MEINCK · STOOFF · KOHLSCHÜTTER

Industrie-Abwässer

Industrie-Abwässer

Von

F. Meinck · H. Stooff
H. Kohlschütter

Dritte, verbesserte und erweiterte Auflage
von Nr. 6 der „Schriftenreihe des Vereins für Wasser-,
Boden- und Lufthygiene, Berlin-Dahlem"

Mit 167 Abbildungen

INSTITUT FÜR WASSER-, BODEN- UND LUFTHYGIENE
BIBLIOTHEK
XIV 1588

Umweltbundesamt
Fachbibliothek
Umwelt

SEMPER BONIS ARTIBUS

GUSTAV FISCHER VERLAG · STUTTGART

1960

DS 234-1176

©
Gustav Fischer Verlag, Stuttgart 1960
Alle Rechte vorbehalten
Gesamtherstellung: Universitätsdruckerei Mainz GmbH
Printed in Germany

Inhaltsverzeichnis

I. Über die Entstehung, Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften industrieller (gewerblicher) Abwässer 1
Begriffsbestimmung 1 · Menge und Zusammensetzung 1 · Eigenschaften 1 · Wirkungen 2 · Maßnahmen gegen Abwasserwirkungen 3 · Entwässerung von Gewerbebetrieben 4

II. Allgemeine Gesichtspunkte für die Beseitigung gewerblicher Abwässer 8
a) Behördliche Vorschriften und Auflagen 8
b) Einleitung gewerblicher Abwässer in die öffentlichen Gewässer..... 10
Nutzungsarten der Gewässer · Selbstreinigung der Gewässer 15 · Das Saprobiensystem 17 · Wasserführung 19 · Abwasserlast 24
c) Anschluß gewerblicher Abwässer an städtische Entwässerungsnetze..... 32
d) Versickerung und Versenkung 37
e) Landwirtschaftliche Verwertung 40
f) Vernichtung des Abwassers 42

III. Technische Gesichtspunkte für die Auswahl von Abwasserreinigungsanlagen 47
Vorbemerkung 47 · Abwassermengen-Messer 47 · Rechen 50 · Zerkleinerungsmaschinen für Sperrstoffe 51 · Sandfänge 52 · Mischvorrichtungen 53 · Siebanlagen 56 · Filteranlagen 59 · Flotationsanlagen 61 · Fett-, Öl- und Benzinabschneider 63 · Absetzanlagen 65 · Anlagen zur Behandlung von Abwässern mit Chemikalien 73 · Chlorung 76 · Dosierungsanlagen 78 · Ionenaustauscher 81 · Anlagen zur biologischen Reinigung des Abwassers 82

1. Tropfkörper 83
2. Belebtschlammanlagen 88
3. Magdeburger P-Verfahren 91
4. Biologische Lüftung..... 93
5. Bodenfilter 93
6. Bewässerung von Landflächen (Landbehandlung)..... 94
7. Untergrundverrieselung..... 100
8. Stauteiche, Abwasserteiche, Abwasserfischteiche..... 102
9. Faulanlagen 103
10. Gärteiche 104
Sonstige Verfahren 105

IV. Die gewerblichen Abwässer nach Herkunft und Zusammensetzung..... 114
a) Abwässer aus Bergwerken und Erzaufbereitungsanlagen 114
Entstehung, Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer 114 · Reinigung und Beseitigung der Abwässer 121 · Allgemeine Schlußbetrachtung 123
b) Abwässer der Eisen und andere Metalle verarbeitenden Industrien 125
1. Abwässer der Eisenhütten..... 125
2. Abwässer von Stahl- und Walzwerken 128
Allgemeines 128 · Entstehung, Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer 129 · Reinigung und Aufarbeitung der Abwässer 130
3. Abwässer von Beizereien..... 131
Allgemeines 131 · Entstehung, Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer 133 · Reinigung, Beseitigung und Aufarbeitung der Abwässer 135

4. Abwässer galvanotechnischer Betriebe 150
Entstehung der Abwässer 150 · Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer 151 · Abwassermengen 153 · Abführung der Abwässer aus den Arbeitsräumen 153 · Entgiftung und Behandlung der Abwässer 154 · Abwasserfragen beim Ionenaustausch-Verfahren 166 · Abwässer von Härtereien 167 · Schlußbetrachtung 167

c) Abwässer chemischer Industrien 169
Allgemeines 169

1. Abwässer von Säure-, Alkali- und Chlorfabriken 169
Schwefelsäurefabriken 169 · Salpetersäurefabriken 170 · Salzsäurefabriken 171 · Alkali- und Chlorfabriken 171
2. Abwässer der Kaliindustrie 172
Entstehung der Abwässer 172 · Zusammensetzung, Menge und Eigenschaften der Abwässer 174 · Beseitigung der Abwässer 177
3. Abwässer von Sodafabriken 181
Allgemeines 181 · Entstehung, Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der flüssigen und festen Abfallstoffe 182 · Reinigung, Beseitigung und Verwertung der Abwässer und der festen Abfallstoffe 183
4. Abwässer von Goldschwefelfabriken 184
5. Abwässer von Kunstdüngerfabriken 184
Allgemeines 184 · Entstehung, Menge und Zusammensetzung der Abwässer 185 · Reinigung der Abwässer 186
6. Abwässer von Fabriken zur Herstellung von Farbstoffen, Pharmazeutika und Pflanzenschutzmitteln 187
Allgemeine Vorbemerkung 187 · Entstehung, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer 188 · Behandlung der Abwässer 191
7. Abwässer von Pulver- und Sprengstoff-Fabriken 195
Allgemeines 195 · Entstehung, Bestandteile, Eigenschaften und Vorbehandlung der Abwässer 196 · Reinigung, Aufarbeitung und Beseitigung der Abwässer 198 · Besondere Bemerkungen 201
8. Abwässer von Fabriken zur Herstellung von Seifen, künstlichen Fettsäuren und synthetischen Waschmitteln 202

A. Abwässer von Seifenfabriken 202
Entstehung, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer 202 · Reinigung und Beseitigung der Abwässer 206

B. Abwässer der Fabriken synthetischer Waschmittel 207
Entstehung und Eigenschaften der Abwässer 207 · Abwasserbehandlung 209

9. Abwässer der Kerzenfabriken 211
Allgemeines 211 · Entstehung, Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer 211 · Reinigung und Beseitigung der Abwässer 213
10. Abwässer von Fluorfabriken 213
Allgemeines 213 · Entstehung, Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der festen und flüssigen Abfallstoffe 214 · Reinigung, Beseitigung und Verwertung der Abwässer und der festen Abfallstoffe 215
11. Abwässer von Acetylenerzeugungsanlagen 216
Allgemeines 216 · Entstehung, Menge, Eigenschaften und Zusammensetzung des die Abwässer liefernden Abfallstoffs 216 · Beseitigung, Reinigung und Verwertung der festen und flüssigen Abfallstoffe 217
12. Radioaktive Abwässer 218
Allgemeines 218 · Entstehung der Abwässer 218 · Eigenschaften der Abwässer 220 · Abwasserbehandlung 223

d) Abwässer von Silikat- und Tonerdeindustrien 232
Allgemeines über Entstehung, Menge und Beschaffenheit der flüssigen und festen Abfallstoffe 232

1. Abwässer von Mörtel-, Kalksandstein- und Zementfabriken 233
2. Abwässer von Porzellan- u. a. keramischen Fabriken, Ziegeleien 234
3. Abwässer der Glasherstellung und -verarbeitung 234
4. Abwässer von Tonerdefabriken 236

e) Abwässer der Lebensmittelindustrien (Nahrungs- und Genußmittelgewerbe) 237
Allgemeines 237

1. Abwässer der Zuckerfabriken 238
   Vorbemerkungen 238 · Entstehung der Abwässer 238 · Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer 241 · Reinigung der Abwässer 244 · Zusammenfassung der bei der Abwasserrücknahme zu beachtenden Gesichtspunkte 250 · Schlußbemerkungen 251
2. Abwässer der Stärkeindustrie 253
   Allgemeines 253 · Entstehung der Abwässer 253 · Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer 255 · Behandlung der Abwässer 257 · Ableitung der Abwässer in städtische Kanalisationsanlagen 259
3. Abwässer der Molkereien und Käsereien 259
   Allgemeine Vorbemerkungen 259 · Entstehung der Abwässer 260 · Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer 261 · Verbesserung der Abwasserbeschaffenheit durch Einschränkung der Milchverluste 263 · Behandlung der Abwässer 264 · Richtlinien für die landwirtschaftliche Verwertung, insbesondere Verregnung von Molkereiabwässern 264
4. Abwässer von Margarine-, Speisefett- und -ölfabriken sowie von Talgschmelzen 276
   Allgemeine Vorbemerkungen 276 · Entstehung der Abwässer 277 · Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer 277 · Behandlung der Abwässer 278
5. Abwässer von Gemüse- und Obstkonserven- sowie Sauerkraut- und Marinadenfabriken 280
   Allgemeine Vorbemerkungen 280 · Entstehung der Abwässer 281 · Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer 281 · Behandlung der Abwässer 284 · Einleitung der Abwässer in städtische Kanalisationsanlagen 288
6. Abwässer der Gärungsgewerbe 289
   Allgemeine Vorbemerkungen 289
   1. Abwässer von Malzfabriken (Mälzereien) 290
   2. Abwässer von Brauereien 292
   3. Abwässer von Brennereien und Preßhefefabriken 297
   Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer 301 · Beseitigung bzw. Reinigung der Abwässer 303
7. Abwässer von Schlachthöfen und Fleischwarenfabriken 309
   Allgemeines 309 · Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer 310 · Abfallverwertung 311 · Reinigung und Beseitigung der Abwässer 313

f) Abwässer von Pflanzen- und Tierabfälle verarbeitenden Betrieben 317

1. Abwässer von Pektinfabriken 317
   Allgemeines 317 · Entstehung der Abwässer 318
2. Abwässer von Darmsaitenfabriken und Darmzubereitungsanstalten ... 319
3. Abwässer von Zubereitungsanstalten für Tierhaare, -borsten und -federn 319

4. Abwässer der Tierkörperbeseitungsanstalten 320
Allgemeines 320 · Entstehung der Abwässer 320 · Menge, Zusammensetzung und Beschaffenheit der Abwässer 322 · Behandlung des Abwassers 324 · Beseitigung der Abwässer 327
5. Abwässer von Fischmehlfabriken 328
Allgemeines 328 · Entstehung der Abwässer 329 · Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer 331 · Behandlung der Abwässer 334

g) Abwässer brennstoffverarbeitender Industrien 337

1. Abwässer der Holzverkohlungsindustrie 337
Allgemeines 337 · Entstehung, Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer 337 · Reinigung und Beseitigung der Abwässer 339 · Schlußbemerkungen 340
2. Abwässer der Kohlenwäschen und der Brikettfabriken 340
Allgemeines, Entstehung von Abwässern 340 · Eigenschaften und Wirkungen der Abwässer 343 · Reinigung und Beseitigung der Abwässer 344 · Allgemeine Schlußbetrachtungen 348
3. Phenolhaltige Abwässer 350
Allgemeines 350 · Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Phenolwässer 351 · Reinigung der Phenolwässer 358
A. Entphenolung mit dem Ziele der Rückgewinnung der Phenole 359

I. Extraktionsverfahren 359
II. Ausdämpfverfahren 366
III. Adsorptionsverfahren 369
IV. Sonstige Entphenolungsverfahren 371

B. Reinigungsverfahren ohne Phenolrückgewinnung 371
I. Reinigung auf biologischer Grundlage 371
II. Reinigung auf adsorptiver Grundlage 375
III. Sonstige Reinigungsverfahren 376

C. Vernichtung von Phenolwässern 377

4. Abwässer der Erdölindustrie 382
Allgemeines 382 · Entstehung von Abwässern und sonstigen Abfallstoffen 382 · Menge, Zusammensetzung, Eigenschaften und Wirkungen der Abwässer 384 · Reinigung und Beseitigung der Abwässer 386 · Abwässer petrochemischer Anlagen 392

h) Abwässer der Zellstoff- und Papierindustrie 397

1. Abwässer von Holzschleifereien 398
2. Abwässer von Zellstoff-Fabriken 399
Allgemeines 399 · Entstehung, Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer 399 · Aufarbeitung und Reinigung der Abwässer 405
3. Abwässer der Papier- und Pappenfabriken 413
Allgemeines 413 · Entstehung, Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer 413 · Reinigung der Abwässer 416 · Abwässer von Strohpappenfabriken 419

i) Abwässer der Textilindustrie 423

Vorbemerkungen 423

1. Abwässer von Spinnstoff-Fabriken (Flachs, Hanf, Natur- und Kunstseide, Zellwolle) 424

A. Flachs- und Hanfrösten 424
Entstehung, Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer 426 · Reinigung und Beseitigung der Abwässer 426 · Hanfrösten 427

B. Seidenkochereien 429
Entstehung und Menge der Abwässer 429 · Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer 429 · Reinigung der Abwässer 429

C. Kunstseide- (Reyon-) und Zellwollfabriken 430
Allgemeines 430 · Entstehung, Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer 430 · Reinigung der Abwässer 433

2. Abwässer der Wollwäschereien 439
Allgemeines 439 · Entstehung, Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer 439 · Reinigung der Abwässer 441

3. Abwässer von Baumwollbleichereien 444
Entstehung der Abwässer 444 · Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer 445 · Reinigung und Behandlung der Abwässer 446

4. Abwässer von Tuchfabriken, Färbereien und verwandten Betrieben ... 447
Entstehung der Abwässer 447 · Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer 450 · Behandlung und Reinigung der Abwässer 453

5. Abwässer von Waschanstalten 457
Entstehung, Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer 457 · Reinigung und Beseitigung der Abwässer 459

k) Abwässer der Leder-, Leim- und Gelatineindustrie 462

1. Abwässer der Gerbereien und Lederfabriken 462
Allgemeines 462 · Entstehung der Abwässer 462 · Zusammensetzung, Eigenschaften und Wirkungen der Abwässer 465 · Reinigung und Beseitigung der Abwässer 469
Richtlinien für die Reinigung von Gerbereigewässern (Auszug) 469

A. Einleitung in öffentliche Gewässer 469

I. Rechen und Siebe 469
II. Getrennte Verhandlungen 469
III. Reinigung des Gesamtabwassers 469
IV. Schlammbehandlung 470

B. Einleitung in die Ortskanalisation 471
C. Maßnahmen bei milzbrandverdächtigen Abwässern 471

I. Einleitung in öffentliche Gewässer 471
II. Einleitung in die Ortskanalisation 471

2. Abwässer von Leimfabriken 475
Allgemeines 475 · Entstehung, Menge und Eigenschaften der Abwässer 475 · Reinigung und Beseitigung der Abwässer 478

3. Abwässer von Gelatinefabriken 479
Allgemeines 479 · Entstehung, Eigenschaften und Beseitigung der Abwässer 479

l) Abwässer von Kunststoffindustrien 481
Vorbemerkungen 481

I. Kunststoffe auf Cellulosebasis 481
II. Kunststoffe als Kondensationsprodukte 483
III. Kunststoffe als Polymerisationsprodukte 485
Abwässer der Bunafabrikation 486 · Entstehung, Menge und Zusammensetzung der Abwässer 486 · Aufbereitung und Reinigung der Abwässer 490

IV. Vollsynthetische Fasern 492

m) Abwässer der photochemischen und Filmindustrie 494
Allgemeines 494 · Entstehung, Menge und Zusammensetzung der Abwässer 494 · Reinigung und Beseitigung der Abwässer 496

V. Giftwirkung von Abwasserbestandteilen auf Pflanzen und Tiere 498
Vorbemerkungen 498 · Schädliche Konzentrationen 499

VI. Einwohnergleichwerte (Schmutzbeiwerte) industrieller Abwässer 539

VII. Verunreinigungsgrad und Verdünnungsverhältnis gewerblicher Abwässer im Hinblick auf den Vorfluter 545

Register 549

Vorwort

Statistische Erhebungen in der Wasserwirtschaft, die in Gemeinschaftsarbeit von Bund, Ländern und Gemeinden mit Hilfe von Abwasserfragebogen durchgeführt und vom Ministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft in mehrjährigen Abständen veröffentlicht werden, haben für das Jahr 1956 in der Bundesrepublik einen täglichen Abwasseranfall von 21,1 Mio m^3 ergeben. Dieser verteilt sich mit 5,9 Mio m^3 = 28% auf Haushaltsabwässer und mit 15,2 Mio m^3 = 72% auf Industrieabwässer. Ein kleiner Teil der Industrieabwässer, 3,6 Mio m^3 = 24%, wird über die Entwässerungsanlagen der Gemeinden, der größere Teil, 11,6 Mio m^3, unmittelbar in die Vorfluter eingeleitet, und zwar 5,0 Mio m^3 ausreichend, 4,2 Mio m^3 nicht ausreichend und 2,4 Mio m^3 gar nicht behandelt. Diese Statistik soll eine Schätzung des für den Gewässerschutz erforderlichen Investitionsaufwandes für Abwasserbehandlungsanlagen ermöglichen. Hinsichtlich des Gewässerschutzes ist aber auch die Rangordnung dieser Neubauten wesentlich; sie wird durch einen anderen Faktor bestimmt, nämlich durch die in die Gewässer eingeleitete, durch den Einwohnergleichwert zu erfassende Schmutzmenge. Diese die Abwasserlast ausdrückende Größe verteilt sich nach neueren Ermittlungen zu etwa 30% auf häusliche, zu 70% auf industrielle Abwässer, bewegt sich also in dem gleichen Größenverhältnis wie die Abwassermengen.

In dem Verhältnis der beiden Abwasserarten tritt die wasserwirtschaftliche Bedeutung einer befriedigenden Lösung des Abwasserproblems innerhalb der Industrie gegenüber dem der städtischen Abwässer hervor. Dabei werden durch dieses Zahlenverhältnis lediglich die schädlichen Wirkungen erfaßt, die zu Störungen des Sauerstoffhaushaltes der Gewässer führen können. Andere Einwirkungen, wie Verölung, Versalzung und Giftwirkung, kommen in diesen Zahlen noch nicht einmal zum Ausdruck.

Das Überwiegen der Schadwirkungen durch Industrieabwässer ist darauf zurückzuführen, daß sich Ausweitung und Wechsel der industriellen Produktion nach Menge und Vielfalt ihrer Erzeugnisse in einem wesentlich schnelleren Tempo vollzogen hat als die Entwicklung klärtechnischer Verfahren für Industrieabwässer und ihre wirtschaftlichen Anwendungsmöglichkeiten. Für die Reinigung der städtischen Abwässer sind feststehende, allgemein anwendbare und erprobte Behandlungsverfahren verfügbar; in diesem Sektor der Klärtechnik ist lediglich das Problem der Eutrophierung ungelöst, das an manchen Gewässern auftaucht. Der Entwicklungsgang in der Reinigung städtischer Abwässer war dadurch begünstigt, daß ihre Schmutzstoffe vornehmlich aus den Abgängen der Haushaltungen bestehen und den Abwässern daher mehr oder weniger einheitliche, sich nur wenig ändernde Eigenschaften verleihen.

Ganz anders liegen die Dinge bei den Industrieabwässern. Diese sind nicht nur von Betrieb zu Betrieb verschieden, sondern können sich innerhalb ein und desselben Betriebes oft aus den nach Menge und Beschaffenheit verschiedenartigsten Abläufen zusammensetzen; ihre Belastung mit Fremdstoffen schwankt innerhalb sehr weiter Grenzen. Außerdem ändern sie sich mit den industriellen Herstellungsverfahren; neue Industrien werfen fast stets neue Abwasserprobleme auf. Erkennt-

nisse und Erfahrungen mit einer Abwasserart lassen sich nur in sehr beschränktem Umfange verallgemeinern und auf andere Abwasserarten übertragen.

Diesen Schwierigkeiten stehen die wasserwirtschaftlichen Notwendigkeiten gegenüber, die eine Auseinandersetzung aller Beteiligten mit den industriellen Abwasserfragen fordern, so schwierig und unübersichtlich die Materie auch erscheinen mag. Dieses Buch soll allen, die an der Lösung des Problems arbeiten, ein Hilfsmittel sein. Gegenüber der 2. Auflage sind textliche Ergänzungen vorgenommen, um der Entwicklung Rechnung zu tragen. Im Hinblick auf die Bedürfnisse der Praxis sind überholte Verfahren gestrichen oder nur soweit erwähnt wie es zum Verständnis der Weiterentwicklung notwendig ist. Ganze Abschnitte haben eine weitgehende Überarbeitung erfahren, z. B. die Abschnitte über Eisenhütten und Walzwerke, galvanotechnische Betriebe, radioaktive Abwässer und die Abwässer der petrochemischen Industrie. Der Abschnitt über die technischen Einrichtungen und Verfahren im allgemeinen Teil, ebenso die Zusammenstellung über Giftwirkung, sind umgearbeitet und erweitert worden. Die textlichen Ausführungen sind straffer zusammengefaßt, und die kritische Stellungnahme zu den vorgeschlagenen Methoden ist herausgestellt. Im übrigen ist die Grundeinteilung geblieben. Insbesondere ist im speziellen Teil für jeden abwasserliefernden Industriezweig die technologische Schilderung der nassen Fabrikationsvorgänge beibehalten und den Ausführungen über die Abwässer und ihre Behandlung vorangestellt. Die Kenntnis der Arbeitsvorgänge und der verwendeten Rohstoffe ist grundlegend für das Verständnis des Zusammenhanges mit Menge und Eigenschaften des betreffenden Betriebsabwassers einerseits und den darauf fußenden Behandlungsmethoden andererseits. Sie gibt einen Wegweiser in den vielschichtigen Abwasserproblemen der Industrie sowie einen Schlüssel zu den in den Betrieben selbst liegenden Möglichkeiten zur Verbesserung der Abwasserverhältnisse.

Die benutzte Literatur ist am Schluß jeden Kapitels zusammengestellt; sie umfaßt die in- und ausländischen Veröffentlichungen bis zum Jahre 1959.

Berlin-Dahlem, im September 1959.

I. Über die Entstehung, Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften industrieller (gewerblicher) Abwässer

Begriffsbestimmung

Industrielle oder gewerbliche Abwässer sind die flüssigen Abgänge, die bei der Gewinnung und Veredelung von Rohstoffen aus der anorganischen (leblosen) und der lebenden Natur (Pflanzen- und Tierreich) zu industriellen Erzeugnissen sowie bei deren Verwendung zur Herstellung von Verbrauchsgütern (1) entstehen. Sie ergeben sich vor allem durch *Wasserverbrauch* bei zahlreichen nassen Arbeitsvorgängen, z. B. beim Niederschlagen, Waschen und Abkühlen von Gasen, Flüssigkeiten und festen Körpern, ferner bei der Wärme- und Krafterzeugung, beim Fortschaffen, Einweichen und Quellen von nicht oder schwer in Wasser löslichen Körpern, bei Destillationen, Filtrationen, chemischen Umsetzungen, sowie bei der Reinigung der hierzu benutzten Apparate, Räume usw. Im Bergbau werden sie als *Grubenwässer* (teils als Grund-, teils als Niederschlagswässer, oft als Gemische von beiden, mit Spülversatztrüben und Reinigungswässern) zutage gefördert. Von Schutt-, Aschenhalden u. a. fließen sie auch oberirdisch als Sickerwässer ab.

Menge und Zusammensetzung

Sowohl ihrer *Menge* als auch ihrer *Zusammensetzung* nach sind sie im Gegensatz zu den häuslichen und städtischen Abwässern für jedes Gewerbe und häufig auch für jedes gewerbliche Unternehmen verschieden. Ihr *Anfall* kann gleichmäßig oder ungleichmäßig und stoßweise sein und sich über das ganze Jahr oder über eine bestimmte Jahreszeit (bei sog. Kampagne- oder Saisonbetrieben) erstrecken. Diese Verschiedenartigkeit des Anfalls, der Menge und der Zusammensetzung bedingt die Anwendung zahlreicher spezieller Verfahren und Vorschläge zur Beseitigung und Reinigung, aber auch zur Verwertung oder zur Verhütung gewerblicher Abwässer (2, 3). 1956 fielen in der Bundesrepublik Deutschland 5,5 Milliarden m^3 verschmutztes industrielles Abwasser (ohne Kühlwasser) an. Davon wurden 4,2 Milliarden m^3 in die Gewässer, 1,3 Milliarden m^3 in städtische Kanalisationsanlagen eingeleitet. Der Anfall an städtischen Abwässern betrug demgegenüber 1,5 Milliarden m^3.

Eigenschaften

Bei der Behandlung gewerblicher Abwässer spielen die Mengen, vor allem aber die *Eigenschaften* der von ihnen aufgenommenen Fremdstoffe anorganischer oder organischer Herkunft eine Rolle. Diese Stoffe können sich in ungelöstem festem oder flüssigem Zustande befinden oder in gelöster (bei anorganischen Stoffen meistens ionisierter), teilweise auch in halbgelöster (kolloider) Form vorliegen. Sie können biologisch zugänglich sein und in diesem Falle durch die Lebenstätigkeit von Mikroorganismen (Bakterien, Protozoen, niederen Pilzen, Algen u. a.) bei Fehlen von Sauerstoff reduktiv (anaerob), bei Gegenwart des letzteren

oxydativ (aerob) abgebaut werden. Sie können aber auch rein chemischen bzw. physikalisch-chemischen Veränderungen unterliegen, beispielsweise unter dem Einfluß von Temperatur, Druck, Reibung, Luft (Sauerstoff), zugesetzten Chemikalien u. a. eine Oxydation oder Reduktion, Neutralisation oder Ionenverschiebung, Flockung, Fällung, Adsorption, Zersetzung u. a. erfahren. Diese Eigenschaften werden bei der Reinigung der Abwässer in verschiedener Weise genutzt.

Wirkungen

Die *Wirkungen* der in gewerblichen Abwässern enthaltenen Bestandteile und der Temperatur können sich erstrecken auf den Betrieb und die Werkstoffe der Vorrichtungen und Anlagen, die zu ihrer Förderung, Speicherung und Fortleitung dienen. Hierbei können sich Ablagerungen, Verstopfungen, Gasbildungen, Angriffe u. a. ergeben. Ferner kann die Arbeitsweise der für städtische Abwässer bestimmten Reinigungsanlagen durch vermehrte Schlammbildung, Störungen biologischer Vorgänge u. a. beeinflußt sowie die Beschaffenheit des in den oberen oder tieferen Erdschichten vorkommenden Grundwassers durch organische Verunreinigung, Versalzung, Verhärtung, Versäuerung, Vereisenung, Verfärbung, Vergiftung u. a. nachteilig verändert werden.

Durch ungeklärte oder nicht genügend gereinigte gewerbliche Abwässer können ferner in Vorflutern *Mißstände* hervorgerufen werden, die als Störungen des natürlichen, auf physikalischen, chemischen und biologischen Vorgängen beruhenden Selbstreinigungsvermögens zu beurteilen sind.

Ungelöste Abwasserbestandteile verursachen besonders in langsam fließenden und stehenden Gewässern, z. B. Teichen, Seen, Schiffahrtskanälen, sowie in Altarmen, Ausbuchtungen, Stauanlagen usw. Ablagerungen von Schlamm. Rühren diese von organischen Sinkstoffen her, so kommen Zersetzungserscheinungen mit Entwicklung von Fäulnis- und Gärungsgasen, Erniedrigung oder völligem Schwund des ursprünglichen Sauerstoffgehaltes der Gewässer, Hemmung oder gar Abtötung von Kleinlebewesen und Fischen hinzu. Manche organisch verschmutzten gewerblichen Abwässer begünstigen in strömenden sauerstoffhaltigen Gewässern, namentlich zur kälteren Jahreszeit, die Massenentwicklung von «Abwasserpilzen». Losgerssene Tieilchen des Pilzbesatzes ergeben das sog. Pilztreiben und führen häufig zu sekundären Schlammablagerungen mit den erwähnten Folgeerscheinungen.

Gelöste und kolloide organische Bestandteile gewerblicher Abwässer benötigen zu ihrem biochemischen Abbau in den Gewässern, sofern er sich aerob abspielt, die Anwesenheit einer bestimmten Sauerstoffmenge, die rechnerisch in gleicher Weise wie bei häuslichen oder städtischen Abwässern ermittelt und als *biochemischer Sauerstoffbedarf* bezeichnet wird. Diese Meßzahl (mg/l) und die anfallenden Abwassermengen bilden die Grundlage für die Aufstellung des Begriffs «*Einwohnergleichwert*». Der Einwohnergleichwert entspricht dem 5tägigen biochemischen Sauerstoffbedarf der auf einen Einwohner entfallenden täglichen Rohabwassermenge, für deutsche Verhältnisse im Mittel 54 g (nach K. Imhoff) (4). Als «Schmutzbeiwert» eines gewerblichen Abwassers kann er auch auf die Beschäftigtenzahl, die verarbeitete Rohstoff- oder die erzeugte Warenmenge bezogen werden (16).

Reicht der Sauerstoffgehalt bzw. das Sauerstoffaufnahmevermögen eines Vorfluters für die biochemische Oxydation der ihm zugeführten organischen Stoffe nicht aus, so erfolgt deren Abbau anaerob. Hierbei kommt es durch Reduktion

von Nitraten, Sulfaten, sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen u. a. zur Bildung von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff bzw. Sulfiden, Ammoniak, Stickstoff u. a. (ebenfalls unter Mitwirkung von Kleinlebewesen, hauptsächlich Bakterien). Im Faulschlamm wird außerdem Methan gebildet.

Fett- und ölhaltige gewerbliche Abwässer können bei Gewässern durch Film- und Schichtenbildung den Luftzutritt absperren und unter Umständen Giftwirkungen auf Kleinlebewesen und Fische ausüben; pflanzliche und tierische Öle (und Fette) sind leichter, mineralische Öle nicht oder nur schwer biochemisch abbaubar. Schädliche Wirkungen sind ferner möglich bei Einleitung von *Farb-, Gerb- und Teerstoffe* führenden gewerblichen Abwässern, die oft in den Gewässern durch Verfärbung, zum Teil auch durch Sauerstoffzehrung sich bemerkbar machen.

Gelöste anorganische Bestandteile gewerblicher Abwässer, z. B. Mineralsäuren, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Alkalien, Ätzkalk, Sulfide, Sulfite, Thiosulfate, Schwermetallsalze, unterliegen in den Gewässern *rein chemischen* – nicht biologisch bedingten – Umsetzungen, wobei durch Reaktions- (pH-) und Konzentrationsänderungen sowie Fällungen, teilweise auch unter Sauerstoffentziehung Schlammablagerungen und Einwirkungen auf Kleinlebewesen und Fische verursacht werden können. Leicht lösliche Alkali- und Erdalkalisalze rufen in den Gewässern bei Überschreitung gewisser Mengen (Grenzwerte) Versalzung und Verhärtung hervor.

Zahlreiche anorganische oder organische *Giftstoffe* gewerblicher Abwässer können zu einer «biologischen Verödung» (Sterilisation) von Gewässern führen, *Krankheitskeime* (Milzbrandsporen) in manchen gewerblichen Abwasserarten Menschen und Tiere gefährden.

Nach der Zusammensetzung und dem Verhalten gewerblicher Abwässer bei der Aufspeicherung, der Einleitung in fließende oder stehende Gewässer, der Versickerung bzw. Versenkung in den Untergrund und der Aufnahme in städtische Entwässerungsanlagen lassen sich unterscheiden: *Abwässer mit vorwiegend anorganischen Bestandteilen*, solche *mit vorwiegend organischen Bestandteilen* und solche *mit teils anorganischen, teils organischen Bestandteilen.*

Maßnahmen gegen Abwasserwirkungen

Zur Behebung der Mißstände, die durch gewerbliche Abwässer in nicht genügend wasserreichen oder mit anderen Abwässern schon belasteten Vorflutern hervorgerufen werden, sowie zur Sicherung des Gemeingebrauchs und der wasserwirtschaftlichen Nutzung am Wasserlauf dienen auf gesetzgeberischem und polizeilichem Gebiet die rechtlichen Bestimmungen, behördlichen Vorschriften und Überwachungsmaßnahmen, auf klärtechnischem Gebiet die Verfahren und Vorschläge zur Reinigung dieser Abwässer. Außerdem aber wird seit geraumer Zeit in den Industrieländern die *Lösung der gewerblichen Abwasserfrage durch* folgende *innerbetriebliche Maßnahmen* zu erreichen oder wenigstens zu vereinfachen gesucht: 1. *Einschränkung des Wasserverbrauchs* durch Abwasserrücknahme, 2. *Rückgewinnung verwertbarer Abwasserbestandteile an der Anfallstelle*, 3. *Änderung des Fabrikationsganges* (5–7, 9–13, 15, 17, 19).

Beispiele für 1. bieten die Abwasserrücknahme in der Zellstoff- und Papierindustrie, in der Zucker- und Stärkeindustrie, in Faserplattenfabriken, Erzaufbereitungsanlagen, Kieswäschen, bei Gaswerken und Kokereien (Kokslöschwasser), bei Steinkohlenwäschen und Braunkohlenbrikettfabriken (Umwälzverfahren), bei Wollwäschereien, ferner bei zahlreichen Kühlwasser brauchenden

Industrieanlagen (unter Einschaltung von Kühlteichen, -türmen, Gradierwerken, Verdüsungsvorrichtungen usw.). Die Abwasserrücknahme ist überall dort anwendbar, wo das Wasser für Kühl-, Transport- und Waschzwecke benutzt wird und mit verhältnismäßig bescheidenem Aufwand durch entsprechende Behandlung für den betreffenden Zweck wieder geeignet gemacht werden kann.

2. Die Rückgewinnung von Wertstoffen aus gewerblichen Abwässern hat sich schon seit langem bei der Wollfett-, Pottasche-, Ätznatron- und Faserngewinnung in der Textil-, Zellstoff- und Papierindustrie bewährt. Weitere Beispiele liefern die Kohle-, Schwefel- und Phenolwiedergewinnung aus den Abwässern bzw. Gas-, Schwel- und Hydrierwässern der Steinkohlen- und Braunkohlenindustrie sowie die Aufarbeitung der Abfallbeizen der Eisen und sonstige Metalle verarbeitenden Industrien. Schließlich sei in diesem Zusammenhang die Aufarbeitung der Badflüssigkeiten von galvanotechnischen Betrieben, der Chromgerbereiabläufe, der Tauchbäder von Vulkanfiberfabriken, der Säureharze von Erdölraffinerien, Mineralölfabriken und Teerdestillationen, der Ablaugen von Sulfitzellstoffabriken erwähnt. Diese Maßnahmen haben meistens auch in wirtschaftlicher Beziehung Vorteile geboten.

Zu 3. gehören z. B. die Einführung der elektrischen Entstaubung an Stelle der Naßentstaubung bei Braunkohlenbrikett-, Zementfabriken, Erzröst- und Hochofengasreinigungsanlagen, die kontinuierliche Auslaugung von Rübenschnitzeln in Diffusionstürmen in der Zuckerindustrie, die indirekte Kühlung und Luftvorkühlung von Gasen bei Destillationsanlagen für Erdöl, Steinkohle, Braunkohle u. a., die Anwendung der Apparatefärberei in der Textilindustrie, die Entwicklung von Luftaufbereitungsverfahren für Stein- und Braunkohle, für Hochofenschlacke u. a.

Ihre praktische Durchführung setzt bei den Abwassersachverständigen gründliche technologische Kenntnisse, bei den einzelnen Betriebsleitern Verständnis für die Abwasserfrage und ihren Zusammenhang mit der allgemeinen Wasserwirtschaft voraus. Weitgehende Reinhaltung der ober- und unterirdischen Gewässer muß nicht nur im Interesse der Allgemeinheit für die verschiedenen Nutzungszwecke gefordert werden, sondern bildet auch die Grundlage für die gütemäßige Bewirtschaftung des *Rohstoffs Wasser* selbst, dessen Menge nicht beliebig vermehrt werden kann. In Zeiten von Wasserknappheit ist die Einschränkung des Wasserverbrauchs für jeden Betrieb selbstverständlich. Aber auch, wenn mit Wasser nicht gespart werden muß, können durch *planmäßige Wasserverwendung in den Betrieben* wirtschaftliche Vorteile, z. B. Verbesserung der Ausbeute oder der Qualität der Enderzeugnisse, erzielt werden. Besonders bei neuen Industrien sollten die Möglichkeiten einer innerbetrieblichen Regelung der Abwasserfrage eingehend geprüft und in Versuchsanlagen größeren Maßstabes erprobt werden. Zusammenarbeit von Industriellen und Abwassersachverständigen oder -verbänden hat sich hierbei stets bewährt («Team-work»).

Entwässerung von Gewerbebetrieben

Zur ordnungsgemäßen *Entwässerung gewerblicher Betriebe* gehört wie bei jeder vollwertigen Stadtentwässerung (4) ein Plan mit Haupt- und Anschlußkanälen, Schächten, Vor- und Nachreinigungsanlagen, Ausgleichs- und Sammelbecken, Schlammtrocken- und -lagerplätzen, Pumpwerken usw. Er soll von Abwasseringenieuren aufgestellt werden, die über Entstehung, Menge, Anfall und wesentliche Eigenschaften der betreffenden gewerblichen Abwässer unterrichtet worden

sind. Für seine weitere Gestaltung und Ausführung sind die oben besprochenen Fragen der Abwasserrücknahme und der Wiedergewinnung verwertbarer Abwasserbestandteile wichtig.

Die *getrennte* Ableitung und Behandlung der an verschiedenen Stellen und bei verschiedenen Arbeitsvorgängen eines Gewerbebetriebes anfallenden Abwässer, namentlich der gehaltreicheren (an Menge geringeren) und der verdünnteren (an Menge größeren), ist in manchen Fällen am Platze. Eine *Zusammenführung* verschiedener Abwässer desselben Betriebes, mitunter auch benachbarter Betriebe, kommt dann in Betracht, wenn chemisch entgegengesetzte Eigenschaften, wie sauer-alkalisch zwecks Neutralisation, organisch-mineralisch zwecks Fällung, oxydierend-reduzierend u. a., zur Unschädlichmachung benutzt werden können.

Mit nur wenig Fremdstoffen beladene Abwässer – keine Schmutzwässer im eigentlichen Sinne – sind *Kühl- und Kondens-, Reinigungs- und Spülwässer aus den Maschinenhäusern* usw. Sie werden für sich in der Nähe der Anfallstellen von Öl, Fett u. a. Beimengungen befreit, abgekühlt und bei Frischwassermangel wieder in den Betrieb zurückgenommen, sonst meistens den Vorflutern oder auch städtischen Entwässerungsnetzen zugeleitet. In Vorflutern können sie allerdings durch ihre Temperatur den Sauerstoffhaushalt und die biochemischen Selbstreinigungsvorgänge nachteilig beeinflussen, auch unmittelbar manchen Fischen (z. B. Forellen) schaden (14, 18). Werden sie zum Verdünnen der verunreinigten Abwässer verwendet, so sollen sie diesen erst hinter etwaigen mechanischen und chemischen Reinigungsanlagen beigemischt werden. Bei der biologischen Behandlung konzentrierter gewerblicher Abwässer ist ihr Zusatz als Verdünnungswasser meistens notwendig.

Die in fast allen Gewerbebetrieben von *Aborten, Wasch-*, oft auch *Bade- und Kücheneinrichtungen* der Arbeiter und Angestellten herrührenden Abwässer werden in kanalisierten Städten am zweckmäßigsten in die örtlichen Entwässerungsnetze abgeführt. Bei außerhalb derartiger Ortschaften gelegenen Gewerbebetrieben werden geringere Mengen solcher Abwässer häufig zusammen mit den eigentlichen Betriebsabwässern, größere Mengen in der Regel getrennt abgeleitet und behandelt (wie häusliche Abwässer). Das letztere gilt auch für die *Abwässer von mit Gewerbebetrieben verbundenen Siedlungen.*

Die von Dach-, Hof- und Straßenflächen abfließenden *Niederschlagswässer* sollen, soweit sie nicht unmittelbar versickern, ebenfalls durch eine besondere «Regenwasserleitung» (mit Schächten) in das städtische Kanalnetz oder in den Vorfluter abgeführt werden. Falls sie Kohle-, Asche-, Staub-, Öl-, Teerteilchen u. a. zum Teil wasserlösliche Fremdstoffe in größerer Menge aufgenommen haben, müssen sie unter Umständen als «verunreinigte Abwässer» besonders behandelt werden.

Wo eine Behandlung irgendwelcher Abwässer auf dem Betriebsgrundstück vorgenommen werden muß oder wo Abwässer mangels natürlichen Abflusses gehoben werden müssen, kommt nur das erwähnte *Trennverfahren*, d. h. getrennte Ableitung der Schmutz- und der Niederschlagswässer in Betracht.

Für das Rohrmaterial der Entwässerungsleitungen sowie für die Bau- und Werkstoffe von Anlagen und Vorrichtungen, die mit gewerblichen Abwässern in Berührung kommen, sind Schutzmaßnahmen gegen angreifende Bestandteile, insbesondere Säuren, Salze, Gase und manche organischen Stoffe notwendig. Als solche kommen in Frage säurefeste Anstriche und Auskleidungen oder die Verwendung korrosionsbeständigen Materials für die Herstellung der Anlagen (8). Man verwendet:

Baustoffe	Verwendungszweck
Teer, Bitumen (mit und ohne Füllstoffe)	Anstriche, Auskleidungen
säurebeständige Metallegierungen, z. B. Eisen-, Kupfer-, Bleilegierungen	Rohrleitungen, Pumpen. Rechen, Siebe, Behälter, Auskleidungen
Steinzeug	Pumpen, Entwässerungsleitungen, Behälter
«*Sonderbeton*»-*Mischungen*, z. B. Asphaltbeton, *säure-, laugen-, salzbeständige* (meist kieselsäurehaltige) *Klinker und künstliche Baustoffe*, *säurefeste Natursteine*, z. B. Quarzsandstein, Basalt, Granit, Lava	Kanäle, Behälter, Neutralisations- und Sammelbecken
Holz mit Anstrichen oder Imprägnierungen	Rohrleitungen, offene Gerinne (Gefluder), Behälter, Spund- und Tauchwände, Rührwerke usw.
Hartgummi, Kunstwerkstoffe	Rohre, Pumpen, Behälter, Anstriche usw.

Abdichtung sämtlicher Bauteile einer Entwässerungsanlage durch geeignete Dichtungsmassen, wie z. B. Asphalt, Goudron, Teerletten, Metallzement, Asbest, Hartgummi u. a. ist gerade bei gewerblichen Abwässern wichtig, damit keine schädlichen Stoffe durch Eindringen von Abwasser in den Baukörper diesen allmählich zerstören oder durch Versickern ins Grundwasser gelangen können.

Schrifttum zu I

1. Henglein, F. A., Grundriß der chemischen Technik, 10. neubearb. Aufl., Weinheim 1959, Verlag Chemie.
2. Böhm, B., Gewerbliche Abwässer, Reinigung, Beseitigung, nutzbare Verwertung, 2. Aufl., neubearb. von E. Banik, Berlin 1944, O. Elsner Verlagsges.
3. Sierp, Fr., Gewerbliche und industrielle Abwässer, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1959, Springer-Verlag.
4. Imhoff, K., Taschenbuch der Stadtentwässerung, 17. Aufl., München 1958, Verlag R. Oldenbourg.
5. Fischer, E. J., Abfallstoffe der anorganisch-chemischen Industrie und ihre Verwertung, Dresden–Leipzig 1936, Verlag Th. Steinkopff.
   Derselbe, Abfallstoffe der organisch-chemischen Industrie und ihre Verwertung, Dresden–Leipzig 1939, Verlag Th. Steinkopff.
6. Parker, A., River Pollution by Trade Effluents. Surveyor 88 (1935), 681.
7. Berichte d. ATV Heft 1–9, München (1950/58). Verlag R. Oldenbourg.
8. Stooff, H., Korrosionsschäden durch industrielle Abwässer und ihre Verhütung. Vom Wasser 10 (1935), 129–141.
9. Prüss, M., Die Wiedergewinnung von Stoffen bei der Reinigung gewerblichen Abwassers. Ges.-Ing. 62 (1939), 587–590.
10. Kunze, W., Rückgewinnung von Stoffen aus industriellen Abwässern. Deutsch. Wasserwirtschaft 36 (1941), 196–202.
11. Rohde, H., Gegenwärtiger Stand der Behandlung industrieller Abwässer in der Bundesrepublik Deutschland. Ges.-Ing. 75 (1954), 241–248.
12. Meinck, F., Zur Abwasserfrage in der Industrie. Ges.-Ing. 70 (1949), 14–16.

13. Derselbe, Neue Wege zur Lösung der Abwasserfrage in der Industrie. Ges.-Ing. 75 (1954), 157–162.
14. Bandt, H. J., Über warme Abwässer. Beiträge zur Wasser-, Abwasser- und Fischereichemie a. d. Flußwasser-Untersuchungsamt Magdeburg 1947, Heft 2, S. 55–62.
15. Mohlman, F. W., Possibilities of recovery and utilization of industrial wastes. Proc. Amer. Soc. Civil Eng. 74 (1948), 1052.
16. Wagner, H., Die Bewertung von Abwassereinleitungen. Ges.-Ing. 71 (1950), 73–78; Schmidt, E., ebenda 71 (1950), 348/349.
17. Viehl, K., Die Behandlung der gewerblichen Abwässer. Ebd., 212–216.
18. Derselbe, Über den Einfluß der Temperatur auf die biologischen Umsetzungen im Wasser und Schlamm unter Berücksichtigung der Wirkung von Warmwassereinleitungen auf Vorfluter. Ges.-Ing. 71 (1950), 349–352.
19. Rudolfs, W., Industrial Wastes. New York 1953, Reinhold Publishing Corp.
20. Beseitigung und Reinigung industrieller Abwässer. Bericht der Vortragstagung über industrielle Abwässer, Basel 1958. München 1959, Verlag R. Oldenbourg.

II. Allgemeine Gesichtspunkte für die Beseitigung gewerblicher Abwässer

a) Behördliche Vorschriften und Auflagen

Nach der Reichsgewerbeordnung (2) ist für bestimmte Betriebe, zu denen die hier zu behandelnden durchweg gehören, die Errichtung einer Kläranlage für die Behandlung der Abwässer genehmigungspflichtig. Die Genehmigung wird im Zuge des allgemeinen gewerbepolizeilichen Genehmigungsverfahrens nach § 16 RGO. erteilt.

Die dem Bergbau zugehörigen Anlagen, und zwar auch die unter § 16 fallenden (Anlagen zur Bereitung von Braunkohlenteer, Steinkohlenteer, Erdöl, Preßkohlensteinen, Koks), unterliegen, sofern sie an dem Gewinnungsorte des Materials errichtet oder vom Bergwerksbesitzer zur Aufbereitung seiner eigenen Produktion betrieben werden, nicht den Bestimmungen des Genehmigungsverfahrens der Reichsgewerbeordnung, sondern der landesrechtlichen Berggesetzgebung.

Das *gewerbepolizeiliche Genehmigungsverfahren* ist durch die §§ 18–22 RGO. besonders geregelt. Die in den einzelnen Ländern hierfür zuständigen Behörden, ebenso wie die Einzelheiten des Verfahrens in der ersten und zweiten Instanz, sind durch Landesrecht bestimmt.

Neben dem gewerbepolizeilichen Genehmigungsverfahren, sachlich meist im Zusammenhang damit, läuft ein weiteres mit dem Ziele der *Verleihung des Rechtes der Abwassereinleitung in den Vorfluter* (häufig in Verbindung mit dem Recht zur Wasserentnahme aus diesem Gewässer). Eine Reform des Wasserrechts auf Grund des Bundesgesetzes zur Ordnung des Wasserhaushaltes (Wasserhaushaltsgesetz) vom 27. 6. 1957 steht bevor. Zur Zeit bilden noch die *Landeswassergesetze* zusammen mit den von Provinzial-, Bezirks-, Kreis- oder Kommunalbehörden erlassenen Polizeiverordnungen die Grundlage für die Verleihung des Rechtes zur Ableitung von Abwässern.

Im allgemeinen ist als Wasserpolizei nach der Mehrzahl der Landeswassergesetze diejenige Behörde zuständig, unter deren Schutz das aufnehmende Gewässer steht.

Das Preußische Wassergesetz vom 7. April 1913 (WG.) (6), von dem die sonstigen Landeswassergesetze nicht grundsätzlich abweichen, regelt das Wasserrecht einheitlich unter Beschränkung auf die Binnengewässer. Die Rechtsregelung durch das Gesetz umfaßt neben der rechtlichen Natur der Gewässer auch deren Benutzung.

In nachdrücklicher Weise bringt das Wassergesetz den für das Wirtschaftsleben bedeutsamen Grundsatz zur Geltung, daß der Wasserschatz des Landes in der den wirtschaftlichen Bedürfnissen und dem öffentlichen Wohl am besten entsprechenden Weise verwendet und diese Verwendung nötigenfalls durch Eingreifen des Staates ermöglicht und geregelt werden soll.

Jeder Gewässereigentümer, der das Wasser weitergehend – also über den Gemeingebrauch hinaus – benutzen will, und jeder andere, der an sich überhaupt kein Wasserbenutzungsrecht hat, aber ein solches begehrt, kann durch staatliche Verleihung dieses erhalten. Diese Verleihung ist auf gewisse Benutzungsarten beschränkt, nämlich die Entnahme von Wasser aus den Gewässern und das Einleiten von Wasser und Abwasser (WG. §§ 46 und 20) in die Gewässer.

Über den Antrag der Verleihung wird in einem besonderen Verfahren entschieden. Bau-, wasser-, verkehrspolizeiliche und vor allem gesundheitliche Gesichtspunkte sowie landwirtschaftliche Belange werden – erforderlichenfalls unter Zuziehung von Fachbeamten der Beschlußbehörde oder, auf Wunsch der Parteien, von geladenen Sachverständigen – ausführlich geprüft, auch hinsichtlich der Frage der Entschädigungen.

Durch die Verleihung wird ein bestimmt begrenztes, im Rechtswege verfolgbares Benutzungsrecht am Gewässer gewährt. Das verliehene Recht ist im Wasserbuche einzutragen.

Für die Entscheidung der Verleihungsbehörde sollen das öffentliche Wohl und wirtschaftliche Gesichtspunkte (4) ausschlaggebend sein (WG. §§ 87–90, 91, 152, 330). Zu versagen oder einzuschränken ist die Verleihung beim Überwiegen der Rücksichten auf das öffentliche Wohl (WG. § 49).

Im § 21 des Wassergesetzes wird der *Wasserpolizei* ganz allgemein die Aufgabe übertragen, gegen die unbefugte Benutzung von Wasserläufen einzuschreiten und darüber hinaus die im Wassergesetze vorgesehene Rechtsordnung aufrechtzuerhalten. Gegen jede unerlaubte Verunreinigung eines Wasserlaufs kann die Wasserpolizei durch polizeiliche Verfügung vorgehen, und zwar auch gegen die Übertretung von Wasserrechten, die durch Sicherstellung, Verleihung oder gewerbepolizeiliche Genehmigung erworben sind.

Anlaß zu Auseinandersetzungen muß bei der derzeitigen Rechtslage auf dem Wassergebiete (6) immer die Reinhaltung solcher Gewässer geben, die mehreren Staaten gemeinsam sind. Die Stromgebiete z. B. des Rheins, der Elbe, der Weser gehören mehreren Ländern, die verschiedene oder auch keine wasserrechtlichen Gesetzesvorschriften haben und ferner, soweit sie Oberlieger sind oder nur auf verhältnismäßig kurzen Strecken vom Wasserlaufe durchflossen werden, meist nicht im gleichen Maße durch die Verunreinigung des Wassers geschädigt werden, also auch nicht das gleiche Interesse an der Reinhaltung des Gewässers haben. Diese Rechtslage erschwert die Reinhaltung der Gewässer.

Im Falle des *Anschlusses einer Fabrik an eine städtische Kanalisation* wird das gewerbepolizeiliche Genehmigungsverfahren, sofern die Fabrik unter § 16 RGO. fällt, durchgeführt. Unabhängig davon läuft in jedem Falle – also auch bei Nichtanwendung des § 16 RGO. – das Verfahren der Genehmigung durch die kommunale Baupolizei entsprechend der jeweiligen städtischen Bauordnung (5). Diese Bauordnungen weisen bei den einzelnen Städten gewisse Abweichungen voneinander auf, sind sich aber in den wichtigen Grundlagen gleich.

b) Einleitung gewerblicher Abwässer in die öffentlichen Gewässser

Die Inanspruchnahme der Gewässer für die Beseitigung flüssiger Abfallprodukte der Städte und Industrie ist zwangsläufig mit einer Beeinflussung der Wasserbeschaffenheit und damit auch der Nutzungsmöglichkeiten verbunden. Soll daraus nicht eine unzulässige Beeinträchtigung der Wasserbeschaffenheit oder eine Schädigung Dritter erwachsen, müssen bei der Ableitung von Abwässern die *Ansprüche an die Wassergüte*, die von den Anliegern und Nutzern, den Raumplanungsstellen und Wasseraufsichtsbehörden gestellt werden, gebührende Berücksichtigung finden. Diese sind je nach der Art der Nutzung verschieden; ihre Kenntnis ist für die Beurteilung der Zulässigkeit der Abwassereinleitung unerläßlich.

Als wichtigste Nutzungsarten sind zu nennen:

1. Trinkwasserversorgung und Abwasserbeseitigung der Städte und Gemeinden,
2. Brauchwasserversorgung und Abwasserbeseitigung der Industrie,
3. Versorgung der Landwirtschaft,
4. Ausübung der Fischerei,
5. Gütertransport durch die Schiffahrt,
6. Betrieb von Wasserkraftanlagen,
7. Benutzung als Badegelegenheit und als Erholungsstätte der Bevölkerung (Landschaftsschutz).

1. Die **Trinkwasserversorgung** der Städte und Gemeinden aus Oberflächengewässern hat zwar in Deutschland nicht die Verbreitung wie in manchen außerdeutschen Ländern gefunden, nimmt aber doch einen nicht unbedeutenden Platz ein. Zu den größeren Städten, die mittelbar oder unmittelbar aus Wasserläufen, Talsperren und Seen mit Trinkwasser versorgt werden, gehören beispielsweise Berlin, der Bodenseewasserverband, Dresden, Leipzig, Halle, Bremen, Schwerin, ferner ein großer Teil des rheinisch-westfälischen Industriegebietes. Bei den Anforderungen, die von dieser Seite an das Wasser gestellt werden, liegt die Betonung verständlicherweise auf der hygienisch einwandfreien Beschaffenheit. Da häufig der größere Teil des von städtischen Versorgungsanlagen angelieferten Wassers für Brauchzwecke – namentlich solche der Industrie – verwendet wird, sind auch die chemischen Eigenschaften nicht ohne Bedeutung. Die Eigenschaften, die ein gutes Trinkwasser aufweisen soll (9), lassen sich wie folgt umreißen:

Das Wasser soll
klar, farblos, geruchlos, von angenehmem Geschmack sowie kühl sein und gerne genossen werden,
möglichst arm an Keimen sein und frei von Escherichia coli in Mengen bis zu 100 cm^3 und von Erregern ansteckender Krankheiten überhaupt; ferner soll es frei von belebten und unbelebten Schwebestoffen sein,
keine chemischen Stoffe enthalten, die Krankheiten auszulösen vermögen, eine Gesamthärte von tunlichst nicht mehr als 6 bis 8° dH haben,
keine Stoffe enthalten, die es zum Kochen, Waschen oder für die Industrie unbrauchbar machen,
keine metall- und mörtelangreifenden Eigenschaften haben.

In Gewässern, die dem Abtransport von städtischen und industriellen Abwässern und außerdem der Trinkwasserversorgung dienen, sind diese Anforderungen häufig nur in unzulänglicher Weise erfüllt.

2. Die **Industrie** ist ein Wasserverbraucher erster Ordnung. Ihr Bedarf übertrifft den der Städte erheblich. Zu seiner Deckung ist sie – allgemein gesprochen – auf das billige Oberflächenwasser angewiesen. Die Verwendungszwecke des Wassers in der Industrie sind überaus mannigfaltig, und die Ansprüche an die Wasserbeschaffenheit bewegen sich daher innerhalb ziemlich weiter Grenzen. Die wichtigsten Verwendungsarten sind für Kühlzwecke, als Kesselspeisewasser und für die verschiedenen Fabrikationszwecke.

Für *Kühlzwecke* verwendetes Wasser soll nicht korrosiv sein oder während des Kühlvorganges durch die temperaturbedingte Störung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes korrosive Eigenschaften annehmen und soll keine Verkrustung der Kühlwasserleitungen verursachen. Eine stärkere organische Verunreinigung des Wassers führt namentlich in Betrieben mit Rückkühlanlagen zu Pilz- und Algenwucherungen, die ihrerseits Ansätze in den Leitungen und Verstopfungen, beispielsweise von Kondensatoren, zur Folge haben. Unter gegebenen Bedingungen treten unter dem biologischen Belag Korrosionen ein. Ein pH-Wert über 8,3 soll für das Holz von Kühltürmen nachteilig sein.

Die Anforderungen an Wasser, das für *Kesselspeisezwecke* verwendet wird, richten sich in erster Linie nach der Kesselbauart und Heizflächenbelastung. Als allgemeine Richtlinie gilt, daß das Wasser möglichst frei von Schwebestoffen sein, geringen Abdampfrückstand und geringen Gehalt an gelösten Bestandteilen und gelösten Gasen aufweisen und keine saure Reaktion haben soll. Es muß außerdem praktisch öl- und fettfrei sein. Nitrate, Kieselsäure, Gips und Magnesiumchlorid sollen in möglichst geringer Menge, Sulfide und aggressive Kohlensäure überhaupt nicht darin enthalten sein. Eine Verunreinigung durch organische Substanz ist höchst unerwünscht.

Besonders zu beachten ist die Härte. *Flammrohrkessel* mit Verdampfungsziffern bis zu 25 kg/m² ertragen bis zu 12° dH bei Vorwiegen der Karbonathärte. Ist die Härte aber zum größeren Teil auf Gips und Nichtkarbonate zurückzuführen, oder übersteigt die Heizflächenbelastung 25 kg/m², so beträgt die zulässige Höchstgrenze für die Härte 6–7° dH. – *Heizrohrkessel und Lokomotivkessel* benötigen weicheres Wasser (8–10° dH bei geringer Belastung). Ungelöste und kolloide Stoffe rufen Schäumen und Spucken des Kessels hervor. – Für *Walzen- und Batteriekessel* liegt die Höchstgrenze der Härte bei 5–8 dH. *Wasserrohrkessel* bis zu 15 atü und normaler Leistung brauchen ein Wasser von höchstens 3–4° dH mit hohem Reinheitsgrad. Der Kieselsäuregehalt soll unter 3 mg/l liegen, Sauerstoff nicht vorhanden sein. – Bei den *Hochleistungskesseln* gehen die Anforderungen an die Güte und Weichheit des Speiswassers noch weiter. Für Höchstdruckkessel wird eine Härte unter 0,1° dH verlangt.

Die Güteanforderungen der Industrie an Wasser für *Fabrikationszwecke* sind sehr verschieden. Bei manchen Verwendungsarten ist der Reinheitsgrad nahezu belanglos, andererseits spielt für bestimmte Betriebe die chemische Zusammensetzung des Wassers eine wesentlich größere Rolle als für die Trinkwasserversorgung. Zu solchen gehören beispielsweise die Bleichereien und Färbereien, bestimmte Betriebe der Lebensmittelindustrie, Papierfabriken, Filmfabriken, Wäschereien. Die folgenden Hinweise mögen als allgemeiner Anhalt dienen.

Für ausführlichere Angaben mit Literaturnachweis sei auf das Fachschrifttum (10, 11) verwiesen.

Bleichereien, Zeugdruckereien, Färbereien: Klares und farbloses, organisch nicht verunreinigtes Wasser, frei von Eisen, Mangan, Nitriten, mit geringer Härte. – *Brauereien* sind gegen Veränderungen der chemischen Zusammensetzung des Wassers überaus empfindlich, da diese für die Qualität und Geschmacksrichtung des Bieres bestimmend sind. – *Kunsteisfabriken* brauchen hygienisch einwandfreies Wasser mit geringem Salzgehalt und geringer Härte. Eisen und Mangan stören bereits in sehr geringen Mengen. Freie Kohlensäure bewirkt leicht Trübungen und macht das Eis brüchig. – *Gerbereien und Lederfabriken:* Mittelhartes, nicht zu salzarmes Wasser ohne Eisen- und Mangangehalt und frei von hygroskopischen Salzen (z. B. $MgCl_2$). – *Gummifabriken:* Chloride, insbesondere Magnesiumchlorid, können die Vulkanisation beeinträchtigen. – *Konservenfabriken:* Hygienisch einwandfreies, eisen- und manganfreies, weiches Wasser. – *Leimfabriken:* Weiches, salzarmes Wasser. – *Molkereien:* Hygienisch einwandfreies, eisen- und manganfreies, weiches Wasser. – *Papier- und Zellstoffabriken:* Klares, farbloses, weiches und salzarmes Wasser ohne Eisen- und Mangangehalt. Besonders störend wirken Magnesiumverbindungen. – *Filmfabriken:* Salzarmes, weiches, eisen- und manganfreies, sehr reines Wasser. Für die Filmindustrie ist ein von radioaktiver Strahlung freies Wasser lebensnotwendig. Die Toleranzdosis der radioaktiven Strahlung liegt für diese Industrie bei 0,01 r/Woche. – *Stärkefabriken:* Klares, farb-, geruch- und geschmackloses Wasser ohne Eisen- und Mangangehalt. Hohe Härte, insbesondere hoher Gehalt an Magnesiumchlorid beeinträchtigen die Güte der Erzeugnisse. – *Wäschereien:* Farbloses, weiches, mineralstoffarmes, eisen- und manganfreies Wasser. Härtebildner verursachen einen höheren Seifenverbrauch; ihre Umsetzungsprodukte lagern sich zwischen den Fasern ab und beeinträchtigen das Aussehen und die Haltbarkeit der Wäsche. In chlormagnesiumreichem Wasser gewaschene Wäsche zieht Feuchtigkeit an. – *Zuckerfabriken:* Zum Abdecken des Zuckers: gesundheitlich einwandfreies, geruch-und geschmackloses Wasser. – Hoher Salzgehalt (über 250 mg/l Cl′) beeinträchtigt die Diffusion; chlormagnesium-, gips- und nitratreiche Wässer stören bei der Kristallisation und beeinträchtigen die Güte des Erzeugnisses. Nitrate gelten als Melassebildner. In Zuckerraffinerien wirkt hoher Sulfatgehalt des Wassers störend.

3. In der **Landwirtschaft,** die hinsichtlich ihres Mengenbedarfs an Wasser an erster Stelle steht, wird das Wasser vornehmlich für Bewässerungszwecke und für die Viehtränke verwendet. Für Grünland- und Ackerbewässerung ist ein hoher Salzgehalt (über 500 mg/l Cl′) dem Boden und den Pflanzen abträglich. Durch toxisch wirkende Metallsalze werden Schädigungen verursacht (vgl. hierzu Abschnitt V). Der Anteil der Na-Ionen an der Gesamtmenge der Kationen Ca, Mg, Na und K soll möglichst klein sein. Wird er größer als 0,8, so ist das Wasser für Bewässerungszwecke ungeeignet. Der organischen Verunreinigung kommt im allgemeinen nur untergeordnete Bedeutung zu. – Für die Viehtränke ist ein salzreiches Wasser ebenfalls unerwünscht. Außerdem darf das Wasser keine giftigen Bestandteile enthalten. Gegen die organische Verunreinigung zeigt das Vieh – wenn auch nicht in allen Fällen – nach Gewöhnung eine erstaunliche Unempfindlichkeit. Organisch verunreinigte verschlammte Gewässer eignen sich jedoch nicht als Viehtränke. Es sind Vergiftungen durch die Aufnahme von eisensulfidhaltigem Schlamm bekannt geworden.

4. Die **fischereiliche Nutzung** eines Gewässers kann durch Abwassereinwirkung in mehrfacher Hinsicht beeinträchtigt werden. Übersteigt die Verunreinigung des Wassers einen bestimmten Grad, so sind direkte Schädigungen des Fischlebens entweder durch den dann eintretenden Entzug von Sauerstoff oder durch die Giftwirkung von Abwasserbestandteilen zu erwarten. Diese können in schweren Fällen zu Fischsterben führen; bei geringerem Ausmaß der Verunreinigung kann sich die Abwasserwirkung auf die als Fischnahrung dienende Kleinorganismenwelt beschränken und dann eine allmähliche Verödung des Gewässers zur Folge haben. Ähnliche Wirkungen kann die durch Abwässer verursachte Veränderung der Wasser- oder Grundbeschaffenheit zeitigen. Eine durch Abwässer bewirkte Zunahme der Temperatur kann die Produktivität des aufnehmenden Gewässers steigern; im allgemeinen ist sie aber gerade bei den hochwertigen Forellengewässern unerwünscht und kann, wenn die zulässige Höchsttemperatur auch nur an einem einzigen Tage im Jahr überschritten wird, sich auf den Forellenbestand vernichtend auswirken. Von den direkten Schädigungen des Fischlebens abgesehen, liegt vom fischereilichen Gesichtspunkt eine Schädigung auch vor, wenn die Ausübung der Fischerei erschwert oder unmöglich gemacht oder der Absatz der Fische durch Geschmacksbeeinflussung beeinträchtigt wird.

Die Gefahr des Sauerstoffentzuges liegt immer dann vor, wenn organisch verunreinigte Abwässer mit abbaufähigen Verunreinigungen oder solche mit stark reduzierenden Stoffen, wie z. B. zweiwertigen Eisensalzen, dem Vorfluter in zu großer Menge zugeführt werden. Die Empfindlichkeit der Fische gegen Sauerstoffmangel ist verschieden. Forellen und Lachsfische stellen in dieser Hinsicht sehr hohe Anforderungen an den Reinheitsgrad, während Schleien und Karpfen ausgesprochen sauerstoffarmes Wasser noch ohne Schaden ertragen können. Ein Absinken des Sauerstoffgehaltes unter 2,5–3 mg/l verursacht gewöhnlich Fischsterben. Empfindliche Fische werden in Gewässern mit Sauerstoffwerten unter 4 mg/l nicht angetroffen. Um Fischsterben zu vermeiden und auch einer Abwanderung der Fische in reinere Gewässer vorzubeugen, sollte der Sauerstoff-Fehlbetrag in den Zeiten niedrigster Wasserstände 50% des Sättigungswertes nicht überschreiten.

Zu den gewerblichen Abwässern, die durch ihren Gehalt an *giftig wirkenden Bestandteilen* fischereiliche Schäden verursachen können, gehören die der metallverarbeitenden Betriebe (Beizereien, Galvanisieranstalten, Härtereien), der Kohleveredlung (Gaswerke, Kokereien, Schwelereien, Hydrierwerke), Gerbereien, Spinnstoffabriken, Betriebe der Lebensmittelindustrie, der chemischen Industrie u. a. m. Bezüglich der Giftigkeit der in Betracht kommenden Abwasserinhaltsstoffe sei auf die Zusammenstellung im Abschnitt V verwiesen. Vom fischereilichen Standpunkt muß gefordert werden, daß die unterste Grenze der Schädlichkeit dieser Stoffe für Fische, Fischnährtiere und Pflanzen im Vorfluter nicht überschritten wird.

Die *Ausübung der Fischerei* kann durch Abwässer mit hohem Gehalt an ungelösten Stoffen, die Schlammablagerungen im Vorfluter verursachen, in besonders starkem Maße auch durch Abwasserpilze (Sphaerotilus natans, Leptomitus lacteus u. a.), die in organisch verunreinigten Gewässern häufig angetroffen werden, beeinträchtigt und in schweren Fällen sogar gänzlich verhindert werden. Das Pilzwachstum wird namentlich durch solche Abwässer gefördert, die reich an leicht abbaubarer organischer Substanz sind. Hierzu gehören in erster Linie die Abwässer der Lebensmittelindustrien (Stärkefabriken, Zuckerfabriken, Mol-

kereien, Schlachthöfe) und des Gärungsgewerbes (Brauereien, Brennereien) sowie der Zellstoffabriken. Da die ursächlichen Zusammenhänge zwischen der Menge der zugeführten organischen Substanz und der Entwicklung von Abwasserpilzen nicht hinreichend erforscht sind, ist bei der Genehmigung von Abwassereinleitungen dieser Art besondere Vorsicht geboten. Über Sphaerotilus natans siehe Schrifttumsnachweis (24).

Als schwere Schädigung der Fischerei ist schließlich auch die *Geschmacksbeeinflussung der Fische* durch Abwässer (12, 13) zu bewerten, weil dadurch der Absatz in Frage gestellt wird und die Nachfrage aufhört. Abwassereinwirkungen dieser Art werden u. a. von Gaswerken und anderen phenolwasserliefernden



Abb. 1: Schaumbildung in einem Bach durch Phenolwässer

Industrien, bestimmten Betrieben der chemischen Industrie, Mineralölraffinerien und Betrieben mit fäulnisfähigen Abwässern ausgelöst. Bisweilen können sie allerdings auch durch natürliche Vorgänge, wie z. B. die Massenentwicklung bestimmter Algen – gewöhnlich als Wasserblüte bezeichnet –, verursacht werden. Je nach der Art der geschmackgebenden Stoffe lassen sich folgende Geschmacksrichtungen unterscheiden:

Modergeschmack, verursacht durch städtische und organisch verunreinigte, fäulnisfähige gewerbliche Abwässer. In besonders ausgeprägter Form ist er meist auf die Wasserblüte der Blaualgengattung Oscillatoria zurückzuführen. – *Bittermandelgeschmack*, meist zurückzuführen auf Abwässer, die aromatische Nitroverbindungen enthalten (Anilinfarbwerke, Sprengstoffabriken). – *Jodoformartiger «Phenol»-Geschmack*, hervorgerufen durch Karbolsäure und andere, meist einwertige Phenole sowie deren Begleitstoffe. Tritt auf bei der Verunreinigung von Gewässern durch Gaswerke, Schwelereien, Hydrierwerke, teerverarbeitende Betriebe usw. – *«Buna»-Geschmack* ist auf Butadien, Styrol, höhere Aldehyde u. a. stark riechende Bestandteile der Buna-Fabrikation zurückzuführen. – Einen *holzigen bis harzig-aromatischen Geschmack*

rufen die Abwässer von Natronzellstoffabriken hervor, wenn ihre Anwesenheit im Wasser des Vorfluters schon am Geruch erkennbar ist.

Die unterste Grenze der Konzentration, von der an mit einer Beeinträchtigung des Wohlgeschmacks der Fische zu rechnen ist, kann u. U. sehr tief liegen, da Fische die Eigenschaft haben, Geschmackstoffe in manchen Körperteilen, z. B. unter der Haut, zu speichern. Für Phenole liegt nach langjährigen Beobachtungen die Grenze etwa bei 0,1 mg/l. Die Beeinflussung tritt unter Umständen bereits nach eintägigem Aufenthalt des Fisches im verunreinigten Wasser ein und kann in manchen Fällen auch durch mehrtägige bis mehrwöchige Hälterung in reinem Wasser nicht mehr beseitigt werden. MANN (14) berichtet beispielsweise, daß eine durch die Abwässer der Öl, Teer und Fett verarbeitenden Industrien verursachte Verschlechterung des Fischgeschmacks nach vierwöchiger Hälterung der Fische in reinem Wasser nicht vollständig verschwunden war.

5. und 6. die Ansprüche des **Verkehrs** an die Wassergüte der Gewässer sind, ebenso wie auch die der **Energiewirtschaft**, verhältnismäßig bescheiden. Gewässer, die den Güteanforderungen der Fischerei und der Industrie entsprechen, sind gewöhnlich auch vom Gesichtspunkt der Schiffahrt und der Kraftgewinnung nicht zu beanstanden. Für diese Art der Nutzung darf die Verunreinigung der Gewässer nicht zur Bildung von Schlammbänken in der Wasserstraße oder zu Ansammlungen von Schlamm an den Staustellen (Talsperren, Schleusen, Mühlenwehren usw.) führen. Ferner darf das Wasser keine beton- und metallangreifenden Eigenschaften haben und demzufolge Korrosionen an Wasserbauwerken oder Kraftanlagen hervorrufen. Stark zur Schaumbildung neigende Abwässer können den Betrieb von Wasserkraftanlagen gefährden.

7. Als **Erholungsstätte** *für die Bevölkerung* ist ein verunreinigtes Gewässer nur von geringem Wert. Um im Landschaftsbild nicht zu stören, muß es in seinem natürlichen Reinheitsgrad nach Möglichkeit erhalten bleiben, zumindest aber keine äußerlich hervortretenden Merkmale der Verunreinigung, wie hohen Trübungsgrad, starke Verfärbung oder widerlichen Geruch aufweisen. Für das **Baden** und für den Wassersport, bei welchem die Menschen in unmittelbare Berührung mit dem Wasser kommen, müssen die Anforderungen begreiflicherweise erheblich höher sein. Um für diese Zwecke als geeignet bezeichnet werden zu können, muß das Wasser möglichst klar, farb- und geruchlos sein, es darf keine Krankheitserreger oder der Gesundheit des Menschen abträgliche Bestandteile und keine unappetitlichen Schwebestoffe, wie z. B. Abwasserpilze, enthalten. Auf dem Grund dürfen sich keine Schlammablagerungen bilden.

Selbstreinigung der Gewässer

Die Einleitung verschmutzter Abwässer in ein Gewässer löst Reaktionen aus, die in ihrer Gesamtheit mit dem Sammelbegriff der «*Selbstreinigung*» bezeichnet werden. Die rein chemischen Umsetzungen spielen dabei eine mehr untergeordnete Rolle; sie beschränken sich auf die Abbindung freier Säure oder freien Alkalis in den durch das Säure- bzw. Alkalibindungsvermögen des Wassers gezogenen Grenzen, ferner auf die Oxydation stark reduzierender Bestandteile des Abwassers, z. B. Eisen-II-sulfat, schweflige Säure, Sulfide usw., und bestimmter Fäulnisprodukte des anaeroben Abbaus der organischen Verunreinigungen. Im wesentlichen sind es Vorgänge biologischer Art, bei denen unter Mitwirkung des tierischen und pflanzlichen Lebens, insbesondere der Kleinorganismen, die zugeführte organische Substanz abgebaut und unschädlich gemacht wird. Von den

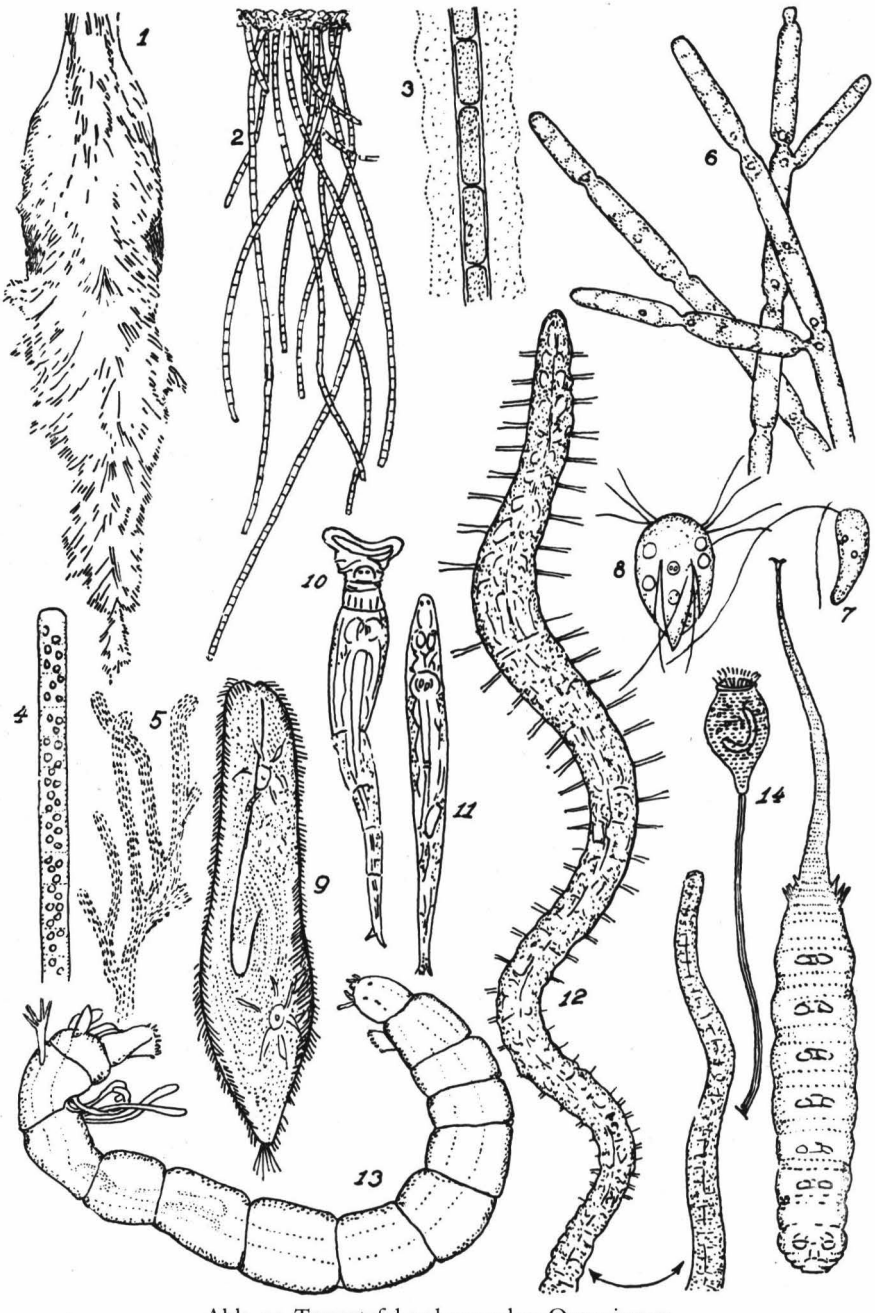


Abb. 2: Typentafel polysaprober Organismen

1. Zotte des Abwasserbakteriums *Sphaerotilus natans*, nat. Gr. – 2. Büschel von *Sphaerotilus natans*-Fäden (750 ×). – 3. Einzelfaden (stark vergrößert mit Schleimhülle, 2000 ×). – 4. Faden des Schwefelbakteriums *Beggiatoa alba* (mit Schwefeltröpfchen) (1000 ×). –

oben erwähnten chemischen Umsetzungen abgesehen, werden die *anorganischen Fremdstoffe des Abwassers* von der Selbstreinigung nicht erfaßt. Von diesen etwa ausgehende Schadwirkungen können im Gewässer lediglich durch die eintretende Verdünnung abgeschwächt werden. Reicht diese nicht aus, so bleibt nur eine anderweitige Beseitigung der Abwässer oder die Verlegung der Ableitung oder des abwasserliefernden Betriebes an eine Stelle, an der derartige Beeinflussungen bedeutungslos sind, übrig. Für die Wahl des Standortes gewisser gewerblicher Betriebe ist dieser Gesichtspunkt wichtig.

Der biologische Abbau der organischen Fremdstoffe kann entweder anaerob, d. h. in Abwesenheit von Sauerstoff, vor sich gehen, dann tritt Fäulnis oder Gärung ein. Im anderen Falle, d. h. bei Vorhandensein ausreichender Mengen von Sauerstoff, verläuft der Abbau aerob, wobei die Vorgänge nach den entstehenden Produkten als Oxydation der organischen Substanz aufzufassen sind. Vielfach laufen beide Formen des Abbaus nebeneinander her.

Das Saprobiensystem (15–20)

Die biologische Beschaffenheit des Gewässers paßt sich dem Grad der Verunreinigung an. Je nach den sich herausbildenden Lebensgemeinschaften der tierischen und pflanzlichen Organismen lassen sich drei Zonen der Verunreinigung unterscheiden:

I. die polysaprobe Zone, in der vorwiegend reiche Mengen von Bakterien wirken,
II. die mesosaproben Zonen, in der Pilze und Algen die Oberhand haben, und schließlich
III. die oligosaprobe Zone, vorwiegend belebt von Tieren, von Einzellern bis zu Fischen.

Der polysaproben Zone voran geht die Zone völliger Verödung, gekennzeichnet durch das Fehlen fast jeglicher makroskopisch in Erscheinung tretender Organismen.

I. Der Zone der *Polysaproben* eigentümlich ist der Reichtum an Schizomyceten, wie Sphaerotilus, Beggiatoen, Chromatium, und meist Bakterien fressenden Flagellaten sowie Ciliaten und Tubificiden. In chemischer Hinsicht treten Reduktionserscheinungen hervor. Sauerstoff tritt nur spärlich auf oder fehlt gänzlich. Das Sauerstoffdefizit ist dementsprechend hoch und geht meistens mit vollständiger Sauerstoffzehrung einher. Der in dieser Zone an den Ufern und der Gewässersohle sich findende Schlamm ist schwarz, enthält viel Schwefeleisen, riecht mehr oder weniger faulig (nach Schwefelwasserstoff) und zeigt Sumpfgasentwicklung (Methan). Die Keimzahl übersteigt meist die Größenordnung von 1 Mio je cm^3; die Zahl der Esch. coli wird dem Anteil häuslichen Abwassers an der Gesamt-

5. *Zoogloea ramigera* (1000 ×). – 6. Fäden des Abwasserpilzes *Leptomitus lacteus* (450 ×). – 7. Das Geißeltier *Bodo putrinus* (1500 ×). – 8. Das Geißeltier *Hexamitus fissus* (800 ×). – 9. Das Pantoffeltierchen *Paramaecium caudatum* (220 ×). – 10. Das Rädertier *Rotifer vulgaris* (100 ×). – 11. Desgleichen, die Mundöffnung eingezogen. – 12. Der Schlammwurm *Tubifex rivulorum* (8 ×). – 13. Eine Zuckmückenlarve aus der Gruppe des *Chironomus thummi* (4 ×). – 14. Das Glockentierchen *Vorticella microstoma* (150 ×). – 15. Die Rattenschwanzlarve *Eristalis tenax* (2,5 ×).

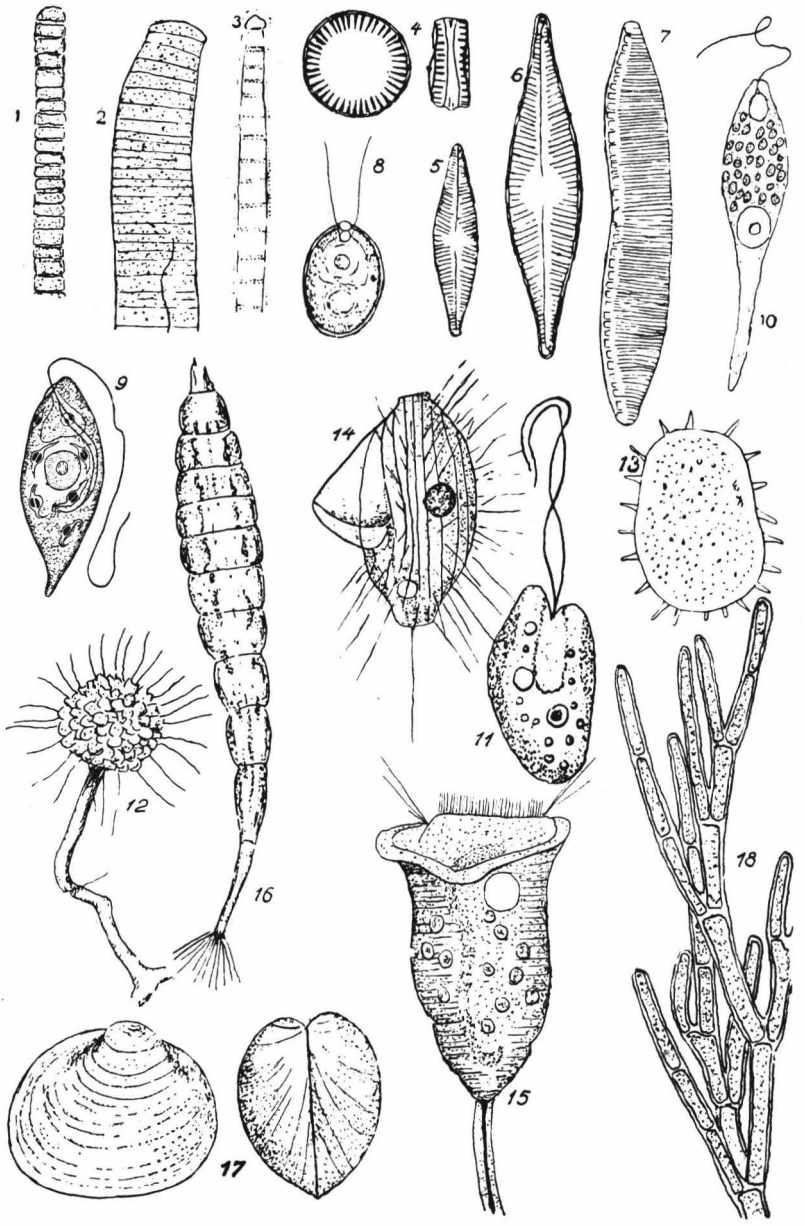


Abb. 3: Typentafel α-mesosaprober Organismen
1. *Oscillatoria tenuis* (600 ×). – 2. *O. princeps* (300 ×). – 3. *Phormidium autumnale* (1000 ×). – 4. *Cyclotella Meneghiniana*, Auf- und Seitenansicht (1000 ×). – 5. *Navicula cryptocephala* (1000 ×). – 6. *N. rhynchocephala* (1000 ×). – 7. *Hantzschia amphioxis* (1000 ×). – 8. *Chlamydomonas Debaryana* (1000 ×). – 9. *Euglena viridis* (400 ×). – 10. *Astasia Klebsii* (400 ×). – 11. *Cryptomonas erosa* (600 ×). – 12. *Anthophysa vegetans* (250 ×). – 13. *Pelomyxa paradoxa* (125 ×). – 14. *Cyclidium citrillus* (750 ×). – 15. *Vorticella campanula* (auch β-mesosaprob) (450 ×). – 16. *Stratiomys chamaelon* (2 ×). – 17. *Sphaerium corneum*, Auf- und Seitenansicht (2 ×). – 18. *Cladophora glomerata* (auch β-mesosaprob) (50 ×).

verschmutzung entsprechend hoch sein. Die jahreszeitlichen Schwankungen der Keimzahl sind meist groß.

II. Die *mesosaprobe Zone* – auch als Übergangszone bezeichnet – wird in einen der polysaproben Zone sich anschließenden α-Teil und einen der Reinwasserzone vorangehenden β-Teil zerlegt.

Der α-Teil dieser Zone zeigt überwiegendes Auftreten von Oscillatorien, Euglenen, Nematoden und Asellus im Schlamm, ferner Anthophysa, Stentor und bestimmten Vorticellen. – Der Keimgehalt ist beachtlich und bewegt sich in der Größenordnung von 100000 je cm^3. Die chemische Untersuchung läßt eine Zunahme der Oxydationsvorgänge erkennen; der Sauerstoffgehalt liegt meist erheblich unter dem Sättigungswert und wird bei der Sauerstoffzehrungsprobe gewöhnlich vollständig verbraucht.

Der Übergang von der α- zur β-mesosaproben Zone kennzeichnet sich durch das nur mehr kümmerliche bzw. mikroskopische Auftreten von Abwasserpilzen, das Verschwinden der roten Schlammröhrenwürmer und Chironomidenlarven und das Auftreten von Schnecken, Muscheln und frischgrünen Algen.

Die β-mesosaprobe Zone ist meist durch Reichtum an Diatomaceen, Chlorophyceen und Rhizopoden, gewissen Geißel- und Rädertieren sowie Fadenwürmern ausgezeichnet. Das Kleinleben ist nach Artenzahl und Menge reicher geworden, auch manche Fische finden hier ausreichende und z. T. günstige Lebensbedingungen. – Der Bakteriengehalt bewegt sich in der Größenordnung von 100000 je cm^3. Chemisch betrachtet, haben die Oxydationsvorgänge die Oberhand. Der Sauerstoffgehalt des Wassers ist erheblich und übersteigt mitunter den Sättigungswert (Assimilation chlorophyllhaltiger Wasserpflanzen).

III. Die *oligosaprobe Zone*, in der die Umwandlung der in das Gewässer eingeleiteten organischen Fremdstoffe beendet ist, zeigt Artenreichtum der normalen Wasserbewohner. Die Keimzahl hat die Größenordnung von 10000 je cm^3 und weniger. – In chemischer Beziehung sind hohe Sauerstoffwerte bei geringer Sauerstoffzehrung festzustellen. Der Ufer- und Grundschlamm ist nicht mehr schwarz, sondern hat normales Aussehen und Eigenschaften. Er besteht aus mehr oder weniger bräunlich gefärbtem Detritus als letztem Rest der dem Gewässer zugeführten, jetzt abgebauten organischen Fremdstoffe.

Die Ausdehnung der Zonen hängt von der *Abwasserlast* und dem Charakter des Gewässers ab und weist jahreszeitliche Veränderungen auf. – Der geschilderte normale Ablauf der biologischen Selbstreinigung wird vielfach durch ständig neue Abwassereinleitungen gestört, so daß die Endstufe der Selbstreinigung hinausgeschoben oder gar nicht erreicht wird.

Werden dem Gewässer Stoffe zugeleitet, die toxische Wirkungen auf das Kleinleben ausüben, kann die Selbstreinigung zum Erliegen kommen. Zur Wiederherstellung normaler Verhältnisse bedarf es jedoch nach Aufhören der Giftwirkung nicht allzu langer Zeiträume.

Wasserführung

Neben den chemischen und biologischen Selbstreinigungsvorgängen ist als zweiter für die Gesunderhaltung der Gewässer wichtiger Faktor die *Wasserführung* bedeutsam. Von ihrer Größe hängt die Verdünnung der eingeleiteten Abwässer im Vorfluter ab.

Bestimmend für die Wasserführung sind vornehmlich die Ausdehnung sowie die klimatischen und topographischen Verhältnisse des Einzugsgebietes des

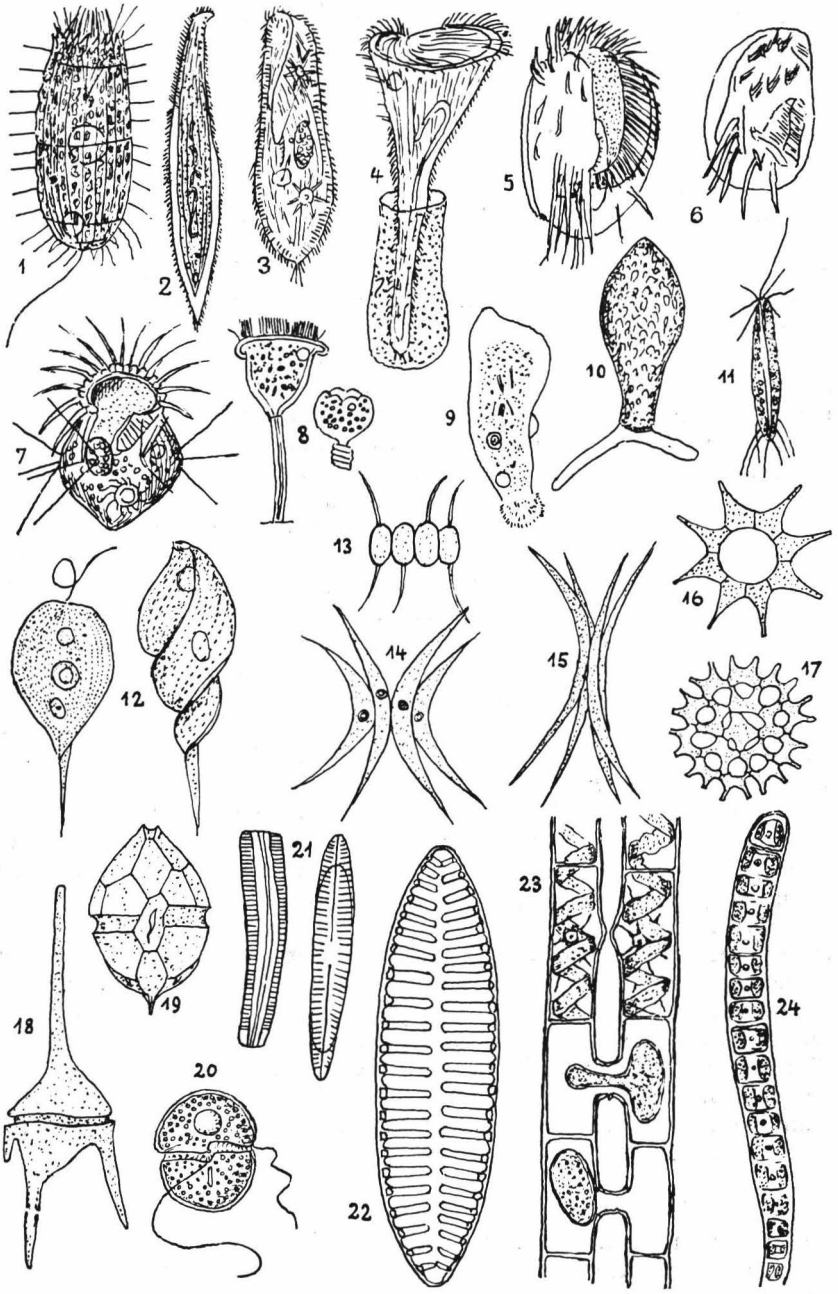


Abb. 4: Typen der β-mesosaproben Stufe

1. *Coleps hirtus* (500×). – 2. *Loxophyllum fasciolatum* (160×). – 3. *Paramaecium aurelia* (220×). – 4. *Stentor roeseli* (1000×). – 5. *Euplotes charon* (1000×). – 6. *Aspidisca lynceus* (450×). – 7. *Halteria grandinella* (600×). – 8. *Vorticella campanula* (150×). – 9. *Amoeba*

betreffenden Wasserlaufes. Starke Schwankungen der Niederschlagshöhe können starke Änderungen der Wasserführung bedingen, sofern nicht ein Ausgleich durch die Bodenbeschaffenheit, Bewaldung, durch entwässerte Moor- und Sumpfgebiete und dgl. bewirkt wird.

Die Feststellung der Wasserführung eines Gewässers bei verschiedenen Pegelständen setzt über mehrere Jahre hinaus sich erstreckende Messungen voraus. Für die deutschen Wasserläufe liegt ein sehr umfangreiches Material vor in den «Jahrbüchern für die Gewässerkunde des Deutschen Reiches», herausgegeben von der ehemaligen Landesanstalt für Gewässerkunde und Hauptnivellements in Berlin, sowie in den Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbüchern der Bayerischen Landesstelle für Gewässerkunde, München, bzw. des Niedersächsischen Ministers für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Hannover, und, für das Gebiet der Deutschen Demokratischen Republik, des Akademie-Verlages Berlin. Diesen sind die in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellten Werte für verschiedene deutsche Flußläufe entnommen.

Wasserlauf	Pegel	Einzugsgebiet km²	NNQ m³/s	MNQ m³/s	MQ m³/s
Rhein	Marlen, 288,2 km unterhalb der Rheinbrücke in Konstanz	39561	272 (10. 11. 47)	443 (1934/55)	1060
	Worms, 443,4 km unterhalb der Rheinbrücke in Konstanz	68936	370 (29. 3. 21)	647 (1936/55)	1400
	Kaub, 546,2 km unterhalb der Rheinbrücke in Konstanz	103729	482 (3. 11. 47)	772 (1936/55)	1580
	Köln, 688,0 km unterhalb der Rheinbrücke in Konstanz	144612	580 (6. 11. 49)	750 (1946/55)	1900
	Rees, 837,4 km unterhalb der Rheinbrücke in Konstanz	159683	590 (8. 11. 47)	840 (1946/55)	2050
Neckar	Kirchheim, 137 km oberhalb der Mündung	7867	7 (20. 11. 21)	21,4 (1931/38)	77
Main	Schweinfurt, 337,9 km oberhalb der Mündung	12721	18,2 (26. 8. 47)	33,9 (1911/55)	100
Mosel	Kochem, 51,6 km oberhalb der Mündung	27100	30,0 (28. 7. 21)	62,9 (1937/38)	316

limax (2000×). – 10. *Difflugia pyriformis* (150×). – 11. *Mallomonas akrokosmus* (700×). – 12. *Phacus longicauda* (500×). – 13. *Scenedesmus quadricauda* (500×). – 14. *Scenedesmus acuminatus* (700×). – 15. *Ankistrodesmus falcatus* (700×). – 16. *Pediastrum simplex* (500×). – 17. *Pediastrum duplex* (500×). – 18. *Ceratium hirundinella* (200×). – 19. *Peridinium aciculiferum* (500×). – 20. Glenodinium oculatum (750×). – 21. *Rhoicosphenia curvata* (1000×). – 22. *Surirella lineata* (750×). – 23. *Spirogyra elongatum* (500×). – 24. *Ulothrix zonata* (500×).

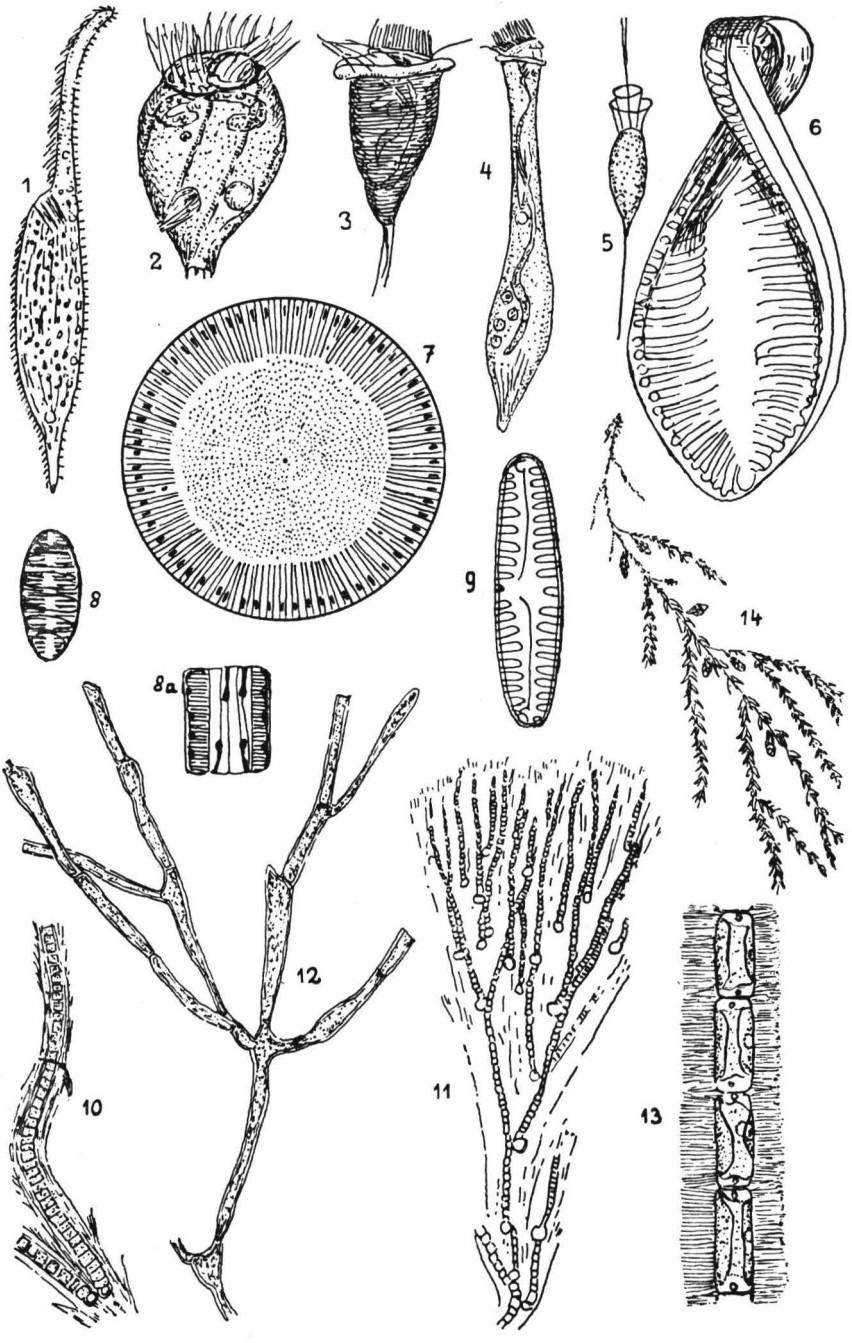


Abb. 5: Typen von Oligosaprobien
1. *Dileptus anser* (150×). – 2. *Strobilidium gyrans* (400×). – 3. *Vorticella similis* (300×). – 4. *Ophrydium versatile* (125×). – 5. *Diplosiga frequentissima* (1000×). – 6. *Surirella spiralis*

Wasserlauf	Pegel	Einzugsgebiet km²	NNQ m³/s	MNQ m³/s	MQ m³/s
Donau	Ulm	7578	19,6 (6. 11. 49)	37,8 (1931/55)	116
	Ingolstadt	20001	62,0 (11. 1. 54)	129 (1924/55)	307
	Schwabelweis bei Regensburg	35399	107 (5. 1. 54)	187 (1924/55)	432
	Hofkirchen oberhalb Passau	47496	165 (4. 1. 54)	287 (1901/55)	632
Lech	Landsberg, 85 km oberhalb der Mündung	2295	16 (Jan. 1901)	26,1 (1901/55)	84,6
Isar	München, 146 km oberhalb der Mündung	2814	18,4 (12. 2. 29)	37,1 (1901/55)	92,6
	Landau, 29 km oberhalb der Mündung	8467	59,0 (4./5. 1. 54)	86,6 (1926/55)	166
Inn	Wernstein, 7,6 km oberhalb der Mündung	26065	195 (2./3. 11. 47)	267 (1921/55)	738
Weser	Hann.-Münden, 0,65 km unterhalb Zusammenfluß der Werra und Fulda	12444	15,7 (14. 10. 21)	32,6 (1941/55)	104
	Porta, 198,4 km unterhalb der Vereinigung von Fulda und Werra	19162	25,0 (1. 12. 21)	57,0 (1941/55)	172
	Intschede, 331,2 km unterhalb der Vereinigung von Werra und Fulda	37788	51,0 (18. 10. 21)	105 (1941/55)	305
Werra	Ludwigstein, 29,72 km oberhalb der Vereinigung von Werra und Fulda	5255	6,90 (6. 9. 53)	9,2 (1951/55)	42,2
Fulda	Guntershausen, 43,58 km oberhalb d. Vereinigung von Werra und Fulda	6366	6,80 (9. 10. 21)	13,2 (1941/55)	50,4
Aller	Westen, 18,3 km oberhalb der Mündung	15221	21 (8. 9. 21)	40,2 (1936/38)	103
Elbe	Dresden	53111	21,0 (9. 1. 54)	87 (1931/50)	331
	Aken, 274,7 km unterhalb der alten Reichsgrenze	69849	79,1 (23. 7. 34)	151 (1936/50)	457
	Darchau, 535,8 km unterhalb der alten Reichsgrenze	131950	150 (Juli 34)	323 (1936/50)	790

(400 ×). – 7. *Cyclotella bodanica* (1000 ×). – 8. *Tetracyclus braunii* (1000 ×). – 9. *Pinnularia borealis* (1000 ×). – 10. *Calothrix parietina* (200 ×). – 11. *Rivularia haematites* (600 ×). – 12. *Aegagropila sauteri* (50 ×). – 13. *Ulothrix limnetica* (1000 ×). – 14. *Fontinalis antipyretica* (1/2). – Nach DAHL, HUSTEDT, LEMMERMANN u. a.

Wasserlauf	Pegel	Einzugs-gebiet km²	NNQ m³/s	MNQ m³/s	MQ m³/s
Saale	Naumburg-Grochlitz, 161 km oberhalb der Mündung	11452	6,72 (9. 7. 34)	19,7 (1932/50)	61,7
	Calbe-Grizehne, 17,3 km oberhalb der Mündung	23719	11,5 (24. 6. 34)	29,0 (1932/50)	96,8
Weiße Elster	Gera-Lengenberg, 126 km oberhalb der Mündung	2186	1,90 (24. 12. 53)	3,06 (1946/55)	12,9
Havel	Rathenow, 58 km oberhalb der Mündung	19329	0[1] (1. 10. 44)	16 (1938/50)	82
Oder	Fürstenberg, 252,7 km oberhalb der Mündung	52033	73,6 (7. 8. 50)	127 (1936/50)	338
Lausitzer Neiße	Guben, 13 km oberhalb der Mündung	3936	6,46 (24. 6. 34)	9,31 (1936/38)	27,6

NQ = Wasserführung bei niedrigstem Niedrigwasser, MNQ = Wasserführung bei mittlerem Niedrigwasser, MQ = Wasserführung bei Mittelwasser.

Die unter den NNQ-Werten aufgeführten Daten ergeben den Zeitpunkt der Messung. Ist nur der Monat mit Jahreszahl angegeben, so ist dieser Wert in den betreffenden Zeitabschnitten mehrmals ermittelt worden.

Die Zahlen unter den MNQ- und MQ-Werten sind die Jahresreihen, auf die sich die Werte beziehen.

Abwasserlast (19–22)

Zur Reinhaltung der Gewässer müssen Abwasserzuflüsse in einem solchen Zustand dem Vorfluter überantwortet werden, daß auch bei Niedrigstwasserführung das normalerweise bestehende biologische Gleichgewicht im Vorfluter nicht gestört wird und eine β-mesosaprobe Organismenwelt erhalten bleibt. Die zulässige *Grenze der Belastbarkeit* läßt sich in grober Annäherung auf Grund analytischer und betrieblicher Unterlagen rechnerisch ermitteln. Hierzu bedarf es Angaben über die Wasserführung des Vorfluters, die Menge und Konzentration der einzuleitenden Abwässer und analytische, den Sauerstoffhaushalt des Gewässers betreffende Daten.

Über die Wasserführung bei niedrigsten Pegelständen liegen in den meisten Fällen Zahlen vor. Wo Unterlagen fehlen, läßt sich die Niedrigstwasserführung gewöhnlich aus der Größe des Einzugsgebietes und der kleinsten Abflußspende für das betr. Flußgebiet mit einiger Annäherung schätzen. – Vielfach wird bei Ermittlungen der Abwasserlast die Wasserführung bei Mittelwasser oder mittlerem Niedrigwasser zugrunde gelegt. Der Zweck, der damit verfolgt wird, ist nicht klar ersichtlich. Da es bei den Maßnahmen zur Reinhaltung der Gewässer darauf ankommen muß, den Gemeingebrauch am Wasser auch unter ungünstigsten Abflußbedingungen sicherzustellen, und da etwa bestehende Unzuträglichkeiten gerade bei niedrigsten Wasserständen verheerendes Ausmaß anzunehmen pflegen, ist die vorsichtige Berechnungsweise angebrachter.

Die Menge der Abwässer kann gemessen werden. Häufig gibt auch der Wasserverbrauch der Industriebetriebe hinreichenden Aufschluß über den Abwasser-

[1]) Infolge Stauhaltung

anfall. Erfahrungszahlen sind in den einzelnen Abschnitten des speziellen Teiles angegeben. Die Zeitdauer des täglichen Anfalls ist zu berücksichtigen.

Die Abwasserkonzentration wird durch Analyse ermittelt.

Die Belastung des Vorfluters durch Salze und Härtebildner ergibt sich durch einfache Umrechnung aus der zugeführten Salzmenge und der Wasserführung des Vorfluters. Ob sie sich in erträglichen Grenzen hält, muß von Fall zu Fall nach Maßgabe der wasserwirtschaftlichen Bedeutung des betr. Gewässers entschieden werden. Bedeutungsvoller für die Erhaltung der Selbstreinigungskraft des Vorfluters ist aber die Belastung mit organischen Fremdstoffen, und zwar in erster Linie solchen, die abbaufähig sind und infolgedessen durch den bei ihrer Zersetzung eintretenden Sauerstoffverbrauch den Sauerstoffhaushalt beeinflussen. Der analytische Ausdruck für den Gehalt eines Abwassers an abbaufähiger Substanz ist der biochemische Sauerstoffbedarf. Man bezieht ihn gewöhnlich auf den in fünf Tagen unter bestimmten analytischen Bedingungen sich ergebenden Sauerstoffverbrauch und spricht vom «biochemischen Sauerstoffbedarf in fünf Tagen (BSB_5)».

Bei der Ermittlung der zulässigen Grenze der Belastbarkeit eines Gewässers geht man von der durch langjährige Beobachtungen erhärteten Erkenntnis aus, daß die Erhaltung der normalen, auf oxydativen Vorgängen beruhenden Selbstreinigungskraft und einer β-mesosaproben Organismenwelt an das Vorhandensein ausreichender Sauerstoffmengen im Wasser gebunden ist. Ausreichend ist die Sauerstoffmenge aber nur, wenn der Sauerstoffverbrauch durch die Abbauvorgänge in einem erträglichen Verhältnis zum Sauerstoffgehalt des Wassers und zur Sauerstoffaufnahme aus der Atmosphäre sowie durch Assimilation steht. Wie weit der Sauerstoffgehalt ohne Nachteil absinken darf, hängt von der jeweiligen wasserwirtschaftlichen Bedeutung des Gewässers ab, so daß allgemeingültige Grenzzahlen für den Mindestsauerstoffgehalt nicht aufgestellt werden können. Es wird jedoch angestrebt, die Gewässer nach Art und Umfang der Nutzung in *Güteklassen* einzuteilen und für jede Klasse Mindestanforderungen bzgl. der Wassergüte aufzustellen. Ohne diesen Plänen vorzugreifen, sei zur Erläuterung der Berechnungsweise der Belastungsgrenze für Fischgewässer folgende Bedingung angenommen:

Fischgewässer (ohne Forellengewässer)	Sauerstoffgehalt nicht unter 50% des Sättigungswertes, bei 20° C nicht unter 4,5 mg/l

Der Sauerstoffgehalt des Wassers ist auch von der Temperatur und dem Luftdruck abhängig. Ferner beeinflußt der Salzgehalt das Lösungsvermögen des Wassers für Sauerstoff, doch ist bei dem Salzgehalt, den die Binnengewässer normalerweise aufweisen, dieser Einfluß nur gering.

Für die praktisch vorkommenden Temperaturen ist die Löslichkeit des Sauerstoffs bei 760 mm Druck in der umstehenden Tabelle zusammengestellt. (Für Meerwasser gelten andere Werte.)

Die *Sauerstoffaufnahme aus der Atmosphäre* hängt von der Art des Gewässers, vom Gefälle, von der Größe der Wasserfläche, von der Wirkung von Wind und Wellen, vor allem aber vom Sauerstoffdefizit des Wassers ab. Unter Sauerstoffdefizit oder Sauerstoff-Fehlbetrag versteht man die Differenz zwischen dem Sättigungswert für die betreffende Temperatur und dem tatsächlichen Sauerstoffgehalt. Je größer der Fehlbetrag ist, um so begieriger nimmt das Wasser Sauer-

stoff aus der Atmosphäre auf. – Eine Verölung der Wasseroberfläche beeinträchtigt die Sauerstoffaufnahme stark.

Löslichkeit des Sauerstoffs im Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur
(nach WINKLER)

Wassertemperatur °C	Sättigungswert für Sauerstoff mg/l	Wassertemperatur °C	Sättigungswert für Sauerstoff mg/l	Wassertemperatur °C	Sättigungswert für Sauerstoff mg/l
0	14,57	10	11,25	20	9,10
1	14,17	11	11,00	21	8,91
2	13,79	12	10,75	22	8,74
3	13,43	13	10,51	23	8,58
4	13,07	14	10,28	24	8,42
5	12,74	15	10,07	25	8,27
6	12,41	16	9,85	26	8,11
7	12,11	17	9,65	27	7,95
8	11,81	18	9,45	28	7,81
9	11,53	19	9,27	29	7,67

Dem Taschenbuch der Stadtentwässerung von IMHOFF, 17. Aufl., sind die nachfolgenden Zahlen für die Sauerstoffaufnahme aus der Atmosphäre bei 20° C entnommen.

Sauerstoffaufnahme aus der Atmosphäre bei 20° C in Abhängigkeit vom Sättigungsgrad
(nach FAIR)
(Die Zahlen beziehen sich auf g/m² und Tag)

	Sättigungsgrad in Prozenten					
	100	80	60	40	20	0
1. Kleiner Teich	0	0,3	0,6	0,9	1,2	1,5
2. Großer See	0	1,0	1,9	2,9	3,8	4,8
3. Langsam fließender Fluß . .	0	1,3	2,7	4,0	5,4	6,7
4. Großer Fluß	0	1,9	3,8	5,8	7,6	9,6
5. Rasch fließendes Gewässer .	0	3,1	6,2	9,3	12,4	15,5
6. Stromschnelle	0	9,6	19,2	28,6	38,4	48,0

Die Sauerstoffaufnahme durch die Assimilation der Wasserpflanzen kann zwar beträchtliches Ausmaß annehmen, ist aber eine unsichere Größe und aus diesem Grunde für die überschlägliche Berechnung der zulässigen Grenze der Belastbarkeit ungeeignet. Außerdem pflegt in Gewässern, in denen zur Zeit der «Wasserblüte» eine starke Assimilation eintritt, auch eine starke Sauerstoffzehrung einzusetzen, sobald die Dunkelheit hereinbricht. Hierdurch kann die günstige Wirkung der durch Algenassimilation vermehrten Sauerstoffzufuhr aufgehoben werden.

Der *Sauerstoffverbrauch* durch den aeroben biologischen Abbau der organischen Verunreinigungen verläuft zeitlich in zwei Stufen. Zunächst richtet sich die Abbautätigkeit auf die kohlenstoffhaltigen Verbindungen (Kohlenhydrate, Eiweißstoffe usw.): sie werden im Endergebnis in Kohlensäure und Wasser um-

gewandelt. Diese Stufe nimmt bei den leichter abbaubaren Stoffen, sofern eine Temperatur vor 20° C eingehalten wird, unter Laboratoriumsbedingungen etwa 20 Tage in Anspruch. Schwer zersetzliche Stoffe, wie z. B. die Ligninsulfosäure in den Abwässern der Zellstoffindustrie, brauchen allerdings wesentlich längere Zeiträume. In der zweiten Stufe vollzieht sich die Nitrifikation der Stickstoff-

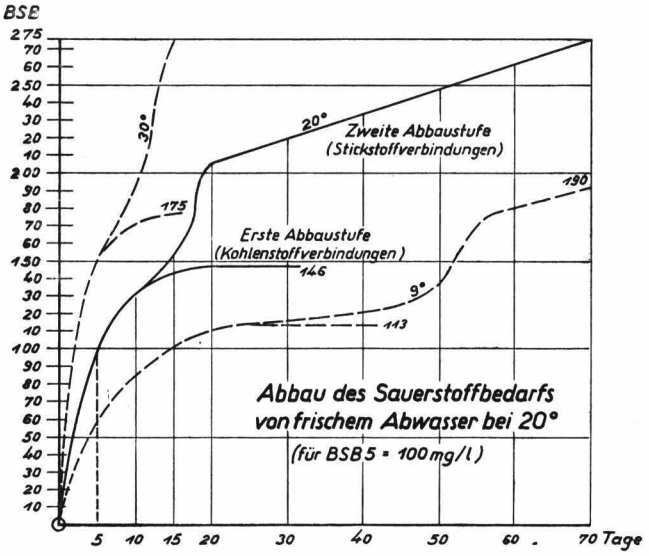


Abb. 6: Verlauf der Sauerstoffaufnahme beim aeroben Abbau von städtischem Abwasser

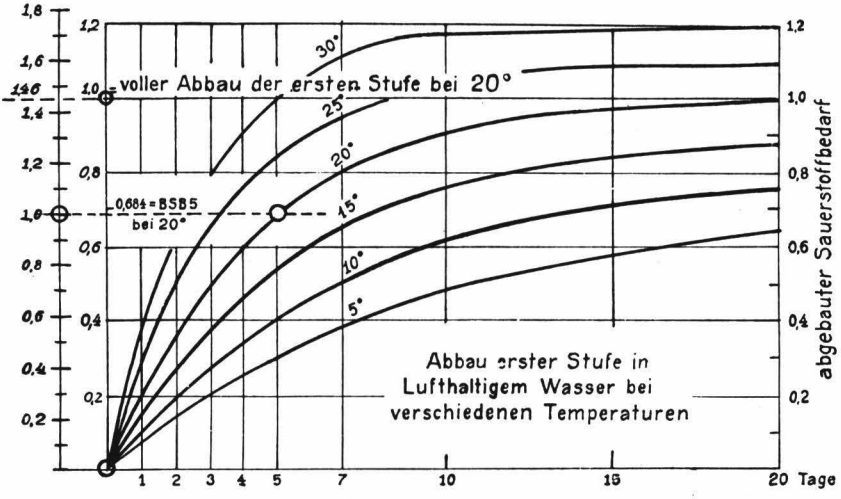


Abb. 7: Sauerstoffaufnahme beim aeroben Abbau in Abhängigkeit von der Temperatur

verbindungen. Sie setzt im Flaschenversuch erst nach 10 Tagen ein und erstreckt sich über mehrere Monate. In der Natur, in der sich die Auswirkungen verschiedener Abwassereinleitungen auf den Sauerstoffhaushalt des Vorfluters gewöhnlich überschneiden, laufen beide Stufen nebeneinander her.

Den Verlauf der Sauerstoffaufnahme beim aeroben Abbau von städtischem Abwasser im Flaschenversuch bei Temperaturen von 9°, 20° und 30° C zeigt nach der Darstellung von THERIAULT die Abb. 6.

Daraus geht hervor, daß die Nitrifikation der Stickstoffverbindungen praktisch ebensoviel Sauerstoff verbraucht, wie der Abbau der kohlenstoffhaltigen Substanz.

In Abb. 7 ist für städtisches Abwasser die gesamte Sauerstoffaufnahme in der ersten Abbaustufe zwischen 5° und 30° C für Temperaturintervalle von 5° bildlich dargestellt.

Vom Gesamtbetrag des biochemischen Sauerstoffverbrauchs der 1. Stufe wird täglich ein fester, von der Temperatur abhängiger Bruchteil abgebaut. Dieser beträgt bei 20° C 20,6%. Aus praktischen Gründen geht man bei den Berechnungen aber nicht vom Gesamtbetrag, sondern vom Bedarf in 5 Tagen (BSB_5) aus, weil die analytischen Bestimmungen sonst zu lange Zeit in Anspruch nehmen. Bezogen auf den BSB_5 bei 20° C ist in sauerstoffhaltigem Wasser

nach	1	2	3	4	5 Tagen
bei 5° C	0,11	0,21	0,31	0,38	0,45
10° C	0,16	0,30	0,41	0,52	0,60
15° C	0,22	0,40	0,56	0,68	0,79
20° C	0,30	0,54	0,73	0,88	1,00
25° C	0,40	0,71	0,93	1,11	1,23

abgebaut.

Die überschlägliche Berechnung der zulässigen Belastungsgrenze wird auf eine Temperatur von 20° C bezogen. Sie gestaltet sich wie folgt:

1. Die vorhandene Sauerstoffmenge je Tag ist das Produkt: O_2-Gehalt/m³ des Vorfluters × tägl. Abflußmenge bei NNW in m³. Davon verfügbar sind bei Gewässern, die fischereilich genutzt werden, höchstens 50% des Sättigungswertes. Bei Gewässern ohne fischereiliche Nutzung, deren normales Selbstreinigungsvermögen aber erhalten bleiben soll, können bis zu 75% des Sättigungswertes in Rechnung gesetzt werden. Zu diesem Betrag hinzuzurechnen ist die Sauerstoffmenge, die täglich aus der Luft aufgenommen wird, abzuziehen ist die Eigenzehrung des Wassers in 24 Stunden.
2. Die Sauerstoffaufnahme aus der Luft je Tag ist das Produkt: tägl. Fließstrecke × Flußbreite × Faktor der Sauerstoffaufnahme.
3. Der biochemische Sauerstoffbedarf der täglich abzuleitenden Abwassermenge ist am ersten Tage 0,3 × BSB_5 des Abwassers × Abwasseranfall in 24 Stunden.
   Zu diesem Betrage ist bei verschlammten Gewässern auch der Sauerstoffverbrauch des Bodenschlammes hinzuzurechnen. Dieser ist normalerweise nur gering, da das Wasser nur mit der obersten Schlammschicht in unmittelbare Berührung kommt und von den tieferen, in anaerober Zersetzung begriffenen Schichten nur die entweichenden Gase aufnimmt. Nach FAIR ist die sauerstoffzehrende Wirkung des Bodenschlammes von der Flächenbe-

lastung mit organischen Stoffen oder von der Höhe der Schlammschicht abhängig, wobei sich folgende Beziehungen ergeben:

Flächenbelastung mit organischen Stoffen des Bodenschlammes	3,8	1,4	0,5	0,2	kg/m²
Schlammhöhe bei frischem Schlamm von 90% Wassergehalt und 30% organischen Stoffen in der Trockensubstanz .	127	47	17	7	mm
täglicher O_2-Bedarf am 1. Tage . . .	4,7	3,1	1,7	1,1	g/m²/Tag
täglicher O_2-Bedarf am 100. Tage . . .	2,2	1,2	0,7	0,4	g/m²/Tag
täglicher O_2-Bedarf am 200. Tage . . .	1,2	0,6	0,3	0,2	g/m²/Tag
täglicher O_2-Bedarf am 400. Tage . . .	0,4	0,2	0,1	0,07	g/m²/Tag

Die Zahlen sind dem Taschenbuch der Stadtentwässerung von IMHOFF (25) entnommen.

Zeitweise kann allerdings die sauerstoffzehrende Wirkung des Bodenschlammes erheblichen Umfang annehmen. Dieser Fall tritt ein, wenn die Temperatur das Optimum erreicht und der Schlamm unter dem Einfluß plötzlich absinkenden Luftdruckes (z. B. vor Gewittern) aufzutreiben beginnt. Dann gelangen die stark reduzierenden Zersetzungsprodukte auch der tieferen Schlammschichten in das Wasser und setzen sich mit dem gelösten Sauerstoff in verhältnismäßig rasch verlaufenden chemischen Reaktionen um. In solchen Fällen können nach FAIR 28% des BSB_5 des Schlammes wirksam werden. Bei niedrigen Wasserständen können sich hieraus ernste Folgen für den Sauerstoffhaushalt ergeben.

Die verfügbare Sauerstoffmenge gibt die Grenze der Belastung an. Wird sie vom täglichen Sauerstoffverbrauch des eingeleiteten oder einzuleitenden Abwassers und dem des Bodenschlammes übertroffen, so ist mit Mißständen im Vorfluter infolge Störung des Sauerstoffhaushaltes zu rechnen.

Beispiel der Berechnung. Einem Fluß, dessen Wasserführung bei NNW 5,0 m³/s beträgt, sollen aus einem Industriebetrieb Abwässer mit einem BSB_5 von 1500 mg/l in einer gleichmäßigen Menge von 800 m³ täglich zugeführt werden. Der Sauerstoffgehalt des Flußwassers beträgt bei 20° C 7,4 mg/l, die Zehrung in 24 Stunden 0,8 mg/l. Der Fluß ist 15 m breit, bei NNW 1,0 m tief und hat eine Fließgeschwindigkeit von 0,3 m/s. Er wird fischereilich genutzt. Faulschlammbänke fehlen.

Die gelöste Sauerstoffmenge beträgt nach Ablauf des 1. Tages 7,4–0,8 = 6,6 mg/l. Der Sauerstoffgehalt darf mit Rücksicht auf die fischereilichen Belange nicht unter 50% des Sättigungswertes oder 0,5 × 9,2 = 4,6 mg/l absinken. Mithin stehen im Flußwasser für den biologischen Abbau der Verunreinigungen 6,6 — 4,6 = 2,0 mg/l Sauerstoff zur Verfügung. Auf die Wasserführung eines Tages bezogen, beträgt diese Menge 5 × 86400 × 2,0 = 864000 g oder 864 kg. Dieser Betrag erhöht sich um die aus der Luft aufgenommene Sauerstoffmenge, die bei einer Fläche von 15 × 0,3 × 86400 und einem Sättigungsgrad von 80% für ein Gewässer, das nach Größe und Strömungsgeschwindigkeit etwa in die 3. oder 4. Gruppe (Tabelle S. 26) einzuordnen wäre, 1,3–1,9 g/m² oder insgesamt 562–821 kg täglich. Als einzusetzender Wert seien 650 kg/tägl. angenommen. Die verfügbare Sauerstoffmenge ist dann

$$864 + 650 = 1514 \text{ kg}.$$

Demgegenüber werden durch den biochemischen Abbau der organischen Abwasserbestandteile am 1. Tage 0,3 × 800 × 1500 = 400000 g oder 400 kg Sauerstoff in Anspruch genommen. Da Zuschläge für den Sauerstoffverbrauch des Bodenschlammes nicht zu machen sind, bewegt sich die Belastung des Gewässers durch den Fabrikbetrieb in für den Sauerstoffhaushalt noch erträglichen Grenzen.

Auswertung der Berechnung. Die ermittelten Werte können, wie erwähnt, nur als Anhalt, nicht als zuverlässiger Maßstab für die Wirkung von Abwässern auf den Sauerstoffhaushalt des Vorfluters dienen. In wesentlichen Punkten beruht die Berechnung auf den Ergebnissen von Flaschenversuchen, in denen zwar die Verhältnisse in der Natur bis zu einem gewissen Grade nachgeahmt, nicht aber gänzlich erfaßt werden. Tatsächlich liegen Beobachtungen vor, denen zufolge die biologische Selbstreinigung von Gewässern, denen organische Abwässer in bestimmter Menge und Zusammensetzung laufend zugeführt werden, und deren Organismenwelt sich infolgedessen den veränderten Lebensbedingungen angepaßt hat, sich in wesentlich kürzeren Zeiträumen vollzieht, als es der Flaschenversuch vermuten läßt. Dementsprechend ist aber auch der Sauerstoffbedarf höher. Daher ist in allen Fällen, in denen nach der Berechnung die Sauerstoffwerte stark abfallen müssen und an die Grenze des Erträglichen herankommen, Vorsicht bei der Beurteilung am Platze.

Ferner wäre darauf hinzuweisen, daß die Berechnungen auf Erfahrungen und Beobachtungen, die mit städtischen Abwässern gemacht wurden, beruhen. In mancher Beziehung zeigen aber organisch verunreinigte gewerbliche Abwässer beim aeroben Abbau Abweichungen von diesem Verhalten. Für einige Bestandteile gewerblicher Abwässer ist der biochemische Sauerstoffbedarf in nebenstehender Tabelle dem Kaliumpermanganatverbrauch gegenübergestellt.

Schließlich sei hervorgehoben, daß die Auswirkung auf den Sauerstoffhaushalt allein noch kein abschließendes Urteil über die Zulässigkeit der Ableitung eines Abwassers gestattet, sondern daß daneben auch andere nachteilige Beeinflussungen, wie z. B. die Verpilzung, Verschlammung, Vergiftung, Versalzung usw., mit in Betracht gezogen werden müssen.

Die gesamte Wasserführung des Vorfluters bei NNW kann natürlich nur unter der Voraussetzung, daß das Abwasser unmittelbar nach Einleitung sich gleichmäßig in der ganzen Wassermasse verteilt, in die Rechnung eingesetzt werden. Dies trifft namentlich bei größeren Wasserläufen häufig nicht zu. Daraus erklärt sich der bisweilen zu beobachtende, oft kilometerlange verschmutzte Uferstreifen an der Abwassereinlaufseite in Gewässern, die, der Größe nach, für die unschädliche Abführung der Abwässer ausreichen müßten. Um die verdünnende Wirkung des Vorfluterwassers schnell zur vollen Auswirkung zu bringen und Störungen des biologischen Gleichgewichtes zu vermeiden, ist in solchen Fällen die Einleitung der Abwässer in den Stromstrich oder die Verteilung über den Gewässerquerschnitt gebräuchlich.

Ein günstigeres Verdünnungsverhältnis des Abwassers im Vorfluter kann in vielen Fällen dadurch geschaffen werden, daß man den Abwasseranfall des Arbeitstages gleichmäßig über 24 Stunden verteilt.

In Sonderfällen kann man auch die abgeleitete *Abwassermenge der Wasserführung des Vorfluters anpassen*, bei niedrigen Wasserständen also kleine, bei höheren entsprechend größere Abwassermengen abführen. Zu diesem Zwecke sind Speicheranlagen erforderlich, deren Größe leicht berechnet werden kann, wenn hinreichende Unterlagen über die Wasserführung des Vorfluters vorhanden sind. Von

Biochemischer Sauerstoffbedarf und Kaliumpermanganatverbrauch von Bestandteilen gewerblicher Abwässer (nach SCHULZE-FORSTER und GAD) (23)

Chemische Verbindungen	Kaliumpermanganatverbrauch von 1000 mg Sbst. nach R. Schmidt	Theoretischer Sauerstoffbedarf von 1000 mg bei völliger Verbrennung zu CO_2 u. H_2O	Biochemischer Sauerstoffbedarf von 1000 mg		Biochemischer Sauerstoffbedarf in Prozenten des aus der Verbrennungsformel berechneten theoretischen Sauerstoffbedarfs	
			in 5 Tagen	in 20 Tagen	in 5 Tagen	in 20 Tagen
Ameisensäure .	126	250	86	250	34	100
Essigsäure . . .	5	1066	700	900	66	84
Propionsäure . .	14	1513	1300	1400	86	93
Buttersäure . .	6	1818	1150	1450	63	80
Valeriansäure .	4	2039	1400	1900	69	93
Kaliumpalmitat .	11	2503	1464	1601	59	64
Kaliumstearat. .	4	2584	1001	1401	39	54
Oxalsäure . . .	493	178	100	115	56	65
Bernsteinsäure .	4	949	640	840	67	89
Milchsäure . . .	1015	1067	540	960	51	90
Zitronensäure .	1822	686	420	610	61	89
Weinsäure . . .	1492	533	350	460	66	86
Methylalkohol .	58	1500	960	1260	64	84
Äthylalkohol . .	65	2090	1350	1800	65	86
Amylalkohol . .	70	2727	1265	1732	47	63
Glycerin	1013	1217	720	940	59	77
Mannit	2851	1143	680	940	60	83
Traubenzucker .	2355	970	580	860	60	89
Milchzucker . .	1544	1066	580	860	54	80
Dextrin	846	1185	520	840	44	71
Stärke	461	1185	680	900	57	76
Phenol.	9666	2383	1700	2000	71	84
o-Kresol . . .	6166	2519	1600	1800	64	71
Benzylalkohol .	381	2519	1550	1950	62	77
α-Naphthol . .	2652	2542	932	1598	38	63
Brenzkatechin. .	6166	1890	900	900	48	48
Benzoesäure . .	32	1967	1250	1450	63	74
Salicylsäure. . .	5253	1623	950	1250	59	77

großer Bedeutung hat sich dieses Verfahren bei der Ableitung der stark salzhaltigen Abwässer der Kaliindustrie und der hochkonzentrierten Ablaugen der Zellstoffindustrie erwiesen.

Ein Sonderfall liegt auch vor, wenn der Abwassereinleiter an einem kleinen wasserarmen Gewässer liegt, das bei gutem Gefälle nach kurzer Laufstrecke in einen größeren Fluß einmündet, in dem günstige Verdünnungsverhältnisse für die Aufnahme des Abwassers bestehen. In solchen Fällen kann es vorteilhaft sein, das Abwasser – gegebenenfalls nach entsprechender Vorbehandlung, z. B. durch Chlorung – stoßweise einzuleiten, den unzureichenden Vorfluter also nur zur Abfuhr zu benutzen. Hierbei werden die kurzen Zeiten stärkerer Verunreinigung durch längere, abwasserfreie Pausen unterbrochen und mehr oder weniger unwirksam gemacht. Sorgfältige Beachtung der Nutzungsrechte Dritter ist hierbei unerläßlich.

c) Anschluß gewerblicher Abwässer an städtische Entwässerungsnetze (28—35)

Bei der Planung von Fabriken ist die Frage des Anschlusses an ein städtisches Entwässerungsnetz oft bereits für die Wahl des Standortes entscheidend. Im allgemeinen ist *diese Art der Beseitigung der Abwässer die vorteilhafteste* und daher anzustreben. Sie enthebt den Betrieb der Sorge um die volle Reinigung der Abwässer, erspart ihm daher die Aufwendungen für die Erstellung und Unterhaltung von Kläranlagen, bietet gewöhnlich die beste Gewähr für die wirksame Unschädlichmachung oft schwer zu behandelnder Abwässer und ist daher auch vom Gesichtspunkt der Reinhaltung der Gewässer als günstigste Lösung der Abwasserfrage anzusehen.

In vielen Fällen ist die durch den Anschluß an städtische Kanäle zu erreichende *Mischung der städtischen und geerwblichen Abwässer* sowohl für die Fabrik, als auch für die Gemeinde mit Vorteilen verbunden. Denn manche gewerblichen Abwässer, wie z. B. die der Gaswerke und Wäschereien, sind in Mischung mit städtischem Abwasser leichter zu reinigen; andererseits wirken manche Industrieabwässer fällend auf städtisches Abwasser, so daß beim Vorherrschen günstiger Mischungsverhältnisse die Absetzaggregate der städtischen Kläranlage eine wesentlich bessere Reinigungswirkung erlangen. Hierher gehören z. B. die Abwässer, die freien Kalk oder Eisensalze enthalten.

Dem Anschluß an die Kanalisation sind allerdings durch das Aufnahmevermögen des Entwässerungsnetzes, vor allem aber durch die Beschaffenheit der Abwässer, gewisse Grenzen gesetzt. Wo die Möglichkeit besteht, daß durch Bestandteile des gewerblichen Abwassers die Baustoffe des Kanalnetzes oder der Kläranlage, der Entwässerungsbetrieb, die mechanischen oder biologischen Vorgänge bei der Reinigung des städtischen Abwassers oder die landwirtschaftliche Verwertung desselben gefährdet oder geschädigt werden, bzw. nachteilige Auswirkungen auf den Vorfluter zu befürchten sind, muß diese Art der Beseitigung der gewerblichen Abwässer außer Betracht bleiben, zumindest aber an Bedingungen hinsichtlich der Vorbehandlung auf dem Fabrikgrundstück geknüpft werden.

Einer *Vorbehandlung* bedürfen im Falle des Anschlusses an ein städtisches Entwässerungsnetz gewerbliche Abgänge insbesondere dann, wenn sie

1. freie Säuren,
2. stark alkalisch reagierende Stoffe in beträchtlicher Menge,
3. bestimmte Salze in hoher Konzentration,
4. starke Gifte,
5. Öl und Fette,
6. gefährliche Gase oder Stoffe, die in Mischung mit der Kanalluft explosiv sind,
7. zu starken Geruchsbelästigungen führende Stoffe,
8. gefährliche Krankheitserreger,
9. Schwimmstoffe und schwere Sinkstoffe,
10. radioaktive Stoffe enthalten oder
11. zu hohe Temperatur

aufweisen. Die Schädlichkeit dieser Stoffe hängt weitgehend vom Mischungsverhältnis ab, das sich nach Aufnahme in die Kanalisation zwischen städtischen

und gewerblichen Abwässern ergibt. Tritt bereits an der Einlaufstelle eine beträchtliche Verdünnung ein, so können die Anforderungen an die Beschaffenheit der gewerblichen Abwässer in bescheideneren Grenzen gehalten werden als bei deren Überwiegen. Für die Aufstellung der Bedingungen ist im allgemeinen die städtische Baupolizei oder das städtische Entwässerungsamt zuständig. Einschlägige Bestimmungen bzgl. der Aufnahme der Abwässer finden sich in den meisten städtischen Bauordnungen.

Freie Säuren wirken korrosiv und zerstören Betonbauwerke und die in der Klärtechnik gebräuchlichen metallischen Werkstoffe. Ihre Wirkung wird, da namentlich auch die «Säurespitzen» berücksichtigt werden müssen, nur in seltenen Fällen durch die alkalische Reaktion der städtischen Abwässer und deren Säurebindungsvermögen aufgehoben. Daher wird in den in Betracht kommenden Fällen stets die *Neutralisation* vorgeschrieben. Näheres über die dafür anzuwendenden Verfahren findet sich im Abschnitt III. Fallen im Betrieb neben sauren auch alkalische Abwässer an, so können diese in einem Ausgleichsbecken zur Abstumpfung der Säure herangezogen werden.

Starke Alkalien bilden zwar für die Baustoffe von Entwässerungsanlagen keine Gefahr, es sei denn, daß nicht laugenbeständiges Material für die Dichtung der Rohrverbindungen benutzt wurde. Sie können jedoch den Betrieb der Kanalisation unter Umständen erschweren und, falls die Menge beträchtlich ist, auch die biologischen Reinigungsvorgänge in der Kläranlage erheblich stören. Insbesondere gilt dies für Kalkschlamm, der infolge seiner Sedimentierfähigkeit und fällenden Wirkung auf andere Abwasserbestandteile zähe, schmierige Ablagerungen in den Kanälen bildet und in der Kläranlage die Schlammfaulung unterbindet. Bei ungünstigem Mischungsverhältnis mit dem städtischen Abwasser können stark alkalische Abgänge aus gewerblichen Betrieben auch die Reinigungswirkung von Tropfkörpern und Belebtschlammanlagen aufheben sowie im Vorfluter durch die Umsetzung mit den Härtebildnern Trübungen verursachen. Biologische Anlagen zeigen allerdings eine bemerkenswerte Unempfindlichkeit gegenüber hoher Alkalität des Abwassers, sofern eine Stoßbelastung vermieden wird und die pH-Schwankungen sich in engen Grenzen bewegen. Nach Anpassung der Organismenwelt an die hohe Alkalität können biologische Anlagen pH-Werte bis 10,0 ohne Störung der Abbauvorgänge ertragen (35). Kalkschlammhaltige Abwässer bedürfen vor der Ableitung in die Kanalisation einer mechanischen Vorklärung. Treten gelöste Alkalien in bedenklichen Mengen auf, so kann die Reaktion durch Begasung mit Kohlensäure (Rauchgasen), gegebenenfalls durch Mischung mit sauren Abwässern in einer Ausgleichsanlage abgestumpft werden. In geeigneten Fällen wäre auch eine Verdünnung mit anderem Wasser in Betracht zu ziehen.

Salzreiche Abwässer bestimmter Zusammensetzung greifen Beton an und wirken auf andere Werkstoffe, insbesondere Eisen, korrosionsbeschleunigend. Bei Sulfaten in Mengen über 300 mg/l SO_3, Sulfiten und Sulfiden ist die zerstörende Wirkung auf das sog. «Gipstreiben» und die Bildung des «Zementbazillus» (Calciumsulfoaluminat) zurückzuführen. Eisensulfat wirkt durch die bei der hydrolytischen Spaltung in wässeriger Lösung sich bildende freie Schwefelsäure nachteilig auf Beton ein. Chloride der Alkalien und des Calciums sind unschädlich, sofern die Konzentration im Mischabwasser nicht über 5000 mg/l hinausgeht. Das Magnesiumchlorid in Mengen über 300 mg/l MgO (und die anderen Magnesiumsalze) sowie Eisenchlorid lösen hingegen den Kalk aus dem Beton. Nitrate sind nur schädlich, wenn sie zusammen mit Ammoniumverbindungen in größeren

Mengen auftreten. Daher muß beim Anschluß solcher Abwässer an die Kanalisation dem Mischungsverhältnis mit den städtischen Abwässern und der Konzentration des Mischabwassers besondere Beachtung geschenkt werden. – Bei der Schlammfaulung wird durch Sulfate in Mengen über 500 mg/l die Gasausbeute beeinträchtigt, der Schwefelwasserstoffgehalt des Gases erhöht.

Starke Gifte sind wegen der Gefahr, die sie für den Betrieb von städtischen Abwasserkläranlagen sowie für die Flora und Fauna des Vorfluters und unter Umständen sogar auch für den Menschen bilden, von der Aufnahme in die Kanalisation auszuschließen, sofern mit der Möglichkeit zu rechnen ist, daß die Konzentration derselben in der Mischung mit städtischem Abwasser die Schädlichkeitsgrenze erreicht (vgl. hierzu die Zusammenstellung in Abschnitt V). Ist infolge der örtlichen Lage der Fabrik eine anderweitige Beseitigung des Abwassers nicht möglich, so ist die Aufnahme der giftigen Abwässer in die Kanalisation zumindest an die Bedingung zu knüpfen, daß einwandfrei arbeitende und zuverlässig wirkende Entgiftungsanlagen betrieben werden. Im Hinblick auf das erhöhte Gefahrenmoment bedarf die Frage der Verantwortlichkeit bei etwaigen Schadensfällen besonderer Prüfung. – Kupfer und Ferrieisen behindern schon in Mengen unter 100 mg/l im nassen Schlamm, Nickel und dreiwertiges Chrom in Mengen von 200 mg/l, Zink in Mengen über 0,1% des Trockengewichtes die *Schlammfaulung*. Blausäure stört bei 1 mg/l merklich. – Die Abwasserreinigung mittels *Belebtschlamm* wird schon durch 1 mg/l Kupfer, Nickel oder Zink unter Trübung des Ablaufes und Minderung der Nitrifikation merklich gestört. Tropfkörper vertragen etwas höhere Mengen, aber auch bei ihnen wird die Nitrifikation beeinträchtigt. Blausäure wirkt anfänglich schon in Mengen von 1 mg/l auf die Reinigungsvorgänge beim Belebtschlamm- und Tropfkörperverfahren hemmend, jedoch können Tropfkörper nach Gewöhnung Mengen bis zu 100 mg/l HCN verarbeiten. 6wertiges Chrom beeinträchtigt die Wirkung von Belebtschlammanlagen ab 2 mg/l, die von Tropfkörpern bereits ab 1 mg/l (32).

Öle und Fette, die, in kleinen Mengen auftretend, als normale Bestandteile städtischen Abwassers anzusehen sind, wirken durch die Bildung freier Fettsäuren angreifend auf Beton, führen in größerer Menge zu Verstopfungen in den Kanälen und erschweren den Klärbetrieb in der städtischen Abwasserreinigungsanlage. Aus diesem Grunde sind in den Bauordnungen aller größeren Städte besondere Bestimmungen über den *Einbau von Öl- und Fettabscheidern* enthalten. Die Abscheidewirkung dieser Vorrichtungen ist dann am größten, wenn sie an der Anfallstelle der öl- und fetthaltigen Abwässer eingebaut werden. Abwässer, in denen die Öle und Fette in emulgierter Form vorliegen, bedürfen einer besonderen Behandlung mit emulsionsspaltenden Mitteln. Neben den Vorschriften für den Einbau von Öl- und Fettabscheidern enthalten die städtischen Bauordnungen auch stets einschlägige Bestimmungen über den *Einbau von Benzinabscheidern*, die bei Abwässern von Garagen u. dgl. notwendig sind. Auf die gewissenhafte Befolgung dieser Vorschriften ist wegen der Feuer- und Explosionsgefahr besonderes Gewicht zu legen.

Abwässer, die *schädliche Gase* abgeben, wie z. B. Kohlensäure, Kohlenoxyd, Chlor, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Blausäure, und dadurch auf die Baustoffe von Kanalisationsanlagen zerstörend einwirken, die Gesundheit oder das Leben der Kanalarbeiter gefährden oder in Mischung mit der Kanalluft explosiv sind, müssen ebenfalls unter allen Umständen vor der Ableitung unschädlich gemacht werden. Allgemein gültige Vorschriften bezüglich der dabei anzuwendenden Verfahren bestehen nicht, sondern müssen von Fall zu Fall aufgestellt

werden. Hierbei muß auch die sonstige Zusammensetzung der Abwässer berücksichtigt werden. Hinweise finden sich im speziellen Teil unter den Abwässern der jeweiligen Industrien.

Bei Abwässern, die zu *Geruchsbelästigungen* führen, z. B. solchen von Fischmehlfabriken, Schlachthöfen usw., ist in erster Linie auf die Unterbindung der geruchsbildenden Faktoren im Kanalnetz hinzuwirken. Werden die Geruchsbelästigungen durch Zersetzungsvorgänge verursacht, so empfiehlt sich der Zusatz von fäulnishemmenden Präparaten, wie z. B. Retardan, zum Abwasser. Auch die Chlorung kann in diesem Falle wirksam sein.

Seuchenverdächtige Abwässer sind nach Möglichkeit von der Aufnahme in die Kanalisation überhaupt auszuschließen. Als solche kommen vornehmlich die Abwässer von Seuchenschlachthöfen, Tierkörperbeseitungsanstalten sowie Haarzubereitungsanstalten und *Gerbereien*, sofern diese Rohmaterial bestimmter Provenienz verarbeiten, in Betracht. Für die Behandlung der Abwässer aus Tierkörperbeseitigungsanstalten sind allgemeingültige Richtlinien aufgestellt worden, die die einwandfreie Desinfektion gewährleisten. Abwässer von Seuchenschlachthöfen und Haarzubereitungsanstalten müssen, sofern sie in die Kanalisation abgeführt werden, vorher entseucht werden. Die Aufnahme seuchenverdächtigen Gerbereiabwassers in die Kanalisation hat zur Voraussetzung, daß der gesamte städtische Entwässerungsbetrieb, einschließlich desjenigen der Kläranlage, sowie auch die Überwachung des Vorfluters auf die besonderen hygienischen Erfordernisse abgestellt werden. Beispiele dafür bietet in Deutschland u. a. die Gerberstadt Neumünster. Die Kanalisationsarbeiter müssen mit den besonderen gesundheitlichen Gefahren ihres Berufes vertraut sein, die Fortleitung der Abwässer in offenen Kanälen muß vermieden werden, in der Kläranlage ist ein möglichst keimarmer oder gar keimfreier Ablauf anzustreben, und die Schlammbehandlung in Form der Heißvergärung oder Verbrennung zu betreiben. Für die landwirtschaftliche Verwertung ist das geklärte Mischabwasser ungeeignet. Neben diesen städtischerseits zu beobachtenden Vorsichtsmaßnahmen müssen die Klärrückstände der Vorbehandlung auf dem Fabrikgrundstück in seuchenhygienisch einwandfreier Weise aufgearbeitet oder beseitigt werden (Verbrennung oder Heißvergärung). Ihre Stapelung oder Lagerung in rohem Zustande ist wegen der Gefahr der Verschleppung von Milzbrandkeimen durch Vögel oder Ratten usw. zu vermeiden.

Schwimmstoffe und schwere Sinkstoffe, die an sich normale Bestandteile städtischer Abwässer sind, können, in größerer Menge auftretend, den Entwässerungsbetrieb empfindlich stören. Schwere Sinkstoffe, wie Sand, Pochtrübe, Kalk usw., lagern sich in den Kanälen ab und behindern dadurch den Abfluß der Abwässer oder rufen Verstopfungen hervor. Schwimmstoffe, wie z. B. Schlackengranulat, erschweren unter Umständen die mechanische Klärung der Mischabwässer, da sie mit den üblichen Einrichtungen (Tauchbretter und -wände) nicht vollständig zurückgehalten werden und daher in den Vorfluter gelangen können. Bei der Zersetzung der Klärrückstände nach dem Faulverfahren sind solche Stoffe unerwünscht. – Als Vorbehandlung kommen in solchen Fällen für schwere Sinkstoffe Sandfänge oder Klärbecken, für Schwimmstoffe Absiebanlagen oder Filter in Betracht.

Durch die Einleitung *radioaktiver Abwässer* in städtische Kanalisationsanlagen kann eine Kontamination der betroffenen Kanalstrecken und, falls es zu einer Anreicherung der Radioaktivität in den Sinkstoffen kommt, auch des dort abgelagerten Schlammes verursacht werden, durch welche die Gesundheit der

Kanalarbeiter gefährdet wird. Tritt eine Anreicherung der Radioaktivität im Klärschlamm ein, so wird dessen Verwertbarkeit für Düngezwecke oder als Bodenverbesserungsmittel in Frage gestellt. Bei der landwirtschaftlichen Verwertung radioaktiver städtischer Abwässer besteht die Gefahr, daß die Radioisotopen von den Pflanzen aufgenommen und die Ernteerträge und das Viehfutter dadurch ebenfalls kontaminiert werden. Schließlich kann sich eine radioaktive Verunreinigung der Abwässer auch bis in den Vorfluter auswirken. Aus diesen Gründen wird im Interesse der öffentlichen Gesundheit bei der Verwendung von Nukliden eine einwandfreie Beseitigung der radioaktiven Abfälle in den Strahlenschutzverordnungen vorgeschrieben.

Die Temperatur spielt bei der Einleitung gewerblicher Abwässer in die Kanalisation insofern eine wichtige Rolle, als heißes Abwasser übermäßige Spannungen im Werkstoff der Kanäle hervorrufen und bituminöse Dichtungen erweichen kann. Außerdem wird die in den Kanälen bereits beginnende Zersetzung der städtischen Abwässer schon durch geringe Temperaturerhöhungen merklich gefördert. Die in den Baupolizeiordnungen der Städte festgesetzte Temperaturgrenze für Abwässer liegt gewöhnlich bei 35° C. In einigen Fällen werden sogar 30° C als Höchsttemperatur vorgeschrieben.

In allen Fällen, in denen Zweifel über die Durchführbarkeit der gemeinsamen Behandlung der gewerblichen mit den städtischen Abwässern bestehen, empfiehlt es sich, entsprechende *Vorversuche* anzustellen. Bei hohem Anteil des gewerblichen Abwassers ist stets Vorsicht geboten, sofern es sich nicht um ein erfahrungsgemäß harmloses Abwasser handelt. Hinsichtlich der Belastung der städtischen Kläranlage durch das Industrieabwasser ist zu beachten, daß das letztgenannte in seiner Schmutzstoff-Konzentration das städtische Abwasser mehrfach übertreffen kann. Als Berechnungsgrundlage kann für den biologischen Teil der städtischen Kläranlage der Einwohnergleichwert des betreffenden Industrieabwassers mit Nutzen verwendet werden (vgl. hierzu die Aufstellung in Abschnitt VI).

Fallen gewerbliche Abwässer nur *jahreszeitlich* an (z. B. bei Gemüsekonservenfabriken), so kann man sich bei der Entscheidung bezüglich des Kanalanschlusses von der Überlegung leiten lassen, daß, sofern ein günstiges Mengenverhältnis zum städtischen Abwasser gegeben ist und die im einen wie im anderen Falle entstehenden Kosten sowie die Vor- und Nachteile sich gegenseitig aufwiegen, die im volkswirtschaftlichen Interesse liegende Reinhaltung des Vorfluters den Ausschlag geben sollte.

Nicht unwesentlich erscheint bei der Beurteilung der Anschlußfrage der Gesichtspunkt, daß gewöhnlich für das Fabrikunternehmen der *Bau und Betrieb einer Kläranlage unbequem* ist; denn die Fabrik will und muß Geld verdienen, die Kläranlage verursacht aber, von wenigen Ausnahmen abgesehen, nur Ausgaben und beansprucht Platz, der oft nur beschränkt vorhanden ist. Sie wird daher nur zu oft als Stiefkind angesehen und auch demgemäß betrieben. Bei der Entscheidung der Frage «Fabrikkläranlage oder Anschluß an das Kanalnetz» sollte diese durch Erfahrung belegte Tatsache berücksichtigt werden.

Ein weiterer beachtenswerter Gesichtspunkt ist die Abtrennung und direkte Ableitung bestimmter Fabrikationsabwässer in den Vorfluter. Anteile des Abwassers, die nicht oder nur unwesentlich durch die Fabrikation verunreinigt sind, wie z. B. Kühlwässer, können dem Vorfluter ohne weiteres oder – was vielfach angebracht sein wird – nach Entölung zugeleitet werden. Dies kann eine wesentliche Entlastung des Kanalnetzes und der städtischen Kläranlage bedeuten.

In allen Fällen, in denen in einer Fabrik verschiedene Abwasserarten entstehen, empfiehlt es sich zu prüfen, ob die *gegenseitige Mischung in Ausgleichsbecken* zweckmäßig ist, um einen Abfluß von mehr gleichmäßiger Zusammensetzung zu erzielen, gefährliche «Abwasserstöße» zu vermeiden und das Kanalnetz sowie die Kläranlage zu entlasten bzw. zu schonen.

Grenzwerte für einige giftige und schädliche Bestandteile gewerblicher Abwässer in Mischung mit städtischen Abwässern:

Magnesiumverbindungen (MgO)	300	mg/l
Sulfate (SO_3)	300	„
Kupfer (Cu)	0,1	„
Zink (Zn)	5,0	„
Nickel (Ni)	2,5	„
Blei (Pb)	0,1	„
Arsen (As)	1	„
Chromate (CrO_3)	2,0	„
Cyanide (CN)	1,0	„
Phenole	40	„
pH	nicht unter 6,5	„

Vorbehandlung des gewerblichen Abwassers ist erforderlich u. a. bei:

nicht emulgierten Fetten und Ölen	in Fett- bzw. Ölabscheidern,
Treibstoffen	in Benzinabscheidern,
Säuren	durch Neutralisation,
emulgierten Fetten und Ölen	durch Emulsionsspaltung und Scheidung.

Temperatur des gewerblichen Abwassers: unter 35° C.

d) Versickerung und Versenkung

Die Versickerung von Abwasser in den Untergrund ist wohl die älteste geübte Art der Abwasserbeseitigung. Als Schluck-, Schling-, Sicker- oder Senkgrube findet sich die Abwasserversickerung in fast allen Städten des Mittelalters, insbesondere dort, wo stark durchlässiger Untergrund vorhanden ist. In der Jetztzeit ist der Gebrauch von Sickergruben in den dicht besiedelten Wohn- und Industriebezirken untersagt oder genehmigungspflichtig.

Durch eine derartige Abwasserbeseitigung wird der Untergrund meistens eine starke Verunreinigung erfahren und das Grundwasser, je nach der Beschaffenheit des Bodens und des Muttergesteins unter Umständen in weitem Umkreise, in Mitleidenschaft gezogen, was für häusliche und gewerbliche Abwässer in gleichem Maße sinngemäß zutrifft. Für außerhalb der dicht bebauten Wohn- und Industriebezirke, ohne Anschlußmöglichkeit an das Entwässerungsnetz befindliche Gebäude und Betriebe ist bei geeigneten Bodenverhältnissen die Versickerung des Abwassers nur unter bestimmten Voraussetzungen ein brauchbares Verfahren der Abwasserbeseitigung, insbesondere dann, wenn es sich nicht um allzu große Mengen handelt. Bei seiner Anwendung ist auf die Wasserversorgung entsprechend Rücksicht zu nehmen, damit weder die eigenen noch die in der Nachbarschaft gelegenen Brunnen beeinflußt werden können (37).

Eine Sonderausführung der Abwasserversickerung stellt die *unterirdische Verrieselung* (Untergrundverrieselung) dar, ein Verfahren, das für kleinere Mengen von insbesondere seuchenverdächtigem organisch verunreinigtem Abwasser mit Erfolg bei geeignetem Boden verwendet werden kann. Die Untergrundverschmutzung ist bei dieser Art der Versickerung kleiner als bei Sickergruben, weil das Abwasser weitgehend vorgereinigt werden muß und durch die Sickerstränge auf eine größere Fläche verteilt wird. Außerdem erfährt das Abwasser eine gewisse biologische Reinigung beim Absinken in das Grundwasser. In geringem Umfange werden bei dem Verfahren die düngenden Eigenschaften des Abwassers (Anfeuchtungswert, Dungwert) genutzt.

Auch bei jeder anderen Art der Landbehandlung versickert je nach der Bodenbeschaffenheit ein gewisser Teil des aufgebrachten Abwassers. Im Durchschnitt dürfte unter unseren klimatischen Verhältnissen bei der Abwasserverrieselung ein Versickerungsmittelwert von etwa 30% anzunehmen sein. Bei der weiträumigen Bewässerung durch Beregnung ist die Versickerung geringfügig.

Grundsätzlich verschieden von der Versickerung des Abwassers in das oberflächliche Grundwasser ist die *Versenkung in tiefere Erdschichten* unter Verwendung der unteren Grundwasserhorizonte zur Ableitung. Für die Wirkung solcher Anlagen, besonders für die Dauer ihrer Arbeitsfähigkeit, ist die sorgfältige Vorreinigung des Abwassers Voraussetzung.

Die Versenkung durch Tiefbrunnen wird meist bei solchen Abwässern angewendet, bei denen jede andere Art der Behandlung mit wirtschaftlich tragbaren Kosten versagt. Es sind dies einmal Abwässer, die Anorganika in hohen Konzentrationen enthalten, wie z. B. solche des Kalibergbaues (38, 39), dann solche mit Stoffen organischer Herkunft, die nicht oder nur mit großen Schwierigkeiten auf biologischem Wege oder durch chemische Behandlung abzubauen bzw. zu zerstören sind.

Bei der großen Bedeutung, die der Erhaltung des Grundwasserschatzes zukommt, sollten vor allem solche Formationen für die Aufnahme von Abwässern in Betracht gezogen werden, die ein für den menschlichen Gebrauch ungeeignetes Wasser führen. Die wichtigste Voraussetzung für die erfolgreiche Anwendung der Versenkung ist das Vorhandensein eines geeigneten Aufnahmegesteins. Derartige Gesteine sind meist Sandsteinbildungen oder grobe Sande, die vorwiegend Körnungen von 1 mm und darüber besitzen. Das Lager muß eine Mächtigkeit von mindestens 100 m bei möglichst großer horizontaler Ausbildung und gleichbleibender Beschaffenheit haben. Kalke, Dolomite, Gips und andere Gesteine eignen sich gleichfalls zur Versenkung von Abwässern, wenn sie sich in größerer Tiefe weit verbreitet finden und wenn deren Klüfte und Spalten nicht durch Ton, Kalkspat u. ä. angefüllt sind. Allgemein läßt sich sagen, daß jede Schicht, die beim Schachtabteufen viel Wasser gebracht hat, als geeignet für die Aufnahme von Wasser gelten kann. Demnach ist die zunächst in solchen Fällen zu lösende Aufgabe eine Arbeit des Geologen bzw. Hydrologen.

Für die Versenkung besonders geeignet sind alte Schächte, die beim Abteufen wegen zu großen Wasserzuflusses aufgegeben oder deren Grubenbaue später ersoffen sind, da in beiden Fällen das Vorhandensein geeigneter Gesteinsschichten von vornherein feststeht.

In den meisten Fällen müssen *Bohrlöcher* zur Erreichung des Aufnahmegesteins abgeteuft werden. Die Aufnahmestelle ist in so großer Tiefe zu wählen, daß sie mindestens unterhalb der nächsten Talsohle, am besten unter Normalnull,

liegt, damit unter allen Umständen eine Berührung der oberen Grundwasserhorizonte vermieden wird. Besonders ist darauf zu achten, daß die Einleitungsstelle unter der Sohle von allen Brunnen und Bohrlöchern für Brunnenanlagen oder für geplante Wasserversorgungsanlagen der näheren und weiteren Umgegend liegt.

Das *Schluckvermögen* mancher Gesteinsschichten ist sehr bedeutend (je Bohrloch bis zu mehreren 100 m^3 in 24 Stunden). Wie lange es erhalten bleibt, ist mit Sicherheit kaum vorherzusagen; es kann aber nach Berechnungen der zu erfüllenden Hohlräume sehr lange, selbst mehrere 100 Jahre, bis zur Erschöpfung dauern.

Während an manchen Stellen das *Einpressen des zu versenkenden Abwassers in die Versenkungsbrunnen* unter zum Teil hohem Druck seit langem nach Angabe mit befriedigendem Erfolge ohne Schädigung Dritter erfolgt, wird von anderer Seite vor einem solchen Verfahren gewarnt, da mit der Möglichkeit des Wiederaufsteigens des versenkten Abwassers und seinem Eindringen in die oberflächlicheren Grundwasserschichten gerechnet werden muß.

Gefahren für den Bergbau durch die Abwasserversenkung sind nicht zu befürchten, wenn der Versenkungshorizont sowie die Versenkungsstelle geologisch und hydrologisch richtig gewählt wurden und das zu versenkende Abwasser keine gesteinsangreifenden oder ähnliche Eigenschaften besitzt, die es als möglich erscheinen lassen, daß es sich nach irgendeiner Richtung durchfrißt, neue Wege einschlägt und damit auch vorher nicht berücksichtigte neue Gefahrenmomente herbeiführt.

Grundsätzliche Bedenken gegen die Abwasserversenkung in tiefere Grundwasserhorizonte sind insofern am Platze, als nie mit Sicherheit vorherzusehen ist, wo und in welchem Vorflutergebiete das beeinflußte Grundwasser austreten wird, ferner, ob und wie weitgehend eine Verdünnung durch Grundwasser tatsächlich eintreten wird, und schließlich, ob diese Verdünnung mit Sicherheit eine so gleichmäßige ist, daß sie bei der Aufstellung von Wasserbewirtschaftungsplänen in Rechnung gesetzt werden kann.

Hierbei spielt das spezifische Gewicht des Abwassers und das des betreffenden Grundwassers eine Rolle; denn es liegen Beobachtungen vor, daß die durch die Versenkung erhoffte gleichmäßige Verdünnung nicht erreicht wurde und die auf dieser Annahme aufgebauten Folgerungen zumindest zeitweise nicht zu Recht bestanden. Auf jeden Fall ist die *direkte* Ableitung in Oberflächengewässer, sofern sie gleichmäßig erfolgt, die Salzzufuhr der jeweiligen Wasserführung angepaßt wird und bestimmte Versalzungsgrenzen im Vorfluter innegehalten werden, leichter und zuverlässiger zu regeln, als die Ableitung auf dem Umwege über die Versenkung in einen Tiefengrundwasserstrom. Daraus läßt sich der Schluß ziehen, daß die Versenkung stark salzhaltiger Abwässer in tiefe Grundwasserhorizonte u. U. ein Hindernis für die geordnete Bewirtschaftung des Wasserschatzes bildet und somit den Interessen der Allgemeinheit widerspricht.

Eine *Verbesserung der Beschaffenheit salzreicher Abwässer* beim Durchgang durch den Untergrund ist im allgemeinen nur insoweit zu erwarten, als durch die Verdünnung im Grundwasser die Konzentration abnimmt. Erfahrungsgemäß erleidet der Chloridgehalt beim Durchtritt durch natürliche oder künstlich hergestellte Bodenschichten keine Veränderung. Die Härte bleibt ebenfalls praktisch unverändert, auch wenn die gelösten Salze in Gegenwart austauschbarer Verbindungen sich umsetzen. Die für Oberflächengewässer bestehende Gefahr der Verchlorung und Verhärtung durch austretendes Grundwasser bleibt demnach unverändert bestehen.

Erhebliche Bedenken sind gegen die *Versenkung saurer Abwässer* geltend zu machen. In der Regel sind in durchlässigem Sand- oder Kiesboden nicht solche Mengen von Calcium- und Magnesiumkarbonaten vorhanden, daß auf die Dauer größere Säuremengen gebunden werden. Infolgedessen tritt bald eine Versäuerung des Grundwassers ein. Nicht selten haben auf diese Weise Betriebe sich ihre eigenen Brunnenanlagen verdorben und den Untergrund kilometerweit versäuert. – Im Grundwasser macht sich die Wirkung saurer Abwässer in der Regel zunächst durch die Zunahme der Nichtkarbonathärte bemerkbar, bis schließlich die Karbonathärte ganz aufgebraucht ist (37).

Von Abwasserversenkungen ausgehende Grundwasserbeeinflussungen können schließlich sehr lange anhalten; sie sind sogar noch Jahrzehnte nach Einstellung des Versenkungsbetriebs beobachtet worden.

Somit ergibt sich bei der Versenkung als Verfahren der Abwasserbeseitigung eine recht bedenkliche Unsicherheit bezüglich des Schicksals der versenkten Abwässer. Da sich diese im Untergrund der Kontrolle und Einflußnahme durch den Menschen entziehen und von vornherein nicht abzusehen ist, ob Schäden eintreten werden, welches Ausmaß sie annehmen können und in welchem Zeitraum sie zu beheben sind, sollte das Verfahren nur in solchen Fällen angewendet werden, in denen andere Möglichkeiten versagen.

e) Landwirtschaftliche Verwertung

Im Hinblick auf die düngenden Eigenschaften des städtischen Abwassers wurde die landwirtschaftliche Nutzung von den zuständigen Zentralstellen des Reiches (Ministerium des Innern und Landwirtschaftsministerium) in möglichst umfangreichem Maße angestrebt (41). Mit gewissen Einschränkungen wurde dieser Grundsatz auch bei den gewerblichen Abwässern befolgt, indem vom Minister für Handel und Gewerbe zum Ausdruck gebracht wurde, daß in geeigneten Fällen die gewerblichen Unternehmer darauf hingewiesen werden sollten, diese Frage zunächst zu prüfen. – In der Nachkriegszeit hat die landwirtschaftliche Verwertung gewerblicher Abwässer zunehmende Bedeutung erlangt.

Der landwirtschaftliche Wert eines Abwassers beruht auf der *Verbindung* des Wasserwertes mit dem Gehalt an den Grundnährstoffen Stickstoff, Kali und Phosphorsäure, an stickstofffreien organischen Kohlenstoffverbindungen (z. T. als Humusbildner wirksam), den Ergänzungsnährstoffen («Spurenelementen») und Wirkstoffen sowie an Kalk. Die Wirkungswerte der mit den genannten Stoffen gegebenen Wachstumsfaktoren sind nach dem «Wirkungsgesetz» untereinander in der Weise abhängig, daß die Änderung eines Faktors den Wirkungswert der anderen Faktoren beeinflußt; z. B. wird durch eine Stickstoffgabe der Ausnutzungswert der anderen, im Boden assimilierbar vorhandenen Nährstoffe erhöht. Es kann daher der landwirtschaftliche Wert eines Abwassers auf Grund einer chemischen Analyse – etwa der Grundnährstoffe – nicht eindeutig beurteilt werden. Es kommt hinzu, daß der Stickstoff für die Ertragssteigerung zwar die bei weitem größte Bedeutung hat, andererseits aber im Boden vielfachem Wechsel und Verlusten unterworfen ist. Für die landwirtschaftliche Bewertung gewerblicher Abwässer ist ferner der biochemische Sauerstoffbedarf (BSB_5) und sein Verhältnis zum Stickstoff (N) wichtig. Auch die Wärme ist als ertragsteigernder Faktor zu bewerten.

Die gewerblichen Abwässer sind an Pflanzennähr- und Bodendungstoffen einseitiger und meist ungünstiger zusammengesetzt als häusliche Abwässer und neh-

men daher hinsichtlich Zusatzdüngung, Fruchtart und Fruchtfolge, Kalkung (z. B. gegen Bildung von Buttersäure im Boden), humuszerstörender Eigenschaften, Bodenreaktionen u. a. m. eine Sonderstellung ein. Um Fehlschläge zu vermeiden, müssen deshalb die bisher gemachten Erfahrungen besonders sorgfältig berücksichtigt werden.

Bei der Prüfung der Zweckmäßigkeit der landwirtschaftlichen Verwertung gewerblicher Abwässer werden außer den abwasserliefernden Betrieben das Wasserwirtschaftsamt, die beteiligten Landwirte, bei seuchengefährlichen Abwässern (Gerbereien, Mitverwertung häuslicher Abwässer) die Gesundheitsbehörden zugezogen.

Die *in Frage kommenden Industriebetriebe* sind in erster Linie solche, deren Abwässer der biologischen Zersetzung leicht zugänglich sind. Dies gilt insbesondere für die Betriebe der Lebensmittelindustrien, bestimmte Betriebe der Textilindustrie, wie Flachsrösten und Tuchfabriken, tierkörperverarbeitende Betriebe. Außerdem lassen sich mit bestimmten Einschränkungen auch solche Abwässer landwirtschaftlich verwerten, deren Verunreinigung vorwiegend organischer Natur ist, deren biologische Zersetzung aber durch störende Bestandteile in kleinen Mengen, wie z. B. toxisch wirkende Stoffe, freie Säuren oder freie Alkalien, verhindert wird. Hierzu gehören beispielsweise die Abwässer von Papier- und Pappenfabriken, Gerbereien und Gaswerken. Da solche Verunreinigungen auch das Pflanzenwachstum beeinträchtigen können, ist gewöhnlich eine Vorbehandlung oder Verdünnung mit anderem Wasser erforderlich. Im übrigen machen sich solche Verunreinigungen um so weniger störend bemerkbar, je höher der Dungwert des Abwassers ist.

Von der landwirtschaftlichen Verwertung auszuschließen sind alle Abwässer, die als kennzeichnende Bestandteile toxisch wirkende oder das Pflanzenwachstum hemmende Stoffe in größerer Menge enthalten. Hierher gehören im allgemeinen die Abwässer der chemischen Industrie mit meist stark wechselndem Gehalt an freien Säuren und Alkalien, die der Kaliindustrie mit hohem Salzgehalt, die der metallverarbeitenden Industrien mit schädlichen Metallsalzen und Säuren oder Alkalien. Auch Abwässer mit bodenschädlichen Stoffen (Öl und Fett) sind für die landwirtschaftliche Verwertung ungeeignet. Bezüglich der Pflanzenschädlichkeit von Abwasserbestandteilen sei auf Abschnitt V verwiesen.

Die landwirtschaftliche Verwertung gewerblicher Abwässer kann von zwei *Gesichtspunkten* aus betrieben werden. Man kann die mit Abwasser zu beschickenden Landflächen entweder als Abwasserreinigungsanlage mit dem *Nebenzweck* der Erzeugung landwirtschaftlicher Produkte ansehen, oder die Betonung auf möglichst vollständige Ausnutzung des Düngewertes der Abwässer legen.

Werden die *Landflächen als Abwasserreinigungsanlage* betrieben, so können sie verhältnismäßig klein gehalten und dementsprechend hoch belastet werden, wodurch die Kosten für Geländeankauf und -herrichtung (Dränung) vermindert werden. Aus Zweckmäßigkeitsgründen empfiehlt es sich, Anlagen dieser Art in fabrikeigener Regie zu betreiben, da sonst leicht Divergenzen zwischen den auf optimalen Ertrag gerichteten Wünschen der Landwirte und den in erster Linie auf die Reinigung der Abwässer gerichteten Interessen der Fabrikleitung entstehen.

Die *rationelle Ausnutzung des Düngewertes* der Abwässer hat eine geringe Belastung der zu beschickenden Fläche zur Voraussetzung, bedeutet daher eine wesentliche Vergrößerung des benötigten Areals und weiträumige Verteilung der Abwässer. Der Ankauf solch großer Flächen belastet aber unter deutschen Verhältnissen

das Unternehmen derart, daß die Durchführung im allgemeinen schon dadurch in Frage gestellt wäre. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, landwirtschaftliche Betriebe für den Gedanken der Abwasserverwertung zu gewinnen und diese entweder – in ähnlicher Art wie es das Bodenverbandgesetz für die städtischen Abwässer vorsieht – zu einem Verband auf öffentlich-rechtlicher Grundlage zusammenschließen, oder mit ihnen Verträge auf privatrechtlicher Grundlage abzuschließen. Der Verband muß sich verpflichten, das Abwasser dauernd abzunehmen. Etwaige Zuschüsse des gewerblichen Unternehemens an den Verband müssen sich im Rahmen der sonst für eine Kläranlage notwendigen Aufwendungen halten.

Für einen Verband auf öffentlich-rechtlicher Grundlage können staatliche Zuschüsse gegeben werden, was bei Unternehmungen privatrechtlicher Natur oder bei Einzelpersonen im allgemeinen nicht der Fall ist. Die Möglichkeit einer Änderung der Menge und vor allem der Beschaffenheit des Abwassers infolge Änderung des Fabrikationsvorganges ist in den Verträgen weitgehend zu sichern und bei der Finanzierung zu berücksichtigen.

Die *Form der Abwasserverwertung* muß von Fall zu Fall entschieden werden. Im allgemeinen gelten hierfür die gleichen Gesichtspunkte, wie bei der Verwertung städtischer Abwässer. Für die Verrieselung muß der Boden durchlässig sein und nicht zu hohen Grundwasserstand aufweisen. Sie erfordert außerdem horizontales oder schwach geneigtes Gelände oder eine Aptierung, wo sie in Form der Stau- oder Hangberieselung durchgeführt werden soll. Die Abwasserverregnung hat gegenüber der Verrieselung den Vorteil, daß sie von der Geländeform und Bodenbeschaffenheit unabhängiger ist und daß in der Vegetationsperiode etwa fehlende Niederschläge nach Bedarf auch durch kleinere Einzelgaben ersetzt werden können. Im Winter wird meistens das Abwasser aus wirtschaftlichen Gründen durch die Regnerrohrleitungen verrieselt.

Bei gegebenen Voraussetzungen ist vom Gesichtspunkt des Gewässerschutzes die *landwirtschaftliche Verwertung der industriellen Abwässer die wirksamste Lösung der Abwasserfrage*. Auf normal belasteten Rieselfeldern geht der Abbau der Schmutzstoffe mit größerer Vollständigkeit vor sich als in noch so vollkommenen künstlichen biologischen Anlagen. Rieselfelder oder Verwertungsflächen haben außerdem den Vorzug, daß sie gegen die gerade in industriellen Betrieben häufigen Schwankungen der Abwassermenge und -beschaffenheit weniger empfindlich sind und daher betriebszuverlässiger arbeiten als künstliche biologische Anlagen. Rieselfeldabflüsse bedeuten daher keine nennenswerte Belastung mehr für den Vorfluter, können also in den meisten Fällen ohne Bedenken auch leistungsschwachen Gewässern zugeführt werden.

Nähere Angaben über Flächenbedarf, Herrichtung und Betrieb der landwirtschaftlichen Abwasserverwertung finden sich im Abschnitt III.

f) Vernichtung des Abwassers

Die frühesten Versuche, die festen und flüssigen Abfallstoffe der Städte und der Industrie auf thermischem Wege zu beseitigen, zielten darauf ab, den bei der Abwasserreinigung anfallenden Schlamm nach vorheriger künstlicher Trocknung zu verbrennen. Ein durchschlagender Erfolg blieb ihnen aber versagt, weil die erreichten Wärmebilanzen mit den damaligen technischen Mitteln in der Praxis

sich zu ungünstig darstellten, um der in dieser Zeit geltenden Anschauung von der wirtschaftlichen Tragbarkeit zu entsprechen.

Wesentlich günstiger gestaltete sich das Bild, als es gelang, mit der thermischen Vernichtung der Abwässer die Rückgewinnung von in der Fabrikation verwertbaren Abwasserbestandteilen zu verbinden. Durch die damit erreichte Senkung der Produktionskosten wurde das Verfahren auf eine wirtschaftliche Grundlage gestellt.

Als Beispiel sei die Herstellung von Sulfatzellstoff genannt, bei der durch die Verbrennung der Ablaugen die für die Fabrikation benötigten Chemikalien wiedergewonnen und im Kreislauf geführt werden können. Die besteingerichteten Werke dieser Art vermögen mehr als 95% der aus dem Holze gelösten organischen Substanz zur Rückgewinnung der Aufschlußchemikalien nutzbar zu machen, so daß nur 5% und weniger davon die Fabrik als Abwasser verlassen.

Derartige Erfolge stehen in der Industrie nicht vereinzelt da. Dem ist es im Verein mit der Fortentwicklung der Verdampfertechnik wohl auch zu verdanken, daß der Gedanke der thermischen Abwasservernichtung nie ganz eingeschlafen ist. Aus verständlichen Gründen richtete sich dabei das Augenmerk besonders auf solche Abwasserarten, die bei hohem Gehalt an organischen Bestandteilen sich mit den für städtische Abwässer gebräuchlichen Klärverfahren nicht oder nur schwer behandeln lassen. Hierzu gehören in erster Linie die Ablaugen der Sulfitzellstoffabrikation, die durch ihren extrem hohen Verschmutzungsgrad verheerende Wirkungen in den Gewässern auslösen, ohne daß es bisher möglich gewesen wäre, allgemein brauchbare Verfahren der Reinigung oder der anderweitigen Aufbereitung zu entwickeln. Ferner sei auf die in Molkereien als gefürchtetes Abwasser anfallenden Molken sowie auf die Schlempe der Sprit- und Hefefabriken hingewiesen. Die rationelle Aufarbeitung der letztgenannten Abfallprodukte zu brauchbaren Futtermitteln ist in zahlreichen Betrieben unter gleichzeitiger Lösung der Abwasserfrage mit Erfolg durchgeführt worden. Noch nicht völlig befriedigend ist der gegenwärtige Stand der Ausnutzung des Wärmewertes der Sulfitablauge, obwohl kaum noch Zweifel darüber bestehen können, daß die in dieser Richtung betriebenen Versuche in absehbarer Zeit zu einem glücklichen Abschluß geführt sein werden (43–46). – Schließlich gehören hierzu auch Phenolwässer, z. B. die Schwelwässer der Braunkohlenschwelereien, bei denen, abweichend von den bisher erwähnten Abwasserarten, die thermische Vernichtung ohne vorhergehende Eindampfung und unter Verzicht auf die Wirtschaftlichkeit in großem Maßstabe durchgeführt worden ist.

Wie die Erfahrungen gelehrt haben, ist es für die thermische Abwasservernichtung, wenn sie überhaupt wirtschaftlich erträglich gestaltet werden soll, wichtig, daß das betreffende Abwasser mit möglichst hoher Konzentration zwecks Erreichung des Minimalwertes an zu verdampfendem Wasser anfällt. Diese *Voraussetzung für die Anwendung des Verfahrens* ist ein den inneren Betrieb der Fabrik berührendes Erfordernis, dem vornehmlich durch Einschränkung des Abwasseranfalls, z. B. durch sparsamsten Wasserverbrauch und intensivste Ausnutzung des Wassers im Kreislauf, entsprochen werden kann. Unter Umständen sind aber auch Änderungen der Fabrikationsverfahren selbst erforderlich. Eine weitere Aufgabe besteht dann in der richtigen Auswahl der benötigten Verdampfer und ihres Materials. Als neuere Entwicklung ist auf die Verwendung von *Unterwasserbrennern* hinzuweisen. Unterwasserbrenner werden mit Heizgas oder Öl betrieben. Sie tauchen z. T. in die Flüssigkeit ein, und die Heizgase müssen durch die Flüssig-

keit aufsteigen, wobei sie ihre Wärme an diese abgeben. Das Verfahren eignet sich besonders für das Eindampfen korrosiver Flüssigkeiten, da nur der Stutzen, durch den die Verbrennungsgase eingeführt werden, der korrodierenden Wirkung der Flüssigkeit voll ausgesetzt ist. Die Eindampfanlage selbst muß durch eine säurefeste Auskleidung geschützt sein. – Anwendungsmöglichkeiten für Unterwasserbrenner ergeben sich bei den Abwässern von Kokereien, Beizereien und Titanweißfabriken (47, 48).

Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die thermische Vernichtung bei allgemeiner Anwendung auf die in Betracht kommenden Abwässer überaus günstige *Auswirkungen auf den Zustand unserer Gewässer* haben wird. Um dies näher zu begründen, genügt es darauf hinzuweisen, daß im alten Reichsgebiet allein die Ablaugen der Zellstoffindustrie, für welche das Verfahren besonders geeignet erscheint, eine Abwasserlast ergeben haben, die einer Einwohnerzahl von rd. 16 Millionen Köpfen entsprach. Hierbei ist die durch diese Abwässer bewirkte Beeinflussung des Salzgehaltes und der Härte der Vorflutergewässer nicht einmal berücksichtigt. Die weitere Entwicklung und die Anwendungsmöglichkeiten des Verfahrens verdienen daher volle Aufmerksamkeit.

Schrifttum zu II

a) Behördliche Vorschriften und Auflagen

1. Brix, J., Imhoff, K., Weldert, R., Die Stadtentwässerung in Deutschland. 2 Bände, Jena 1934, Verlag Gustav Fischer.
2. Reichsgewerbeordnung von 1901, Taschengesetzsammlung, 34/35. Aufl., Berlin 1932, C. Heymanns Verlag.
3. Gieseke, P. und Mitarbeiter, Schrifttum und Rechtsprechung des Wasserrechts. 1945–1955. Veröff. Inst. f. d. Recht d. Wasserwirtschaft a. d. Univ. Bonn 1957, H. 5, 1–136. Verlag R. Oldenbourg, München 1957.
4. v. Meyeren, G., Wirtschaftliche Bedürfnisse und Wasserrecht. Kl. Mitt. Ver. f. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene, 7. Beiheft, 1930.
5. Berlin, Stadt, Bauordnung der Stadt vom 21. 9. 1931. Geschäftsstelle des Amtsblattes der Stadt Berlin.
6. Wüsthoff, A., Handbuch des deutschen Wasserrechtes. 2 Bde. Berlin, Bielefeld, München, 2. Aufl., 1958, und: Neues Recht des Bundes und der Länder. Lose-Blatt-Textsammlung und Kommentar. 1958. Verlag Erich Schmidt.
7. Kolb, F., Das Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushaltes. Köln 1958. Sigillum-Verlag.

b) Einleitung in die Gewässer

8. Richtlinien für die Landschaftspflege. DIN 19660.
9. Deutscher Verein von Gas- und Wasserfachmännern, Leitsätze für die Trinkwasserversorgung. Hannover, Neufassung 1954/55, DIN 2000.
10. Naumann, E., Beschaffenheit und Prüfung technischer Brauchwässer. Vom Wasser 6 (1932), 127–138.
11. Klut, H., Wässer im Haushalt und im Gewerbebetriebe. Arch. d. Pharmazie und Ber. d. Deutschen Pharm. Ges. 1934, 451–466.
12. Bandt, H. J., Geschmacksverschlechterung bei lebenden Speisefischen. Beiträge zur Wasser-, Abwasser- und Fischereichemie des Flußwasser-Untersuchungsamtes Magdeburg. H. 1 (1946), 36–39.

13. WUNDSCH, H. H., Geschmacksverschlechterung bei lebenden Speisefischen. Mitt. d. Fischerei-Ver. West 3 (1933), 195–200.
14. Niederschrift über die Sitzung der Arbeitsausschüsse für Abwasserfragen des Deutschen Fischerei-Verbandes und Wasserbiologie der Abwassertechnischen Vereinigung in Würzburg am 16. 9. 1952.
15. KOLKWITZ, R. und MARSSON, M., Grundsätze für die biologische Beurteilung des Wassers nach seiner Flora und Fauna. Mitt. d. Kgl. Prüf.-Anstalt f. Wasserversorgg. u. Abw.-Beseitigg. 1902, H. 1, 33 ff.
16. HELFER, H., Das Saprobiensystem. Kl. Mitt. Ver. f. Wasser-, Boden- u. Lufthyg. 1935, 138–169 und 14 (1938), 177–193.
17. LIEBMANN, H., Handbuch der Frischwasser- und Abwasserbiologie, Bd. I München 1951, Bd. II München 1959. Verlag R. Oldenbourg.
18. BEGER, H., Leitfaden der Trink- und Brauchwasserbiologie. Stuttgart 1952. Gustav Fischer Verlag.
19. KOLKWITZ, R., Oekologie der Saprobien. Stuttgart 1950, Piscator-Verlag.
20. WEIMANN, R., Verschmutzte Wasserläufe. Stuttgart 1958. Franckh'sche Verlagsbuchhandlung.
21. IMHOFF, K. und WAGNER, H., Denkschrift über die Planung, Lenkung und Durchführung der Reinhaltung der Gewässer. Hauptverwaltung der Binnenschiffahrt d. amer. u. brit. Besatzungsgebiets, Windelsbleiche b. Bielefeld 1946 und 1948.
22. MEINCK, F., Kritische Betrachtungen zur Belastbarkeit der Gewässer. Ges.-Ing. 71 (1950), 216–220.
23. SCHULZE-FORSTER, A. und GAD, G., Der biochemische Sauerstoffbedarf und der Kaliumpermanganatverbrauch organischer Verbindungen. Kl. Mitt. Ver. f. Wasser-, Boden- und Lufthyg. 14 (1938), 214–226.
24. SCHEURING, L. und HÖHNL, G., Sphaerotilus natans – seine Oekologie und Physiologie. Ver. Dtsch. Zellstoff- u. Papier-Chem. 26 (1956). Darmstadt.
25. IMHOFF, K., Taschenbuch der Stadtentwässerung. 17. Aufl. München 1958, Verlag R. Oldenbourg.
26. BIEMOND, C., KRUL und WINSENIUS, H., Maßnahmen zum Schutze der Oberflächengewässer gegen Verunreinigung. Ein 11-Länder-Bericht. Kongr. d. Internat. Water Supply Assoc., London 1955. GWF 98 (1957), 1207–1211, Wasser 619–623.
27. KLEIN, L., Aspects of river pollution. London 1957.

c) Anschluß an städtische Entwässerungsnetze

28. JORDAN, G., Einleitung gewerblicher Abwässer in zentrale Entwässerungsnetze. Z. f. Ges. Verwltg. u. Ges. Fürsorge 5 (1935), 553–560.
29. KUISEL, H. F., Gewerbliche und industrielle Abwässer. Schweiz. Chem.-Ztg. **28** (1945), H. 23, 405–411.
30. STOOFF, H., Korrosionsschäden durch industrielle Abwässer und ihre Verhütung. Vom Wasser 10 (1935), 129–141.
31. MARQUARDT, E., Die Behandlung von Industrieabwässern. Berlin 1948, Verl. f. Kultur u. Technik.
32. PETTET, J., The effect of metal finishing wastes on sewage purification. Surveyor 115 (1956), 101–102.
33. Federation of Sewage Works Associations, Municipal sewer ordinance. Manual of Practice No. 3, Champaign, Ill. 1949.
34. KARNOWSKI, Einfluß und Gefahren gewerblicher und industrieller Abwässer auf die städtische Kanalisation. Ber. A. T. V. 7 (1956), 333–343.
35. MEINCK, F. und SCHWARZ, U., Untersuchungen über die Wirkung hoher Alkalität auf Beschaffenheit und Verhalten städtischer Abwässer bei der Reinigung. Jahrbuch v. Wasser 24 (1958), 294–314.

d) Versickerung in den Untergrund

36. American Water Works Association, Control of underground waste disposal. Journ. Amer. Water Works Assoc. 44 (1952), 685 ff.
37. Stooff, H., Einige Erfahrungen mit Abwässern von Kriegsbetrieben. Chem. Ztg. **44** (1920), 597 ff.
38. Zur Frage der Beseitigung der Kaliabwässer. Mitt. d. Preuß. Landesanstalt f. Wasser-, Boden- u. Lufthyg. H. 22, 23 u. 24.
39. Fulda, E., Die Endlaugenversenkung auf dem Kaliwerk Beienrode. Kali **17** (1923), H. 10, 14 ff.
40. Billings, N. F., Some geological factors in underground waste disposal. Proc. 9th Industr. Waste Conf., Purdue. Ext. Series No. 87 (1955), 132–137.

e) Landwirtschaftliche Verwertung

41. Generalinspektor f. Wasser u. Energie. Richtlinien für die landwirtschaftliche Abwasserverwertung. Dtsche. Landeskulturztg. 1942, H. 8, 134.
42. Schonnopp, G., Die Praxis der landwirtschaftlichen Abwasserverwertung. Berichte über Landtechnik 56, herausg. v. Kuratorium f. Technik in der Landwirtschaft, Frankfurt a. M. 1959. Verlag Hellmut Neureuter.

f) Abwasservernichtung

43. Sander, P., Die Fragen der Zellstoffabwasserreinigung und -ablaugenbeseitigung im Jahre 1940. Der Papierfabrikant **39** (1941), H. 7.
44. v. Lassberg, Eindampfen und Verbrennen von Sulfitablaugen. Der Papierfabrikant 40 (1942), Nr. 47/48 u. 49/50.
45. Nymaa, C., Sillen, L. G., Ramen, T., Karlberg, R. u. a. in Svensk Papperstidningen 49 (1946).
46. Schmidt, E., Die Naßverbrennung organischer Abwässer. Ber. ATV. 8 (1957), 78–87.
47. Austin, J., Submerged combustion evaporators. Brit. Chem. Engng. 2 (1957), 490.
48. Weisman, W. I., Applications of submerged combustion in industrial waste treatment. Proc. 8th Industr. Waste Conf., Purdue 1954. Ext. Series No. 83, 363–367.

III. Technische Gesichtspunkte für die Auswahl von Abwasserreinigungsanlagen

Vorbemerkung. Eine Abwasserreinigungsanlage für Industrieabwässer gliedert sich in eine Reihe von Einzelanlagen; jeder von ihnen ist eine bestimmte Funktion im Gange der Abwasserbehandlung zugewiesen. Einzelanlagen werden für die Gesamtabwässer zwar in einigen Fällen auch allein verwendet, doch werden sie meistens in bestimmter Reihenfolge zu einer Gesamtanlage kombiniert. Die einzelnen Aggregate können hierbei örtlich verschiedene Aufstellungen haben oder sich auch nur auf Abwässer einzelner Betriebszweige erstrecken.

Die Grundzüge der Klärtechnik für städtische Abwässer sind vielfach auch auf gewerbliche Abwässer anwendbar. Die Anforderungen an die Kläreinrichtungen für letztere weichen aber z. T. erheblich von denen für städtische Abwässer ab. In vielen Fällen sind durch Abänderungen Spezialanlagen entwickelt worden. Auch hat man, bedingt durch die Eigenart bestimmter Industrieabwässer, z. T. gänzlich andersartige Wege der Behandlung beschreiten müssen, die besondere technische Einrichtungen verlangen. Durch einen größeren Anteil gewerblicher Abwässer im städtischen Abwasser können besondere Einrichtungen bei der Behandlung des Mischabwassers in einer gemeinsamen Kläranlage notwendig werden.

Abwassermengen-Messer

Der Gesamt-Abwasseranfall eines bestimmten Zeitabschnittes kann nicht immer der verbrauchten Brauchwassermenge gleichgesetzt werden. Außerdem genügt die Feststellung der Abwassermengen nicht allein; die betriebliche Kontrolle über den Bedarf an Brauchwasser und seine Verwendung, ferner der Betrieb der Kläranlage, die Abzweigung von Abwässern zur gesonderten Behandlung, die Planung von Erweiterungen und Verbesserungen der Wasserwirtschaft des Betriebes können auch die *Ganglinien des Abwasseranfalls* im Tages- oder Schichtenablauf erfordern. Häufig werden zudem durch behördliche Auflagen entsprechende Aufzeichnungen vorgeschrieben.

Die Abwassermengen werden in offenen Gerinnen oder Kanälen, erforderlichenfalls auch in Rohrleitungen gemessen. Die Kanäle sind entweder mit einem *Meßwehr* ausgestattet oder als *Venturikanäle* ausgebildet. In beiden Fällen wird im Gerinne durch Einbauten ein Stau derart erzeugt, daß die jeweilige Stauhöhe in einer formelmäßig ausdrückbaren Beziehung zur Durchflußmenge steht und damit einen Maßstab für die Mengenmessung abgibt. Das *Meßwehr* (s. Abb. 8) ist ein in ganzer Breite des Gerinnes überströmtes Staubrett mit freiem Überfall; für kleine Mengen wird zur Erhöhung der Stauspiegelschwankungen auch eine Stauwand mit einem V-förmigen Einschnitt für den Wasserdurchfluß verwendet. Beim *Venturimesser* (s. Abb. 9) wird der Durchflußquerschnitt an den Seiten und gegebenenfalls auch an der Sohle durch strömungstechnisch geformte Einbauten derart eingeengt und wieder erweitert, daß die Durchflußgeschwindigkeit in bestimmten Grenzen verändert wird. Die Bewegungen der Stauhöhen werden bei

beiden Meßverfahren an einer durch den Abfluß des Abwassers unbeeinflußten Stelle des Zulaufkanals durch Schwimmer- oder Druckluftpegel gemessen und auf einen Anzeiger, ein Schreib- oder Zählwerk übertragen und in unmittelbar

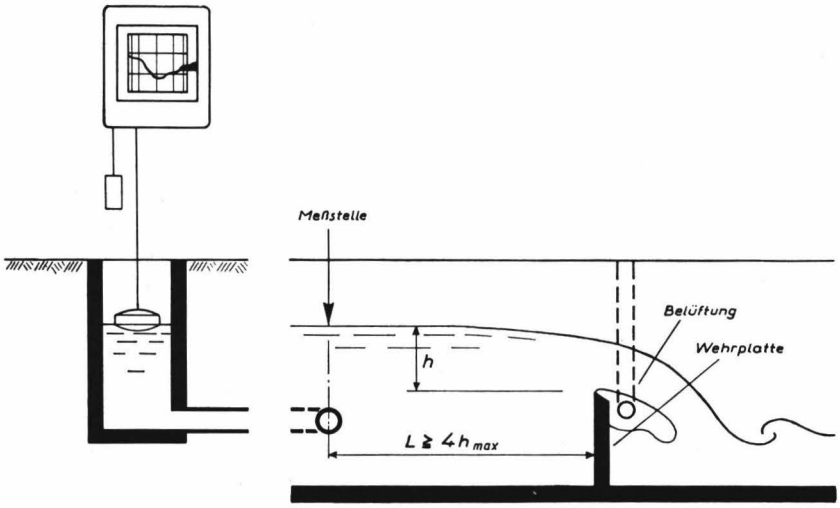


Abb. 8: Meßwehr mit lotrechter Stauwand. Die Abflußmengen ergeben sich aus den Schwankungen der Stauhöhe h, die durch einen Pegel auf das Meßgerät übertragen werden

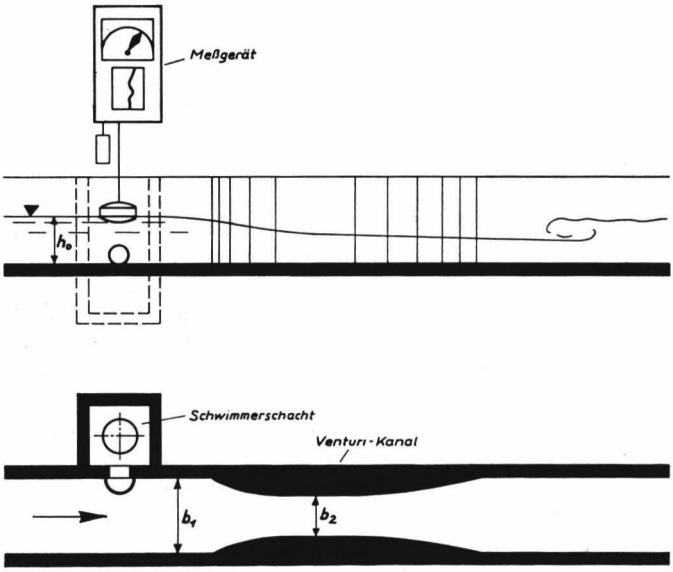


Abb. 9: Venturikanalmesser. Die Abflußmengen ergeben sich aus den Schwankungen des Oberwasserspiegels h_0

ablesbare Abwasserabflußmengen übersetzt. Druckluftpegel, bei denen die Stauhöhe durch den Wasserdruck mittels einer luftgefüllten Tauchglocke gemessen und durch enge Rohrleitungen übertragen wird (s. Abb. 10), ermöglichen die Aufstellung des Schreib- und Zählwerkes an beliebiger Stelle. Für Abwässer in

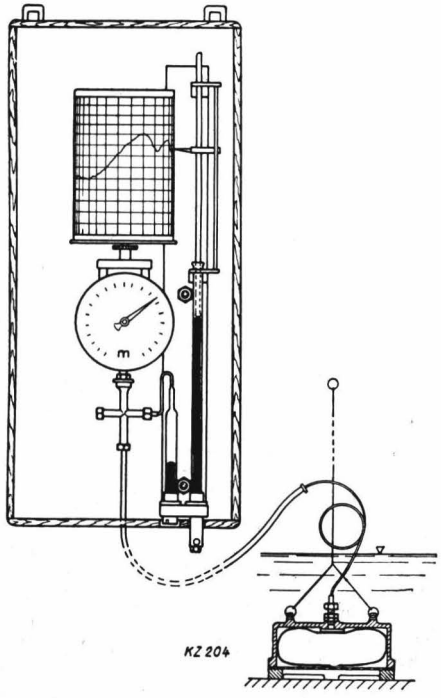


Abb. 10: Druckluftpegel mit Wasserstandsfernschreiber (R. Fueß, Berlin). Der Wasserstand wird durch den Wasserdruck auf eine versenkte Luftdruckblase gemessen

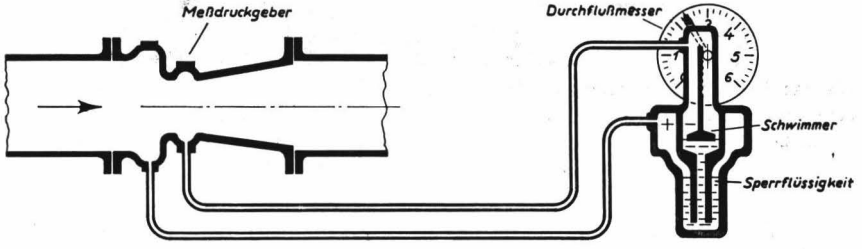


Abb. 11: Venturirohrmesser. Die im Rohr durch Querschnittsverengung erzeugte Wirkdruckdifferenz wird durch ein Differentialmanometer auf das Anzeigegerät übertragen

unter Druck stehenden Rohrleitungen werden im allgemeinen Venturi-Mengenmesser (s. Abb. 11) verwendet, bei denen die durch ein besonders geformtes Führungsstück im Rohr erzeugten *Druckdifferenzen* durch ein Manometer gemessen

und laufend auf Schreib- und Zählwerk übertragen werden. Die Reinhaltung der Meßvorrichtungen wird durch Spülung mit Reinwasser bewirkt.

Ringförmige, in die Rohrleitung eingebaute Blenden (Normblenden), die nach dem gleichen Grundsatz wie die Venturimesser arbeiten, ebenso die aus der Reinwassertechnik bekannten Flügelradmesser sind nicht für alle Abwasserarten in gleicher Weise geeignet.

Rechen

Rechen dienen zum Herausfangen sperriger Stoffe, wie Lappen, Putzwolle, Holzteile u. ä., die bei der Schlammabtrennung, -ausräumung und -behandlung oder bei dem Pumpbetrieb sowie in Rohrleitungen und Absperrschiebern Störungen

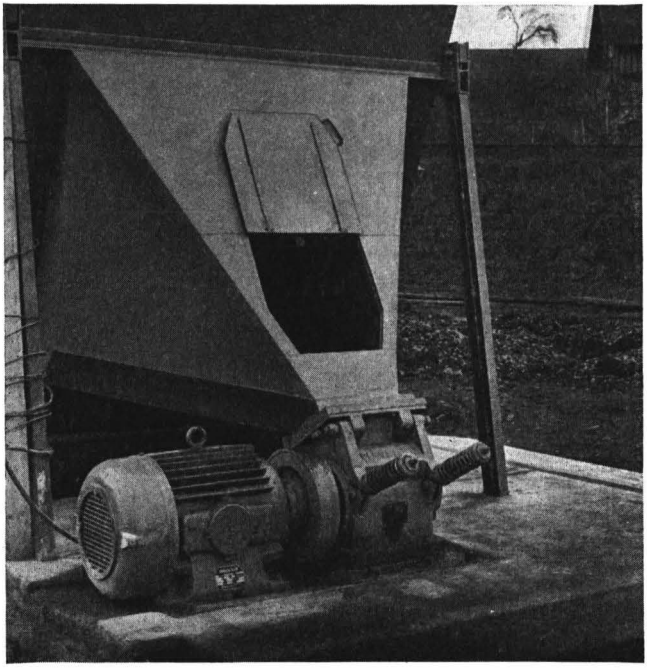


Abb. 12: Rechengut-Zerkleinerer (Passavant, Michelbach). Das mechanisch abgestreifte Rechengut wird durch den allseitig geschlossenen Schüttkasten dem Zerkleinerungsapparat zugeführt, aus dem es in zerkleinertem Zustand in den Abwasserkanal zurückgegeben wird. Die Revisionsklappe ist geöffnet

hervorrufen können. Es kommen nur Rechen mit feststehenden Gittertafeln in Betracht, und zwar solche mit Handbedienung oder mit maschineller Abstreifung des Rechengutes. Die Rechen mit beweglichen Gittertafeln sind überholt.

Die Rechentafel besteht aus im Querschnitt rechteckigen Eisenstäben, die nur an ihrer Unterseite miteinander verbunden sind, um die Rechenharke glatt durchziehen zu können. Die Fließgeschwindigkeit soll zur Vermeidung von Ablagerungen 0,6 m/s betragen. Der rechnungsmäßige Durchflußquerschnitt ist im Rechengerinne um 15% zu vergrößern.

Die Rechen mit Handbetrieb erhalten eine Neigung von 1:2, um die Bedienung zu erleichtern und Versetzungen durch angeschwemmte Stoffe zu erschweren. Die Rechen liegen mit dem überragenden Ende auf einem Brückensteg auf, der eine Abtropfmulde zur Aufnahme des Rechengutes hat. Die Durchgangsweite beträgt 1 bis 8 cm (Abb. 14).

Die maschinelle Abstreifung wird durch Rechenharken bewirkt, die entweder an einem umlaufenden Kettenband befestigt sind oder durch ein auf- und niedergehendes Gestänge derart geführt werden, daß beim Niedergehen die Rechenharke abgehoben wird. Dies hat den Vorteil, daß unter Wasser umlaufende Teile fortfallen. Zur größeren Betriebssicherheit und geringeren Abnutzung sind diese Rechen steil – etwa 2:1 – gestellt, was durch die ständige, eine Gefahr der Versetzung verhindernde Abstreifung ermöglicht wird. Die Stabweite kann bis 0,6 cm betragen. Die maschinell betriebene Abstreifung kommt nur für größere, ständig zufließende Abwassermengen in Betracht.

Zerkleinerungsmaschinen für Sperrstoffe

Für die Zerkleinerung lästiger Sperrstoffe, wie z. B. Schlachthofabfälle, Hautfetzen u. a., sind Zerkleinerungsmaschinen entwickelt worden. Ihre Aufstellung

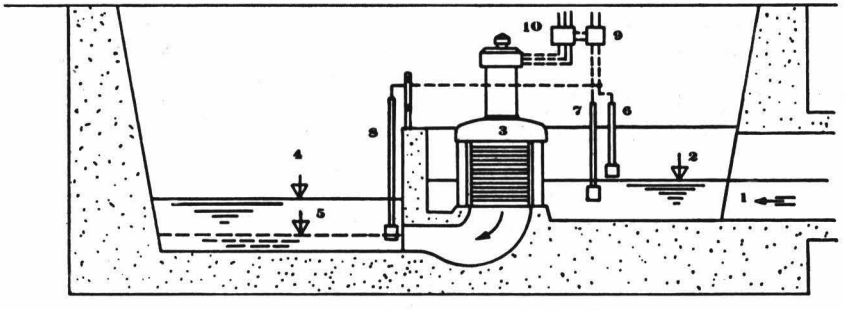


Abb. 13: Rechengutzerkleinerer (Condux-Werke, Wolfgang b. Hanau). 1 = Zulauf, 2 = Oberwasserspiegel, 3 = Komminutor, 4, 5 = Unterwasserspiegel, 6–10 = Pegel und Steuerapparat zum Ein- und Ausschalten

kommt nicht nur in Verbindung mit Kläraggregaten, sondern auch dort in Frage, wo eine weitere Behandlung des Abwassers in betriebseigenen Anlagen nicht erfolgt, aber eine grobmechanische Reinigung gefordert wird, z. B. bei der Einleitung von Abwässern in die Kanalisation. Bei der einen Ausführungsart (Abb. 12) wird das von einem feststehenden Rechen abgestreifte Rechengut in einer *über* dem Wasserspiegel aufgestellten Maschine mit fräsartig wirkenden Schneidzähnen zerkleinert und dann dem Abwasser wieder beigegeben. Bei einer anderen Ausführungsart wird das Rechengut eines rotierenden Trommelrechens durch ein Schneidwerk *unter* Wasser zerkleinert und dann durch die Strömung abgeschwemmt (s. Abb. 13). Ein drittes, speziell für Schlachthofabwässer entwickeltes Prinzip der Zerkleinerung ist auf S. 313 beschrieben. Bei den Zerkleinerungsmaschinen wird gewöhnlich das Ein- und Ausschalten selbsttätig durch die Änderung der Stauhöhe am Rechen infolge des angeschwemmten Rechengutes be-

wirkt. Den unter Wasser arbeitenden Maschinen ist bei sandführenden Abwässern ein Sandfang vorzuschalten. Die dem Verschleiß unterliegenden Schneidzähne sind auswechselbar. Die Maschinen haben sich in der Praxis bewährt.

Sandfänge

Sandfänge müssen vor Absetz- und Pumpanlagen in Betrieben angeordnet werden, wo viel Sand, Schleifsand und Schmirgel anfällt oder größere freie Flächen des Fabrikgeländes durch Mischkanalisation angeschlossen sind. Sie werden unmittelbar hinter dem Rechen, meist in baulicher Verbindung mit diesem, angelegt. Der Sandfang hat den Zweck, lediglich Sand und Kies von den leichteren und flockigen absetzbaren Stoffen abzutrennen. Sand, auch feinerer Korngröße, verschleißt die Pumpen und Druckleitungen (z. B. bei Beregnungs-

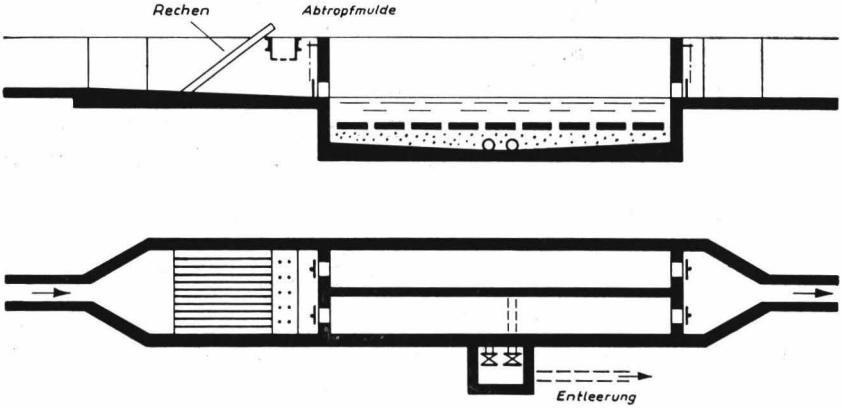


Abb. 14: Rechen mit Langsandfang mit Handbedienung

anlagen), ist aber auch insofern nachteilig, als er die Schlammausräumung im Absetzbecken erschwert und im Faulraum leicht zu einer festen Masse zusammenbackt.

Der Sand wird durch Sedimentation abgetrennt. Die Fließgeschwindigkeit wird hierfür soweit herabgesetzt, daß lediglich Sandkörner über eine Korngröße von etwa 0,2 mm ausgeschieden, die leichteren Stoffe (besonders organischer Herkunft) jedoch durch die Schleppkraft der Strömung weitergetragen werden. Man unterscheidet Sandfänge mit horizontaler Strömung – den Langsandfang – und solche mit vertikal aufwärts steigender Strömung – den Tiefsandfang –. Auch ein Sandfang unter Ausnutzung der Zentrifugalkraft ist entwickelt worden (Geigerscher Sandfang). Für Glasschleifereien werden besondere Sandfänge verwendet (s. S. 234).

Für gewerbliche Abwässer eignet sich besonders der Langsandfang, der bei einfachen Bauformen und übersichtlichem Betrieb gute Wirkungen auch bei wechselnden Wassermengen hat. Er besteht aus einem flachen Gerinne, dessen Querschnitt so bemessen ist, daß die Fließgeschwindigkeit 0,3 m/s beträgt. Die Schwankungen der Fließgeschwindigkeit werden durch stufen- oder trapezförmige Ausbildung des Gerinnequerschnittes ausgeglichen; auch kann die Fließgeschwindigkeit durch ein besonders geformtes Staublech am Auslauf des Sand-

fangs konstant gehalten werden. Für stark wechselnde Wassermengen sind mehrere Gerinne vorzusehen, die sich bei stärkerem Zufluß selbsttätig einschalten. Die Ausräumung des Sandes erfolgt bei kleinen Anlagen von Hand. In diesem Falle ist es zweckmäßig, daß der Sandfang als Doppelrinne ausgeführt wird, um ohne Betriebsstörung den Sand ausräumen zu können (s. Abb. 14).

An Stelle von Sandfängen werden für große Abwassermengen mit viel Sand *Klassierer* mit einem mechanisch bewegten Kratzerrost verwendet (s. S. 245).

Mischvorrichtungen

1. Mischung verschiedener Abwasserarten während des Zuflusses.

Um Abwässer verschiedener Beschaffenheit, die gleichzeitig anfallen, miteinander oder mit einer Zugabelösung zu mischen, verwendet man gewöhnlich *Mischgerinne*. Diese Gerinne haben ein Gefälle von mindestens 1:30 und derartig eingebaute Querwände mit Schlitzen, daß das Abwassergemisch zu ständigem

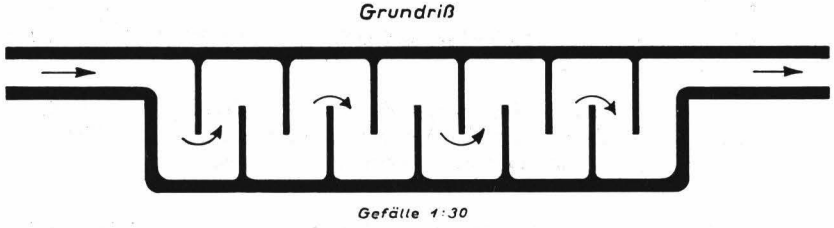


Abb. 15: Mischgerinne für die Mischung verschiedenartiger Abwässer oder von Zusatzmitteln

Richtungswechsel mit starker Turbulenzbildung gezwungen wird (Abb. 15). Der Richtungswechsel kann auch durch auf- und absteigende Bewegung erzielt werden. Für schaumbildende Abwässer ist ein Mischgerinne mit schraubenförmigen Gängen ausgebildet worden. Eine andere Mischanlage ist die *Mischschnecke*, die ein Rundbecken mit der Abflußöffnung in der Mitte darstellt. Das Abwasser wird in rascher Strömung tangential zugeleitet und kreist im Becken, wobei durch starke Turbulenz eine innige Mischung erzielt wird. Es ist ein Gefälle von mindestens 0,5 m erforderlich.

Für Zusätze an Fällungsmitteln werden *Mischbehälter mit Rührwerk* verwendet, um Abscheidungen und ungelöste Zusätze, z. B. Kalkstückchen, in Bewegung zu halten und zu größerer Wirkung zu bringen. Größere Anlagen werden als Langbecken mit ausgerundeten Begrenzungsflächen hergestellt und zur Umwälzung des Abwassers mit Schraubenschauflern, Paddelrädern oder Druckluftzuführung ausgerüstet; sie dienen gleichzeitig als Flockungsbecken.

2. Mischbecken für den Ausgleich unregelmäßig anfallender Abwässer.

Werden die Mischbehälter mit Rührwerk so groß bemessen, daß sie den Abwasseranfall eines längeren Zeitraumes aufnehmen können, so erhält man Mischbecken, die unter Beibehaltung ihrer Funktion als Flockungsbecken auch zum Ausgleich verschiedenartiger, in regelmäßigen oder unregelmäßigen Zeitintervallen anfallender Betriebsabwässer dienen. Diese gewährleisten jedoch keine

gleichmäßige Mischung und sind im Hinblick auf die erforderliche starke Umwälzung aus technischen Gründen in der Größenbemessung begrenzt; sie kommen vorwiegend für die Mischung der Abwässer bestimmter Betriebszweige in Betracht. Für den Ausgleich größerer Abwassermengen, insbesondere des gesamten Anfalls eines Betriebes, können einfache, teichähnliche flache Becken verwendet werden, bei denen durch natürliche Einflüsse (Regen, Wind, Temperaturwechsel) der Schichtenbildung entgegengewirkt wird. Die Vermischung wird gefördert,

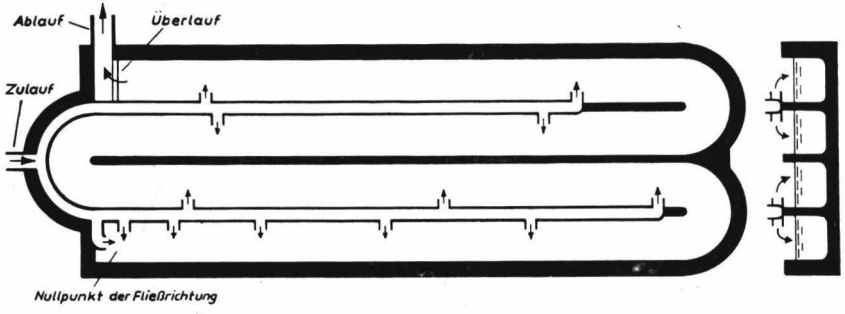


Abb. 16: Fließmischbecken zur Mischung zeitlich aufeinanderfolgender verschiedener Abwasserarten. Die Auslaufstutzen der Verteilungsrinne haben in der Fließrichtung gesetzmäßig sich erweiternde Abstände

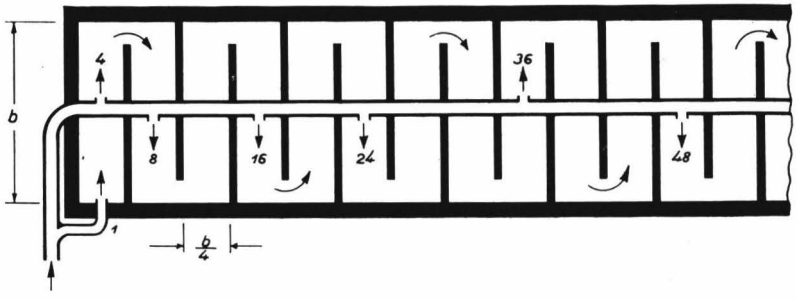


Abb. 17: Fließmischbecken wie Abb. 16. Herstellung durch Einbau von Leitwänden in ein Rechteckbecken

wenn der Zu- oder Abfluß an mehreren Stellen erfolgt. Teiche dieser Art genügen meist nur geringen Ansprüchen an den Ausgleich.

Eine vollkommene Mischung, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die innerhalb eines abgegrenzten Zeitraumes zugeflossenen Abwasserstöße in demselben Verhältnis gemischt abfließen wie sie zugeflossen sind, wird durch *Fließmischbecken* (7) erzielt. In diesen wird der Gesamtzufluß derart auf die Beckenlänge durch eine Überfallschwelle oder Einzelzuleitungen verteilt, daß die zugeführten Abwasseranteile zwangsläufig verschieden lange Fließwege bei bestimmt abgemessenen Aufenthaltszeiten im Becken zurücklegen und beim Abfluß am Beckenende sich mischen. Die Grundformen des Beckens und die Verteilungsarten der Zuflüsse stehen in gesetzmäßig formulierbaren Beziehungen. Zur vollkommenen Mischung genügt ein Beckeninhalt, der die Hälfte des in der vor-

gesehenen Mischungszeit anfallenden Abwassers faßt. – Das Becken kann so gestaltet werden, daß es ohne Änderung des Mischungsvorganges und in Anpassung an die jeweilige Abwasserbehandlung wahlweise auch die Funktion eines Flockungsbeckens (durch erhöhte Fließgeschwindigkeit oder künstlich erzeugte Turbulenz) oder die eines Absetzbeckens (mit langsamer Fließgeschwindigkeit) übernehmen kann. Mit der Schaffung eines Speicherraumes für den Mengenaus-

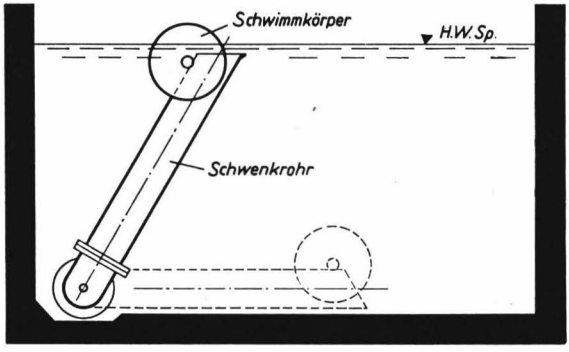


Abb. 18: Abflußvorrichtung mit Schwenkrohr zur Erzielung eines gleichmäßigen Abflusses

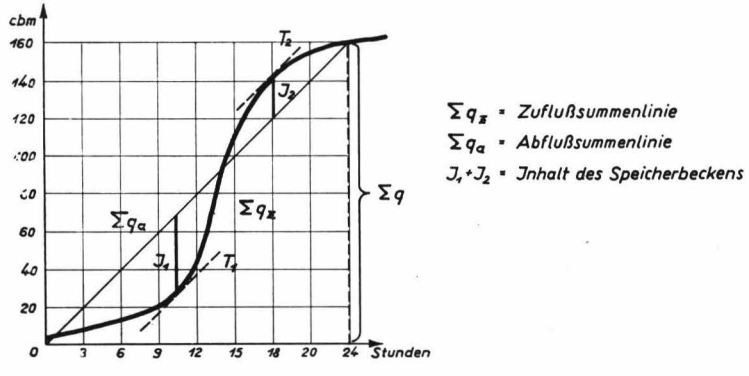


Abb. 19: Bestimmung des Speicherraumes für einen 24stündigen Mengenausgleich. Die Abstände zwischen der Abflußsummenlinie q_a und den Wendepunkten der Zuflußsummenlinie q_z ergeben den Speicherinhalt $I_1 + I_2$

gleich ist eine wesentliche Beeinträchtigung des Mischungseffektes nicht verbunden.

Speicherbecken dienen zum Mengenausgleich unregelmäßig anfallender Abwässer über einen bestimmten Zeitabschnitt, im allgemeinen über einen Tag. Sie sind u. a. erforderlich, um bei der Landbewässerung mit Abwasser die Beregnungszeit auf bestimmte Tagesstunden beschränken zu können, ermöglichen aber auch eine wirtschaftlichere Abwasserbehandlung durch kleinere Bemessung der Anlagen oder die Vermeidung von Abwasserschäden bei kleinen Vorflutern. Zum all-

mählichen Ablassen des Abwassers aus dem Speicherraum eignen sich bei nicht zu großen Abwassermengen regulierbare Schwenkrohre (Abb. 18). Die Größe des Speicherraumes für einen 24stündigen Ausgleich beträgt etwa $^2/_3$ bzw. $^1/_3$ des Tagesanfalls, wenn sich der Zufluß auf 8 bzw. 16 Stunden des Tages beschränkt. Im Einzelfall kann die Speicherraumgröße aus der Zufluß- und Abfluß-Summenlinie graphisch bestimmt werden (Abb. 19).

Siebanlagen

Siebanlagen sind ebenso wie Rechen und Sandfänge keine selbständigen Kläreinrichtungen, haben aber für die Industrie insofern Bedeutung, als sie an der Anfallstelle des Abwassers eines bestimmten Fabrikationszweiges Stoffe für die Wiederverwendung oder eine andersartige Beseitigung absieben. Wenn sie deshalb auch vielfach zu den eigentlichen Betriebsanlagen gerechnet werden, haben sie für die Abwasserbeseitigung doch insofern Bedeutung, als sie gegebenenfalls die Beschaffenheit des Gesamtabwassers günstig verändern und nachgeschaltete Absetzanlagen entlasten. Für diese Zwecke sind eine Reihe von Sonderkonstruktionen entwickelt worden.

Der wirksame Teil der Siebanlagen sind Tafeln aus Drahtnetz oder gelochten bzw. geschlitzten Blechen, die umlaufend durch das Wasser bewegt und wieder herausgehoben werden. Mit den Siebtafeln wird das auf ihnen abgelagerte Siebgut aus dem Abwasser gefördert. Man unterscheidet je nach der Art, wie das Siebgut abgetrennt wird, Spülsiebe und Fangsiebe.

Bei den *Spülsieben* wird infolge schnellen Umlaufs der Siebflächen Abwasser mitgehoben, das beim Zurückfließen an den Siebflächen als Spülwasser wirkt. Das Siebgut fließt mit einem Teil des Abwassers in ein besonderes Absetzbecken ab, wo es weiter vom Abwasser getrennt wird. Derartige Spülsiebe mit waagerecht liegender Trommel sind z. B. die Spülsiebe von DORR und HURD, ferner mit senkrecht stehender Trommel das Zentrisieb. Sie kommen nur für große Abwassermengen in Betracht.

Für die Industrie sind *Fangsiebe* von größerer Bedeutung. Bei diesen werden die umlaufenden Siebtafeln langsam durch das Wasser gezogen und wieder herausgehoben. Das von ihnen mitgenommene Siebgut entwässert auf der Siebfläche und wird durch Abspritz-, Abblas- oder Abstreifvorrichtungen abgenommen. Es sind in konstruktiver Hinsicht zwei Arten zu nennen: *Siebbänder* und *Siebtrommeln*. Bei den Siebbändern sind die Siebtafeln zu einem endlosen umlaufenden Band zusammengesetzt, das in ein Gerinne eintaucht. Um einen Stau durch das rücklaufende Siebband zu vermeiden, sind Siebbänder mit beweglichen Siebtafeln konstruiert worden, die beim Rücklauf aufklappen und so einen Durchflußquerschnitt freigeben. Ein anderer Weg zur Verhinderung des Staues besteht darin, daß der Ablauf des durchgesiebten Wassers seitlich zwischen den umlaufenden Siebbändern erfolgt. Das Siebgut wird an der oberen Führungsrolle durch Druckwasser abgespritzt und das Sieb abgespült. Die Siebbänder kommen nur für große und in ihrem Anfall stark wechselnde Abwassermengen in Betracht. Das Siebgut enthält viel Wasser.

Bei den *Siebtrommeln* sind die Siebtafeln auf einer horizontal gelagerten drehbaren Trommel montiert (Abb. 20). Das Sieb kann von außen oder innen beaufschlagt werden. Je nach der Beaufschlagung wird das Abwasser an der Stirnwand der Trommel zu- oder abgeführt. Die Siebwirkung der Siebtrommeln wird dadurch erhöht, daß sich eine Filterhaut durch abgesiebte Feststoffe auf der Sieb-

fläche bildet, die im Gegensatz zu den schnell umlaufenden Spülsieben bei dem langsamen Durchgang der Siebflächen durch das Abwasser wirksam bleibt. Im Gegensatz zu den Siebbändern sind die Siebtrommeln nur für kleine, einigermaßen gleichmäßig anfallende Abwässer zu verwenden. Da, wo diese Voraussetzungen gegeben sind, haben sie sich bewährt. Dies ist in den Betrieben der Fall, wo aus dem Ablaufwasser eines Fabrikationsganges Stoffe zur Wiederverwendung auszusieben sind.

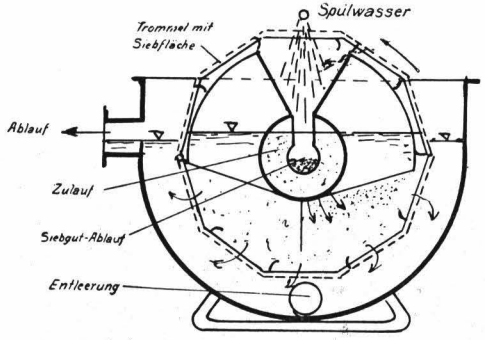


Abb. 20: Siebtrommel (System Geiger)

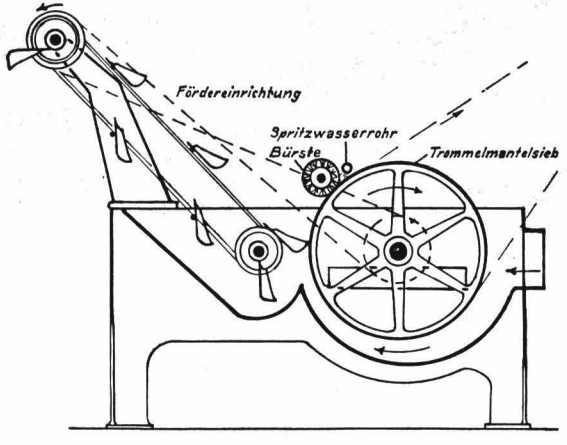


Abb. 21: Siebtrommel (System Babrowski)

Die Siebtrommeln sind als selbständige Aggregate ausgebildet, die an beliebiger Stelle der Betriebsgebäude aufgestellt werden können, und besetehen im wesentlichen aus einem Behälter, in dem die Siebtrommel und Abnahmevorrichtung eingebaut sind. Bei Innenbeaufschlagung wird das Abwasser durch die hohle Achse dem Inneren der Trommel und von da durch die Siebe dem Behälter zugeführt, aus dem es abfließt. Die Siebrückstände werden im Innern der Trommel durch siebartige Schaufelräder oder Rippen beim Drehen mitgenommen und im Scheitel in die in der Hohlachse liegende Siebgut-Sammelrinne befördert. Entweder ent-

wässert das Siebgut auf den Schaufeln und gelangt in ausgetropftem Zustand in die Sammelrinne, aus der es durch eine Schnecke nach außen befördert wird, oder es wird im Scheitel abgespritzt und fließt durch die Sammelrinne ab. Man erhält ein Siebgut von verhältnismäßig geringem Wassergehalt.

Die Babrowskische *Siebtrommel* (Abb. 21) hat Außenbeaufschlagung. Das Abwasser wird in den Trommelbehälter eingeleitet, durchströmt den sich langsam drehenden Siebmantel der Trommel von außen nach innen und tritt seitlich der Trommel in das Ablaufgerinne. Die an dem Siebmantel zurückgehaltenen Stoffe werden einem Förderer mit umlaufenden Schaufeln zugetrieben und aus dem

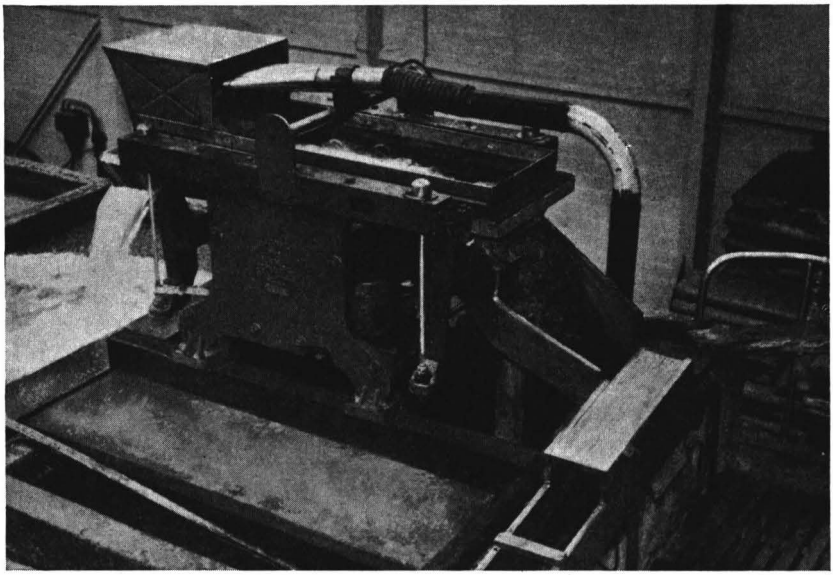


Abb. 22: Russel-Separator, Otto Dieterle, Maschinenbau, Münster i. W. Das Arbeitsprinzip ist eine mit Kreislauf kombinierte Schwingung der Siebfläche. Maschenweite bis 45 Mikron

Apparat gehoben. Die Schaufeln haben die Breite der Siebtrommel; sie werfen an der oberen Führungsrolle das Siebgut selbsttätig ab. Im Inneren der Siebtrommel sind kleine Schöpfleisten angebracht, die Wasser aus der Trommel mit hochnehmen und als Spülstrom zum Reinspülen der Siebflächen abgeben. Zur Nachreinigung ist oberhalb eine Bürstenwalze mit Abspritzdüsen angebracht. Diese Siebtrommeln werden vielfach in der Papier- und Textilindustrie verwendet. Sie haben einen ihrer einfachen Konstruktion entsprechenden Wirkungsgrad.

Für die Vorbehandlung der Abwässer der Konserven-, Stärke- und Papierindustrie, der chemischen und keramischen Industrie sowie zur Vorentwässerung von Schlämmen vor Filteranlagen sind *Rüttelsiebe* (Vibratoren, Separatoren, Schwingsiebe) eingeführt worden (s. Abb. 22).

Filteranlagen

Filteranlagen dienen vorwiegend zur Feststoff-Entwässerung. Ihr Hauptanwendungsgebiet in der Industrie ist die Rückgewinnung von festen Stoffen aus stark schlammhaltigen Wasserabläufen eines bestimmten Fabrikationsganges, insbesondere von Faserstoffen in der Textil-, Papier- und Zellstoffindustrie. Sie haben neben der Verbesserung der Abwasserverhältnisse auch eine wirtschaftliche Aufgabe im Betrieb zu erfüllen. Sie arbeiten im Gegensatz zu den Filterpressen kontinuierlich.

Die Filteranlagen arbeiten in ähnlicher Weise wie die Siebtrommeln, doch besteht ihr wirksamer Teil aus einem endlosen Filzband, das auf einer Trommel mit umläuft. Die Trommel mit waagerechter Achse rotiert langsam in einem Behälter,

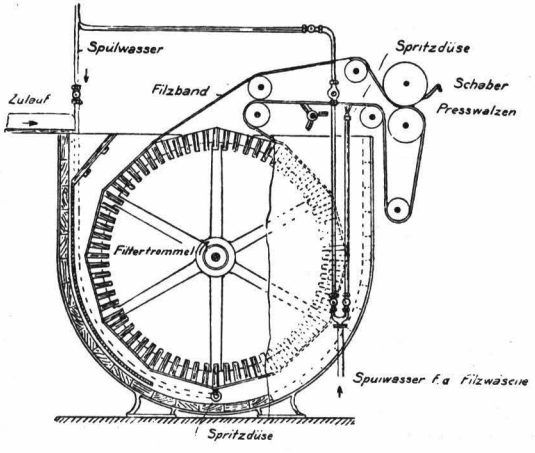


Abb. 23: Füllnerfilter mit Filzband und Filzwäsche

in den das Feststoff-Gemisch eingebracht wird. Beim Durchtritt des Abwassers durch das Filtertuch scheiden sich die festen Stoffe als Filterschicht ab und werden beim Drehen der Trommel langsam aus dem Feststoff-Gemisch gehoben, dann durch Preßwalzen, Druckbänder oder saugenden Luftstrom entwässert und abgehoben (Abb. 23). Diese Entwässerung ist ein wesentliches Merkmal der Filteranlagen; man erhält ein verhältnismäßig trockenes Gut. Für die Erhaltung der Durchlässigkeit des Filtertuches sind bei den einzelnen Systemen verschiedene Vorrichtungen vorgesehen. Bei den WACO-Filtern wird das umlaufende Filtertuch durch einen mit Faserstoffaufschwemmung gefüllten Vortrog geführt und dort mit einer Filterschicht belegt (Abb. 24). Die Filteranlagen werden als selbständige Apparate gebaut, die an beliebiger Stelle des Betriebes aufgestellt werden können. Hinsichtlich des Arbeitsvorganges unterscheidet man Filter, die mit und solche, die ohne Unterdruck arbeiten.

Bei den *drucklos arbeitenden Filtern* wird ein über den unteren Teil der Trommel laufendes endloses Filzband durch entsprechend angebrachte Führungswalzen oben von der Trommel abgehoben und durch eine Walzenpresse geführt, auf der die aus dem Feststoff-Gemisch aufgenommene Filterschicht entwässert und abgenommen wird. Das Filzband wird auf dem Rückweg zur Trommel durch

Spritzwasser und ein Schlagwerk gereinigt. Diese Filter zeichnen sich durch einfachen Aufbau und den Fortfall empfindlicher Maschinenteile aus.

Einen höheren Wirkungsgrad hat das *Saugzellenfilter*. Es besteht ebenfalls aus einer im Feststoff-Gemisch umlaufenden Trommel, die mit Filtertuch bespannt ist. Die Trommel ist bei den am meisten gebräuchlichen Saugzellenfiltern aus flachen,

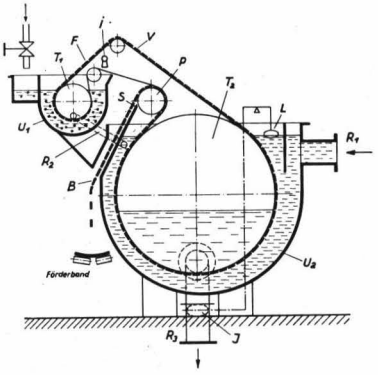


Abb. 24: Imperial-Filter System Waco (H. Hoening & Co., München)

T_2 Filtertrommel	R_1 Zufluß	B Rutsche
U_2 Filtertrog	R_3 Abfluß	i Spritzrohr
T_1 Vorfiltertrommel	R_2 Überlauf	J Drosselklappe
U_1 Vorfiltertrog	P Abnahmewalze	L Schwimmerregler
V endloses Sieb	S Schaper	

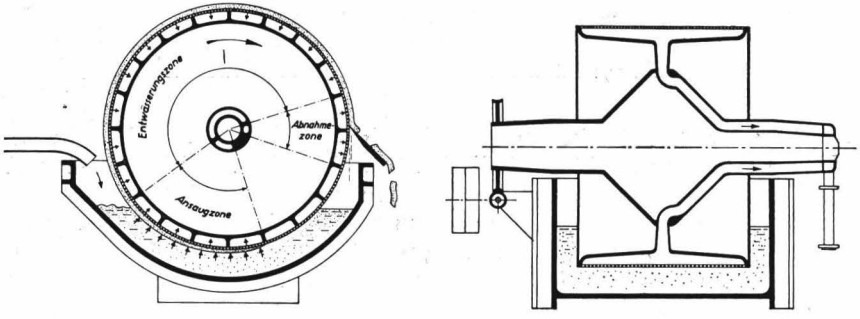


Abb. 25: Trommel-Saugzellenfilter

die Trommelbreite einnehmenden Zellen zusammengesetzt. Sie werden beim Umlaufen derart unter Vakuum bzw. Überdruck gesetzt, daß beim Eintauchen das Festgut angesaugt und beim Heraustreten aus dem Gemisch im Luftstrom getrocknet wird; vor dem Wiedereintauchen erhalten die entsprechenden Zellen Druckluft, die den Filterkuchen abhebt. Er wird dann von einer Abstreifvorrichtung abgenommen (Abb. 25). Bei anderen Ausführungen wird das Filtertuch von der Trommel abgehoben und über eine Ablenkwalze geführt, an der beim Umlauf das Filterprodukt abgehoben wird oder abbröckelt. Das Filtrat fließt durch

die mit den Zellen verbundenen Luftkanäle zum Steuerkopf an der Achse ab und wird in einem Vakuumkessel an der Luftpumpe aufgefangen (z. B. Imperial-Filter, Zellenfilter von Buckau-Wolf, Grevenbroich-Neuss) (Abb. 26).

Zur mechanischen Reinigung von Abwässern werden Filter aus Koks, Schlacke, Holzwolle, Reisig und ähnlichem Material benutzt. Sie kommen nur für kleine Abwassermengen in Betracht und sind meistens mechanischen Absetzbecken nachgeschaltet. Zur Beseitigung des Schlammes müssen sie ausgewaschen oder ausgewechselt werden, sind also umständlich im Betrieb bei nur geringem Wirkungsgrad. Gelegentlich sind gewisse Erfolge durch solche Einrichtungen bei öl- und fetthaltigen Abwässern erzielt worden. Größere Leistungen sind mit *Sandfiltern* zu erreichen. Sie erfordern Spüleinrichtungen zum Ausspülen des abgefilterten

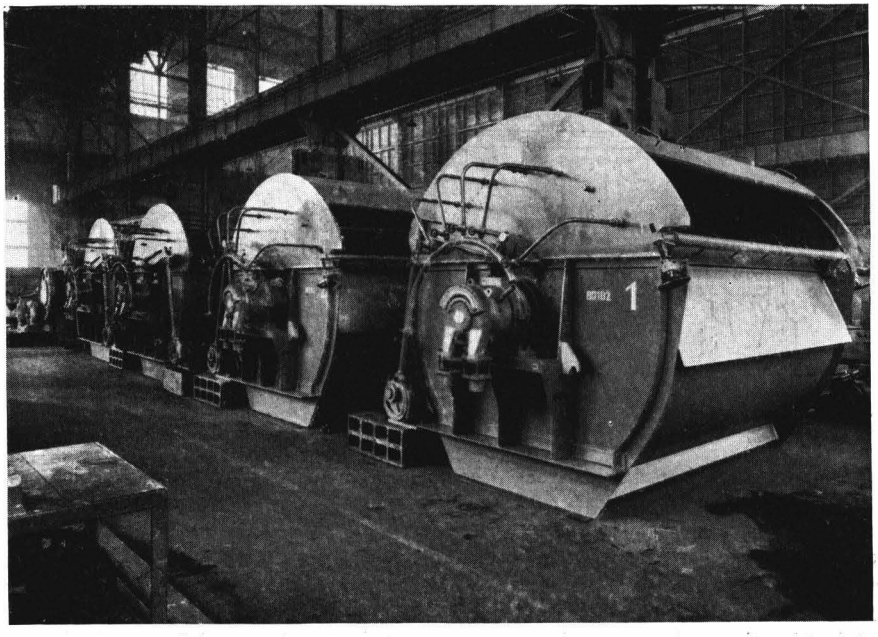


Abb. 26: Saugzellenfilter (Maschinenfabrik Buckau-Wolf, Grevenbroich)

Schlammes, wobei auch die untersten Schichten erfaßt werden müssen, was gleichmäßiges Korn und die Ausbildung eines besonderen Spülbodens erfordert. Sie eignen sich nicht für organisch verunreinigte und für öl- und fetthaltige Abwässer.

Flotationsanlagen

Flotationsanlagen kommen zur Anwendung, wenn die im Abwasser enthaltenen festen Stoffe wegen ihres geringen spezifischen Gewichtes sich schwer oder überhaupt nicht selbsttätig absetzen. Die festen Stoffe werden durch Anlagerung feinster Luftbläschen zum Aufschwimmen gebracht und lagern sich als schaumartige Schwimmschicht auf der Oberfläche ab, wo sie abgenommen werden. Sie werden vorwiegend verwendet, um die im Abwasser enthaltenen Stoffe zurückzugewinnen und sie der Fabrikation wieder zuzuführen.

Das Aufschwimmen der festen Stoffe ist dann gewährleistet, wenn neben einer ausreichenden Belüftung eine sichere Bindung von Luftbläschen an die Schwebeteilchen erfolgt. Hierzu wird durch Beimischung von Netzmitteln – sogenannter Schäumer – die Oberflächenspannung des Wassers vermindert. In Verbindung mit der zugeführten Luft wird damit eine kräftige Schaumbildung erzielt. Durch Zugabe von Flockungsmitteln (Sammlern) wird die Wirkung wesentlich erhöht; das richtige Maß der Flockung ist für die Klärwirkung des Verfahrens von wesentlicher Bedeutung.

Die Flotationsanlagen bestehen im wesentlichen aus einem der ganzen Anlage vorgeschalteten Schaumerzeuger, in dem die Luft und die schaum- und flockenbildenden Stoffe dem Abwasser zugesetzt werden, einem trichterförmigen oder zylindrischen Behälter, dem Flotationsbehälter, den das Abwassergemisch von der Mitte nach dem Rande zu langsam durchströmt und in dem die mit Luftbläschen

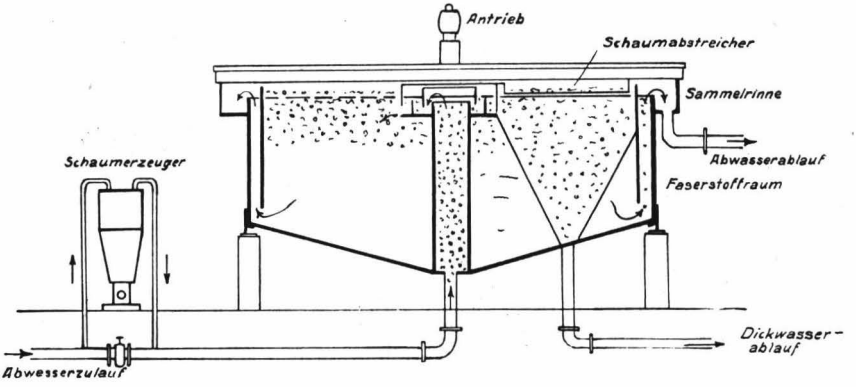


Abb. 27: Schwimmstoff-Fänger (Maschinenfabrik Buckau-Wolf, Grevenbroich)

angelagerten und aufgetriebenen Stoffe sich als Schaumschicht auf der Oberfläche sammeln, und schließlich aus einer Vorrichtung zum Abnehmen der Schaumschicht.

Die Flotationsanlagen werden besonders in der Papier- und Zellstoffindustrie zur Wiedergewinnung feiner Fasern nach Siebanlagen gebraucht. Sie haben ferner in Ölraffinerien, Leimfabriken und Schlachthöfen Anwendung gefunden. Aber auch für Abwässer mit spezifisch schwereren Stoffen, z. B. Erz- und Kohleteilchen, haben sie sich als geeignet erwiesen. Die bekanntesten Ausführungsarten für Abwässer der Papier- und Zellstoffindustrie sind der Wolf-Schwimstoff-Fänger und der Savalla- bzw. Adka-Stoff-Fänger.

Bei dem *Wolf-Schwimmstoff-Fänger* (Abb. 27) wird ein Teil des Abwassers von dem Zuleitungsrohr abgezweigt, durchläuft den Schaumerzeuger und wird dem übrigen Abwasser wieder zugeleitet. Das Abwasser tritt in der Mitte des Flotationsbehälters ein und wird dort in einem zylinderförmigen Durchmischungsraum nach oben geleitet, wo es zunächst durch auf- und absteigende Bewegung in einem mit Leitwänden versehenen Behälter von überflüssigen Luftbläschen befreit wird. Von dort fließt das Abwasser durch den Behälter zum äußeren Rande und zur Ableitungsrinne ab. Über dem Flotationsraum kreist ein Schaumabstreifer,

durch den der Schaum in einen schmalen, radial angeordneten trichterähnlichen Schaumbehälter befördert wird. Auf ähnlichem Prinzip beruht die Wirkungsweise des *Aeroflotors* (Abb. 28), jedoch wird bei diesem die Luft in einem vorgeschalteten Druckkessel unter Kompression im Abwasser gelöst, um bei der Entspannung im Flotationsraum in feinen Bläschen zu entweichen. Die Bläschen heften sich an die Schwebestoffe des Abwassers und bringen sie zum Auftreiben.

Der *Savalla-* (Abb. 160, 161) und der *Adka-Stoff-Fänger* unterscheiden sich von der beschriebenen Anlage dadurch, daß das Abwasser im Flotationsbehälter unter *Vakuum* steht, wodurch die Schaumbildung und das Auftreiben der leichten Stoffe gefördert wird. In der Zuleitung werden Chemikalien beigegeben und durch einen Injektor Luft eingeführt. In einem besonderen Durchmischungsraum wird Schaum

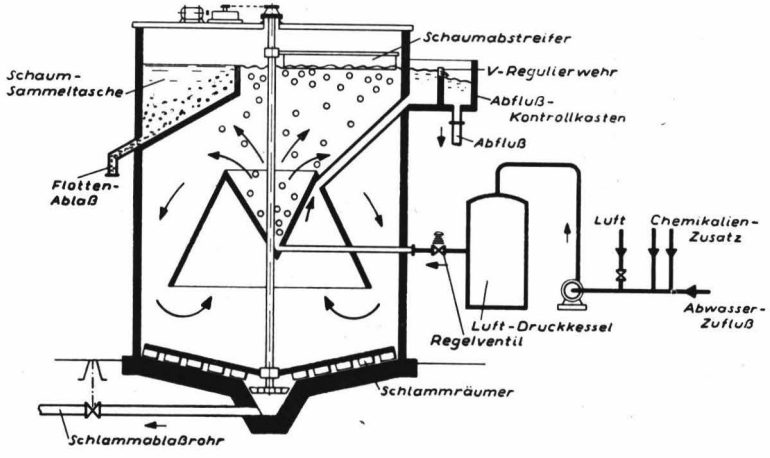


Abb. 28: Aeroflotor (Bran und Lübbe, Hamburg)

erzeugt. Nach dem Durchgang durch einen länglichen Trog, der zur Abscheidung überflüssiger Luftbläschen dient, gelangt das Abwasser in den hochliegenden, unter Vakuum stehenden Flotationsbehälter, der radial durchströmt wird. Der Schaum wird am Rande des Behälters durch eine Vakuumpumpe abgesaugt.

Fett-, Öl- und Benzinabscheider

Feste und flüssige Leichtstoffe werden, falls sie nicht emulgiert sind und in nicht zu großen Mengen anfallen, bei der mechanischen Reinigung des Abwassers in Absetzbecken als Schwimmschlamm abgetrennt. Da größere Mengen jedoch den Absetzvorgang ungünstig beeinflussen können, ist in solchen Fällen die vorherige Abtrennung in besonderen Anlagen notwendig. Bei gewerblichen Abwässern hat außerdem – im Gegensatz zu den häuslichen Abwässern – die Wiedergewinnung der hier meist unverschmutzt anfallenden Stoffe eine nicht unwesentliche betriebswirtschaftliche Bedeutung (Wollfett, Schlachtfett, Schmieröl u. ä.). Hierfür dienen *Fett- und Ölabscheider*. Diesen müssen die nicht fett- und ölhaltigen Abwässer ferngehalten werden.

Die Abtrennung erfolgt in Behältern oder Becken, die so ausgebildet sind, daß das Abwasser die untere Zone langsam durchfließt, während die leichten Stoffe

aufschwimmen und sich auf der Oberfläche als gleichmäßig starke Schwimmdecke ansammeln. Für die Bemessung ist die Steiggeschwindigkeit maßgebend, die durch Versuche zu ermitteln ist. Sie ergibt in Verbindung mit der Abwassermenge die erforderliche Oberfläche des Beckens. Für den Kanalschutz genügt im allgemneien eine Aufenthaltsdauer des Abwassers im Becken von einigen Minuten. Wichtig ist hierbei, daß der Sinkschlamm durch geeignete Ausbildung des Beckens selbsttätig entfernt wird.

Für die Fettabscheider sind Normen für verschiedene Größen aufgestellt worden (DIN 4040). Bei der Festlegung der verschiedenen Größen waren neben der Stärke des Abwasseranfalls die Gesichtspunkte des Kanalisationsschutzes maßgebend. Fettabscheider bestehen in der Hauptsache aus Becken, in welche das

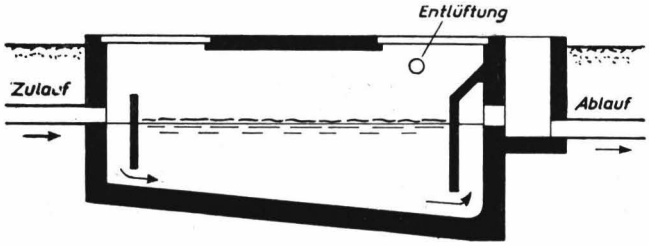


Abb. 29: Einkammer-Fettabscheider nach DIN 4040

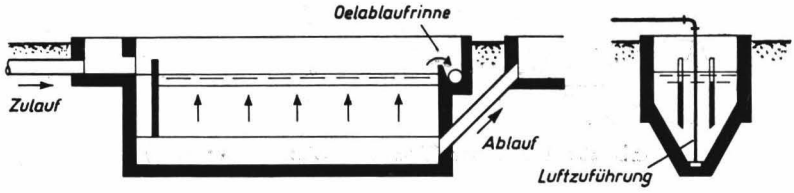


Abb. 30: Belüfteter Ölabscheider

Abwasser an der Sohle ein- und abgeleitet wird. Hierdurch wird eine ruhige Oberflächenschicht erzielt. Zur leichteren Sinkschlammabführung ist die Sohle gegen den Ablauf geneigt und das Abflußtauchrohr mit engem Querschnitt ausgebildet (Abb. 29).

Bei Großanlagen kann der Wirkungsgrad der Fett- und Ölabscheider durch Einblasen fein verteilter Luft erhöht werden. Die Luftbläschen binden durch ihre Oberflächenspannung feinere Fett- und Ölteilchen und treiben sie als Schaum hoch. Das Schäumen wird durch entgegenwirkende Stoffe, z. B. Säuren, Metallsalze, beeinträchtigt. Die belüfteten Fettfänger bestehen aus einem rechteckigen Becken mit Schrägwänden und schmaler Sohle; in dieser liegen die gelochten Rohre für die Lufteinführung. Das Becken ist durch zwei parallele, in Höhe des Wasserspiegels geschlitzte Trennwände in drei Längsabteilungen geteilt. Im mittleren Teil über der Sohle steigt die Luft hoch, die mitgerissenen Leichtstoffe treten an der Wasseroberfläche durch die Schlitze der Tauchwand in die seitlichen Teile mit wirbelfreiem Durchfluß, von wo sie abgezogen werden. Der Sinkschlamm rutscht an den Böschungswänden ab und wird durch den Wasserstrom zu dem

engen Ablaufrohr geführt. Die belüfteten Fettfänger haben sich z. B. für Wollwaschwässer, Walzwerksabwässer u. a. m. bewährt (Abb. 30).

Die Wirkung der belüfteten Öl- und Fettfänger kann dadurch wesentlich erhöht werden, daß der eingeblasenen Druckluft Chlorgas zugesetzt wird. Die Zugabe von Fällungsmitteln (Eisensulfat oder Eisenchlorid) erhöht die Abscheiderwirkung, beeinträchtigt aber das gewonnene Gut. Ebenso kann die Abscheiderwirkung durch den Einbau von Holzgattern (Kolloidoren) verbessert werden.

Benzinabscheider sind für Kraftwagenhallen vorgeschrieben, um das Kanalnetz von einem explosiven Gas-Luft-Gemisch freizuhalten. Für ihre Ausbildung sind Normenblätter aufgestellt worden (DIN 1999). Benzinabscheider arbeiten nach dem gleichen Prinzip wie die Fett- und Ölabscheider. Wegen ihrer Feuergefährlichkeit bedürfen sie besonderer, gegebenenfalls behördlicher Überwachung, die sich vor allem auf rechtzeitige Entfernung des angesammelten Treibstoffes erstreckt.

Absetzanlagen

Absetzanlagen sind von Abwasser durchströmte Becken, in denen die Fließgeschwindigkeit des Abwassers soweit verlangsamt wird, daß sich die abscheidbaren Sinkstoffe auf dem Boden als Sinkschlamm absetzen und die abscheidbaren Schwimmstoffe an der Wasseroberfläche als Schwimmschlamm ansammeln. Die Stärke der sich auf der Beckensohle ablagernden Schicht des Sinkschlammes nimmt von der Einlaufseite zur Ablaufseite im allgemeinen stark ab, während sich der Schwimmschlamm auf der ganzen Oberfläche in gleich starker Schicht ausbreitet. Beide Schichten werden im Becken zurückgehalten. Außer den abscheidbaren Stoffen finden sich in jedem Abwasser Stoffe organischer oder anorganischer Natur als feinere Schwebestoffe, die sich wegen ihrer Kleinheit oder wegen ihres geringen spezifischen Gewichtes auch in ruhendem Wasser nicht absetzen. Werden während des Absetzvorganges Flocken gebildet, so nehmen diese beim Absinken oder Aufsteigen nicht abscheidbare Stoffe mit. Der Reinigungsgrad wird dadurch erhöht. Durch das Mischen verschiedener Abwasserarten – z. B. Abwässer mit verschiedenem pH-Wert, verschiedenem Gehalt an Salzen u. a. – sowie durch Zugabe von Fällungsmitteln kann die Ausflockung halbgelöster oder gelöster Stoffe eingeleitet und erheblich gefördert werden (s. auch Abwasserbehandlung mit Chemikalien). Die gewerblichen Abwässer bieten häufig Gelegenheit, diese Mittel zur Erhöhung des Reinigungsgrades des Abwassers anzuwenden.

Der Wirkungsgrad von Absetzanlagen wird durch die Sedimentmenge einer 1 Liter-Probe des Abwassers an Ort und Stelle nach zweistündigem Stehen ermittelt; gut wirkende Absetzanlagen enthalten im Ablauf nicht mehr als 0,3 ml absetzbarer Stoffe je Liter.

Die Größe des Beckens wird bei gewerblichen Abwässern nach der durch Erfahrung oder Versuche festgelegten Klärzeit (Aufenthaltsdauer des Abwassers im Becken) bemessen:

$$\text{Beckengröße } (m^3) = \frac{\text{Abwassermenge } (m^3/h)}{\text{Aufenthaltsdauer } (h)}$$

Wird die erforderliche Aufenthaltsdauer durch Absetzversuche ermittelt, so sind zu dem rechnerisch bestimmten Inhalt des Beckens Zuschläge für den Schlammraum, tote Räume, Einbauten u. a. m. zu machen. Im allgemeinen wird wie bei

städtischen Abwässern eine Aufenthaltszeit von zwei Stunden einzusetzen sein. Doch gibt es gewerbliche Abwässer, die eine wesentlich längere, u. U. sogar mehrtägige Aufenthaltszeit beanspruchen; schlammbildende Stoffe körniger Natur sowie Öl und Fette, die vielfach eine gleichbleibende Sinkgeschwindigkeit haben, ergeben kürzere Klärzeiten. Unterschiede in der Absetzzeit ergeben sich auch durch das Verhalten der schlammbildenden Stoffe bei der Sedimentation, wobei die Zersetzlichkeit des Abwassers, die Bildung von Flocken oder der Gehalt an Fetten, Ölen und Kolloiden eine Rolle spielen. Bei stark flockenbildenden Abwässern werden besondere Becken – Flockungsbecken mit oder ohne Umwälzung – vorgeschaltet. – Die Beckengröße kann aber auch auf Grund der durch Absetzversuche zu ermittelnden Sink- oder Steigegeschwindigkeit der kleinsten Teile bestimmt werden. Sofern die Absetzgeschwindigkeit *gleichmäßig* ist, ergibt sie in Verbindung mit der in der Zeiteinheit zu- und abgeflossenen Abwassermenge die Größe der Oberfläche:

$$\text{Oberfläche } (m^2) = \frac{\text{Abwassermenge } (m^3/h)}{\text{Sinkgeschwindigkeit } (m/h)}$$

Der Absetzvorgang ergibt je nach der Fließrichtung ein grundsätzliches Unterscheidungsmerkmal von zwei Beckenarten, und zwar von Becken, die vom Abwasser in *horizontaler* Richtung durchströmt werden, und von solchen, in denen sich das Abwasser in *senkrechter* Strömung bewegt.

1. Die *Becken mit horizontaler Durchströmung*, die bei den gewerblichen Abwässern in ähnlicher Form wie bei den städtischen Abwässern ausgebildet sind, ermöglichen erheblich größere Beckeneinheiten bei geringerer Gründungstiefe, haben aber größeren Platzbedarf als die Becken mit senkrechter Durchströmung. Sie werden als Rechteck- und Rundbecken ausgeführt.

Rechteckbecken werden in der Längsrichtung durchflossen. Das Verhältnis von mittlerer Wassertiefe zur Beckenlänge sollte etwa 1:20 bis 1:35 betragen; die zulässige höchste Durchflußgeschwindigkeit beträgt etwa 50 mm/s; sie wird bei normalen Beckenmaßen nicht erreicht und ist nur bei ganz flachen Becken (Sickerbecken) nachzuprüfen. Auf eine wirbelfreie, gleichmäßige Durchströmung des Beckens ist im Hinblick auf eine gute Ausnutzung des verfügbaren Klärraumes zu achten. Sie erfordert eine besondere Ausbildung des Zulaufs und besonders auch des Ablaufs. Grundsätzlich sind Zu- und Ablauf auf die gesamte Beckenbreite durch eine Überfallschwelle, Zahnschwelle oder Zuführungsstutzen gleichmäßig zu verteilen. Zur gleichmäßigen Verteilung des Zuflusses in der Wassertiefe dienen Tauchwände verschiedener Form, feste oder schwebende Gitterstäbe, Umkehrung der Einströmungsrichtung zur Stirnwand, besonders ausgebildete Einlaufstutzen (Stengel-Einlauf von Passavant, Geiger-Einlauf u. a.). Die Verminderung des wirksamen Querschnittes durch Einbauten oder tiefere Tauchwände ist zu vermeiden. Der Schichtenbildung im Becken, die vor allem durch Temperaturunterschiede und Schwankungen der Dichte begünstigt wird und den Absetzvorgang u. U. stark stören kann, wird u. a. durch Leitbleche oder -wände zur Verteilung der Ablauföffnungen über die ganze Beckentiefe entgegengewirkt (Anordnungen von Aquapura (Abb. 31), Passavant).

Bei den *Rundbecken* wird das Abwasser in der Mitte eingeführt und fließt über den Rand ab. Damit wird in einfacher Weise eine gleichmäßige Verteilung des Abwassers auf den Durchflußraum bei nur geringer Wirbelbildung erzielt. Die lange Überfallkante macht sie für leichten, flockigen Schlamm besonders geeignet

(Papier-, Zellstoffindustrie, Nachbecken nach biologischer Reinigung, bei Zusatz von Flockungsmitteln). Die Wirkung wird erhöht, wenn das Abwasser tief eingeführt wird, so daß sich eine schräg nach oben gerichtete Strömung ergibt.

Aus der Art der *Schlammbeseitigung* in den horizontal durchströmten Becken ergeben sich verschiedene Beckenarten, bei denen der Schlamm entweder nach Trockenlegung des Beckens oder unter Wasser bei laufendem Betrieb ohne Störung des Absetzvorganges ausgeräumt wird. Für gewerbliche Abwässer kommen

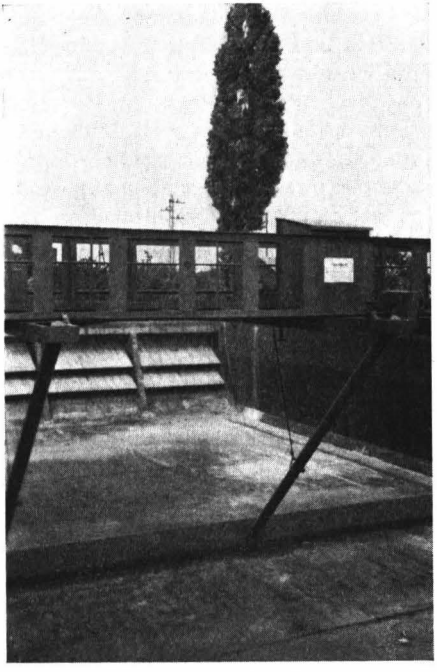


Abb. 31: Blick auf das Ablaufende eines leerstehenden Absetzbeckens, Bauart Aquapura, Berlin-Charlottenburg, mit jalousieartigen Leitwänden zur Verhütung der Schichtenbildung. Im Vordergrund die Räumerbrücke

nach dem heutigen Entwicklungsstand vorwiegend in Frage: Auflandungsteiche, Sickerbecken, Trichterbecken, Becken mit Schlammausräumung nach Ablassen des Abwassers, Becken mit mechanisch bewegten Schlammausräumern.

a) *Auflandungsteiche* sind einfache Erdbecken, in denen der abgesetzte Schlamm bis zur «Auflandung», d. h. bis zur Auffüllung des Beckens liegen bleibt. Dann wird ein neuer Teich in Betrieb genommen. In die Sohle wird eine Sickeranlage eingebaut, die während des Betriebes geschlossen ist und nach der Auflandung zur besseren Trocknung des Schlammes geöffnet wird. Die Auflandungsteiche haben sich als billige Anlagen zur Reinigung nicht fäulnisfähiger Abwässer bewährt; sie kommen besonders für Kohlenwäschen, chemische Fabriken, Kraftanlagen (Aschespülwässer) und ähnliche Betriebe in Betracht, die Abwässer mit mineralischem Schlamm liefern. – Im Bergbau werden bei der Naßaufbereitung von Erzen vielfach Klärteiche verwendet, die durch den Ausbau von Talböden unter

Errichtung eines Sperrdammes geschaffen wurden. Auf diese Weise entsteht eine kleine Talsperre, die im Laufe der Zeit mit dem Schlamm angefüllt wird.

b) *Sickerbecken* (s. S. 344) sind einfache, rechteckige Becken, die vom Abwasser in der Längsrichtung in flacher Schicht – etwa 0,4 m Wassertiefe – durchflossen werden. Die Sohle besteht aus einer dränierten, meist mit Ziegelsteinen oder Zementplatten mit freien Fugen abgedeckten Schotter-, Schlacken- oder Kieslage, der «Sickerschicht», auf der sich der Schlamm absetzt. Die Ausmündung der Dränrohre ist verschließbar; während der Beschickung des Beckens sind die Rohre geschlossen. Nach dem Anwachsen der Schlammschicht auf eine bestimmte Höhe wird das Abwasser abgestellt und die Dränung geöffnet. Der Schlamm trocknet auf der Sickerschicht und wird dann ausgeräumt.

Es sind mindestens *drei* Becken vorzusehen: ein Becken dient als Absetzraum, das zweite – nach Ablassen des Abwassers – als Schlammtrockenplatz, während das dritte ausgeräumt wird. Empfehlenswert ist die doppelte Anzahl; wenn zwei Becken für den Absetzbetrieb hintereinander geschaltet sind, kann das erste dieser Becken möglichst zugeschlämmt werden, während im zweiten noch eine ausreichende Klärung erfolgt. Im zweiten Beckenpaar trocknet der Schlamm, während er im dritten ausgeräumt wird.

Die Sickerbecken eignen sich vorwiegend für Abwässer mit nicht fäulnisfähigem, aber leicht dränierbarem Schlamm (mineralischer Schlamm aus der Kohlenwäsche, Erzaufbereitung u. ä.).

c) *Einfache rechteckige Becken*, bei denen der Schlamm nach Ablassen des Abwassers ausgespült wird, haben senkrechte oder geböschte Wände und eine befestigte Sohle. Die Sohle erhält ein vom Zulauf zum Ablauf ansteigendes Gefälle (1:40 bis 1:20). Zweckmäßig ist die Anordnung einer Schlammrinne in der Mitte, die von beiden Längsseiten nach der Mitte ein Quergefälle hat. An der Einlaufseite befindet sich ein Schlammsammelraum in Form einer Rinne oder eines Trichters. Der Schlamm wird nach Entleerung des Beckens mit Handschiebern in die Rinne oder den Trichter zusammengeschoben, wobei mit Spülwasser nachgeholfen werden kann, und von dort abgelassen oder abgepumpt. Ein Doppelbecken oder eine Beckengruppe ist für den Betrieb notwendig. Diese Becken werden mit Wassertiefen bis zu 2,0 m oder als Flachbecken ausgeführt. Sie kommen nur für kleine Abwassermengen mit nicht fäulnisfähigem Schlamm in Betracht, z. B. für die Abwässer eines bestimmten Fabrikationszweiges in Verbindung mit chemischer Behandlung, bei der Metallbearbeitung, für Reparaturwerkstätten, in der Textilindustrie u. a.

d) Bei den *Trichterbecken* ist die Sohle des rechteckigen Langbeckens in Trichter aufgelöst, an deren Spitze sich ein Schlammsumpf befindet. Hier dickt sich der Schlamm infolge des höheren Wasserdrucks ein, d. h. er wird wasserärmer. Er wird durch Schlammablaßrohre ohne Unterbrechung des Betriebes abgelassen (Abb. 32). In der Berechnung wird nur der über der oberen Trichterkante liegende Raum als wirksamer Absetzraum eingesetzt. Diese Becken kommen auch für größere Abwassermengen und alle Schlammarten in Betracht, die durch Rohrleitungen ohne Versetzungsgefahr abgeleitet werden können.

e) *Rechteckige Becken mit mechanisch bewegten Schlammausräumern* haben eine ebene, flach gegen die Ablaufseite ansteigende Beckensohle. Der Schlamm wird durch Schlammschieber auf der Beckensohle unter Wasser fort- und in eine längs der Einlaufseite liegende Schlammrinne oder Trichterreihe zusammengeschoben. Von hier wird er wie bei den Trichterbecken unter Wasserüberdruck abgelassen oder

abgepumpt (Abb. 33). Die Schlammschieber sind Schilde, die entweder durch ein endloses Band auf der Sohle fortbewegt oder von einem auf den Beckenlängswänden fahrenden Steg nachgeschleppt werden. Die Geschwindigkeit ihrer Fortbewegung beträgt 10 bis 60 cm/s. Je leichter der Schlamm ist, um so geringer muß die Geschwindigkeit sein. Der Schwimmschlamm wird entweder durch einen am Brückensteg angebrachten Schwimmschlammschieber gleichzeitig mit dem Sinkschlamm zur Einlaufseite oder beim Rückwärtsgang mit der Fließrichtung durch einen auf- und abklappbaren Schieber zur Ablaufseite geschoben und durch Rinnen abgeleitet.

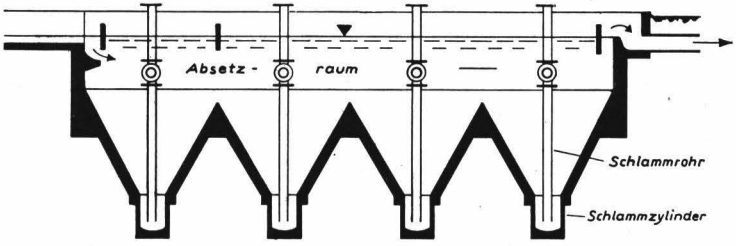


Abb. 32: Trichterbecken mit Schlammablaßrohren

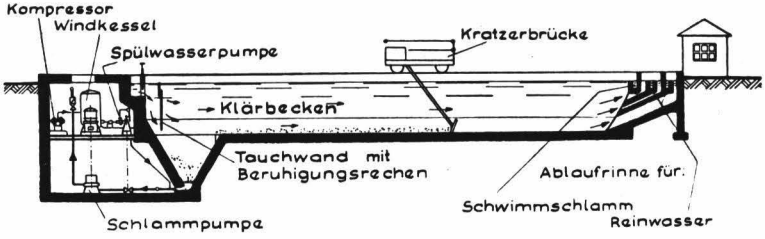


Abb. 33: Rechteckiges Absetzbecken mit Schlammausräumer («Aquapura», Berlin)

Wegen des Schieberstegs macht man die Becken nur 6 bis höchstens 12 m breit, die Länge ist im Hinblick auf den Schlammschub auf etwa 40 m begrenzt; die Beckentiefe beträgt an der flachsten Stelle (Ablaufseite) 1,20 m. Erforderlichenfalls wird der notwendige Absetzraum in mehrere Beckeneinheiten aufgeteilt. Der Schiebersteg wird dann unter Benutzung einer Schiebebühne für mehrere Becken verwendet. Sandfang und Rechen müssen gegebenenfalls vorgeschaltet werden, da durch Sperrstücke und Sand Störungen beim Ausräumen des Schlammes hervorgerufen werden können.

Diese Becken kommen nur für größere Abwassermengen in Betracht. Sie eignen sich nicht für körnigen und ebensowenig für leichten flockigen Schlamm, z. B. als Nachbecken von biologischen Anlagen. Im übrigen zeichnen sie sich durch gute Absetzwirkung, leicht zu handhabende Schlammausräumung, übersichtlichen Betrieb und einfache Bauformen bei geringer Gründungstiefe aus.

Um diese Art der Schlammausräumung auch für *sandigen Schlamm* nutzbar zu machen, werden Langbecken verwendet, die im Querschnitt als Rinnen mit steilen Böschungswänden ausgebildet sind. Ein dem unteren Rinnenquerschnitt angepaßtes dreieckförmiges Schieberbrett wird durch eine Fahrbrücke zur Einlaufseite

gezogen, wo sich der Schlammsammelschacht befindet. Bei dieser Beckenform kann der Schlamm auch durch einen mit der Fahrbrücke verbundenen Saugkopf (Schlepprüssel) angesaugt und dann seitlich ausgestoßen werden. Diese beiden Beckenarten sind u. a. für Rübenwaschwässer geeignet.

f) *Bei den Rundbecken mit mechanisch bewegten Schlammausräumern* wird das Abwasser in der Mitte des kreisrunden Beckens zugeleitet, von wo es unter einer zylinderförmigen Tauch- oder Gitterwand, die zur Beruhigung und gleichmäßigen Ver-

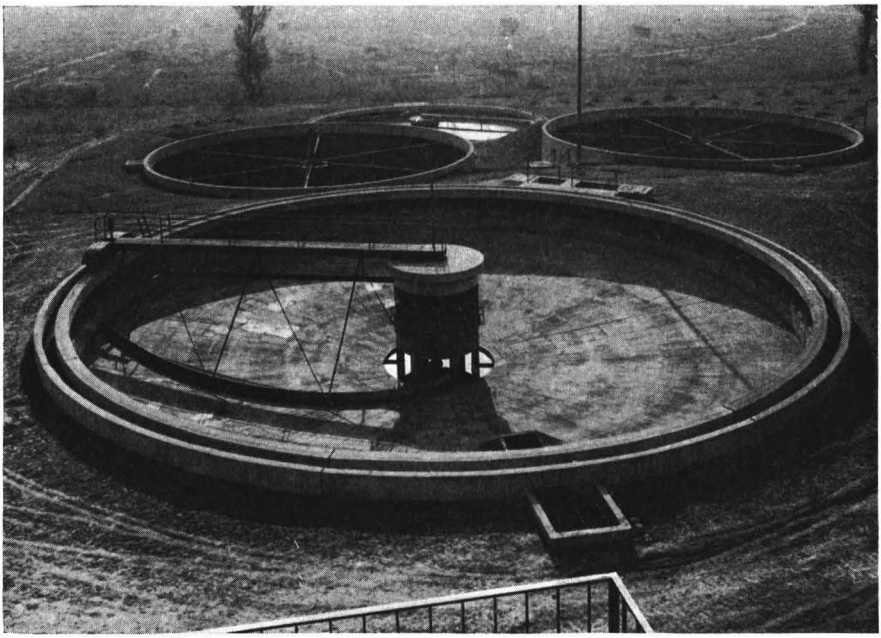


Abb. 34: Absetzbecken mit radialem Wasserdurchfluß und spiralförmigem Schlammschieber (Passavant, Michelbach)

teilung des Abwassers dient, nach dem Beckenrand abfließt. Der innere Teil der Anlage kann auch als Reaktions- oder Flockungsbecken ausgebildet werden. Der Schlamm wird durch kreisende Schieberschilde nach der Mitte des Beckens zusammengeschoben, wo sich ein Schlammtrichter befindet. Der Schlammschieber kann aus einem spiralförmigen, von der Mitte bis Beckenrand reichenden umlaufenden Schild bestehen, das bei einem Umlauf die Hauptmenge des Schlamms nach der Mitte zusammenschiebt (Abb. 34). Er kann aber auch aus einzelnen, umlaufenden Schildtafeln gebildet sein, wobei die Schlammausräumung eine größere Anzahl von Umdrehungen erfordert. In Verbindung mit den Schieberschilden kann ein Saugkopf verwendet werden, der beim Umlaufen den durch die Schieberschilde zu einem konzentrischen Ring zusammengeschobenen Schlamm absaugt (s. Abb. 103).

Die runden Becken mit bewegten Schlammausräumern werden mit Durchmessern von 20 bis 30 m, höchstens 40 m hergestellt. Die Tiefe beträgt am Umfang 1,50 m; die Sohle hat je nach der Schieberart ein Gefälle von 1:12 bis 1:4 nach

der Mitte. Diese Becken kommen nur für größere Abwassermengen in Betracht. Ebenso wie die Rechteckbecken mit Schlammausräumern eignen sie sich nicht für besonders schweren oder besonders leichten Sinkschlamm.

Für sandigen oder körnigen Schlamm sind Spezialausführungen des Rundbeckens entwickelt worden (s. Abwässer der Kohlenwäschen).

g) *Zweistöckige Anlagen (Emscherbrunnen u. ä.)* sind Absetzbecken, deren Sohle aus stark gegeneinander geneigten, an der unteren Kante einen Schlitz freilassenden Flächen besteht. Auf diesen Flächen rutscht der Schlamm in den darunterliegenden Schlammraum, der gewöhnlich einen für die Ausfaulung des Schlammes ausreichenden Rauminhalt hat. Durch die selbsttätige Trennung des Abwassers vom Schlamm ergibt sich ein einfacher Betrieb. Für gewerbliche Abwässer dürften solche Anlagen nur dann in Frage kommen, wenn eine Mischung mit häuslichen Abwässern in größerer Menge stattfindet oder das betreffende Abwasser seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten nach einem häuslichen Abwasser nahe steht.

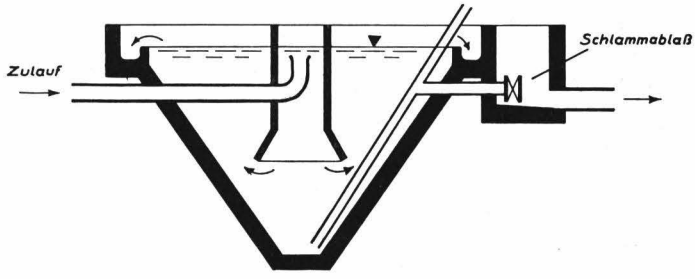


Abb. 35: Absetzbecken mit aufsteigender Wasserbewegung

2. *Absetzbecken mit senkrechter, aufwärts oder abwärts gerichteter Strömung* finden bei gewerblichen Abwässern vielfache Anwendung. Neben den Becken, die lediglich zur Reinigung des Abwassers dienen und ähnliche Bauformen wie die Absetzbecken für häusliche Abwässer haben, sind nach dem gleichen Grundsatz Sonderkonstruktionen zur Wiedergewinnung von Schlammgut entwickelt worden.

Bei den Becken mit senkrechter Durchströmung wird der Durchflußquerschnitt bei wechselndem Abwasserzufluß nur wenig verändert. Dies bedingt bei stärkerer Belastung eine Verschlechterung des Wirkungsgrades, und zwar in höherem Maße, als es bei gleichbleibendem Querschnitt in horizontaler Strömung der Fall ist. Die Becken haben den Vorteil geringer Platzbeanspruchung und leicht zu handhabender Schlammausräumung unter Wasser. Sie kommen im Hinblick auf die Empfindlichkeit gegen Wasserstöße vorwiegend für *gleichmäßig* zufließende Abwassermengen in Betracht, besonders dann, wenn viel Schlamm anfällt.

Die Becken werden als Zylinder mit trichterförmigem Boden oder als Kegel mit untenliegender Spitze ausgeführt. Bei rechteckigem Grundriß ergeben sich entsprechende Bauformen. Das Abwasser wird durch ein bis in den unteren Teil reichenden Zylinder zentral über der Trichterspitze eingeleitet und fließt zu dem oberen Beckenrand, wo horizontale Überfallkanten mit Abflußrinnen und Tauchwänden angeordnet sind. Infolge Vergrößerung des Durchflußquerschnittes vor dem Überfall wird die Wasserbewegung verlangsamt und eine Beruhigungszone geschaffen. Wegen dieser Wasserbewegung eignen sie sich besonders für leichten,

flockigen Schlamm; sie werden als Nachbecken bevorzugt, kommen aber auch für Abwässer in Betracht, die mit chemischen Flockungsmitteln behandelt werden (Abb. 35).

Es wird vorzugsweise die kegelförmige Bauform als zweckmäßige Weiterbildung des alten Dortmundbrunnens verwendet. Diese hat sowohl wegen ihrer

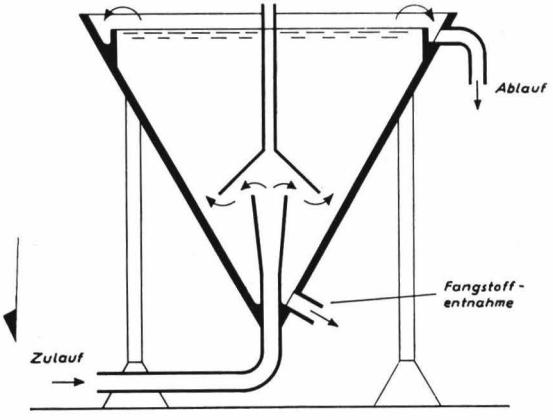


Abb. 36: Faserstoff-Fänger (Füllnerwerk)

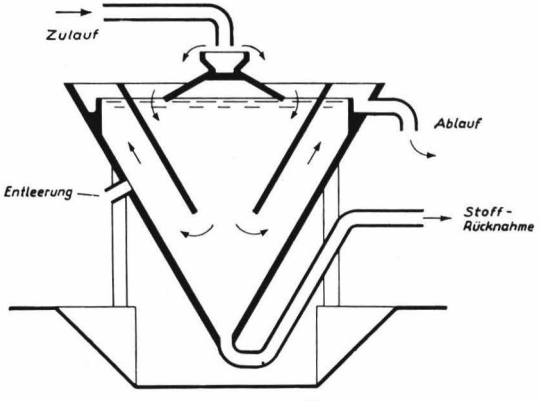


Abb. 37: Stoff-Fänger (System Kropp)

Form als auch aus statischen Gründen im Erdbau geringen Materialverbrauch. Die Brunnen können auch über Flur errichtet werden.

Trichterförmige Absetzbecken mit auf- oder absteigender Wasserbewegung werden in der Industrie vielfach, besonders für faserhaltige Abwässer in der Papier- und Zellstoffindustrie, verwendet, doch auch hier weniger zur Reinigung des Gesamtabwassers als vielmehr zur Rückgewinnung von Stoffen aus dem Ablaufwasser eines bestimmten Fabrikationsvorganges (Abb. 36, 37). Wenn sie auch vorwiegend wirtschaftlichen Zwecken dienen, so entlasten sie doch gleichzeitig die Hauptkläranlage oder ermöglichen die Einleitung der Gesamtabwässer in die Kanalisation

ohne deren weitere Behandlung. Sie werden häufig als über Flur liegende Behälter aus Stahlbeton oder Stahlblech errichtet und zeichnen sich durch geringen Platzbedarf aus. In der Durchbildung der Einzelheiten tragen sie der Eigenart der abzufangenden Stoffe Rechnung. Sie werden als «Stoffänger» bezeichnet (s. Abwässer der Zellstoff- und Papierindustrie).

Anlagen zur Behandlung von Abwässern mit Chemikalien

Die Behandlung mit Chemikalien bezweckt bei gewerblichen Abwässern außer der Neutralisation (s. S. 105, 135)

1. die Ausscheidung solcher festen Stoffe, die durch einfache mechanische Klärung nicht entfernt werden können,
2. die Ausscheidung kolloider, meistens organischer Stoffe sowie gelöster anorganischer Stoffe (vor allem Metallsalze),
3. die durch die Verwendung von Chlor und Chlorsauerstoffverbindungen erzielbaren Wirkungen (Entkeimung, Entgeruchung, Entfärbung, Oxydation u. ä.).

Die unter 1. und 2. genannten Vorgänge kann man als chemische Fällung oder Flockung zusammenfassen. Fällungen und Ausflockungen treten u. U. auch bei dem Zusammenführen zweier verschiedenartiger Abwässer (z. B. mit verschiedenen pH-Werten) auf.

Bei den gewerblichen Abwässern kommt die chemische Fällung sowohl als selbständiges Reinigungsverfahren als auch als Vorstufe der biologischen Reinigung in Betracht. In der Reinigungswirkung nimmt sie eine Mittelstellung zwischen einfacher Sedimentation und biologischer Reinigung ein. Die chemischen Zusätze bewirken eine Flockung im Abwasser, bei der sowohl die grob- als auch die kolloiddispersen Stoffe, d. h. die trübenden und färbenden Bestandteile, als Schlamm ausgeschieden werden.

Die chemische Fällung beruht auf einem Ladungsausgleich der kolloiden Teilchen des Abwassers. Die Vereinigung der Teilchen zu größeren Verbänden wird normalerweise durch die gleichsinnige elektrische Aufladung verhindert. Setzt man aber entgegengesetzt geladene Ionen oder Kolloide hinzu, so tritt ein Ladungsausgleich ein, der «isoelektrische Punkt» wird erreicht, und es kommt zu einer gegenseitigen Ausflockung, die eine völlige Klärung des Abwassers bewirkt.

Für diese Art der Fällung sind die Salze mehrwertiger Metalle wegen der größeren Ladungen, die ihre Hydroxyde aufweisen, besonders geeignet. Die im Abwasserfach am meisten benutzten *Fällmittel* sind deshalb Eisen-III- und Aluminiumsalze mit oder ohne Kalk zur pH-Korrektur. (Die Fällung des ebenfalls viel benutzten 2-wertigen Eisenvitriols wird meistens durch gleichzeitige Belüftung in die 3-wertige Form übergeführt.) Es ist bei der Anwendung des Verfahrens zu beachten, daß man die zur Flockung erforderlichen Fällmittelmengen nicht unterschreiten darf, da schon kleine Fehlbeträge an Fällmitteln ein erhebliches Nachlassen der Klärwirkung zur Folge haben. Andererseits ergeben sich durch die Überdosierung der Fällmittel keinerlei Vorteile; vielmehr kann der in diesem Falle im geklärten Abwasser verbleibende Überschuß an Chemikalien unter Umständen zu unerwünschten nachträglichen Ausscheidungen führen und die Eignung des gereinigten Abwassers für Brauchzwecke erheblich einschränken.

Bei der Anwendung sowohl von Eisen- als auch von Aluminiumsalzen muß ein bestimmter pH-Bereich eingehalten werden. Dieser Umstand hat in der Vergangen-

heit die praktische Durchführung der chemischen Klärung erschwert, weil die gewöhnlich notwendige pH-Korrektur eine weitere Veränderliche in den Vorgang hineintrug und dadurch betriebliche Komplikationen mit sich brachte. Die Abhängigkeit vom pH-Wert läßt sich aber weitgehend vermeiden, wenn die genannten Fällmittel in Verbindung mit aktivierter Kieselsäure (Kieselsäuresol) angewendet werden. Die Anwendung der aktivierten Kieselsäure bietet ferner

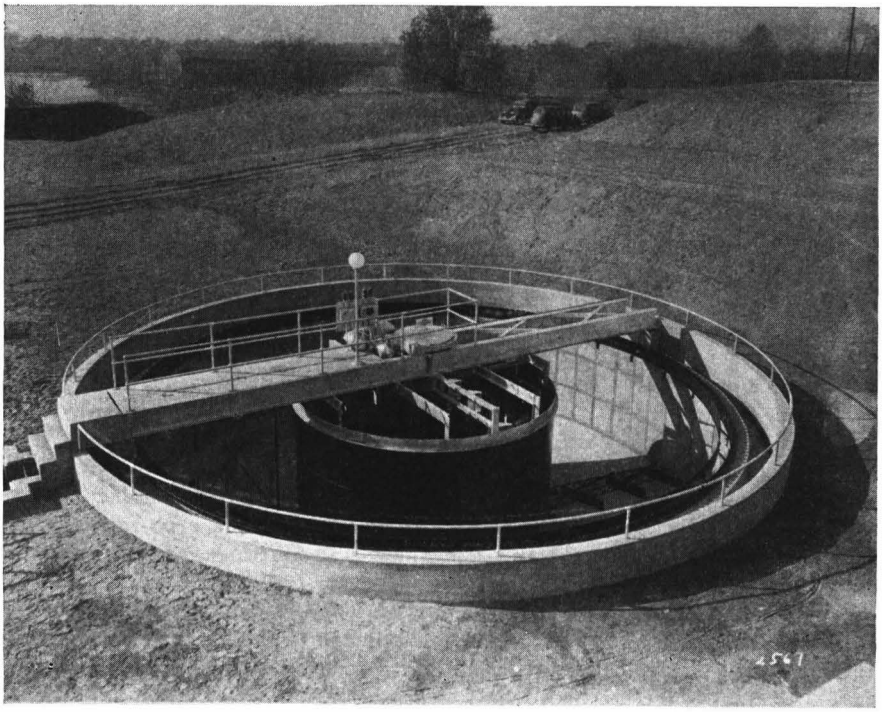


Abb. 38: Kombiniertes Flockungs- und Klärbecken zur chemischen und mechanischen Reinigung von Abwässern (Bauart Dorr)

den Vorteil, daß man den Flockungseffekt mit einem Bruchteil der sonst erforderlichen Fällmittelmengen erreicht. Außerdem weisen die ausgeflockten Stoffe eine höhere Dichte und demzufolge eine größere Sedimentiergeschwindigkeit auf.

Zur Bereitung einer Lösung von aktivierter Kieselsäure wird Wasserglas mit Wasser bis zu einem SiO_2-Gehalt von 1,5% verdünnt, dann mit Schwefelsäure bis auf eine Alkalität von 24 ml n-Natronlauge je Liter abgestumpft. Nach einer Reifungszeit von 1 bis 2 h wird mit Wasser auf einen SiO_2-Gehalt von 0,6% verdünnt. – Nach einer anderen Bereitungsvorschrift werden Wasserglas in verdünnter Lösung und Ammoniumsulfatlösung in äquimolarem Verhältnis gemischt und die Mischung auf einen SiO_2-Gehalt von 2% verdünnt. Nach einer Reifungszeit von 1 h wird der SiO_2-Gehalt durch weiteres Verdünnen des Ansatzes auf eine Konzentration unter 1,3% gebracht.

Zu beachten ist die Reihenfolge, in der die Zuschläge erfolgen: erst nachdem das Kieselsäuresol im Abwasser verteilt ist, soll das Eisen- oder Aluminiumsalz zugesetzt werden.

Als Fällmittel werden ferner Kaliendlaugen mit den Hauptbestandteilen Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat, außerdem adsorptiv wirkende Stoffe, wie Ton, Asche, Huminsäuren und Kohle, benutzt. Als chemisches Klärverfahren ist auch das *Niersverfahren* (s. Abb. 39) anzusehen, bei dem, vom metallischen Eisen (Gußeisenspäne) ausgehend, eine Eisenhydroxydfällung im Abwasser hervorgerufen wird, die auf die Verunreinigungen niederschlagend wirkt. Dieses Verfahren wird mit gutem Erfolg bei der Reinigung von städtischem Abwasser mit

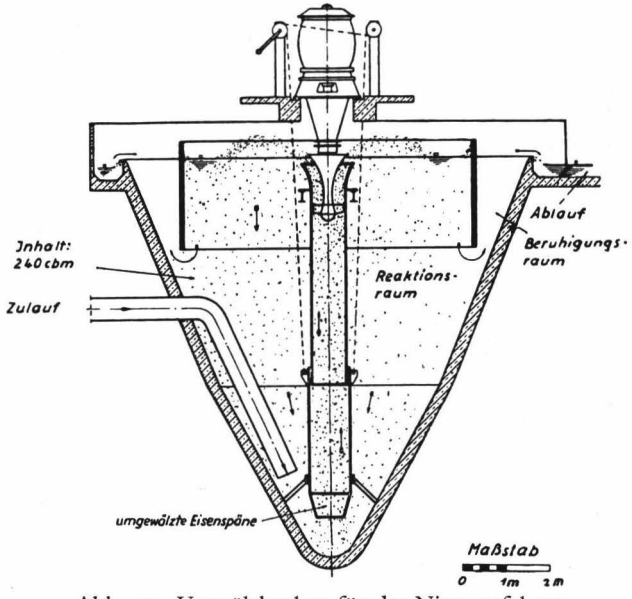


Abb. 39: Umwälzbecken für das Niersverfahren

überwiegendem Anteil von Textil- und Gerbereiabwässern angewendet. – Auf ähnlicher Grundlage beruht das *Pista-Eisenungsverfahren.*

Für die chemische Fällung sind in den USA Anlagen entwickelt worden, in denen Mischung, Flockung und Klärung, gegebenenfalls auch Belüftung, in einem Aggregat zusammengefaßt sind. Dieses ist dementsprechend in verschiedene Abteilungen unterteilt und mit Rührwerk, u. U. auch mit Belüftungseinrichtung ausgestattet. Die Wirkungsweise solcher Anlagen beruht vornehmlich auf der innigen Mischung des Rohabwassers mit den Fällmitteln und dem bereits gebildeten Schlamm (Rücklaufschlamm). Der Schlamm liegt dabei als Suspension mit 1 bis 5 Gew.-% Schwebestoffen vor; die Schlammumlaufmenge beträgt das 2- bis 5fache des Rohwasserzulaufs und muß den jeweiligen Erfordernissen entsprechend reguliert werden. Die Flockung, die durch eine Umwälzvorrichtung gefördert wird, führt zur Bildung eines rasch absinkenden Niederschlages. Die Klärung vollzieht sich durch ein «schwebendes Filter», dessen Tiefe unter dem Wasserspiegel für das gute Arbeiten der Anlage bedeutsam ist. Darunter befindet

sich die Schlammeindickzone. Diese sog. *Schlammkontakt-Anlagen* sind gegen Schwankungen der Abwassermenge verhältnismäßig wenig empfindlich. Die Bauarten «Accelator», «Aero-Accelator», (s. Abb. 40) «Cyclator» (Abb. 41) und «Reactivator» haben auch in Deutschland Eingang gefunden und kommen u. a.

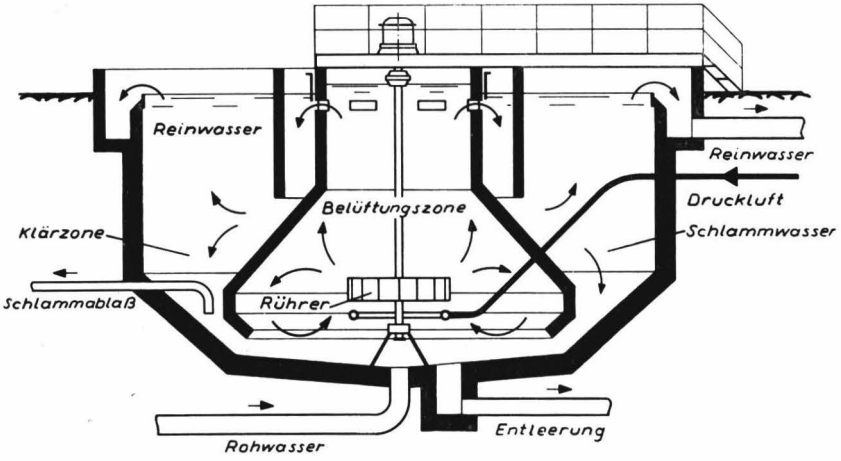


Abb. 40: «Aero-Accelator»-Schlammkontakt-Kläranlage (Lurgi Ges. f. Chemotechnik, Frankfurt a. M.)

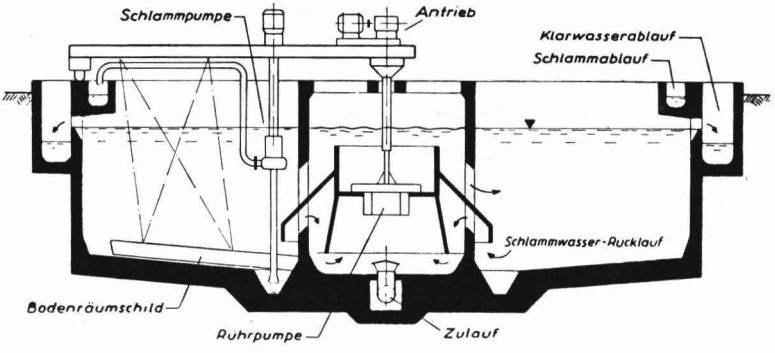


Abb. 41: «Cyclator» Schlammkontakt-Kläranlage (Lurgi Ges. f. Chemotechnik, Frankfurt a. M.)

für die Klärung der Maschinenabläufe von Papierfabriken, der Abwässer von Ölraffinerien, Galvanisieranstalten und Konservenfabriken und der Spülwässer von Beizereien in Betracht.

Chlorung

Chlor und die Sauerstoffverbindungen des Chlors haben in der Behandlung gewerblicher Abwässer neuerdings eine umfassendere Bedeutung als bei städtischen Abwässern gewonnen. Das Chlor dient zur Desinfektion (Abtötung pathogener

Keime), Abtötung tierischer und pflanzlicher Kleinlebewesen (Bekämpfung von Algenwachstum in Kühlwasseranlagen), Frischerhaltung des Abwassers (besonders beim Rücknahmeverfahren), Verhütung von Pilzwucherungen im Vorfluter und zur Bekämpfung von Geruchsbelästigungen (z. B. durch Schwefelwasserstoff und andere flüchtige Schwefelverbindungen). Ferner wird es verwendet zur Unterstützung der mechanischen Reinigung in Absetzbecken, vor allem bei Öl- und Fettabscheidern, zur Verhinderung von Schaumbildung (Kolloidbeeinflussung), zur Entlastung und Fliegenlarvenbekämpfung bei Tropfkörpern. Schließlich wird seine Reaktionsfähigkeit mit anderen Stoffen (z. B. Cyanverbindungen) zur Entgiftung benutzt.

Zur Chlorung benutzt man meistens verflüssigtes Chlorgas aus Stahlflaschen (s. Abb. 42), Transportbehältern oder Tankwagen, das entweder dem Abwasser

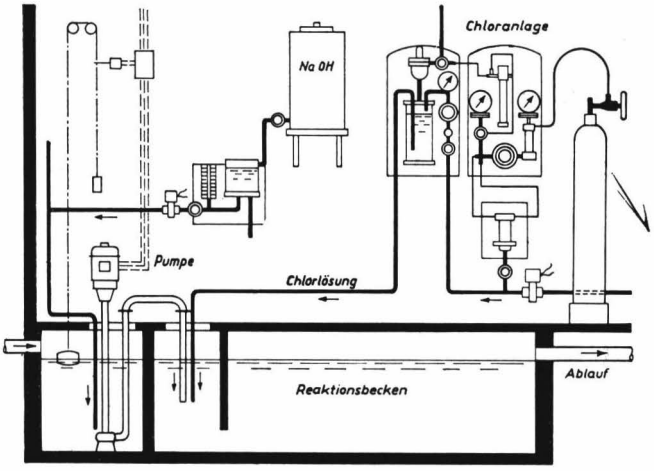


Abb. 42: Chlorungsanlage für die Entgiftung cyanhaltiger Abwässer (Bauart Chlorator, Grötzingen)

direkt zugeführt oder zunächst in Wasser gelöst und dann als Chlorwasser dem Abwasser zugesetzt wird. Für kleinere Abwassermengen wird auch heute noch Chlorkalk mit 25–35% wirksamem Chlor benutzt. Er bedarf wegen seiner leichten Zersetzlichkeit einer sorgsamen Aufbewahrung in geschlossenen Behältern. Durch das bei der Abspaltung sich bildende Calciumhydroxyd hat es eine fällende Wirkung auf Abwasserkolloide. Seltener werden Caporit (reines Calciumhypochlorit mit 65–70% wirksamem Chlor), schließlich in verschiedener Weise hergestellte Hypochloritlösungen (meistens Natriumhypochlorit mit 15–16% wirksamem Chlor) für kleinere Abwassermengen verwendet.

Chloramine, die bei der Trinkwasseraufbereitung zur Entkeimung, Algenbekämpfung und gegen Geruchs- und Geschmacksbeeinträchtigungen häufiger angewendet werden, haben sich in der Abwasserbehandlung wegen der höheren Kosten nicht behauptet. Aus dem gleichen Grunde können auch die nach besonderen Verfahren hergestellte unterchlorige Säure und das Chlordioxyd nur bedingt in Frage kommen. Chlordioxyd ist aber mit Erfolg für die Beseitigung

des Abwassergestankes in Fischmehlfabriken und Tierkörperbeseitigungsanstalten benutzt worden. Versuchsweise ist es auch für die Zerstörung von Phenolen und für die Entgiftung cyanhaltiger Abwässer von Galvanisieranstalten benutzt worden.

Die Zusatzmengen werden nach dem wirksamen (aktiven) Chlor berechnet. Sie richten sich nach dem mit der Chlorung beabsichtigten Zweck *und* nach dem Chlorbindungsvermögen der einzelnen Abwasserarten. In jedem Falle sind die erforderliche Menge und Einwirkungszeit durch Versuche festzustellen. Nach der Behandlung gewöhnlich noch vorhandene Rest-Chlormengen – etwa 0,1 bis 0,3 mg/l – werden bei der Einleitung der gechlorten Abwässer in den Vorfluter und bei der landwirtschaftlichen Verwertung so schnell verbraucht, daß das Pflanzen- und Tierleben nicht geschädigt wird. Nur beim Vorkommen von Phenol im Vorfluter ist größte Vorsicht geboten wegen der Bildung von Chlorphenol, das auch in kleinsten Mengen die Fische, ohne Schädigung ihrer Lebenstätigkeit, für den Genuß unbrauchbar macht.

Dosierungsanlagen und Kontrollgeräte

Die Zusätze an Chemikalien werden meist in flüssiger Form gegeben; seltener werden Chemikalien in Pulverform benutzt.

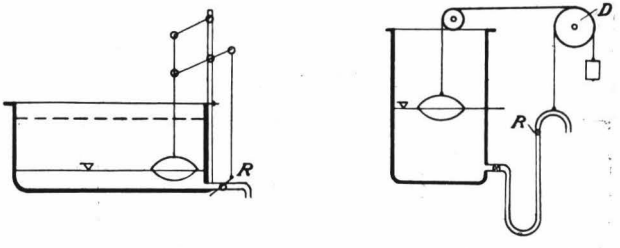


Abb. 43: Einfache Dosierungsapparaturen zur selbsttätigen Regelung der Zusatzflüssigkeit. R = Regulierhahn, D = Doppelrolle

Die einfachsten Dosierungsapparate für flüssige Zusatzmittel bestehen aus einem Lösungsbehälter mit einer durch Schwimmer betätigten Reguliervorrichtung, durch die die Ausflußmenge unabhängig vom Wasserstand im Behälter konstant gehalten wird. Die jeweils benötigte Ausflußmenge wird durch einen Regulierhahn von Hand eingestellt (Abb. 43). Auch Schöpfräder, die vom Abwasserstrom des Abflußgerinnes angetrieben werden und deren Leistung sich in gewissem Umfang der Abwassermenge selbsttätig anpaßt, sind in Gebrauch.

Diese Dosierungsvorrichtungen, die sich mit einfachen, gegebenenfalls behelfsmäßigen Mitteln herstellen lassen, kommen nur für solche Abwässer in Betracht, die in Menge und Beschaffenheit gleichmäßig zufließen, ferner für solche Zusatzmittel, deren Überdosierung aus wirtschaftlichen und abwassertechnischen Gründen ohne wesentliche Bedeutung ist (z. B. Kalk).

Dosierungsapparate, die das Lösungsmittel durch ejektorartig wirkende Saugvorrichtungen ansaugen und das Gemisch in Abwasser-Druck- oder Saugleitungen einführen, haben den Vorteil, daß sie sich mit der Abwasserpumpe selbsttätig ein- und ausschalten und in gewissen Grenzen der geförderten Abwassermenge

anpassen. Der Einbau dieser Apparatur in die Abwasserdruckleitung ist bei schlammhaltigen Abwässern zu vermeiden; die Einspeisung des Zusatzgemisches in die Druck- oder Saugleitung kann mit Leitungsdruckwasser (Rohrunterbrecher!) bei jedem Abwasser erfolgen (Abb. 44).

Die automatische Dosierung nach der Wasser*menge* erfolgt bei Abwasser im allgemeinen durch elektrisch angetriebene Dosierungspumpen. Die Wassermengen werden durch Venturimesser, Staublenden und andere Wassermesser, Tauch-

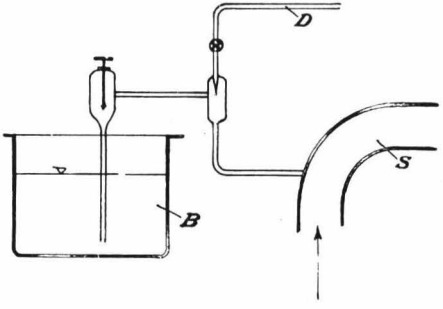


Abb. 44: Injektor-Dosierungsapparat. B = Behälter für Zusatzmittel, D = Druckwasserleitung, S = Saugleitung der Abwasserpumpe

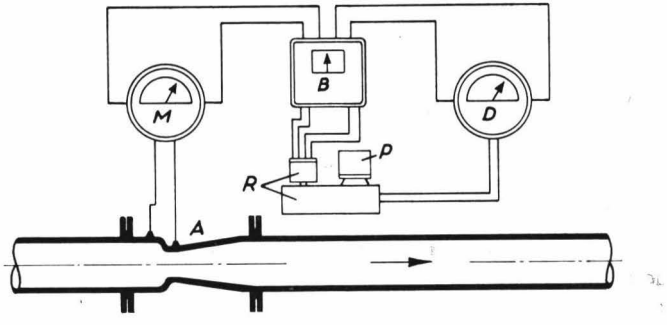


Abb. 45: Halbautomatische Dosierapparatur
A = Abwasserleitung mit Mengenmesser, M = Mengen-Anzeigegerät, D = Drehzahlmesser der Dosierpumpe, B = Bügelregler, R = Regelmotor, Regelgetriebe, P = Antrieb der Dosierpumpe

elektroden u. a. erfaßt und ebenso wie die Dreh- oder Hubzahlen der Dosierungspumpe auf einen Brückenregler übertragen, der die Dosierungspumpe durch einen Regelmotor steuert (Abb. 45).

Die in der Reinwassertechnik verwendeten Dosierungsapparate, bei denen die Dosierungspumpe mit Druckwasser aus der Förderleitung des zu behandelnden Wassers getätigt und auf mechanischem Wege gesteuert wird, kommen im allgemeinen für Abwasser wegen der Verstopfungsgefahr nicht in Betracht. Doch sind die von einer Förderpumpe auf mechanischem Wege gesteuerten Dosierungspumpen verwendbar.

Zur vollautomatischen Dosierung, d. h. zur Regelung der Zusatzmenge an Chemikalien, ist eine Reihe von Dosierungsapparaten entwickelt worden. Ihre Wirkungsweise beruht gewöhnlich darauf, daß eine bestimmte Eigenschaft des Abwassers gemessen und das Meßergebnis durch einen Geber auf ein Differentialsteuergerät und von diesem auf ein Regulierorgan und das Zusatzgerät (Kolbenpumpe, Förderschnecke usw.) übertragen wird (Abb. 46). Die selbsttätige Steuerung der Dosiergeräte kann auf Grund folgender Messungen erfolgen:

Messung der *Abflußmenge*, insbesondere bei Abwässern gleichförmiger Zusammensetzung oder bei Abwässern, die durch eine Ausgleichsanlage gemischt wurden,

pH-Messung bei sauren oder alkalischen Abwässern, die neutralisiert werden sollen; ferner bei toxisch wirkenden Abwässern, z. B. cyan- oder chromathaltigen Abwässern, zu deren Entgiftung es einer pH-Korrektur bedarf. Man wendet ge-

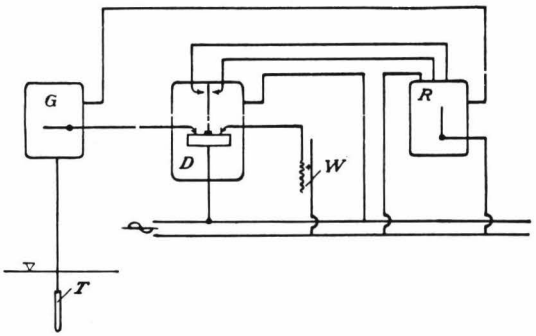


Abb. 46: Vollautomatischer Dosierungsapparat (F. Sauter A.G., Basel)
T = Tauchelektrode, G = Geber, D = Differentialrelais, R = Reglerorgan, W = Einstellwiderstand

wöhnlich die Antimon-Elektrode an, die kräftige Ströme abgibt und durch eine rotierende Bürste sauber gehalten wird, aber gegen Cyanverbindungen, Schwefelwasserstoff, Quecksilberverbindungen u. a. m. empfindlich ist, oder Glaselektroden, die nicht vergiftet werden können, aber bruchempfindlich sind und einen hohen Widerstand haben. Isolationsfehler und statische Aufladungen können Meßfehler von 2 bis 3 pH-Stufen verursachen!

Messung des *Redoxpotentials*, wenn die Abwasserbehandlung Reduktions- oder Oxydationsvorgänge umschließt, wie z. B. bei der Zerstörung von Cyaniden oder bei der Überführung von Chromaten in Chromiverbindungen, ferner für die Steuerung der Abwasserchlorung,

Leitfähigkeitsmessung bei Abwässern, die durch Elektrolyte verunreinigt sind. Häufig sind die Geräte mit Elektroden für verschiedene Meßbereiche ausgestattet, z. B. 0 bis 1000 bzw. 600 bis 2000 Mikrosiemens. Das «Dephimeter» (Dräger) arbeitet mit Hochfrequenzspulen an Stelle von Elektroden. Die Spulen sind um Glas- oder Plexiglasrohr gewickelt, durch welches das Abwasser hindurchfließt. Änderungen der Leitfähigkeit bewirken eine Verstimmung der Schwingungskreise der Spulen, deren Abgleich das Maß für die Änderung der Leitfähigkeit bildet. Das Dephimeter hat ebenfalls zwei Meßbereiche.

Messung des *Trübungsgrades* mittels Nephelometers bei getrübten Abwässern, die mit chemischen Flockungsmitteln geklärt werden sollen,

Messung der *Farbtiefe* bei gefärbten Abwässern.

Umfaßt die Abwasserbehandlung mehrere Stufen, so müssen u. U. für die selbsttätige Steuerung der Dosiergeräte verschiedene Meßelemente verwendet werden. Dies trifft z. B. für chromathaltige Abwässer zu, bei denen zunächst mittels eines pH-Reglers der richtige Säuregrad eingestellt, dann auf Grund des Redoxpotentials das Reduktionsmittel zugesetzt und schließlich wiederum mittels eines pH-Reglers der Zusatz von Lauge zur Neutralisation der Säure und Ausfällung des Chroms gesteuert werden muß. – Ein anderes Beispiel bildet die nach pH-Wert und Abwassermenge gesteuerte Neutralisierung. Die Wassermenge wird durch Tauchelektroden in einem Venturi- oder Staugerinne erfaßt und in einem besonderen Geber mit dem Leitfähigkeitsimpuls multipliziert, oder es werden beide Impulse durch einen Brückenregler dem Fördergerät (Kolbenpumpe) zugeleitet.

Die Meßgeräte können mit Registriereinrichtungen ausgestattet werden; sie liefern dann Aufzeichnungen, die als Beleg für die Betriebskontrolle und zum Nachweis der einwandfreien Durchführung der Abwasserbehandlung dienen können.

Meß- und Regelgeräte bedürfen der Wartung und müssen häufig, mindestens aber einmal in der Woche, überprüft und nachgeeicht werden. Besondere Aufmerksamkeit ist auf die Sauberhaltung der Elektroden zu richten, da diese sich in den meisten Abwasserarten sehr rasch, u. U. schon im Laufe einer Arbeitsschicht, mit einem Belag überziehen und dann keine genaue Anzeige mehr geben können. Auch selbstreinigende Elektroden müssen laufend überwacht werden. – Alle Geräte müssen gegen Feuchtigkeit wirksam geschützt sein und – sofern sie mit hohen Widerständen arbeiten – auch gut geerdet werden, um Meßfehler infolge statischer Aufladung zu vermeiden. Im Freien aufgestellte Geräte können zur Ausschaltung störender Temperatureinflüsse im Winter mit einer 15-W-Röhrenlampe beheizt werden.

Ionenaustauscher

Bestimmte Kunstharze haben die Fähigkeit, aus wässrigen Lösungen Kationen bzw. Anionen zu adsorbieren und gegen Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen auszutauschen. Hierauf beruht die Wirkung der Ionenaustauscher.

Ionenaustauscher sind regenerierbar; sie können daher unter bestimmten Voraussetzungen für die Rückgewinnung wertvoller Metallverbindungen aus gewerblichen Abwässern verwendet werden. Liegen die Metalle als Komplexverbindung (Cyandoppelsalze) oder als Säure (Chromate, Stannate) vor, so muß die Rückgewinnung durch Anionenaustausch, im anderen Falle durch Kationenaustausch erfolgen. Die zurückgewonnenen Metalle müssen wertmäßig zu Buche stehen, da sonst wirtschaftliche Gründe der Anwendung des Verfahrens entgegenstehen. Ferner muß das zu behandelnde Abwasser klar und frei von Schwebestoffen sein und eine nicht zu hohe Konzentration (unter 0,5%) aufweisen. Das Verfahren arbeitet um so besser, je kleiner die Menge der gelösten Verunreinigungen ist. – Abwässer, die Bestandteile enthalten, welche das Austauschmaterial angreifen oder den Ionenaustausch verhindern, eignen sich nicht für die Behandlung nach diesem Verfahren. Die Beseitigung der verbrauchten Regenerierlösungen kann Schwierigkeiten bereiten.

Das Verfahren eignet sich für die Abwässer galvanotechnischer Betriebe, der Viskose-Kunstfaserfabrikation, der photochemischen Industrie, der Gold- und Silberraffinerie sowie für Kupfer, Nickel, Zink und Blei enthaltende Grubenwässer. Es ist auch für die Entphenolung von Schwelwässern angewandt worden.

Ionenaustauscher werden ferner benutzt, um aus den Abwässern von Atomenergieanlagen radioaktive Substanzen zu entfernen und den primären Kühlwasserkreislauf zu dekontaminieren. In letzterem Falle wird auf die Regeneration der Austauschermasse verzichtet, wenn sie erschöpft ist; sie wird dann wie Atommüll behandelt. –

Anlagen zur biologischen Reinigung des Abwassers

Die *biologische Reinigung des Abwassers* beruht darauf, daß durch Mikroorganismen gelöste, kolloide oder feste Stoffe abgebaut werden. Die hierbei entstehenden Umwandlungsprodukte sind von gasförmiger, flüssiger oder fester Form. Das Abwasser muß als Nahrungsquelle für die Mikroorganismen Bestandteile organischer Herkunft oder Art enthalten. Es können z. B. phenolhaltige Abfallprodukte von Kohle und Erdöl sowie die Kohlenhydrate des Zellstoffabwassers unter Zugabe von häuslichem Abwasser oder Nährsalzen (Magdeburger P-Verfahren) von den Organismen abgebaut werden. Biologische Gifte dürfen nur in solchen Konzentrationen vorhanden sein, daß sie die Abbauvorgänge nicht stören; sie können also durch Verdünnung unwirksam gemacht werden.

Ist gelöster Sauerstoff im Wasser vorhanden, erfolgt der Abbau auf *aerobem* Wege durch sauerstoffverbrauchende Organismen. Es findet eine Oxydation unter Wärmeentwicklung statt. Die Oxydation kann auch durch besondere Bakterien unter Verwertung gebundenen Sauerstoffs eintreten, wobei für Abwässer praktisch nur Nitrat in Frage kommt. Der Sauerstoffverbrauch nach 5 bzw. 20 Tagen (BSB_5 bzw. BSB_{20}) ist als Maßstab für die organische Verunreinigung eines Abwassers und für die Berechnung des sog. Einwohnergleichwertes eingeführt. Die chemische Oxydation, ausgedrückt durch den Kaliumpermanganatverbrauch, ergibt z. T. wesentlich andere Werte je nach der leichteren oder schwereren chemischen Aufspaltbarkeit der organischen Verbindungen. Z. B. werden Fettsäuren durch Kaliumpermanganat fast gar nicht angegriffen. Der Kaliumpermanganatverbrauch kann deshalb bei den meisten gewerblichen Abwässern nicht der Berechnung der biologischen Reinigungsanlagen zu Grunde gelegt werden.

Der *aerobe* Abbau geht verhältnismäßig schnell vor sich. Er kann durch verstärkte Luftzufuhr außerordentlich gesteigert werden. Auf der Sauerstoffaufnahme fließender Gewässer oder Seen beruht die Selbstreinigungskraft der Vorfluter. Bei den biologischen Verfahren wird die Luftzuführung derart gesteigert, daß die Bedingungen für die Lebenstätigkeit einer vielfachen Zahl von Organismen gegeben sind und die gasförmigen Abbauprodukte, vor allem Kohlensäure, abgeführt werden. Die intensive Lufterneuerung wird auf verschiedene Weise erzielt: man läßt das Abwasser durch Brockenkörper mit großer Oberfläche (Tropfkörper) rieseln oder bläst Luft in feiner Verteilung ein, wobei sich im Laufe der Zeit mit lebenden Organismen stark angereicherte Schlammflocken bilden (Belebtschlammverfahren). Die Luftzufuhr erreicht man ferner durch Aufbringen des Abwassers auf natürlich anstehenden Boden (Landbehandlung, Bodenfilter) und schließlich durch Zugabe sauerstoffreichen Frischwassers und Verteilung auf große Wasserflächen (Abwasserteiche, Abwasserfischteiche).

Ist Sauerstoff nicht in ausreichender Menge im Abwasser enthalten, so setzt durch andersgeartete Organismen der *anaerobe* oder reduktive Abbauvorgang ein. Dieser als Faulung oder Gärung bezeichnete Vorgang erfolgt zwangsläufig bei stagnierenden Abwässern unter Luftabschluß.

Die *anaeroben* Vorgänge – Faulung und Gärung – verlaufen langsamer, können aber durch Wärmezufuhr und Umwälzen beschleunigt werden. Die Wärme-Isolierung ist bei diesen Verfahren wichtig. Zur Faulung wird das Abwasser in Becken oder Behältern (Faulräumen) behandelt. Die Gärung ist nur bei kohlenhydratreichen Abwässern durchführbar, für welche Gärteiche oder Gärkammern benutzt werden.

Viele organisch verunreinigte Industrieabwässer sind zu konzentriert, um nach dem Tropfkörper- oder Belebtschlammverfahren gereinigt werden zu können. Es bieten sich in solchem Falle verschiedene Möglichkeiten, um den biologischen Abbau dennoch erfolgreich durchführen zu können. Die erste besteht in der *Verdünnung mit Reinwasser* oder mit für diesen Zweck geeigneten anderen Betriebsabwässern, z. B. mit Kühlwässern. Ferner kann man in solchen Fällen die biologische Reinigung nach dem *Umpumpverfahren* durchführen. Hierbei wird die biologische Anlage in einen Kreislauf des Abwassers einbezogen, wodurch das zufließende Abwasser mit dem biologisch bereits gereinigten soweit verdünnt wird, wie es notwendig ist. Das Umpumpverhältnis kann hierbei beliebig hoch gewählt werden. In der Literatur finden sich Beispiele, bei denen das Verhältnis von umlaufendem zu zufließendem Abwasser 40:1 betragen hat; gewöhnlich ist es aber wesentlich kleiner. Die dritte Möglichkeit besteht in der *Vorreinigung des Abwassers* und führt zum Ziele, sofern hierdurch die Konzentration an organischen Bestandteilen oder der Gehalt an störenden Stoffen genügend herabgesetzt werden. Die Wahl des Verfahrens der Vorbehandlung wird am besten dem Fachmann überlassen, da in den meisten Fällen besondere Gesichtspunkte zu berücksichtigen sind.

Der häufig eingenommene Standpunkt, daß der biologische Abbau für Abwässer mit pH-Werten über 10 nicht in Betracht kommt und daß man daher *stark alkalische Abwässer* vor der biologischen Reinigung neutralisieren müsse, bedarf einer Korrektur. Über die erfolgreiche Durchführung der biologischen Reinigung bei stark alkalischen Abwässern liegen zahlreiche Veröffentlichungen vor (40, 41).

1. Tropfkörper

Das Tropfkörperverfahren ist als erstes künstliches biologisches Reinigungsverfahren zunächst für häusliche Abwässer entstanden, doch hat seine Entwicklung in den letzten Jahrzehnten zu einer Reihe von Modifikationen geführt, die seine Anwendung auch für schwierigere gewerbliche Abwässer gefördert haben.

Tropfkörper (s. Abb. 47) eignen sich im Gegensatz zu den Belebtschlammanlagen auch für sehr kleine Abwassermengen.

Im Tropfkörper rieselt das Abwasser durch eine luftdurchlässig aufgebaute Brockenmasse (Abb. 48). Auf der Oberfläche der Brocken bildet sich nach einer Einarbeitungszeit von etwa 2–4 Wochen eine schleimige Haut – der «biologische Rasen» mit einer vorwiegend aus Bakterien, Pilzen und Protozoen bestehenden Lebensgemeinschaft. Auch höher entwickelte Lebewesen leben im Körper. Gelöste und kolloide organische Stoffe des Abwassers werden adsorbiert und von den Organismen vorwiegend aerob abgebaut. Je nach kleinerer oder größerer Belastung

lösen sich von Zeit zu Zeit oder ständig Teile des Rasens ab; sie werden ausgespült und müssen in einem Nachbecken abgetrennt werden. Der Abfluß ist nicht fäulnisfähig. Ein sicheres Kennzeichen, doch nicht Bedingung für das Arbeiten des Tropfkörpers ist der Nachweis von Nitrat im Ablauf.

Man unterscheidet schwach belastete und hoch belastete Tropfkörper, Tropfkörper mit Rückpumpen des Ablaufs zum Zulauf und stufenweise hintereinander geschaltete Tropfkörper.

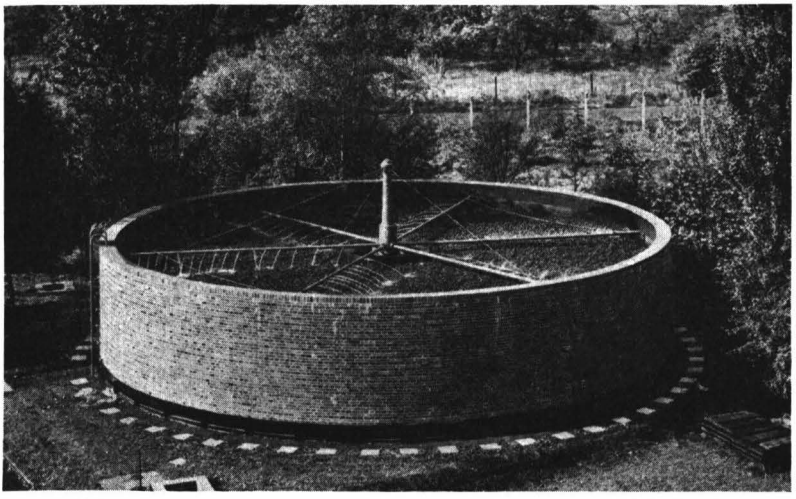


Abb. 47: Tropfkörper mit Drehsprenger (Passavant, Michelbach)

Die verschieden hohe Belastung bei *schwach und hoch belasteten Tropfkörpern* bedingt in bestimmtem Umfang eine Veränderung der biologischen Abbauvorgänge im Körper; im schwach belasteten Tropfkörper sind die Abbauvorgänge nicht ausschließlich aerober Art. Als Maßstab für die Belastung je m^3 Körpermaterial wird entweder die aufgebrachte Abwassermenge in m^3/Tag oder die Schmutzmenge, d. h. die Einwohnerzahl oder der Einwohnergleichwert je Tag verwendet. In der Tafel sind die grundsätzlichen Unterscheidungsmerkmale im Aufbau der beiden Tropfkörperarten zusammengestellt. Spalte 1 gilt für schwach belastete, Spalte 2 für hoch belastete Tropfkörper. Die Belastungsgrenzen zwischen beiden sind flüssig.

Tropfkörperaufbau	1.	2.
Abwassermenge m^3/Tag . . .	0,5	> 5
Einwohnergleichwert je m^3 . .	5	$\leqq 20$
Raumbelastung, kg BSB_5/m^3 . .	0,175	0,70
Flächenbelastung m/h	0,15–0,1	0,8
Höhe m	1,8–2,5	1–8 u. mehr
Brockengröße cm ⌀	15–10	4–8

Bezogen auf die Schmutzmenge, haben die hochbelasteten Körper etwa die vierfache Abbauleistung der schwach belasteten. Sie benötigen aber eine wesent-

lich höhere Abwasser*menge*. Diese größere Abwassermenge ist das Kennzeichen für die hochbelasteten Tropfkörper. Sie ist für die *Spülkraft* erforderlich, durch die der Körper von Abbauprodukten freigehalten und damit zu höherer Leistung befähigt wird. Die Spülkraft wird durch die Flächenbelastung ausgedrückt, die aus Erfahrungen festgelegt ist und von der Höhe des Körpers und der Brockengröße abhängt. Sie wird durch *Rückpumpen* eines Teilstroms des Abwassers erreicht. Da dieses Verfahren auch schwierige und in der Konzentration und Menge schwankende Abwässer einwandfrei verarbeitet, außerdem jeder Abwasserart weitgehend angepaßt werden kann, ist es für gewerbliche Abwässer besonders geeignet. Es sind vorwiegend drei verschiedene Anordnungen des Abwasserrücklaufs in Anwendung (Abb. 49):

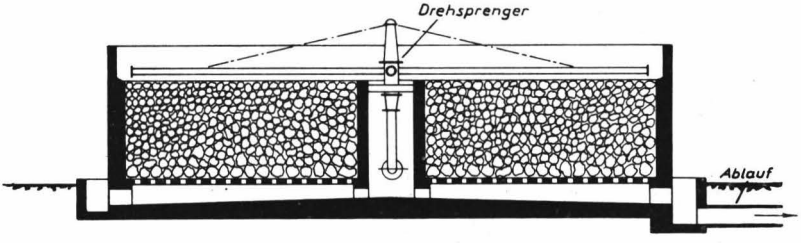


Abb. 48: Schema eines Tropfkörpers mit Drehsprengverteilung

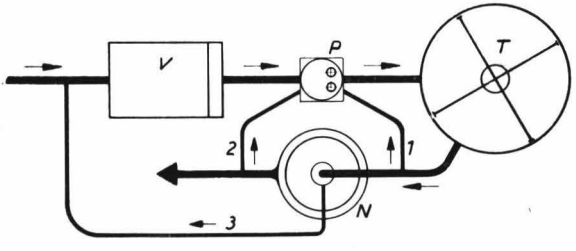


Abb. 49: Tropfkörper mit Rückpumpen des Abwassers. V = Vorbecken, P = Pumpenschacht, T = Tropfkörper, N = Nachbecken, 1, 2, 3 = Rücklaufwege

1. Die Rücklaufmenge wird unmittelbar hinter dem Tropfkörper – also mit dem ausgespülten Schlamm – dem Tropfkörperzulauf zugemischt.

2. Die Rücklaufmenge wird aus dem Nachbecken – ohne Schlamm – entnommen.

3. Die Rücklaufmenge wird zusammen mit dem im Nachbecken abgesetzten Schlamm aus dem Nachbecken zum Zulauf in das Vorbecken zurückgepumpt.

Die Anordnung 1 eignet sich besonders für große Rücklaufmengen mit starker Spülkraft (das Vier- bis Zehnfache des Zulaufs), welche die hier zweckmäßigen kleineren Tropfkörperhöhen ermöglichen. Die Anordnung 2 ist für wechselnden Betrieb besonders anpassungsfähig und kann auch nachträglich ohne wesentliche Änderungen der Anlage eingebaut werden. Die Anordnung 3 erfordert eine Vergrößerung des Vorbeckens, hat aber den Vorteil einer einfachen, mit der Rücklauf-

pumpe betätigten Beseitigung des Körperschlammes aus dem Nachbecken, Verbesserung der Absetzwirkung und Auffrischung des Abwassers im Vorbecken. – Ungeachtet der Schwankungen des Abwasserzulaufs wird in Verbindung mit dem Rückpumpen eine gleichbleibende Abwassermenge auf den Tropfkörper aufgebracht.

Hintereinander geschaltete Tropfkörper erfordern gewöhnlich ein Absetzbecken zwischen Vor- und Nachkörper, das jedoch kleiner als die anderen Becken bemessen sein kann. Der Vorkörper wird kleiner gehalten als der Nachkörper (1:6), um für die sich in ihm bildenden großen Schlammengen die notwendige Spülkraft zu sichern. Der Schlamm ist entsprechend der hier vorherrschenden polysaproben Abbaustufe anders (schwerer, weniger flockig) beschaffen als der

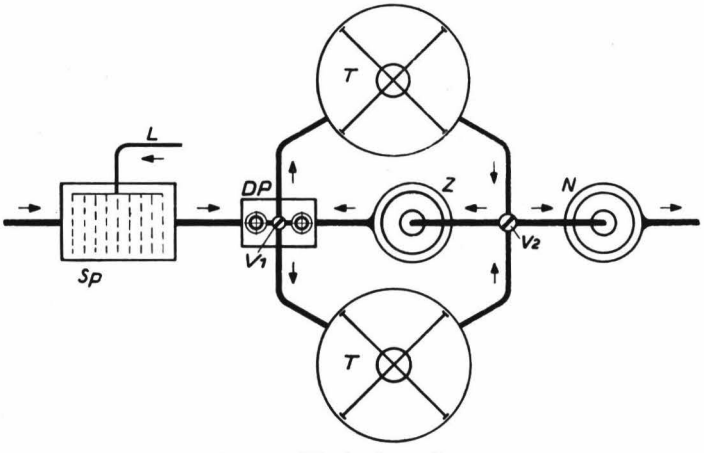


Abb. 50: Wechseltropfkörper
Sp = Speicherbecken, L = Luftleitung, DP = Doppelpumpschacht, V_1, V_2 = 4-Wege-Ventile. T = Tropfkörper, Z = Zwischenbecken, N = Nachbecken

des Nachkörpers, läßt sich aber mit dem Schlamm der anderen Becken ausfaulen. Die Abbauleistung erreicht die des hoch belasteten Tropfkörpers mit 20 Einwohnergleichwerten je m^3 Körpermaterial und Tag.

Eine Modifikation der hintereinander geschalteten Tropfkörper sind die *Wechseltropfkörper*. Es sind dies 2 Tropfkörper gleicher Größe, bei denen die Reihenfolge der Beschickung beliebig gewechselt werden kann. Bei beginnender Verschlammung des 1. Tropfkörpers, etwa nach 2 Wochen, wird umgeschaltet. Die Reinigungswirkung dieser Anlagen gilt als vorzüglich (s. Abb. 50).

Kombinationen zwischen Tropfkörper und Belebtschlammanlage sind in den verschiedensten Anordnungen ausgeführt und vorgeschlagen worden. Eine bestimmte Anordnungsnorm hat sich für gewerbliche Abwässer nicht ergeben.

Für den *Aufbau der Tropfkörper* eignen sich harte Schlacke, Lavaschlacke, harter Koks von nicht zu glatter Oberfläche. Das Material muß druckfest und gegenüber den Einwirkungen des Abwassers und der entstehenden Gase – vor allem Kohlensäure – sowie bei freistehenden Körpern gegen Frost widerstandsfähig sein. Kalkstein und grusabsondernde Brocken sind ungeeignet. Das Korn soll gleichmäßig sein, da durch Ungleichmäßigkeit des Korns die freien Zwischenräume eingeengt werden.

Die Tropfkörper werden mit *rundem* oder *rechteckigem Grundriß* ausgeführt. Letzterer kommt nur für ganz kleine oder sehr große Anlagen in Betracht, da runde Körper nur bis 30 m ⌀ ausgeführt werden und Gruppen von runden Körpern in den Zwickeln nicht ausnutzbaren Platz freilassen. Die Tropfkörper werden durch eine massive Außenmauer ummantelt, die am Boden Lufteintrittsöffnungen hat und 1 m über die Körperoberfläche hochgezogen wird. Der Körper selbst muß auf einem Rost liegen, der von Luft durchzogen wird. Die Sohle erhält Rinnen mit Gefälle zur Ausspülung des Schlammes, die von außen zugänglich sein müssen.

Das Abwasser muß gleichmäßig auf die Oberfläche *verteilt* werden. Am besten eignen sich die Drehsprenger der runden Körper. Für rechteckige große Körper werden feststehende Düsen oder Wandersprenger, für kleine Körper festliegende Rinnen verwendet, die unabhängig vom Tropfkörpermaterial gelagert sind. Sie werden durch eine Kipp- oder Hebervorrichtung stoßweise beschickt.

Infolge der kaminartig wirkenden Ummantelung und der starken Spülung reicht bei den hoch belasteten Tropfkörpern der natürliche, durch den Temperaturunterschied bewirkte Luftwechsel für die Zuführung von Frischluft im allgemeinen aus, wobei mit dem Wechsel des Temperaturgefälles sich die Richtung des Luftstromes im Körperinneren ändert. Von einer künstlichen, den Betrieb verteuernden Belüftung kann im Regelfall abgesehen werden; sie kann bei bestimmten Abwässern durch die verstärkte Abführung der Kohlensäure eine Sicherung bedeuten. Bei der künstlichen Belüftung wird nach Schließung der Bodenöffnungen die Luft vom Boden abgesaugt. Eine andere Anordnung sieht die Absaugung der Luft durch in mittlerer Körperhöhe verlegte durchlochte Rohre vor, wodurch erreicht wird, daß für die künstliche Belüftung lediglich die Gebläsepumpe an- oder abzustellen ist (Bauart Kremer-Klär-Ges., Bonn).

Für die Erhaltung eines guten Wirkungsgrades sind wesentlich:

1. Gute mechanische Vorreinigung des Abwassers. Gewerbliche Abwässer bedürfen gegebenenfalls einer Vorbehandlung durch chemische Fällung oder Vorbelüftung. Besonders nachteilig sind Öle und Fette.

2. Gute mechanische Nachreinigung des Abwassers. Wegen der flockigen Beschaffenheit des Schlammes der Rücklauftropfkörper eignen sich hierfür vorwiegend trichterförmige Becken mit zentraler Wasserzuführung. Der Schlamm der schwach belasteten Körper fällt in geringerer Menge an und ist leicht absetzbar; es genügen einfache Becken.

3. Anpassen der Brockengröße an die Belastung.

Hinsichtlich der *Anwendung der verschiedenen Tropfkörperarten* ist folgendes zu beachten:

Schwach belastete Tropfkörper sind infolge ihrer großen Reserve in der Abbauleistung unempfindlich gegen Schwankungen der Menge (etwa bis zur 3fachen Menge) und der Beschaffenheit des Abwassers und einfach in Planung und Wartung. Ihre Frostempfindlichkeit kann durch Zugabe von Frischwasser, Rückpumpen oder bei mehreren Körpern durch stärkere Belastung nach Ausschaltung eines Körpers ausgeglichen werden. Schwach belastete Tropfkörper kommen vorwiegend für kleine Abwassermengen in Betracht. Sie haben für gewerbliche Abwässer, bei denen die Voraussetzungen: geringe Abwassermengen, stärkere Konzentrationen und Schwankungen, vorliegen, ihre Bedeutung behalten.

Der Vorteil der hoch belasteten Tropfkörper ohne Rückpumpen liegt im geringen Material- und Platzbedarf, einer praktisch ausreichenden Geruchlosigkeit und Vermeidung von Fliegenplage. Sie erfordern einen möglichst gleichmäßigen Zufluß von nicht stark konzentriertem Abwasser. Ihre Anwendungsmöglichkeit bewegt sich dementsprechend in engeren Grenzen; sie stellen an Planung und Wartung höhere Ansprüche.

Die Tropfkörper mit Rückpumpen haben gleichfalls geringeren Material- und Platzbedarf und arbeiten ohne Geruchs- und Fliegenentwicklung. Weitere wesentliche Vorteile sind: der Ausgleich von Schwankungen in der Menge und Beschaffenheit des Abwassers, die Möglichkeit der Einbeziehung der Klärbecken in den biologisch wirksamen Kreislauf und die Verstärkung der Spülkraft nach Belieben sowie die gleichmäßige Belastung des Körpers in den verschiedenen Höhenschichten. Diese Körper sind deshalb nicht nur für stark schwankende, sondern auch für schwierige Abwässer besonders geeignet. Ihre Wirtschaftlichkeit hält sich trotz der zusätzlichen Anlage- und Betriebskosten im Hinblick auf ihre Reinigungswirkung und Betriebssicherheit in angemessenen Grenzen. Die Reinigungswirkung ist etwas geringer als bei den schwach belasteten Tropfkörpern. – Stufenweise hintereinander geschaltete Tropfkörper sind durch den Vorkörper auch für schwierigere Abwässer geeignet. Ihre Anlage wird durch das Zwischenbecken verteuert.

Die Entwicklung des Tropfkörperverfahrens geht dahin, die Belastung durch Erhöhung der Spülkraft des Abwassers noch zu steigern. Dies hat zur Anwendung von ummantelten, turmartig gebauten Körpern von geringem Durchmesser und beträchtlicher Höhe (8 m und mehr) geführt. Über die Anwendung von Turmtropfkörpern bei Industrieabwässern berichten Christ (42), Schulz (27, 43) und Meyer (44).

2. Belebtschlammanlagen

Die Abwasserreinigung nach dem Belebtschlammverfahren ist eine außerordentlich starke Intensivierung des Vorganges der Selbstreinigung der Gewässer. Das Abwasser wird beim Durchfluß durch ein Becken – das Lüftungsbecken – so stark belüftet, daß eine ungeheure Zahl von aerob abbauenden Organismen, vor allem Bakterien und Protozoen, günstige Wachstumsbedingungen im Abwasser findet. Es bilden sich hierbei Flocken aus einer schleimigen Grundmasse. Die Flocken adsorbieren in gleicher Weise wie der biologische Rasen der Tropfkörper die gelösten und kolloiden Stoffe des Abwassers, und die darin lebenden Organismen bauen sie unter Bildung von Gasen, gelösten mineralischen Stoffen sowie organischem Schlamm ab. Wesentlich ist, daß der Flockenschlamm in Schwebe gehalten wird, was entweder auf mechanischem Wege oder durch eingeblasene Luft, in vielen Fällen auch durch eine Kombination beider Mittel erreicht wird. Gleichzeitig nimmt das Abwasser infolge der Durchwirbelung aus der bewegten Oberfläche und durch die eingeblasene Luft eine bestimmte Menge Sauerstoff auf. Die Geschwindigkeit der Aufnahme wird von der Organismenmasse im Lüftungsbecken beeinflußt und als «Sauerstoffeintrag» auf kg O_2 je m^3 Abwasser und h bezogen. *Sauerstoffeintrag und Schlammenge im Becken bestimmen die Leistungsfähigkeit der Anlage.* Wichtig ist, daß der eingetragene Sauerstoff an einer großen Oberfläche an und in den Flocken wirken kann, was durch Turbulenz und Zerschlagen der Flocken gefördert wird. Im Beckenwasser selbst ist ein geringer Sauerstoffgehalt (1,0–4,0 mg/l) ausreichend.

Der Flockenschlamm wird in einem dem Lüftungsbecken nachgeschalteten Absetzbecken vom gereinigten Abwasser abgetrennt; ein Teil des Flockenschlammes und zwar je nach der Leistungsfähigkeit der Anlage 30 bis 100% des Abwasserzulaufs, wird jedoch als wäßriger *Rücklaufschlamm* unmittelbar oder nach einer Zwischenbelüftung in das Lüftungsbecken zurückgeführt, der Rest als *Überschußschlamm* meistens dem Vorklärbecken zur Verstärkung der Absetzwirkung zugeleitet. Wegen der allgemeinen Anordnung wird auf Abb. 51 verwiesen.

Für die Lüftungsbecken sind verschiedene Beckenformen und Ausrüstungsarten entwickelt worden. Ältere Anlagen bestehen aus einer sehr langen Rinne mit kleinem Durchflußquerschnitt, die – meistens schlängelförmig angeordnet – vom Zulauf bis zum Ablauf in ununterbrochenem Fluß mit vergleichsweise hoher Geschwindigkeit durchflossen wird; die Fließbewegung und Turbulenz wird mechanisch durch Paddelräder u. a. aufrechterhalten. Der Rücklaufschlamm wird vom Ende der Rinne dem Zulauf zugegeben; eine Abwasserwelle erhält bis zum

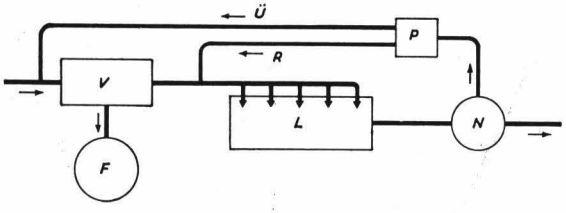


Abb. 51: Schema einer Belebtschlammanlage
V = Vorbecken, L = Lüftungsbecken, N = Nachbecken, P = Pumpe zum Rückführen des Schlammes, R = Rücklaufschlamm, U = Überschußschlamm, F = Schlammfaulraum

Ablauf einen nur unzureichenden Ausgleich. – In der weiteren Entwicklung stehen *rechteckige Becken mit sehr großem Durchflußquerschnitt* im Vordergrund. In diesen – bis zu 5 m und mehr tiefen – Becken wird die notwendige Turbulenz meistens durch eine im Querschnitt kreisende spiralförmige Wasserbewegung (liegende Wasserwalze) entweder durch aufsteigende Luftblasen oder mechanische Hilfsmittel oder durch beide Verfahren erzeugt. Das Lüftungsbecken hat einen entsprechend ausgerundeten Querschnitt und wird vielfach als Doppelbecken mit zwei gegenläufigen Wasserwalzen mit oder ohne Mitteltrennwand ausgeführt. Der Zulauf mit dem beigegebenen Überschußschlamm wird infolge der kreisenden Wasserbewegung bereits am Beckeneinlauf mit Beckenwasser gemischt; ein gewisser Ausgleich von Wasserstößen wird durch verschieden lange Durchflußzeiten innerhalb der Wasserwalze erzielt. Diese Beckenart macht die Reinigungsvorgänge unempfindlicher; ihr Wirkungsgrad wird durch die «*Stufenbelüftung*» nicht unwesentlich erhöht.

Die *Stufenbelüftung* besteht in der Zuführung des Abwassers durch einzelne, auf die Längsseite des Beckens verteilte Zuflüsse, deren Abstand voneinander mit Vorteil zum Beckenende hin größer wird. Bei annähernd gleicher Fließzeit des Abwassers von einer Schüttung zur anderen ergibt sich damit eine gute Mischung und weitgehende Verdünnung des Zulaufs mit dem Inhalt des Beckens. Diese Beckenart hat zur Erhöhung der Unempfindlichkeit, der Leistungsfähigkeit und Wirtschaftlichkeit des Belebtschlammverfahrens wesentlich beigetragen.

Eine andere Wasserbewegung haben die «*Kreislaufanlagen*», bei denen das Abwasser in einem länglichen Becken mit abgerundeten Schmalseiten und mittlerer Trennwand oder in einem Ringgraben kreist; der Zulauf und Ablauf erfolgt an zwei verschiedenen Stellen. Der frische Zulauf mit dem Rücklaufschlamm wird gleich beim Einfließen weitgehend verdünnt. Auch diese Anlagen sind unempfindlich und werden für gewerbliche Abwässer vielfach benutzt.

Für die mechanische Umwälzung des Abwassers wurden Paddelräder, Schraubenschaufler und Boltonkreisel viel verwendet; neuerdings haben sich auch die schnell rotierenden Stabwalzen mit Abdeckhauben (TNO-Passavant) durchgesetzt, die das Abwasser an der Oberfläche verspritzen. Zum Einblasen von Luft sind vielfach Filterplatten verwendet worden; sie bewirken eine feinblasige Verteilung der Luft, doch besteht bei ihnen Verstopfungsgefahr. Es haben sich für die Verteilung der Luft ferner durchlochte Rohre, Siebbleche sowie Düsen bewährt.

Die Bemessung des Lüftungsbeckens erfolgt auf Grund des BSB_5-Wertes, mit dem die Anlage je Tag oder Stunde belastet wird. Dieser Wert ist durch Unter-

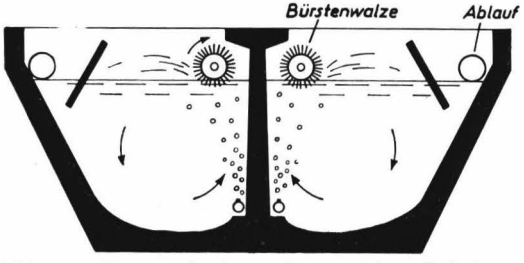


Abb. 52: Kessenerbecken mit verstärkter Belüftung

suchungen zu ermitteln oder aus den Einwohnergleichwerten (s. S. 2, 82) zu bestimmen. Die weiteren für die Dimensionierung notwendigen Daten werden Erfahrungswerten entnommen: die Raumbelastung des Beckens durch BSB_5 in g/m³ und Tag, das Verhältnis Sauerstoffeintrag : Sauerstoffbedarf (für vollbiologische Reinigung = 1,4 bis 1,6), der Luftverbrauch (m³/kg BSB-Abbau), der Kraftbedarf (kWh/kg BSB-Abbau). Die erzielte Reinigungswirkung der Anlage wird in % angegeben; sie ergibt sich aus dem Verhältnis BSB_5-Raumbelastung in g/m³ u. Tag zu Abbauleistung im Becken in g/m³ u. Tag. Durch Temperaturschwankungen wird die Leistung einer Belebtschlammanlage verhältnismäßig wenig beeinflußt.

Die Entwicklung in den letzten Jahrzehnten hat – ähnlich wie bei den Tropfkörpern zu Hochlasttropfkörpern – zu «*Hochlastbelebtschlammanlagen*» geführt. Dadurch ist ihre Anwendung für gewerbliche Abwässer erheblich erweitert, auch die Teilreinigung ermöglicht worden. In der Tabelle auf S. 91 sind die Werte von Anlagen herkömmlicher Bauart denen neuerer Anlagen gegenübergestellt.

Die Zahlenwerte über neuere Anlagen sind Mittelwerte aus stark streuenden Angaben; sie beziehen sich auf städtische Abwässer und können daher nur als Anhalt benutzt werden, wenn es sich um die Reinigung gewerblicher Abwässer handelt.

In neuerer Zeit ist die Reinigung gewerblicher Abwässer nach dem Belebtschlammverfahren auch in Schlammkontakt-Kläranlagen (s. S. 76) mit Erfolg

Kenngröße	Maßeinheit	alte Anlagen	neuere Anlagen
1 Belastung des Lüftungsbeckens	BSB_5 g/m^3 u. Tag	700	3000–6000
2 Abbau im Lüftungsbecken	BSB_5 g/m^3 u. Tag	665	2500–5000
3 Reinigungswirkung	%	95	60–90
4 Luftverbrauch	m^3/kg BSB_5 im Zulauf	22–46	25
5 Strombedarf	kWh je kg BSB-Abbau	1,50	0,50
6 Zeitdauer der Belebtschlamm-Behandlung .	Stunden	6–9	1–2

durchgeführt worden. Ein Anwendungsbeispiel ist die Molkerei Meerdorf b. Peine, wo Molke enthaltendes Abwasser in einem Aero-Accelator vollbiologisch gereinigt wird. Eine Kombination von Lüftungs- und Nachklärbecken, die für kleinere Abwassermengen (z. B. Molkerei-Abwässer) in Frage kommt, stellt in einfacher Bauart und Betriebsweise die «Kremer»-Anlage dar (Abb. 53).

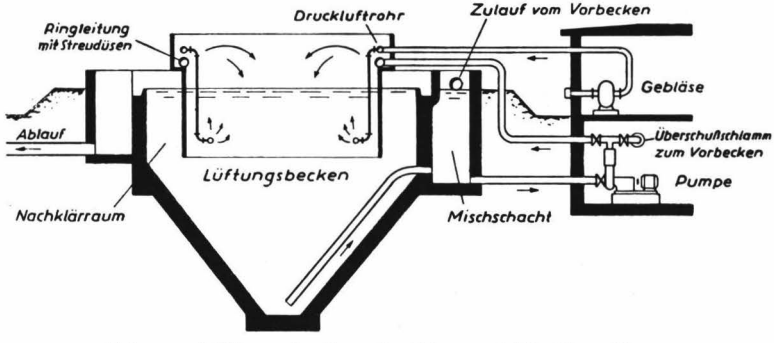


Abb. 53: Lüftungsbecken der Kremer-Klär-Ges., Bonn

3. Magdeburger P-Verfahren

Das Magdeburger P-Verfahren (DRP 1934) geht von der schon durch englische Forscher (Fowler 1904), deutsche (Bach 1928, Sierp 1934) und russische Forscher (Kalabina 1934) gemachten Beobachtung aus, daß die biologischen Abbauvorgänge in normalen häuslichen Abwässern durch Phenole und andere organische Stoffe gestört werden können, weil «Ermüdungserscheinungen» auftreten. Solche Ermüdungserscheinungen äußern sich darin, daß bei Belebtschlammanlagen die Sedimentierfähigkeit des Schlammes sich verschlechtert (Blähschlamm) und die Reinigungswirkung der Anlage nachläßt. Sie beruhen auf einem Mangel an Nährsalzen, insbesondere an Stickstoff- und Phosphorverbindungen, die von den Bakterien zu ihrem Aufbau benötigt werden. Durch Zugabe solcher Salze gelingt es, auch ohne Beimischung von häuslichem Abwasser zahlreiche gewerbliche Abwässer mit dem Belebungsverfahren oder auf Tropfkörpern zu reinigen, vor allem auch solche Abwässer, die einer normalen biologischen Reinigung nicht zugäng-

lich sind. Bei diesem Verfahren werden Lüftungsbecken nach dem Kreislaufsystem oder mit stufenweise zugeführtem Abwasser verwendet (Abb. 54). Alle übrigen Einrichtungen entsprechen denen der normalen Belebtschlammanlagen, insbesondere werden die gleichen Belüftungsarten verwendet.

Der Bedarf an Stickstoff (N) und Phosphor (P) wird auf den BSB_5 bezogen. Als Mittelwerte werden angegeben: 1 mg N je 20 mg BSB_5 und 1 mg P je 75 mg BSB_5. Nach anderen Angaben muß ein Verhältnis von etwa 1 P : 3 N : 45 BSB_5 eingehalten werden. Die Zusatzmenge wird durch die im Abwasser enthaltenen Nährsalze an N und P beeinflußt. Z. B. kann Schwelwasser so viel N enthalten, daß lediglich P zuzusetzen ist. (Daher die Bezeichnung P-Verfahren.)

Die Bemessung der Lüftungsbecken erfolgt wie bei Belebtschlammanlagen. In Fällen, in denen hierüber keine Angaben vorliegen, kann sie nach dem von A. SCHULTZE-FORSTER und G. GAD für ein- und mehrwertige Phenole sowie andere Bestandteile organischer Abwässer bestimmten Werte des BSB_{20} annähernd berechnet werden (s. S. 31).

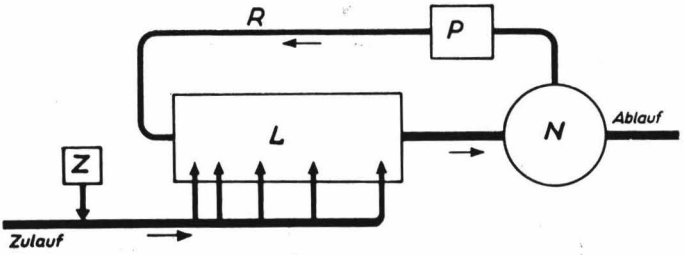


Abb. 54: Schema einer Belebtschlammanlage nach dem Magdeburger P-Verfahren
Z = Zugabe von Nährsalzen, L = Lüftungsbecken, N = Nachbecken
P = Rücknahmepumpe, R = Rücklaufschlamm (Aquapura, Berlin)

Bei konzentrierten Abwässern ist Verdünnung notwendig. Das Verdünnungswasser muß in gleichmäßigem Anfall zur Verfügung stehen. Kühlwasser ist wegen seiner Wärme für die Verdünnung besonders geeignet.

Neben der einfachen mechanischen Vorklärung der Abwässer ist häufig ihre weitergehende Vorbehandlung entscheidend für das einwandfreie Arbeiten der Anlage. Öle und Fette, auch in fein verteilter Form, müssen in einer Vorbelüftungsanlage abgetrennt werden, da sie durch Adsorption an die Schlammflocken deren Wirksamkeit empfindlich beeinträchtigen können.

Das P-Verfahren wurde in Deutschland bisher hauptsächlich für die Reinigung phenolhaltiger Abwässer verwendet und hat sich in mehreren Großanlagen bewährt (für Generatorabwässer, entphenoltes Schwel- und Hydrierwasser u. a.). Außer den genannten Abwässern können auch, wie Versuche gezeigt haben, Zellstoff-, Brennerei-, Flachsröst-, Molkerei-, Margarinefabrik-, Textil-, Steinkohlenschwel- und andere Abwässer – z. B. solche mit einem Gehalt an Essig-, Butter- und anderen flüchtigen Fettsäuren, Cyaniden, Kohlenwasserstoffen, Aldehyden u. a. – mit oder ohne Vorbehandlung nach dem P-Verfahren behandelt werden (31).

4. Biologische Lüftung

Bei der biologischen Lüftung geht der Abbau der organischen Substanz des Abwassers auf ausschließlich bakterieller Grundlage vor sich. Ein Teil dieser Substanz wird zu Kohlensäure und Wasser abgebaut, während der andere Teil in lebende Bakterienzellen übergeführt wird, ohne daß dabei ein Flockenschlamm entsteht. Die Bakterienzellen gelangen daher mit dem gereinigten Abwasser in den Vorfluter. Die Reinigungswirkung der Lüftung beruht darauf, daß der endogene Sauerstoffbedarf der Bakterienzellen verhältnismäßig sehr gering ist und nur einen Bruchteil des biochemischen Sauerstoffbedarfs der organischen Substanz im ungereinigten Abwasser ausmacht.

Die biologische Lüftung wird wie das Belebtschlammverfahren in Belüftungsbecken durchgeführt. Hierbei muß das Abwasser aber umgepumpt werden, damit eine wirksame Beimpfung des Zulaufes erreicht wird. Der Abbau nimmt etwa 5 bis 6 Stunden in Anspruch, sofern Stickstoff- und Phosphorverbindungen in ausreichender Menge vorhanden sind. Erforderlichenfalls müssen Nährsalze dem Abwasser zugesetzt werden.

Das Verfahren wird in USA vor allem bei Molkereiabwässern angewandt. Nach HOOVER wird dabei die organische Substanz des Abwassers (Kasein, Laktose) annähernd zur Hälfte in lebende Zellen umgewandelt. HOOVER hat den endogenen Sauerstoffbedarf mit 1,42 kg Sauerstoff je kg Zellsubstanz ermittelt und festgestellt, daß in 1 Stunde etwa 0,5 bis 1,0% der Zellsubstanz oxydiert wird (4). Die nicht assimilierte und zu Zellmasse umgesetzte organische Substanz wird als Glykogen gespeichert.

5. Bodenfilter

Bei den *Bodenfiltern* wird das Abwasser auf die Oberfläche des natürlich anstehenden Bodens aufgebracht und in der oberen Bodenschicht biologisch gereinigt. Als Bodenfilter werden heute im technischen Sprachgebrauch Versickerungsanlagen ohne landwirtschaftliche Nutzung des Geländes bezeichnet. Sie können daher stärker belastet werden. Mit der landwirtschaftlichen Nutzung wird zwangsläufig die Gefahr einer die biologische Reinigungskraft des Bodens zerstörenden Überbelastung vermieden. Zur Vermeidung dieser Gefahr bei Bodenfiltern ist die vorgesehene Dauerbelastung einzuhalten und sachverständige Wartung notwendig. «Totgerieselter Boden» liefert kein fäulnisunfähiges, sondern oft faulendes Abwasser; er bedarf langer Zeit zur Regenerierung. Außerdem sind benachbarte Brunnen durch nachteilige Veränderung des Grundwassers gefährdet.

Für die Anlage von Bodenfiltern ist grundwasserfreier, durchlässiger Boden – Sande und Kiese – bis zu einer Tiefe von mindestens 1,50 bis 2,0 m Bedingung. Folgt schwer durchlässiger Untergrund, so ist für Entwässerung durch Rand- und Zwischengräben und entsprechend dichte Dränung zu sorgen. Für die Durchlässigkeit und Belastung ist die «wirksame Korngröße» maßgebend, die zwischen 0,2 bis 0,3 mm liegen soll. Doch reicht sie bei gewerblichen Abwässern zur Bestimmung der Belastungsmöglichkeit des Filters allein nicht aus; hierzu ist die Beschaffenheit des Abwassers zu berücksichtigen. Je nach Bodenverhältnissen und Abwasserbeschaffenheit liegen die Grenzen für die tägliche Belastung zwischen 300 und 1000 m^3/ha und darüber. Das Abwasser muß gut mechanisch vorgereinigt sein; abgelagerte Schlammstoffe machen die Bodenfilter unwirksam. Insbesondere ist für die Abscheidung von Fetten und Ölen, die sich im Boden

schwer zersetzen und das Filter auf Jahre unbrauchbar machen können, gegebenenfalls durch Vorbelüftung zu sorgen.

Es werden einzelne Staubeete, wenn nötig, durch Abheben des Mutterbodens hergerichtet. Die untere Größe der Beete ist so zu bemessen, daß mit der anfallenden Abwassermenge ein Beet in ½–1 Stunde 5–10 cm überstaut werden kann, was einer Gabe von jeweils 500 bis 1000 m³ je ha entspricht. Die Beetgröße ist also von der Wasserzuflußmenge abhängig. Für kleinere Abwassermengen werden die Beete horizontal mit einer Flächengröße bis zu etwa 0,3 ha und 50 m Seitenlänge hergerichtet. Ein Speicherbehälter mit Beschickungsvorrichtung für die stoßweise Überstauung des Beetes ist zweckmäßig. Er muß die Staumenge eines Staubeetes fassen. Die Verteilung kann durch aufgelegte Rinnen (aus Holz oder Zement) erfolgen. Bei größeren Anlagen werden die Beete bis 0,5 ha groß mit Seitenlängen von 50–100 m angelegt. Das Abwasser wird von den Längsseiten zugeführt, der Boden erhält von den Längsseiten zur Mitte ein Gefälle von etwa 1 : 100 bis 1 : 50. Eine Einrichtung zur stoßweisen Beschickung kann entbehrt werden. In die Filterbeete werden in 1 m Tiefe Dränstränge von 10 cm ⌀ mit 5–10 m Abstand verlegt. Neben der Abführung des gereinigten, nicht in den Untergrund versickerten Abwassers dienen sie zur Belüftung des Bodens.

Eine hohe Leistungsfähigkeit der Bodenfilter und deren Erhaltung erfordert folgenden Betrieb: Die Staubeete werden 5–20 cm hoch, und zwar einmal, höchstens zweimal am Tage, gegebenenfalls mit Einschaltung von Ruhetagen überstaut. Dauert die Versickerung länger als einen halben Tag, so ist das Filter auszuschalten und die obere Schlammschicht, die sich nach Abtrocknung als Filmschicht abheben läßt, zu entfernen. Beim Nachlassen der Leistungsfähigkeit können längere Ruhepausen – am besten mit landwirtschaftlicher Nutzung wegen der damit verbundenen Bodenbearbeitung und Kalkung – die Anlage auf einige Zeit wiederherstellen.

Der Anwendungsbereich der Bodenfilter erstreckt sich vor allem auf Abwässer mit organischen Verunreinigungen, z. B. von Brauereien, Brennereien, Hefefabriken, Färbereien, Leder-, Tuch-, Papierfabriken u. ä. Gegenüber den künstlichen biologischen Verfahren sowie der Landbehandlung mit landwirtschaftlicher Nutzung haben die Bodenfilter eine größere Unempfindlichkeit, daneben den Vorteil, daß sie auch für kleine und nach Menge und Beschaffenheit unregelmäßig anfallende Abwässer eine billige und zuverlässig arbeitende Reinigungsanlage darstellen. Sie bieten gewerblichen Abwässern auch dann eine Reinigungsmöglichkeit, wenn andere biologische Verfahren versagen oder aus wirtschaftlichen Gründen ausscheiden. Ein Phenolgehalt bis 100 mg/l sowie Chloride in Mengen bis etwa 2000 mg/l wirken nicht störend; der zulässige Gehalt steigt mit der Zunahme leicht abbaubarer organischer Stoffe im Abwasser. Färbereiabwässer erfahren eine gute Reinigung und Entfärbung unter der Voraussetzung, daß sie genügend leicht abbaubare organische Verbindungen enthalten; für solche Abwässer bilden Bodenfilter die einfachste Reinigungsanlage. Zellstoffabwässer eignen sich nicht dafür.

6. Bewässerung von Landflächen (Landbehandlung)

Bei der Bewässerung von Landflächen werden nicht nur der Wasserwert, sondern auch die Pflanzen- und Bodennährstoffe der Abwässer landwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzt. Stellt man bei den gewerblichen Abwässern die landwirtschaftliche Nutzung in den Vordergrund, so ist infolge der meist einseitigen Zusammen-

setzung ihrer Dungwerte ein landwirtschaftlicher Sachverständiger zur Beurteilung der Zweckmäßigkeit einer Vorbehandlung, der entsprechenden Zusatzdüngung, der Fruchtart und Fruchtfolge zu beteiligen. Für die weiträumige Verteilung des Abwassers (Verregnung oder Verrieselung auf größeren Kulturflächen) kommen vor allem gewerbliche Betriebe in Betracht, die landwirtschaftliche Produkte einschließlich der Faserstoffe verarbeiten und große Abwassermengen liefern. Auch die Wärme kann, selbst bei geringerem Dungwert des Abwassers, auf Grünland wirtschaftliche Erfolge zeitigen. Ein Gehalt von 50 mg/l Phenol und 400 mg/l Chloriden ist unschädlich, organische Säuren sind abzustumpfen. Eine mechanische Vorreinigung ist in den meisten Fällen erforderlich, insbesondere wenn häusliche Abwässer beigemischt sind oder das Abwasser faserhaltigen Schlamm enthält, der zur Abschließung des Bodens durch filzartige

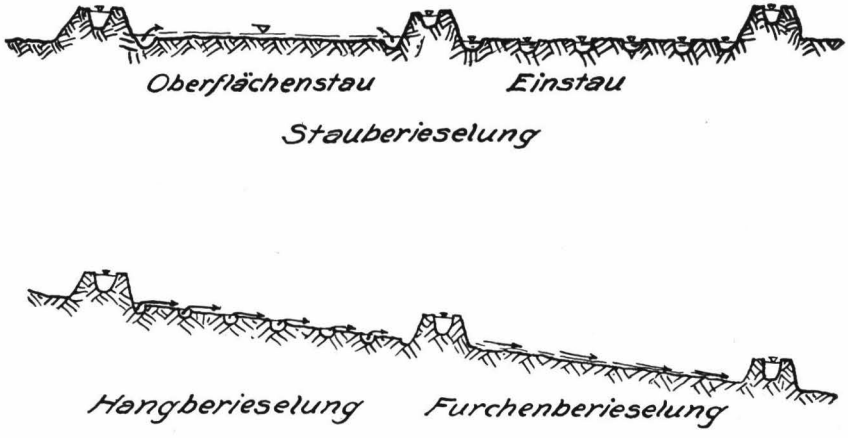


Abb. 55: Schema der Berieselungsarten

Ablagerungen führen kann. Die zur Wahrung hygienischer Forderungen aufgestellten «Richtlinien für die Bewässerung mit Abwasser und Schlamm», DIN 19 650 bedeuten bei sachverständiger Anwendung keine Einschränkung des Ausnutzungswertes des Abwassers.

Die Aufbringungsarten des Abwassers sind folgende (Abb. 55, vgl. auch DIN 19 655 «Bewässerungsanweisung»):

1. Stauberieselung (nur auf ebenen, umwallten Acker- und Grünlandflächen als Flächen- und Furcheneinstau),
2. Hangberieselung (nur auf Grünlandflächen),
3. Furchenberieselung (nur auf Ackerflächen),
4. Beregnung und Rohrrieselung (unabhängig von Geländeform und Nutzungsart).

Für die *Stauberieselung* werden sog. «Rieselfelder» angelegt. Sie erfordern leichten bis mittleren Boden. Wie bei den Bodenfiltern werden ebene, von kleinen Erddämmen umschlossene Flächen (Beete) hergerichtet. In den Dämmen liegen die Zuleitungsrinnen, die mit fester Sohle und Böschungen versehen sind und mehrere Auslaßschieber für jede Rieselparzelle haben. Im Hinblick auf die Bestellungsarbeiten durch landwirtschaftliche Maschinen werden die Parzellen nicht

unter 0,25 ha Größe angelegt. Die Seiten sind 50–100 m lang. Das Abwasser wird aus den Zuleitungsrinnen den an den Längsseiten entlang laufenden Rieselrinnen zugeführt, aus denen es auf die Flächen übertritt und sich dort in flacher Schicht oder in Furchen zwischen den bestellten Beeten verteilt. Von den Längsseiten wird zur besseren Verteilung ein schwaches Gefälle nach der Mitte angelegt. Die Notwendigkeit einer Dränung richtet sich nach den Bodenverhältnissen und der im Berieselungsplan vorgesehenen Belastung. Die Berieselung erfolgt für Acker und Grünland in der gleichen Weise. Die Durchschnittsbelastung beträgt 5000 bis 30000 m³/ha im Jahr. Für industrielle Betriebe mit jahreszeitlicher Beschränkung des Abwasseranfalls (Saisonbetriebe) kann dieser Durchschnittswert der Belastung höher angesetzt werden.

Die Herrichtung der Flächen für die Stauberieselung bedeutet Kapitalfestlegung auf den Landflächen, der Betrieb erfordert Spezialkulturen von Pflanzen, welche die hier gegebenen hohen Wassergaben gut ausnutzen können. Damit wird auch ein von der üblichen Fruchtfolge abweichender landwirtschaftlicher Betrieb bedingt. Aus diesen beiden Gründen sind für die Stauberieselung Rieselfelder auf betriebseigenen Flächen als Regel anzusehen. Vor allem eignen sich hierzu Grünland und Gemüsekulturen.

Die Rieselfelder mit Stauberieselung haben ihre Bedeutung für kleinere Abwassermengen behalten und eignen sich besonders für solche gewerblichen Abwässer, die durch ihre organischen Bestandteile eine ausgeglichene Zusammensetzung von Kernnährstoffen und Humusbildnern haben. Der landwirtschaftliche Betrieb wird dadurch vereinfacht, und die Zusatzdüngung beschränkt sich im wesentlichen auf Kalkgaben.

Die – abgesehen von Grünland – wenig befriedigende Ausnutzung des Dünge- und Wasserwertes bei der Stauberieselung führte seit 1914 zur weiträumigen Abwasserverwertung. Bei dieser wird das Abwasser durch Furchenberieselung auf Acker- oder Hangberieselung auf Grünland oder durch Verregnung auf normal bewirtschafteten Flächen verteilt. Die Anlagen sind meistens so eingerichtet, daß die 3 Bewässerungsarten nach Bedarf verwendet werden. Das Gelände wird nicht besonders hergerichtet. Die Verregnung kann bei fast allen Geländeformen verwendet werden, die Verrieselung ist an bestimmte Geländeneigungen gebunden und dadurch eingeschränkt. Abgesehen von Moor- und schweren Tonböden eignen sich hierzu alle Bodenarten.

Für die *Furchenberieselung* ist ein Gefälle des Geländes von 0,5% bis höchstens 2% notwendig. Es werden Ackerfurchen in der Gefällsrichtung gezogen, in denen das Abwasser beim Durchlaufen versickert. Bei bestellten Feldern werden Versickerungsrinnen zwischen den Pflanzreihen hergerichtet (Abb. 56).

Die *Hangberieselung* (nur auf Grünland) ist bis zu einem Gefälle von 5% durchführbar. Das Abwasser wird einer am oberen Hangende horizontal verlaufenden Aufschlagrinne zugeführt, aus der es gleichmäßig überschlägt. Nach 20 m Hanglänge werden neue horizontale Rinnen gezogen, in denen das abgerieselte Abwasser aufgefangen und wieder gleichmäßig verteilt wird. So wird die Bildung von Rinnsalen verhindert. Künstlich angelegte Hangflächen erhalten ein Gefälle von 1 : 100 und möglichst große Hangbreiten, um die Maschinenverwendung zu erleichtern.

Zur *Verregnung* von Abwasser werden die für die Feldberegnung entwickelten Anlagen verwendet. Sie bestehen aus einer Stammleitung, die an die Druckpumpe angeschlossen ist, und aus einer oder zwei beweglichen Regnerleitungen, die an

der Stammleitung entlang wandern. Auf der Regnerleitung werden ein oder mehrere Regner aufgesetzt, die einen Streifen von der Breite der Regnerreichweite

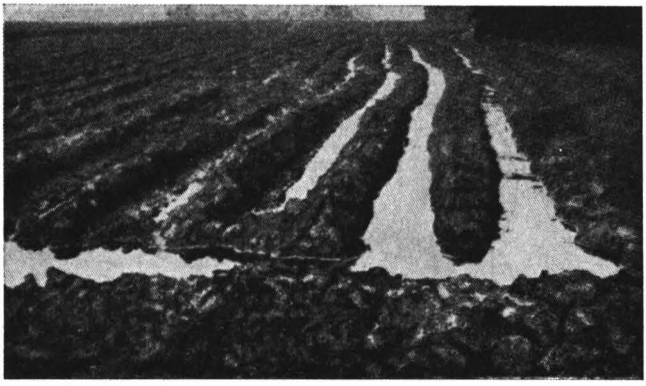


Abb. 56: Furchenberieselung



Abb. 57: Regnerdüse (Regnerbau Calw)

und der Länge der Regnerleitung beregnen. Die Regnerleitung, die bis 200 m lang sein kann, wird dann um die Streifenbreite versetzt.

Je nachdem, ob die Stammleitung als bewegliche oder feste Erdleitung ausgebildet wird, bezeichnet man die Anlage als «vollbewegliche» oder «teilbewegliche» Beregnungsanlage. Ferner gibt es «ortsfeste» Anlagen, bei denen sämt-

liche Leitungen als Erdleitungen verlegt sind; hierbei werden die Regner auf Hydranten aufgesetzt.

Die beweglichen Leitungen bestehen aus tragbaren, 6 m langen Rohrstücken aus Leichtmetall oder dünnem Stahlblech, die mit Schnellkupplungen versehen sind und beim Verlegen der Leitung einzeln vorgetragen werden. Zur Mechani-

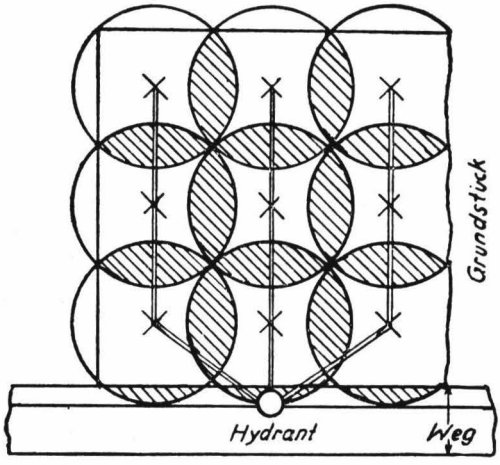


Abb. 58: Regneraufstellung in Quadratanordnung

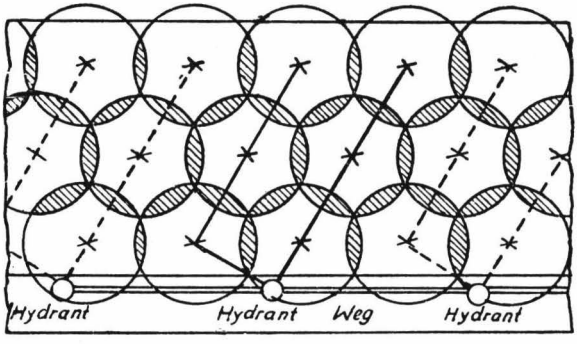


Abb. 59: Regneraufstellung in Dreiecksanordnung

sierung der Verlegungsarbeit sind motorisierte Rohrwagen zum Transport und Versetzen der Leitungen auf den Schlägen, ferner selbstbewegliche «Rohrwälzleitungen» mit Motorantrieb (rollende Beregnung) entwickelt worden. Die Regner bestehen aus einem drehbaren gebogenen Stahlrohr, das in 1 bis 3 Min. eine Umdrehung macht und hierbei eine Kreisfläche – bis auf eine Randzone – gleichmäßig beregnet. Die Drehbewegung wird durch das strömende Wasser selbsttätig bewirkt, wofür verschiedene Apparaturen entwickelt worden sind (Hüdig, Lanninger, Mannesmann, Perrot u. a.) (Abb. 57, 60, 61). Allgemein haben sich die

«Schwinghebelregner» durchgesetzt. Die Gleichmäßigkeit der Beregnungshöhe auf der ganzen Fläche wird durch Überschneidungen der im Quadrat- oder Sechseckverband aufgestellten Regner erzielt (Abb. 58, 59). Die nutzbare Reichweite beträgt etwa 85% der Wurfweite. Das Verhältnis von Wurfweite zum Düsendruck des Regners in m beträgt 1 : 1 bis 1,3 : 1. Mit steigender Wurfweite steigt der für die Flächeneinheit aufzuwendende Kraftbedarf in mt, andererseits wird durch kleinere Wurfweiten die Verlegungsarbeit vergrößert. Aus der Erfahrung hat sich eine Wurfweite von 30–40 m mit einem Düsendruck von 3–4 atü als die zweckmäßigste erwiesen. Der Abwasserdurchsatz je Regner schwankt in weiten Grenzen (10–50 m³/St.). Die kleineren Regendichten (bis 5 mm/St.) werden bevorzugt. Die zum Betriebe einer Beregnungsanlage erforderlichen Kilowattstun-

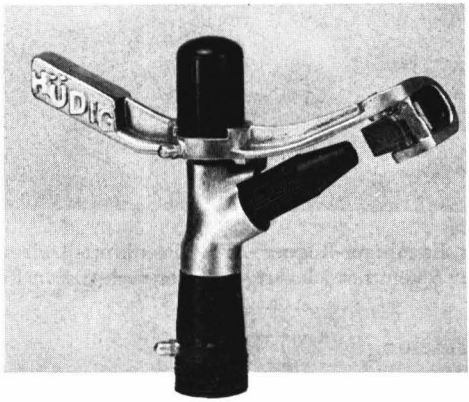


Abb. 60: Schwinghebelregner Gustav Hüdig, Berlin-Heiligensee.
Der austretende Wasserstrahl setzt einen hin und her schwingenden Hebel in Bewegung, der nach jedem Anschlag die Regnerdüse durch Anstoß um einen geringen Winkelbetrag dreht

den im Jahr ergeben sich in einfacher Weise aus dem Produkt der täglichen Abwassermenge q in m³ mit dem erforderlichen manometrischen Pumpendruck h in m:

$$\text{kWh/Jahr} = q \cdot h.$$

Im Winter wird das Abwasser aus Niederdruckdüsen mit 1 atü oder aus den Rohren frei auslaufend verrieselt. Zweckmäßig ist die Aufstellung von zwei Pumpen, die nach Bedarf hintereinander oder parallel geschaltet werden. Da nur stundenweise am Tage geregnet wird, ist ein Speicherbecken vorzusehen (s. S. 55).

Der Betrieb einer weiträumigen Abwasserverwertung wird in vielen Fällen ohne Änderung der Besitzverhältnisse bestehender Betriebe durch eine Genossenschaft oder auf Grund privatrechtlicher Bindungen durchgeführt. Auf betriebseigenen Flächen ist aus Gründen der Wirtschaftlichkeit die Einrichtung eines landwirtschaftlichen Betriebes geboten, bei dem eine normale Fruchtfolge eingehalten und die Intensivierung vorwiegend durch verstärkten Futter- und Zwischenfruchtbau (einschließlich Grünland) erreicht wird. Die Jahresdurchschnittsbelastung der gesamten Fläche beträgt daher nur 0,5–1 mm/Tag = 5–10 m³/ha/Tag. Ein höherer Grünlandanteil und Zugabe von Reinwasser ist zur Sicherung der

Beweglichkeit in der Unterbringung der Abwässer notwendig. Bodenfilter sind als Reserven und gegebenenfalls für den Winterbetrieb vorzusehen.

Beregnungsanlagen sind mit Erfolg für die Verwertung bzw. Beseitigung der Abwässer folgender Betriebe angewandt worden: Molkereien, Textilfabriken, Kartoffelflocken- und -stärkefabriken, Fleischwarenfabriken mit eigener Schlächterei, Brauereien, Flachsrösten.

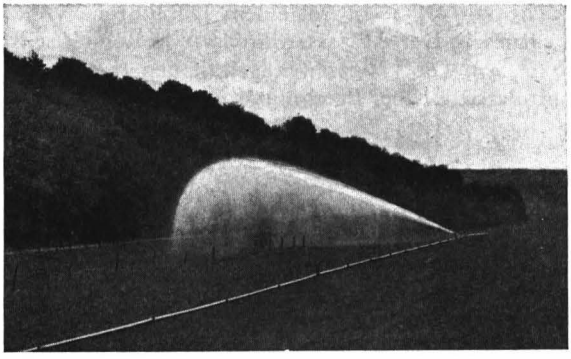


Abb. 61: Regner der Lanninger-Regner A.G., Frankfurt-Rödelheim, in Betrieb; ein zweiter Regner steht betriebsfertig auf der verlegbaren Regnerleitung

7. Untergrundverrieselung

Die Untergrundverrieselung beruht darauf, daß das Abwasser durch ein unterirdisch verlegtes Rohrnetz aus Dränrohren oder besonderen Versickerungsrohren (nach Stein, Stauch, Janert) entweder durch Stoßfugen oder durch die poröse Rohrwand in den Boden einsickert und dort biologisch gereinigt wird. Sie sind in gewissem Sinne Bodenfilter mit unterirdischer Wasserverteilung, bei denen die Schlammablagerungen und die übelriechenden Zersetzungsgase, die im Boden absorbiert werden, dort auch verarbeitet werden. Neben dem Vorteil völliger Geruchslosigkeit stellen sie an Ausführung und Wartung nur geringe Ansprüche. Sie setzen geeignete Boden- und Grundwasserstandverhältnisse voraus und kommen nur für kleinere bis mittlere Abwassermengen in Betracht. Mit dieser Einschränkung haben sie ihre Bedeutung besonders für gewerbliche Abwässer mit starker Geruchsentwicklung behalten.

Durchlässiger Kies-, Sand- und lehmiger Sandboden bis 2 m Tiefe ist Voraussetzung. Die Rohrstränge werden im allgemeinen parallel zueinander mit einem Abstand von mindestens 2 m und einer Länge von 40–100 m horizontal oder mit geringem Gefälle in einer Tiefe von 0,50–1,20 m verlegt. Sie erhalten eine Ummantelung aus Steinschlag, Schotter, Kies, Schlacke u. dgl., die den Zweck hat, einen größeren Speicherraum im Boden zu schaffen, die Einsickerungsfläche für das Abwasser in den Boden zu vergrößern und vor allem die schnelle Verschlammung der Dränrohrstöße oder der porösen Rohrwandung zu verhindern. Um das Einwachsen von Wurzeln in die Rohre zu verhüten, dürfen keine Bäume und Sträucher in der Nähe der Rohrleitungen stehen. Ferner werden aus dem gleichen Grunde die Rohre mit geteerter Dachpappe in der oberen Hälfte umlegt. Die einzelnen Rohrstränge werden an ihrem Ende durch einen Querstrang ver-

bunden, der mit Lüftungsrohren versehen ist. Für größere Abwassermengen wird die Anlage in mehrere getrennte, einzeln absperrbare Systeme unterteilt, wodurch die gleichmäßige Beschickung erleichtert und ein intermittierender Betrieb ermöglicht wird. Die stoßweise Beschickung der Rohrstränge mittels Heber oder Kipprinnen ist zweckmäßig (s. Abb. 62).

Die berohrte Fläche kann mit 3–5 mm Abwasser je Tag belastet werden. Eine gute Vorreinigung ist notwendig, die bei zersetzungsfähigen Abwässern am einfachsten in einer Faulkammeranlage erfolgt; dort werden auch die nicht absetzbaren Schwebeteilchen abgeschieden. Die Vermischung des Faulraumablaufs mit reinem Verdünnungswasser (Regenwasser) in zwei nachgeschalteten Kammern hat sich als zweckmäßig für die Erhöhung der Leistungsfähigkeit der Anlage erwiesen.

Die Ausnutzung der Dungwerte des Abwassers ist von der Kapillarkraft des Bodens abhängig und nur bei bindigeren Böden gegeben; in leichten Böden wird

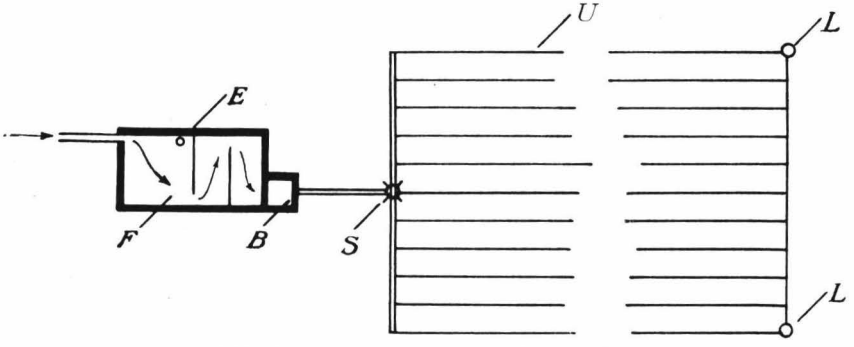


Abb. 62: Untergrund-Verrieselungsanlage
F = Faulraum, E = Entlüftungsrohr, S = Umstellschieber, B = Beschickungsvorrichtung, U = Untergrund-Verrieselungsrohre, L = Luft- und Sickerschacht

der Wurzelbereich der einjährigen Pflanzen, besonders der Flachwurzler, nicht unmittelbar gespeist. Doch ist auch hier eine Wirkung durch die Erhöhung des Kohlensäure- und Wasserdampfgehaltes der Bodenluft und das damit zusammenhängende, das Pflanzenwachstum fördernde Mikroklima über den Rohrsträngen erkennbar.

Man rechnet mit einer Lebensdauer der Anlagen von 10–20 Jahren. Nach dieser Zeit müssen die Rohre umgelegt werden. Bei größeren Anlagen werden abwechselnd einige Systeme zeitweise ausgeschaltet. Im übrigen beschränkt sich die Wartung auf Instandhaltung der Vorreinigungsanlage, Bedienung der Schieber bei Wechselbetrieb mehrerer Systeme und auf die Kontrolle der Versickerung. Die Anlagen sind vom Frost unabhängig.

Eine andere Verwendung der Untergrundverrieselung ist die Kondensation von Dämpfen und gleichzeitige Versickerung des Kondensats. Sie kommt vor allem für übelriechende Brüden in Betracht, z. B. von Fischmehlfabriken und Tierkörperbeseitigungsanstalten. Die Dränrohre (20 cm ⌀) haben eine Entfernung von 3–4 m untereinander; es genügt eine Tiefe von 0,4–0,5 m. Man rechnet auf 100 lfde. m 1000–2000 kg Dampf je Tag. Leichter Boden ist vorteilhaft; bei schwerem Boden sind die Drängräben mit durchlässigem Material auf-

zufüllen. Die Dauer der Anlage beträgt 5–8 Jahre; danach ist Umlegen der Rohre erforderlich. Zur Zurückhaltung mitgerissener fester Stoffe, Fetttröpfchen u. ä. ist die Vorschaltung einer geschlossenen Abscheidekammer notwendig, von der die Kondensationsstränge abzweigen. Diese Anlagen haben außer einer geruchlosen Beseitigung der Brüden den Vorteil, daß Kühlwasser und Kondensatoren nicht gebraucht werden. Der Boden über den Strängen kann mit Erfolg gärtnerisch genutzt werden.

8. Stauteiche, Abwasserteiche, Abwasserfischteiche

Vorbedingung für diese Teichanlagen ist das Vorhandensein großer Geländeflächen zu billigen Preisen.

Stauteiche kommen nur für solche Abwässer in Betracht, die bei der Speicherung keine nachteiligen Veränderungen erfahren. Sie dienen dazu, das Abwasser während eines bestimmten kritischen Zeitraumes aufzuspeichern, um Schäden im Vorfluter infolge unzureichender Verdünnung zu verhindern. An die bauliche Ausführung werden keine besonderen Ansprüche gestellt, besonders auch hinsichtlich der Schlammausräumung; es ist lediglich darauf zu achten, daß das Grundwasser durch versickertes Abwasser nicht geschädigt wird. Es kann also jede Anlage benutzt werden, sofern sie nur dem angegebenen Erfordernis entspricht. Stauteiche sind häufig für die Endlaugen der Kaliindustrie, vereinzelt auch für Sulfitablaugen der Zellstoffindustrie u. ä. verwendet worden.

Abwasserteiche eignen sich für organisch verunreinigte, zersetzungsfähige Abwässer nicht zu starker Konzentration. Sie werden auch als Nachkläranlagen für chemisch behandelte oder biologisch teilgereinigte Abwässer verwendet. Sie müssen so bemessen werden, daß das Abwasser in ihnen zu keiner Zeit in Fäulnis übergeht. Ihre Größe ergibt sich aus dem biochemischen Sauerstoffbedarf, dessen Deckung durch Aufnahme aus der Luft, gegebenenfalls auch durch Zugabe von sauerstoffreichem Verdünnungswasser erfolgen muß. Reichen diese natürlichen Mittel nicht aus, so kann der Fehlbetrag an Sauerstoff auch durch Zusätze in Form von Nitrat gedeckt werden. Der Berechnung kann der Einwohnergleichwert zugrunde gelegt werden, wobei je Einwohner 20 m² Teichfläche zu rechnen ist. Die nutzbare Tiefe soll 1,20 m nicht übersteigen, damit die unter dem Einfluß des Lichtes vor sich gehende Assimilation zur vollen Wirkung gelangen kann. Eine Tiefe von 50 cm ist nach BUCKSTEEG noch zu groß, um optimale Lichtverhältnisse in der gesamten Schicht sicherzustellen. Bei flacherem Wasser wird aber eine entsprechende Erhöhung des Flächenbedarfs notwendig. Die gleichmäßige Verteilung des Abwassers auf den ganzen Durchflußquerschnitt ist am besten durch Zuführung des Abwassers an mehreren Stellen zu sichern. Eine gute mechanische Vorreinigung ist notwendig, die Besetzung mit unempfindlichen Fischen zur Vernichtung von Mückenbrut angezeigt. Bei gewerblichen Abwässern ohne oder mit häuslichen Abwässern spielt außer der Sauerstofffrage die rechtzeitige Beseitigung des in den Teichen sich ansammelnden Schlammes eine wichtige Rolle. Sie kann im allgemeinen nur durch Ausbaggern vorgenommen werden. Für die Trocknung und Lagerung des ausgeräumten nassen Schlammes sind bereits beim Bau von Abwasserteichen ausreichende Flächen vorzusehen.

Abwasserteiche haben sich bei fäulnisfähigen Abwässern nicht in allen Fällen bewährt und werden langsam durch andere Reinigungsverfahren verdrängt.

Bei nicht fäulnisfähigen Abwässern – z. B. der Kohlen-, Metall-, Erdöl-, chemischen Industrie – haben Abwasserteiche ohne nennenswerte biologische Wir-

kung dann Anwendung gefunden, wenn die gereinigten Abwässer im Kreislauf verwendet werden sollen; sie dienen also als Absetzbecken und betriebliche Ausgleichsbecken.

Der Betrieb von *Abwasserfischteichen* erfordert eine gute mechanische Vorreinigung, ferner den Zusatz von sauerstoffhaltigem Verdünnungswasser (nicht unter 1 : 5, bei stärker konzentrierten Abwässern entsprechend mehr). Grundwasser ist hierfür wegen seiner niedrigen Temperatur weniger geeignet. Die Tiefe soll 0,5 bis 1,0 m betragen. Die Teichfläche richtet sich nach dem Sauerstoffhaushalt, bei dem ein Gehalt von 5 mg/l nicht unterschritten werden darf. Die Berechnung kann nach dem Einwohnergleichwert des betreffenden gewerblichen Betriebes erfolgen, wobei je Einwohner 5 m² Teichfläche anzusetzen sind. Doch sind die starken Schwankungen zu berücksichtigen, die durch den Wechsel der Assimilation der pflanzlichen Organismen in den Tages- und Nachtstunden verursacht werden (am Tage Erhöhung des pH-Wertes durch Kohlensäureentzug, nachts erhöhter Sauerstoffverbrauch). Um «Pilz»wachstum zu vermeiden, wird das Abwasser – auf mehrere Einleitungsstellen verteilt – unter Wasser zugeleitet.

Der Fischzuchtbetrieb erfordert eine Unterteilung in verschiedene Teiche (z. B. Aufzucht-, Zuwachs-, Hälterteiche). Im Winter werden wechselweise einige Teiche trockengelegt und gekalkt, um die Mineralisierung der abgesetzten organischen Stoffe zu beschleunigen. Im übrigen ist zu berücksichtigen, daß durch eine Eisdecke die Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft fortfällt, die biologischen Abbauvorgänge daher gestört werden können und der Teichablauf dann den zu stellenden Anforderungen u. U. nicht mehr entspricht.

9. Faulanlagen

Die Faulung (Methangärung) ist ein unter Sauerstoffabschluß verlaufender Vorgang, bei dem organische Stoffe durch das Zusammenwirken verschiedener symbiotischer Organismen über eine große Zahl von Zwischenprodukten zu Kohlensäure und Methan abgebaut werden. Die letzte Stufe des Abbaus wird von Methanbakterien besorgt, von denen mindestens 8 verschiedene Arten bekannt sind; diese unterscheiden sich in physiologischer Hinsicht voneinander durch die Spezialisierung auf wenige typische Substrate.

Methanbakterien sind für ihre Lebenstätigkeit auf die einfachen organischen Stoffe angewiesen; sie können z. B. Kohlenhydrate nicht angreifen. Die Vor- und Zwischenstufen des Abbaus fallen anderen Bakterienarten zu. An der Aufspaltung z. B. der Kohlenhydrate zu den einfacheren Bausteinen sind Milch- und Buttersäurebakterien, Hefen, Coli- und andere Bakterien beteiligt. Ihr Stoffumsatz führt zu Fettsäuren und anderen organischen Säuren, Alkoholen, sowie zu Kohlensäure und Wasserstoff. Die erstgenannten Verbindungen werden wieder durch sulfatreduzierende Bakterien, denitrifizierende Bakterien und Methanbakterien zu Kohlensäure und Methan abgebaut.

Bei zersetzungsfähigen Abwässern organischer Herkunft tritt die Faulung gewöhnlich von selbst ein, sofern Stickstoff- und Phosphorverbindungen in einem günstigen Verhältnis zum Kohlenstoffgehalt vorliegen und völliger Luftabschluß besteht. Die für den Faulvorgang notwendige neutrale bis schwach alkalische Reaktion (pH 6,5–8,0) stellt sich trotz der Bildung organischer Säuren aus den Kohlenhydraten infolge des aus den stickstoffhaltigen Verbindungen frei werdenden Ammoniaks von selbst ein und unterliegt im weiteren Verlauf der Abbauvorgänge nur geringfügigen Schwankungen. Bei normalen Abwassertemperatu-

ren sind optimale Abbaubedingungen nicht zu erreichen oder zu halten; die Temperaturoptima liegen bei 26, 37 und zwischen 50 und 55° C und sind wenig ausgeprägt Aus diesem Grunde werden Faulanlagen künstlich beheizt. Mit der Faulung können Reinigungswirkungen bis über 90% erzielt werden.

Zur Einleitung des Faulvorganges bedient man sich mit Vorteil eines eingearbeiteten Faulschlammes, z. B. aus einer städtischen Kläranlage, der in großer Menge in den Faulraum eingebracht wird. Die Einarbeitung nimmt etwa einen Monat in Anspruch, doch ist die Faulung, einmal in Gang gekommen, gegenüber dem störenden Einfluß von Stoßbelastungen recht unempfindlich. Die Faulung verläuft wesentlich langsamer als der aerobe Abbau. Im allgemeinen rechnet man mit einer Faulzeit bis zu 4 Tagen; eine Teilreinigung kann auch in kürzerer Zeit eintreten. Der Faulvorgang läßt sich durch Umwälzen des Faulrauminhaltes beschleunigen.

Der im Abfluß von Faulräumen gewöhnlich enthaltene Schwefelwasserstoff ruft in leistungsschwachen Vorflutern raschen Sauerstoffschwund hervor, weshalb die Faulung nicht als vollbiologisches Reinigungsverfahren gewertet werden kann. Eine Nachbelüftung des Abwassers oder seine aerobe Nachreinigung ist daher in den meisten Fällen angezeigt.

Die Faulung läßt sich im kontinuierlichen Betrieb im großen wie im kleinen mit gleicher Zuverlässigkeit durchführen. Sie eignet sich vor allem für stark konzentrierte und übelriechende Abwässer, die in nicht zu großer Menge anfallen und bei denen andere künstliche Verfahren Schwierigkeiten bereiten. Die Zugabe von häuslichen Abwässern, die dabei eine praktisch ausreichende Behandlung erfahren, ist in den meisten Fällen zweckmäßig. In Deutschland ist das Verfahren mit Erfolg bei Hefefabriken und Strohpappefabriken, im Ausland auch in anderen Betrieben, z. B. Schlachthöfen, angewandt worden. In der Praxis empfiehlt es sich, die Möglichkeit der Anwendung des Faulverfahrens im Einzelfall durch Versuche festzustellen.

Faulanlagen werden für eine Belastung bis zu 3,3 kg organischer Substanz je m^3 Faulrauminhalt und Tag ausgelegt. Ihre Einarbeitung ist schwierig und erfordert gewöhnlich mehrere Wochen. Diese kann, wie bereits erwähnt, durch einmaliges Einbringen von Faulschlamm aus einer städtischen Kläranlage beschleunigt und erleichtert werden. Die Faulanlage wird dabei anfänglich mit kleinen Abwassermengen beschickt, die allmählich gesteigert werden, bis die volle Belastung erreicht ist. Während der Einarbeitungszeit ist auf die Einhaltung des pH-Bereiches von 6,5–8,0 besonders zu achten und bei Unterschreitungen die Beschickung zu unterbrechen, bis sich ein pH-Wert in diesem Bereich wieder eingestellt hat. In normal arbeitenden Faulanlagen soll der Gehalt des Abwassers an organischen Säuren 2000–3000 mg/l nicht übersteigen.

10. Gärteiche

Das Abwasser geht unter Luftabschluß in Gärung über, wenn es vorwiegend leicht abbaubare stickstofffreie Kohlenhydrate enthält. Die *Gärung* wird durch Bakterien hervorgerufen. Hierbei entstehen neben Kohlensäure organische Säuren, die ein Absinken des pH-Wertes (bis auf pH = 3–2) mit sich bringen und dadurch das Arbeiten der Fäulnisbakterien auch bei Gegenwart stickstoffhaltiger Verbindungen (Eiweißstoffe) verhindern.

Bei der Gärung entsteht ein übelriechender, schwer entwässerbarer Schlamm, und zwar vorwiegend als schaumiger Schwimmschlamm. Die Gärung verläuft bei

normalen, niedrigen Temperaturen langsamer als die Faulung und ist bei Abwässern, bei denen eine Faulung an sich möglich ist, zu vermeiden. Bei Abwässern jedoch, die vorwiegend Kohlenhydrate enthalten, ist die Gärung als Vorstufe für die Faulung oder eine andere biologische Reinigung angezeigt, um durch den Abbau der Kohlenhydrate das hierfür notwendige Verhältnis der beiden Arten organischer Verbindungen herzustellen (Molkerei-, Rübenzuckerfabrikabwässer). Infolge der mit der Gärung verbundenen Ansäuerung ergibt sich der Vorteil, daß gelöste und kolloide Stoffe – vor allem Eiweißverbindungen – ausgefällt werden. Die Gärung erfordert hohe Temperaturen; sie soll möglichst bei 35–45° erfolgen. Die Gärräume sind daher zur Wärmehaltung möglichst tief zu machen. Die Schwimmdecke bietet einen guten Wärmeschutz und soll daher nicht entfernt werden.

Meistens wird die Gärung in Verbindung mit der Faulung angewendet. Dieses Reinigungsverfahren – das sog. *Gär-Faulverfahren* – wird dann in einer einheitlichen Anlage durchgeführt. Im Hinblick auf die in den ersten Tagen stürmisch verlaufende und dann stark abfallende Gärung ist es zweckmäßig, nach ein bis zwei Tagen Gärdauer die Gärung durch Abstumpfen der Säure mittels Kalkzugabe zu unterbinden, um dadurch die Umstimmung zur Faulung als nachfolgende Abbaustufe zu beschleunigen.

Für größere Abwassermengen werden *Gär-Faulteiche* mit drei bis vier hintereinander geschalteten Abteilungen angelegt. Hinter dem ersten Teich mit mindestens 2–3 Tagen Aufenthaltsdauer wird Kalk zugegeben, es folgt ein kleinerer Teich zur Abscheidung ungelöster Stoffe, dem sich die folgenden Faulteiche anschließen. Die Gesamtaufenthaltsdauer beträgt etwa 8 Tage.

Kleine Abwassermengen werden in Gär- und Faulkammern behandelt. Diese sind in möglichst viele schmale Kammern – etwa 10 – unterteilt, die das Abwasser schlängelartig durchfließt. Sie werden mit rechteckigem oder rundem Grundriß ausgeführt. Zur Verlängerung des Durchflußweges wird das Abwasser abwechselnd durch eine Durchflußöffnung am Boden und in der folgenden Kammer durch eine solche in Höhe des Wasserspiegels geführt. Etwa in der ersten Hälfte des Gesamtdurchflußraumes wird zur Umstimmung des Gärvorganges häusliches Abwasser oder Kalk zugeführt. Die Aufenthaltsdauer beträgt 8–10 Tage.

11. Sonstige Verfahren

Für einen großen Teil der gewerblichen Abwässer scheiden die bisher genannten herkömmlichen Verfahren der Klärtechnik aus, oder sie können nur in einer Endstufe der Reinigung verwendet werden. Dafür sind andere, spezielle Verfahren der Behandlung entwickelt worden, deren Brauchbarkeit von Fall zu Fall geprüft werden muß. Zu solchen Verfahren gehören:

Neutralisation. Sie ist bei *sauren* Abwässern stets erforderlich, wenn diese in ein städtisches Kanalisationssystem abgeleitet werden. Im Prinzip gilt diese Regel auch für die Einleitung in die Gewässer, doch können in diesem Falle Ausnahmen gemacht werden, wenn das Säurebindungsvermögen des Vorfluters durch die abgestoßene Säuremenge nur in geringfügigem Umfange in Anspruch genommen wird. Als Neutralisationsmittel kommen gewöhnlich Ätzkalk in seinen verschiedenen Handelsformen oder Abfallaugen, seltener Soda in Betracht. Der Zusatz der Neutralisationsmittel kann durch einen pH-Regler selbständig gesteuert werden. Für die Neutralisation kleinerer Abwassermengen werden mit Vorteil Filter angewandt, die mit einem aus gebranntem Magnesit bestehenden Material

(Sinacid-Masse) gefüllt sind. Es bedarf dann keiner pH-Regelung und ständigen Wartung der Anlage. – Die Neutralisationswirkung von Kalkstein- oder Marmorfiltern ist gewöhnlich unbefriedigend (s. S. 135).

Für die Neutralisation *alkalischer* Abwässer werden Säuren, bisweilen auch Rauchgase verwendet.

Die bei der Neutralisation eintretende pH-Verschiebung hat oft eine Ausflokkung gelöster oder kolloider Bestandteile des Abwassers zur Folge. In solchen Fällen kann eine Nachbehandlung in einer Absetzanlage notwendig werden.

Oxydationsverfahren werden benutzt, um störende Abwasserbestandteile mit starkem Reduktionsvermögen zu zerstören. Sie werden z. B. bei Abwässern angewandt, die Schwefelwasserstoff, Merkaptane und andere organische Schwefelverbindungen enthalten. Auch in der Galvanotechnik werden die stark toxischen Eigenschaften der cyanidischen Abwässer mit Hilfe von Oxydationsmitteln beseitigt. Das meistgebrauchte Oxydationsmittel ist das Chlor.

Reduktionsverfahren. Sie eignen sich für Abwässer, die leicht reduzierbare schädliche Bestandteile enthalten. Die giftige Chromsäure in den Abwässern von Chromierungsanstalten kann z. B. durch schweflige Säure oder deren Salze, ferner auch durch zweiwertige Eisensalze reduziert und in eine mit Kalk fällbare Form übergeführt werden. Chlorhaltige Abwässer der chemischen Industrie können mittels Aktivkohle reduziert werden.

Ausdämpfen («Strippen»). Dieses Verfahren wird namentlich in Mineralölraffinerien und in der chemischen Industrie angewandt, um leicht flüchtige Bestandteile des Abwassers wie z. B. Schwefelwasserstoff, Merkaptane, Ammoniak sowie organische Lösungsmittel, auszutreiben. Auch ein Entphenolungsverfahren für Gaswerks- und Kokereiabwasser beruht auf der Ausdämpfung. Seit langem bekannt ist die Ammoniakabtreibung aus Gaswässern.

Belüftung. Durch Einblasen von Luft kann ein ähnlicher, wenn auch schwächerer Effekt erzielt werden, wie durch das Ausdämpfen. Ferner läßt sich durch Belüftung die Abscheidung von Öl und Fett aus Abwässern beschleunigen. Die Belüftung ist schließlich ein oft angewandtes Mittel, um bei anderen Behandlungsverfahren das Abwasser in Bewegung zu halten, zu mischen oder mit Sauerstoff in Berührung zu bringen (Abb. 63).

Begasung mit Kohlensäure oder Rauchgasen wird zur Neutralisation alkalischer Abfallaugen, ferner zur Zersetzung der Sulfide und Austreibung des Schwefelwasserstoffs aus den Waschlaugen der Mineralölraffinerien, Hydrierwerke und petrochemischen Betriebe angewandt. Bei den kalkhaltigen Kocherlaugen der Papierfabriken bewirkt sie ferner eine chemische Klärung.

Durch **Eindampfen** werden in der Kali- und Sodaindustrie aus den salzreichen Endlaugen verkaufsfähige Produkte hergestellt. Bei der Aufarbeitung der Kernspaltprodukte von Atomenergieanlagen wird davon Gebrauch gemacht, um die radioaktiven Abfallprodukte auf ein kleines Volumen einzuengen und die Schwierigkeiten der Beseitigung zu vermindern. In der Zellstoffindustrie wird durch Eindampfen der Kocherlaugen die Verbrennung und damit die Ausnutzung des Wärmewertes der in ihnen enthaltenen organischen Abfallstoffe ermöglicht.

Kristallisation. Sie wird angewandt, um in Beizereien aus der Abfallbeize das Eisenvitriol, in Viskosefabriken aus der Spinnsäure das Glaubersalz auszuscheiden und die Säure in den Produktionsprozeß wieder einführen zu können. Gewöhnlich wird die Kristallisation durch Kühlung gefördert.



Abb. 63: Verdüsungsanlage zur Belüftung von Abwasser

Elektrolyse. Durch Elektrolyse kann man aus metallsalzhaltigen Abwässern die Metalle entfernen und zurückgewinnen. Zu diesem Zweck wird sie in Kupferbeizereien angewandt, um das Kupfer in der Abfallbeize als Elektrolytkupfer zurückzugewinnen. Die Elektrolyse kann ferner bei Abwässern, die emulgiertes Öl enthalten, benutzt werden, um die Ölemulsion zu spalten.

Dialyse. Mit Hilfe der Dialyse können echt gelöste Stoffe von Kolloiden getrennt werden. In der Viskose-Industrie bedient man sich ihrer, um die in großen Mengen eingesetzte Natronlauge aus den hemicellulosehaltigen Abfallaugen zu regenerieren und zurückzugewinnen.

Die **Extraktion mit Lösungsmitteln,** wie z. B. Benzol, Butylacetat und anderen Produkten, kann benutzt werden, um bestimmte organische Stoffe aus Ab-

wässern zu entfernen und zurückzugewinnen. Mit Extraktionsverfahren werden in Kokereien, Gaswerken und in der chemischen Industrie Phenole aus den Abwässern entfernt und als verkaufsfähiges Produkt zurückgewonnen.

Adsorption. Adsorbentien sind in vielen Fällen geeignet, um schädliche organische Stoffe aus Abwässern zu entfernen. Wenn es sich um die Rückgewinnung verwertbarer Stoffe handelt, wendet man gewöhnlich Aktivkohle an, die durch Ausdämpfung immer wieder regeneriert werden kann. In sonstigen Fällen werden minderwertige Abfallprodukte, wie z. B. bestimmte Aschen, ferner Braunkohle oder Torf, verwendet, die dann entweder auf Halde gefahren oder verbrannt werden.

Verbrennung. Sie wird vornehmlich dort angewandt, wo es sich um besonders schädliche Abwässer mit hohem Gehalt an organischen Stoffen handelt und andere Verfahren der Beseitigung aus technischen, betrieblichen oder wirtschaftlichen Gründen ausscheiden. Als Brennstoff dient in solchen Fällen gewöhnlich Abfallöl oder Teer, da der Brennstoffverbrauch beträchtlich ist. – In der Zellstoffindustrie wird das Verfahren angewandt, um den Heizwert der eingedickten Kocherlauge auszunutzen (s. auch S. 43).

Diese keineswegs vollständige Aufzählung von Verfahren möge genügen, um darzutun, daß im Einzelfall häufig mehrere Wege eingeschlagen werden können, um einen Ablauf von befriedigender Beschaffenheit zu erlangen.

Schlammbeseitigung und -behandlung

Sowohl bei der Verarbeitung von industriellen Rohstoffen als auch bei der Behandlung industrieller Abwässer fallen Schlamm und schlammartige Rückstände an, die irgendwie beseitigt werden müssen. Sie sind je nach ihrer Herkunft verschieden zusammengesetzt, haben verschiedene Eigenschaften und erfordern meistens eine verschiedenartige Behandlung.

Aus Betrieben mit vorwiegend anorganisch verunreinigten Abwässern stammen mineralische, der Zersetzung nicht zugängliche Schlammarten. Zum Teil handelt es sich dabei um sehr beträchtliche, nicht immer leicht unterzubringende Mengen, z. B. bei der Erzaufbereitung die Flotationstrüben mit taubem Gesteinspulver, in Ammoniaksodafabriken die sog. Endschlämme (vorwiegend kohlensaurer Kalk), beim alkalischen Bauxitaufschluß der «Rotschlamm» usw.

In Betrieben mit organisch verunreinigten Abwässern kommen je nach den Arbeitsvorgängen und Abwasserreinigungsverfahren Schlammarten vor, bei denen sowohl organische als auch anorganische (mineralische)Stoffe überwiegen können. Aus ihrer äußeren Beschaffenheit und sonstigen Merkmalen kann man häufig bereits gewisse Schlüsse auf ihre Zusammensetzung, ihre Zersetzlichkeit und andere Eigenschaften ableiten. Immer ist jedoch eine genaue chemische und physikalische, mitunter auch mikroskopische Untersuchung notwendig, um ein sicheres Urteil über die zweckmäßigste Art der Schlammbehandlung (und -verwertung) zu gewinnen.

Die technisch wichtigste Eigenschaft aller industriellen festen Abfälle und Klärrückstände ist ihr Wassergehalt, der über 95% betragen kann. Von ihm hängt die wirtschaftlichste Art der Beförderung, der Beseitigung und Verwertung ab.

Das Wegschaffen von Schlamm durch Handarbeit wird in kleineren Betrieben und bei geringem Anfall noch oft vorgenommen. Größere Schlammengen müssen, gegebenenfalls unter Zusatz von Wasser, durch Kreiselpumpen, Druckluftheber, Bagger, Feldbahnen, Rohrleitungen usw. vom Entstehungsort fortbewegt werden.

Die einfachste Art der Beseitigung von industriellem Schlamm ist seine Unterbringung auf freiem Gelände, wo er mit Asche, Schlacke, Schutt und anderen Abfallmassen «Berge» und «Halden» bildet und, allen Witterungseinflüssen ausgesetzt, meistens jahrelang liegen bleibt. Durch Auslaugungen und Zersetzungserscheinungen ist mit einer Beeinträchtigung der Grundwasserbeschaffenheit, mit Abschwemmungen in benachbarte Oberflächengewässer sowie Geruchs- und Staubbelästigungen zu rechnen. Aus diesen Gründen ist bei solcher Art der Beseitigung eine vorherige sorgfältige Prüfung der Verhältnisse erforderlich.

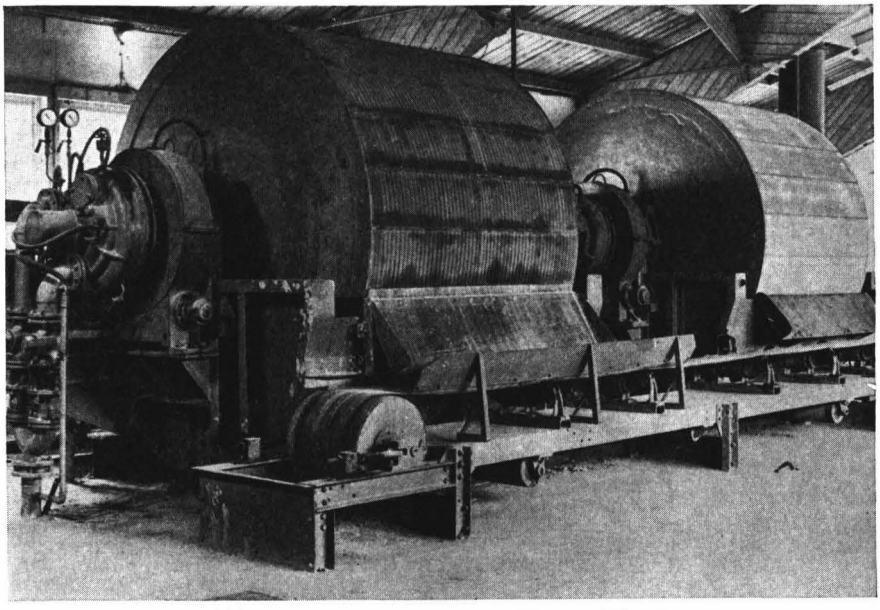


Abb. 64: Dorr-Schlammfilter (Bauart Oliver)

Bis etwa zur Hälfte seines Wassergehaltes kann Schlamm auf Trockenbeeten befreit werden. Diese Art der natürlichen Trocknung durch Wasserentzug und Verdunstung kommt hauptsächlich für fäulnisunfähigen Schlamm in Frage. In Verbindung mit der Abwasserbehandlung werden solche Anlagen als Sickerbecken, z. B. für Kohlenwaschwässer, benutzt. Die Entwässerung kann durch Zusatz von Fällungsmitteln beschleunigt werden.

Schlammteiche mit Sickersohle sind u. a. in der Kohlen- und Metallindustrie, bei Zucker- und Stärkefabriken angewendet worden. Sie haben sich bei warmem Klima besser bewährt als an kalten Orten.

Zur *künstlichen Trocknung von Schlamm* dienen in erster Linie Saugzellenfilter und Filterpressen, seltener Schleudern. Durch Filterpressen und Saugzellenfilter kann der Wassergehalt von Abwasserschlamm auf 40 bis 50% herabgesetzt werden. Die Saugzellenfilter haben vielfach bei Neutralisationsanlagen, ferner in der Zucker-, der Papier-, der chemischen und der Kohlenindustrie Eingang gefunden. Die zurückgehaltenen Stoffe können u. U. wiedergewonnen, in der Landwirtschaft verwertet oder verbrannt werden.

Eine *Verbrennung von Schlamm* ist nur lohnend nach vorhergehender Trocknung und bei höherem Gehalt an brennbaren Bestandteilen. Werden Brennstoffe, wie Kohle und Torf, zugemischt, so ist unter Umständen die Verbrennung unter Dampfkesselfeuerungen möglich. Rasch entwässerter und in brikettierfähige Form gebrachter Schlamm milzbrandverdächtiger Gerbereiabwässer ist auf diese Weise beseitigt worden. Säureschlamm (-teer, -harz) von Erdölraffinerien wird durch Verbrennung nach verschiedenen Verfahren auf Schwefelsäure verarbeitet. In USA hat man besondere Verfahren und Öfen zur Trocknung und Verbrennung größerer Schlammassen eingeführt.

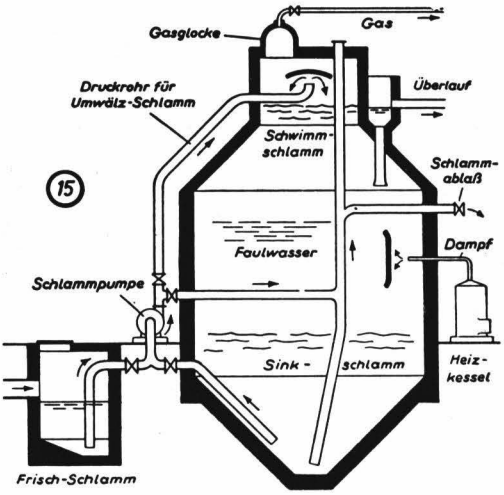


Abb. 65: Schlammfaulraum mit direkter Dampfheizung und Schlammumwälzung durch außenliegende Schlammpumpe (Bauart Kremer-Klärgesellschaft, Bonn)

Die *Verwertung des Schlammes in der Landwirtschaft* ist möglich, wenn er keine dem Boden bzw. den Pflanzen schädlichen Bestandteile, wie z. B. Schwermetallsalze, freie Säuren, Faserstoffe, Fett, Öl oder Teer, enthält. Als Quellen für Schlammdünger mit Stickstoff-, Phosphor-, Kalium- und Kalkverbindungen sind Betriebe der Lebensmittelindustrie sowie der Pflanzen- und Tierabfälle verarbeitenden Industrie, auch einige Betriebe der Textil-, Leder- und Leimindustrie, ferner Acetylenerzeugungsanlagen zu nennen. Humusbildende organische Stoffe, Ergänzungsnährstoffe (Spurenelemente) und Wirkstoffe können, wie bei Abwässern, den Schlammwert erhöhen.

Das *Kompostieren* von feuchtem Schlamm, d. h. seine Stapelung unter Luftzutritt nach Vermischung mit Torf, Müll und anderem Material, ist z. B. bei Schlachthausabfällen, ferner in Tierkörperbeseitigungsanstalten und Gerbereien angewandt worden. – Die ursprünglich für städtischen Abwasserschlamm eingeführte *Heißvergärung* ist auch in Mischung mit milzbrandverdächtigem Gerbereischlamm mit einem gewissen Erfolg versucht worden.

Die *Schlammfaulung* (Methangärung), die neuerdings in größerem Umfang bei industriellen Abwässern Anwendung gefunden hat, kann nur für bestimmte Schlammarten benutzt werden. Zu hoher Gehalt an freiem Kalk oder an Schwer-

metallsalzen unterbindet die Faulung. Durch Impfung mit Faulschlamm aus städtischen Kläranlagen oder zersetzungsfähigen Abfallstoffen pflanzlicher Herkunft, durch Umwälzung und durch Erwärmung kann die Faulung beschleunigt, die Gasausbeute (Methan) erhöht werden.

Die Ausfaulung erfolgt in selbständigen Faulbehältern (s. Abb. 65), gegebenenfalls unter Verwertung der Faulgase. Die Faulbehälter werden meistens über Gelände als kugel- oder turmartige Baukörder mit Wärmeschutz errichtet. Eine künstliche Wärmezufuhr ist für die Zersetzung günstig; sie kann durch Vorwärmung des Frischschlammes, Zuführung von Dampf in den Faulbehälter oder durch Umpumpen des Schlammes bei gleichzeitiger Aufwärmung in außerhalb des Faulraumes liegenden Heizanlagen erfolgen. Die Innenbeheizung des Faulraumes hat sich wegen der Verkrustung nicht bewährt. – Etwa ein Drittel des anfallenden Gases wird für die Heizung benötigt.

Zum Mischen des frisch eingebrachten Schlammes und zur Verhinderung von Schichtenbildungen werden mechanisch betriebene Umwälzvorrichtungen, z. B. Pumpen, Schleudern, Spülstrahlen u. a., verwendet. Nach einem Patent der Kremer-Klärgesellschaft wird die Differenz des Gasdruckes in zwei getrennten, aber durch entsprechende Rohrverbindungen mit Schiebern miteinander verbundenen Faulräumen ausgenutzt. Durch Umwälzung und Wärmezufuhr wird die Zersetzungsgeschwindigkeit und damit auch die Gasausbeute erhöht sowie der Raumbedarf der Faulanlage verringert. Im übrigen hängt die Gasausbeute von der Art des Schlammes ab und ist durch Versuche vorher zu ermitteln; die Werte für städtischen Abwasserschlamm (10 bis 26 Liter/Ew. Tag oder 10 bis 20 m^3 je m^3 Frischschlamm und Tag) können auf Industrieschlämme nicht übertragen werden.

Nur örtliche Bedeutung hat die Beseitigung von industriellen Schlämmen und schlammartigen Rückständen durch *Abfuhr mittels Tankschiffen ins Meer*. Ihr *Ablassen in Flüsse* ist eine bei höheren Wasserständen auch heute noch vorkommende, jedoch in den meisten Ländern durch gesetzliche Bestimmungen verbotene Maßnahme. Sie birgt latente Gefahren in sich und kann zu schwersten Schädigungen führen.

Schrifttum

1. Brix, J., Imhoff, K. und Weldert, R., Die Stadtentwässerung in Deutschland, 2 Bde. Jena 1934, Verlag Gustav Fischer.
2. Imhoff, K., Taschenbuch der Stadtentwässerung. 17. Aufl. München 1958, Verlag R. Oldenbourg.
3. Southgate, B. A., Treatment and disposal of industrial wastes. London 1948, H. M. Stationery Office.
4. Sierp, F., Amerikanische Rückschau auf die Abwasserliteratur des Jahres 1956. Schriftenreihe GWF Wasser und Abwasser Nr. 6. München 1958. Verlag R. Oldenbourg. – Dsgl. 1957, Jahrb. v. Wasser 25 (1958), 278–384.
5. Lutz, Zerkleinerung von Schlachthofabfällen. Ges.-Ing. 75 (1954), 29–30.
6. Kropf, A., Beitrag zum Sandfangproblem. Wasser- und Energiewirtschaft, Zürich 1946, Nr. 10ff.
7. Kohlschütter, H., Neue Mischverfahren in der Abwassertechnik. Ges.-Ing. 76 (1955), 41–46.
8. Eldridge, E. F., Industrial wastes from canning industry. Ind. Engng. Chem. 39 (1947), 619–624.
9. Paul, H., Das neuzeitliche Saugzellenfilter. VDI-Zeitschrift 79 (1935), 892–894.
10. Fischer, A. J., Vacuum flotation of sewage and industrial wastes. Mich. Ind. Exp. Stat. 98 (1943), 13ff.

11. Stilz, P., Vibrating screens in industrial waste water treatment, Proc. 10 th Industr. Waste Conf., Purdue 1955, Engng. Ext. Dept., Ext. Series no. 89, Lafayette 1956, 381–390.
12. Mahr, G., Entölung von Abwasser. Techn. Gem.Bl. 33 (1930), 77–81.
13. Knop, E., Über die Absetzvorgänge in Klärbecken. Ges.-Ing. 72 (1951), 144–149.
14. Müller-Neuhaus, G., Über Klärung und Flockung von Abwasser. Ges.-Ing. 73 (1952), 132–136 u. 194–198.
15. Pöpel, Fr., Die mechanische Ausflockung der Schwebestoffe gemeindlicher und industrieller Abwässer. Ges.-Ing. 66 (1943), 213–219.
16. Jung, H., Erfahrungen bei der chemischen Abwasserreinigung. Ges.-Ing. 69 (1948), 305–306. Ferner DRP 641 793, 724 206, 725 879, DBP 855 520.
17. Bendel, H. L., Das Pista-Eisenungsverfahren zur Wasser- und Abwasserreinigung. Ges.-Ing. 72 (1951), 231–234.
18. Mindler, A. B., Synthetic ion exchange materials in industrial waste treatment. Water & Sewage Works 100 (1953), 288–290.
19. Griffin, A. E., Disinfection of industrial wastes. Munic. Utilities 62 (1950), 70–71, 99–100.
20. Federation of Sewage Works Associations, Chlorination of sewage and industrial wastes, Manual of practice no. 4, Champaign, III., 1951.
21. Aston, R. N., Chlorine dioxide in waste treatment. Proc. 7th Industr. Waste Conf., Purdue Engng. Exp. Stat. 79 (1952), 148–155.
22. Spahn, E., Das Problem der automatischen Steuerung von Dosierungsanlagen zum Zwecke der Abwasserreinigung. Schweiz. Chem. Ztg. 28 (1945), 412–416.
23. Hoffmann, H., Allgemeiner Überblick über den Stand der Dosierung und Meßtechnik in Deutschland und Amerika und die spezielle Verwendung in der Wasseraufbereitung. Vom Wasser 21 (1954), 259–272.
24. Haase, L. W., Die Bemessung von Chemikalien zur Wasser- und Abwasserbehandlung nach dem Verdrängungsprinzip. Vom Wasser 18 (1950/51), 408–409; – Gansloser, E., Zumessung nach dem Verdrängungsprinzip. Vom Wasser 19 (1952), 387–394.
25. Heukelekian, H., Biological oxidation of industrial wastes. Sewage & Ind. Wastes 22 (1950), 87–93.
26. Rumpf, A., Wechseltropfkörper in England. Ges.-Ing. 74 (1953), 281–285.
27. Schulz, G., Der Turmtropfkörper des Weißelsterverbandes. Wasserwirtsch.-Wassertechn. 2 (1952), 179–184.
28. Jung, H., Zur technischen Entwicklung des Belebtschlammverfahrens. Vom Wasser 18 (1950/51), 207–219.
29. Kessener, H., Betriebsweisen der Lüftung mit Bürstenwalzen bei der Abwasserreinigung mit belebtem Schlamm. Ges.-Ing. 75 (1954), 2–4.
30. Viehl, K., Neuere Auffassungen und Erfahrungen auf dem Gebiet des Schlammbelebungsverfahrens. Schweiz. Z. f. Hydrologie 19 (1957), 384–408.
31. Nolte, E., Meyer, H.-J. und Fromke, E., Versuche zur Durchführung des Belebtschlammverfahrens bei gewerblichen Abwässern. Vom Wasser 8 (1934), 126–147.
32. Wiesbadener Tagung der ATV., Schrifttum über landwirtschaftliche Abwasserverwertung (1852–1952). Ber. ATV., H. 4, München 1953, Verlag R. Oldenbourg.
33. Smallhorst, D. F., Design and application of oxidation ponds. Publ. Works 84 (1953), 89ff.
34. Rohde, H., Erfahrungen mit Abwasser-Fischteichen. Ges.-Ing. 59 (1936), 466–473.
35. Kohlschütter, H., Abwasser-Faul- und Gärkammern in der Klärtechnik. Ges.-Ing. 69 (1948), 130–133.
36. Buswell, A. M. und Mueller, H. F., Mechanism of methane fermentation. Ind. Engng. Chem. 44 (1952), 550–552.
37. Jung, H., Schnellfaulung zur Behandlung stark organisch verschmutzter Abwässer. Vom Wasser 17 (1949), 38–48.

38. NOLTE, E., Das Gärfaulverfahren (Salzwedeler Verfahren zur Reinigung der Pressen- und Diffusionswässer der Zuckerfabriken). Vom Wasser 2 (1928), 272–279.
39. Bewässerungsanweisung DIN 19655.
40. American Society of Civil Engineers, Biological Oxidation of alkaline wastes. Proc. Amer. Soc. Civ. Engrs. 83 (1957), SA 3, Paper 1269.
41. MEINCK, F. und SCHWARZ, U., Untersuchungen über die Wirkung hoher Alkalität auf Beschaffenheit und Verhalten städtischer Abwässer bei der Reinigung. Jahrb. v. Wasser 24 (1958), 294–314.
42. CHRIST, W., Untersuchungen über die Reinigung von Fettsäure-Synthese-Abwässern auf vorflutgerechte Beschaffenheit mittels Turmtropfkörper und Belebungsverfahren. Mitt. Inst. f. Wasserwirtschaft, 3. Mitt. Berlin 1957, VEB-Verlag Technik.
43. SCHULZ, E., Betriebserfahrungen mit Turmtropfkörpern in Bad Berka. Wasser-Wirtschaft-Technik 6 (1956), 199–205.
44. MEYER, H. J. und KIRSTEN, Leistungen des Turmtropfkörpers bei der Reinigung phenolhaltiger Abwässer. Mitt. Inst. f. Wasserwirtschaft, 2. Mitt., Berlin 1957, VEB-Verlag Technik.
45. v. D. EMDE, W., Beitrag zu Versuchen zur Abwasserreinigung mit belebtem Schlamm. Veröff. Inst. f. Siedlgs-Wasserwirtschaft T. H. Hann., H. 1, Hannover 1957.
46. WIKEN, T. O., Vortragsreihe d. Eidgen. Vers.-Anst. f. Wasservers., Abwasserbestg. u. Gewässerschutz, Zürich 1956.
47. WISFELD, W., Aufbereitung von Wasser und Abwasser nach dem Accelator-Verfahren. Jahrb. v. Wasser 23 (1956), 148–156.

IV. Die gewerblichen Abwässer nach Herkunft und Zusammensetzung

a) Abwässer aus Bergwerken und Erzaufbereitungsanlagen

Die *Abwässer aus Bergwerken* enthalten vorwiegend anorganische Stoffe ganz verschiedener Art, je nachdem sie aus Betrieben der Erzgewinnung und -aufbereitung, aus Kohlengruben (mit und ohne Aufbereitungsanlagen), aus Schieferbrüchen oder aus Salzbergwerken (nebst Salinen) abfließen. Vom Stein- und Braunkohlenbergbau sollen hier nur die eigentlichen Grubenwässer (nebst Spülversatz- und Reinigungswässern) und die Abflüsse der Schutthalden erörtert werden, während die Abwässer der weiteren Verarbeitung (Kohlenwäschen, Brikettfabriken usw). bei den Abwässern der brennstoffverarbeitenden Industrien Berücksichtigung finden (siehe Abschnitt IV g 2).

Entstehung, Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer

1. Erzgewinnung und -verarbeitung

Die *Grubenwässer des Erzbergbaues* und die *Abwässer der nassen Aufbereitung* verschiedener Nichteisenmetalle enthalten einen Teil aller löslichen Mineralsalze mit denen sie im Erdinnern oder über der Erdoberfläche in Berührung kommen. Ist eine *Erzwäsche* vorhanden, so fallen außerdem stark schlammhaltige Abwässer an, die durch Absetzbecken oder Filter (siehe Abschnitt III) gereinigt werden müssen.

Die *Abwässer aus Eisenstein- und Schwefelkiesgruben* sind meistens von Niederschlägen herrührende Sickerwässer, die aus dem Schwefelkies (FeS_2) bei Zutritt von Luft freie Schwefelsäure und Eisen-II-Sulfat bilden; erstere löst weiteres Sulfid, so daß die abfließenden Grubenwässer je nach den Niederschlagsmengen oft bis zu 1 g/l freie Schwefelsäure und 5 g/l Eisen-II-Sulfat neben geringen Mengen von Schwefelwasserstoff aufweisen können. Wenn in dem Gestein noch andere Metallsulfide, z. B. Zinkblende (ZnS), vorkommen, so enthalten diese Abwässer auch Zinksulfat. An der Luft nehmen sie – ähnlich den Sickerwässern aus Steinkohlenschutthalden und von Kiesabbränden der Schwefelsäurefabriken – weitere Mengen Sauerstoff auf und scheiden dann unter Bildung von Zwischenprodukten (basische Eisensulfate) rotbraunen «Eisenschlamm» (Fe_2O_3-Hydrat) aus; dieser Vorgang wird durch Zusatz von Kalk und im Vorfluter durch die natürlichen Karbonate von Calcium und Magnesium stark gefördert. Durch ihren Gehalt an freier Säure (pH unter 3) und Metallsalzen und die bei deren Umsetzung entstehenden Schlammengen sind solche Abwässer für die pflanzliche und tierische Organismenwelt der Vorfluter, bei der Berieselung von Wiesen und Äckern, unter Umständen auch für benachbarte Brunnen schädlich (1, 2); (s. auch Abschnitt V).

Auf ähnliche Weise entstehen die Abwässer der *Zink-, Blei- und Silberverhüttung*, für die als Ausgangserze in Deutschland Zinkblende, Bleiglanz (PbS), silberhaltiger Kupfer- und Schwefelkies u. a. in Betracht kommen. Sie führen außer Gangart (Ton, Lehm, Quarz u. a.) fein verteilte Sulfide, aus denen bei Einwirkung

von Sauerstoff und Wasser Sulfate und freie Schwefelsäure gebildet werden können. Hierdurch werden in den meistens kleineren Vorflutern sowie auf angrenzenden Feldern und Wiesen schwere Schädigungen von Pflanzen und Tieren durch Verschlammung und Vergiftung hervorgerufen. Seit langem bekannt sind solche Einwirkungen in den sogenannten Bleiflüssen des Oberharzes (z. B. Innerste) durch die Abwässer verschiedener *Pochwerke* (20, 21, 22).

Bei der *Kupfergewinnung auf nassem Wege* aus kupferarmen sulfidischen Erzen (unter 2% Cu) und aus oxydischen Erzen werden nach dem ältesten, seit etwa 100 Jahren besonders in Niedermarsberg (Westfalen) weiter entwickelten *Haufen-* oder *Haldenlaugeverfahren* die grob zerkleinerten Erze in Fässern mit Eisen-II-Chloridlauge und Salzsäure imprägniert, zu Haufen geschichtet, in Laugekästen zum Auslaugen des Kupfergehaltes (bis auf etwa 0,7% herab) gebracht und dann auf Halden gestürzt, in denen bei längerem Lagern weitere Oxydationsvorgänge sich abspielen. Die Halden werden außerdem mit Eisen-II-Chloridlauge überrieselt, um das in ihnen befindliche Kupfer möglichst weitgehend auszulaugen. Die in den Laugekästen gelösten Kupfersalze und die aus den Halden abfließenden kupferhaltigen Laugen werden mit Eisenabfällen zur Niederschlagung von «Zementkupfer» behandelt, die entstehenden *Eisen-II-Chlorid-Mutterlaugen* bei trockenem Wetter im Kreislauf zurückgenommen; bei länger andauernden Niederschlägen wird der nicht verwendbare *Laugenüberschuß als Abwasser* dem Vorfluter zugeführt. Beim Reinigen der gewonnenen Kupferschlämme mit Wasser fallen ferner zeitweise *Waschwässer* an. Durch Niederschläge auf alte ausgelaugte Halden kommen schließlich noch *Sickerwässer* zum Abfluß. Alle diese Abwässer reagieren mehr oder weniger stark sauer und weisen außer ungelösten Stoffen sehr viele gelöste Salze auf, darunter hauptsächlich Eisen-II -und Eisen-III-Chlorid sowie Chloride und Sulfate von Calcium, Magnesium, Natrium und Aluminium. Am konzentriertesten sind die weißlich getrübten *Mutterlaugen* (bis über 40 g/l Gesamtsalzgehalt, davon nahezu 15 g/l Eisen-II-Chlorid), die auch die meisten Schwebestoffe (über 600 mg/l) enthalten. In den bräunlich bis schwach gelb gefärbten Waschwässern bewegt sich der Gesamtsalzgehalt zwischen 5 und 8 g/l, in den klaren, nahezu farblosen Sickerwässern zwischen 3 und 5 g/l. Die Sickerwässer enthalten mitunter ziemlich beträchtliche Mengen von Kupferchlorid (fast 200 mg/l). Durch derartige Abwässer sind häufig starke Verunreinigungen der in Frage kommenden, meist kleineren bis mittleren Vorfluter hervorgerufen worden, die zur Schädigung von Wiesen, der Fischzucht und der Fischnahrung (Kleintierleben) u. a. geführt haben.

Nach dem neueren, z. B. auch für die Kiesabbrände der Schwefelsäureherstellung benutzten *Röstlaugeverfahren* werden die fein zerkleinerten Kupfererze unter Zusatz von rund 8% Natriumchlorid in einem Drehofen chlorierend geröstet, wobei das in den Erzen enhaltene Kupfer (und Silber), ferner ein Teil der Gangart teils in wasserlösliche Salze, teils in schwach säurelösliche Verbindungen übergeführt werden. Die gerösteten Erze werden mit Wasser ausgelaugt (Sickerlaugung), das vorher zum Niederschlagen der aus dem Röstofen entweichenden Chlor- und schwefligsauren Gase in einen Rieselturm verwendet worden ist. Aus den Laugen wird Kupfer (und Silber) durch «Zementierung» in Fälltrommeln mittels Eisenschrott ausgeschieden, wobei entsprechende Eisenmengen in Lösung gehen; das «Zementkupfer» wird mit Wasser gereinigt. Die *entkupferte Ablauge der Fälltrommeln* und die *Waschwässer* fließen nach Fällung letzter Kupferreste als Abwässer fort. Diese sind verunreinigt durch das bei der Röstung verwendete Kochsalz

und die aus diesem durch Umsetzung gebildeten Salze (Chloride, Sulfate), ferner durch die bei der «Zementierung» in Lösung gegangenen, hauptsächlich zweiwertigen Eisensalze; Kupfersalze sind nur in Spuren vorhanden. Auf 1 t Erz mit rund 8% NaCl-Zusatz kann man höchstens 2 m³ Gesamtabwasser mit rund 32 kg NaCl und 50 kg anderen Salzen rechnen. Der hohe Eisengehalt dieses Abwassers bewirkt im Vorfluter Schlammablagerungen, Sauerstoffentzug, Verödung an Kleinlebewesen und anderes, während sein Salzgehalt den Gemeingebrauch beeinträchtigt. Die Abwassermenge läßt sich aber sehr weitgehend dadurch vermindern, daß man die Auslaugung der im Röstofen mit NaCl-Zusatz vorbehandelten Erze und die Zementation der dabei gewonnenen Kupferlösung im Kreislaufbetrieb durchführt. Es bleiben dann im wesentlichen nur Sickerwässer übrig, die nach stärkeren Niederschlägen aus Abraumhalden u. a. abfließen und etwas weniger Salze enthalten.

Nach dem *Flotations-(Schwimmaufbereitungs-)Verfahren* (23) wird die Erztrübe oder feinst zerkleinertes Erz mit Wasser unter Zusatz von Holzteer- oder Mineralöl, Xanthogenaten, Toluidin und anderen Chemikalien angerührt. Durch Einblasen von Luft, gegebenenfalls bei gleichzeitiger pH-Korrektur, steigen mit dem sich bildenden Ölschaum die leichter benetzbaren Erzteilchen an die Oberfläche, während die Gangart zu Boden sinkt. Der abgezogene Erzschaum wird auf Saugfiltern entwässert, wobei die Öle und sonstigen Chemikalien größtenteils durch Adsorption an das Erz verlorengehen. Als Abwässer fallen die «*Flotationstrüben*» an, die durch fein gemahlenes taubes Gestein in kleinen Vorflutern starke Trübungen, Schlammablagerungen, Fischereischäden, Beeinträchtigung des Gemeingebrauchs, z. B. bei Viehtränken, Wasserkraftmaschinen u. a., hervorrufen können und aus diesem Grunde geklärt werden müssen. An gelösten Verunreinigungen sind sie arm.

Bei der in früheren Zeiten nur rohen *Verhüttung arsenhaltiger Erze* (Arsen-, Arsenikalkies u. a.) von arsenführenden Eisenkiesen (Pyriten), geschwefelten Kupfer-, Silber-, Gold- u. a. Erzen, hauptsächlich in Sachsen und Schlesien, ging deren Gehalt an Arsenverbindungen als arsenige Säure («Hüttenrauch», «Giftmehl») in die Luft, während arsenhaltige Berge- und Schlackenhalden sowie Schlammassen um die Hütten abgelagert wurden und durch Verwitterung und Auslaugung mit den Tageswässern Arsenverbindungen in die Vorfluter übergaben. In den neuzeitlichen Hütten, bei denen die genannten Erze bergmännisch gewonnen und in Drehöfen und Kammern aufbereitet werden, fallen *arsenhaltige Abwässer* nur in geringer Menge an. Der aus den Schornsteinen entweichende «Hüttenrauch» enthält aber noch arsenige Säure, die in näherer oder weiterer Entfernung niedergeht und zur *Verunreinigung des Grundwassers* sowie *der Vorfluter* führen kann (2). – Über die Aufbereitung von Uranerzen s. Abschn. IV c 12.

2. Steinkohlen- und Braunkohlenbergbau

Bei der Förderung von *Kohlen*, gleichgültig ob unter oder über Tage, fallen *Grubenwässer* an (5, 10, 14). Sie werden aus den Grubenbauen selbst, aus der Lagerstätte, dem Hangenden und Liegenden durch die Wasserhaltungsmaschinen gesammelt und zutage gefördert.

Die Grubenwässer der *Steinkohlengruben* sind Grundwässer, deren Menge und chemische Zusammensetzung je nach der geologischen Beschaffenheit des Deckgebirges in weiten Grenzen schwankt. Im rheinisch-westfälischen Kohlenrevier (Emschergebiet) muß z. B. bei einer größten jährlichen Förderung von rund

90 Mio t Steinkohle ein ständiger Grubenwasserstrom von über 2 m^3/s aus den 600–800 m tiefen Schächten gehoben und fortgeleitet werden. In anderen Bezirken rechnet man je t Steinkohle die zwei- bis dreifache Menge Grubenwasser. Die Grubenwässer des rheinisch-westfälischen Steinkohlenbergbaues sind gewöhnlich durch einen mehr oder weniger hohen Salzgehalt gekennzeichnet, der aus Salzlagern der Zechsteinformation stammt und Chloride der Alkalien (besonders des Natriums) und Erdalkalien, mitunter auch Sulfate, wenig Karbonate, Silikate u. a. umfaßt. Bei den Grubenwässern des Emschergebietes (6, 18), die ungelöste Stoffe meistens gar nicht oder nur in unerheblichen Mengen aufweisen, sind gelöste Salze bis etwa 65 g/l, davon Natrium- u. a. Chloride bis etwa 58 g/l ermittelt worden.

Im Ruhrgebiet sind ausführliche Analysen von Grubenwässern durch H. WINTER und H. MÖNNIG (16) veröffentlicht worden, von denen eine Anzahl in der umstehenden Übersicht wiedergegeben ist. Diese Wässer sind demnach nicht immer rein und klar, sondern enthalten häufig mitgeschwemmte Erd- und Kohleteilchen, die zur Verhütung von Schlammablagerungen in den Vorflutern vor der Ableitung entfernt werden müssen. Ihre Reaktion ist überwiegend alkalisch (pH über 7), selten schwach sauer (von überschüssiger freier Kohlensäure herrührend). Der Gesamtmineralstoffgehalt erreicht fast 200, der Gehalt an Chloriden über 100 g/l. Beachtenswert ist das Vorkommen von Barium- und Strontiumsalzen (Sulfaten) in nicht unerheblichen Mengen (bis 1 g/l), das auch bei Grubenwässern linksniederrheinischer Steinkohlengruben festgestellt worden ist und auf die Mischung barium- und strontiumchloridhaltiger Wässer aus Buntsandsteinschichten mit sulfathaltigen Wässern aus pyrithaltigen carbonischen Ablagerungen zurückgeführt wird (13).

Die gelösten Salze lassen sich entweder überhaupt nicht (Chloride) oder nur mit großen Kosten aus den Grubenwässern beseitigen. In wasserarmen Vorflutern muß bei deren Einleitung eine Versalzung eintreten, die das Wasser für hauswirtschaftliche, viele gewerbliche Zwecke, zur Wiesenbewässerung, Viehtränke u. a. unbrauchbar macht und unter Umständen zu einer Versalzung des Grundwassers führen kann. In manchen Fällen wird die Grubensole, wenn sie sonst hygienisch einwandfrei zutage kommt, zu Badezwecken benutzt (1). Nicht zu stark salzhaltige Grubenwässer haben nach Enthärtung als Kesselspeisewässer, als Kühlwässer für Oberflächenkondensatoren sowie als Hilfsmittel der Wasserreinigung mittels basenaustauschender Filterstoffe Verwendung gefunden (19). Sind sie außerdem jedoch stark eisenhaltig, wie z. B. beim 1898 stillgelegten Steinkohlenbergwerk am Piesberge bei Osnabrück (9), oder schwefelsauer, so zeigen sich die bereits bei den Abwässern der Eisenstein- und Schwefelkiesgruben geschilderten Erscheinungen und Schäden. Die *Sicker-* bzw. *Quetschwässer* aus den Berge- oder Schutthalden von Steinkohlenzechen können ebenfalls infolge der Umsetzung der in den Haldenmassen regelmäßig enthaltenen Schwefelkiese (Pyrite) mehr oder weniger sauer reagieren (12).

Bei Anwendung des *Spülversatzverfahrens*, das zur Sicherung der Flöze in vielen Steinkohlengruben mit Abfallstoffen aus den Gruben, alten Haldenbeständen u. a. vorgenommen wird, entstehen an den Versatzstellen Abwässer («Spülversatztrüben»). Diese weisen größere Mengen mineralischer Sinkstoffe auf, wodurch die Pumpensümpfe verschlammen und die Pumpen selbst stark abgenutzt werden; sie werden bereits unter Tage durch Absetzanlagen von diesen Stoffen befreit (11).

	Gneisenau	Engelsburg			Constantin		Victor 3/4		Math. Stinnes		Recklinghausen		Ewald	
	2. Sohle	554 m Sohle	7. Sohle	883 m Sohle	1/2/2a	2. Sohle	4. Sohle	5. Sohle	1/2/5 7. Sohle	842 m Sohle	1 565 m Sohle	2 4. Sohle	1/2 700 m Sohle	695 m Sohle
Aussehen:	klar	—	trübe	klar	klar	klar	trübe	trübe	trübe	trübe	klar	klar	klar	klar
pH:	7,70	6,74	7,34	7,14	7,39	7,83	7,13	6,13	7,07	5,93	7,67	6,71	7,38	7,03
spez. Gewicht bei 20° C	1,0015	1,0042	1,0123	1,059	1,0072	1,0110	1,0446	1,0562	1,0942	1,1102	1,0117	1,0305	1,0136	1,0565
	mg in 1 Liter													
Abdampfrückstand bei 105° C . . .	1550	4368	16870	100700	10050	16700	84950	148700	161800	181300	16700	47350	20736	89800
Schwebestoffe . .	18	38	153	—	29	7	131	361	233	48	3,3	28	32	60
organisch	7	14	109	—	12	4	35	171	85	5	0,3	15	21	25
mineralisch . . .	11	24	44	—	17	3	96	190	148	43	3	13	11	35
Tonerde+Eisenoxyd	22	—	5	—	10	—	Spur	12	—	73	—	9	8	—
Calcium-Oxyd	200	254	684	4148	616	2598	3366	5748	7123	8852	610	2191	116	4700
Stront.-Oxyd	—	—	—	—	—	—	—	1244	—	Spur	—	137	—	480
Barium-Oxyd	—	—	—	1634	—	—	—	348	—	—	—	—	—	—
Magnes.-Oxyd	45	218	223	1692	208	262	877	1480	2883	3362	247	835	423	1534
Chloride (Cl) . .	532	—	9928	53899	4964	8865	38119	47880	86197	101060	8510	25331	10810	49289
Sulfate (SO_3) . .	232	1991	449	—	515	0	9	—	10	17	502	39	216	5
Kieselsäure (SiO_2) .	20	12	18	18	10	20	16	10	12	16	8	20	34	6
Härte (DG)														
Gesamt-	26,3	55,9	99,6	711,2	100,7	296,2	458,5	861,9	1115,9	1365,8	95,5	313,4	170,8	710,6
Erdalkali-	20,0	25,4	68,4	474,4	61,6	259,8	336,6	654,7	712,3	885,2	61,0	226,5	111,6	495,9
Magnesia- . . .	6,3	30,5	31,2	236,8	39,1	36,4	121,9	207,2	403,6	480,6	34,5	116,9	59,2	214,7
freie Kohlensäure .	—	—	14,7	—	18,4	0,5	23,0	35,0	12,0	72,0	3,0	18,0	9,2	10,0
freier Sauerstoff . .	—	—	—	—	—	8,2	—	1,7	—	3,4	—	9,7	—	—

Aus den Wasch- und Baderäumen fließen beim Schichtwechsel die *Waschkauenwässer* ab, die Seifen, Schmutz und Kohlenstaub enthalten. Ihre Menge beträgt je nach dem Wasserverbrauch zwischen 30 und 100 l/Kopf/Tag. Nach von *H. Bach* veröffentlichten Analysen aus dem Emschergebiet (6) reagieren sie in der Regel schwach alkalisch und zeigen mitunter bis über 1 g/l ungelöste Stoffe (meistens vorwiegend organisch), mehrere 100 mg/l gelöste Stoffe (Chloride u. a.) sowie einen Kaliumpermanganatverbrauch von über 300 mg/l. Die absetzbaren Stoffe können ihnen mechanisch größtenteils entzogen werden. Bei Anwesenheit von Fäkalien sind an ihre Reinigung die gleichen Anforderungen wie an die häuslichen Abwässer zu stellen.

Die Grubenwässer der *Braunkohlengruben* sind ein Gemisch von Niederschlags- und Grundwasser, Preßwasser der hydraulischen Maschinen, Kühl-, Spülversatzwasser u. a. Ihre Menge hängt von der Niederschlagsmenge im Fördergebiet und dem etwa mitgepumpten Grundwasser ab. Sie beträgt nach eigenen Erfahrungen (15) meistens über 1 m^3/min, kann jedoch bei größeren Gruben 30 bis 60 m^3/min und mehr erreichen. In der Ober- und Niederlausitz, wo die Wasserfrage wegen der großen, aus durchlässigen Deckgebirgsschichten und zerklüfteten Flözteilen zufließenden Wassermengen eine besonders wichtige Rolle spielt, rechnet man je t Braunkohle die 6- bis 16fache Menge Grubenwasser.

Die Abwässer der Braunkohlengruben enthalten neben Kohlenteilchen meistens tonige und sandige Beimengungen, die sich verschieden schnell absetzen, ferner gelöst – ähnlich den Abflüssen aus Moorgegenden – häufig Huminstoffe, die ihnen eine mehr oder weniger braune Färbung verleihen. Außerdem treten Natriumchlorid, Calcium- und Magnesiumsalze (Härtebildner) auf. Bei pyrithaltigen Braunkohlen ist mit schwefelsauren Eisensalzen zu rechnen, die durch Hydrolyse und Sauerstoffaufnahme Eisenocker ausscheiden und freie Schwefelsäure bilden. Nach eigenen Untersuchungen sind in der folgenden Übersicht Analysen von Braunkohlengrubenwässern aus Sachsen, Rheinland und Brandenburg zusammengestellt.

Sie lassen im ganzen erhebliche Abweichungen gegenüber den oben geschilderten Grubenwässern der Steinkohlengruben, vor allem einen geologisch bedingten niedrigeren Gesamtsalzgehalt, im einzelnen aber auch Unterschiede je nach ihrer Herkunft erkennen. Die Grubenwässer der Ober- und Niederlausitz zeichnen sich häufig durch einen höheren bis sehr hohen Gehalt an schwefelsauren Eisensalzen aus, der ihnen infolge der bereits mehrfach erwähnten Umsetzungen eine mehr oder weniger stark saure Reaktion verleiht und bei ihrer Einleitung in kleinere und mittlere Vorfluter das Pflanzen- und Tierleben (vor allem die Fischwelt) solcher Gewässer, anliegende Wiesen und Äcker (bei Überschwemmungen oder Überstauungen) schädigt, ferner den Gemeingebrauch stark beeinträchtigt. Der Eisengehalt nimmt in den genannten Bezirken gewöhnlich mit fortschreitendem Abbau der Braunkohle zu. Alte, schon abgebaute Gruben liefern besonders für Fische schädliche saure Abwässer.

3. Schieferbrüche

Im Gebiet der *thüringischen Schieferindustrie* werden beim Abbau von Kulm-Dachschiefer die pyritreicheren, technisch nicht nutzbaren Lagen auf *Halden* geschüttet, wo sie durch Verwitterung freie Schwefelsäure bilden. Durch Einwirkung der letzteren auf den umgebenden Dachschiefer entsteht ein magnesiumhaltiges Alaunsalz (Pickeringit), das von den Niederschlagswässern ausgelaugt und beim

Zusammensetzung von Braunkohlengrubenwässern in Sachsen, Rheinland und Brandenburg

	Elisabeth (Mücheln, Bez. Halle)		Pfännerhall (Breunsdorf, Bez. Halle)	Michelvesta (Groß kayna, Bez. Halle)	Clara III (Zeisholz, Kr. Hoyerswerda, Land Sachsen)	Erika (bei Senftenberg, O. L.)		Brigitta (bei Spremberg, Bez. Frankfurt a. Oder), Einleitungsstellen			Dora und Helene (Groß-Zössen, Sachsen) Tagebau II		Fortuna (Quadrath a./Erft) vermischt mit Kraftwerkswässern	Heye III (Wiednitz, Kr. Hoyerswerda, Land Sachsen) Tagebau IV
	reines	unreines				Neuwiese geschlossene Leitung	Kortizmühle offener Graben	Trattendorf Kr. Spremberg (Land Brandenburg)	Neudorf	Burghammer	bei Regenwetter	bei Trockenwetter		
	Grubenwasser								Kr. Hoyerswerda (Land Sachsen)					
Aussehen:	opal.	trübe	trübe	trübe	getrübt	trübe	opal.	opal.	opal.	opal.	trübe	opal.	trübe	trübe
pH:	über 7	über 7	über 7	über 7	4,22	6,43	6,48	2,8–3,4	5,5-6,1[1])	5,8[2])	7,1	7,1	7,58	5,28
	mg in 1 Liter													
Schwebestoffe . .	gering	572	167	490	wechselnd	49	9	gering	gering	gering	322	12	84	162
organisch . . .		206	126	375	—	7	2	—	—	—	90	6	61	117
mineralisch . .		366	41	115	—	42	7	—	—	—	232	6	23	45
Abdampfrückstand.	870	924	900	886	1828	—	—	537	275	—	561	687	811	—
organisch . . .	264	256	258	261	—	—	—	124	43	—	104	192	306	—
mineralisch . .	606	668	642	625	—	—	—	413	232	—	457	495	505	—
Eisen Ferro = (Fe II)	0,56	0,36	0,70	0,42	399	5,04	3,92	59–120 vorw. Ferro	22–70 z. T. Ferri	9,1 vorw. Ferro	—	—	—	1,82
Ferri = (Fe III)	—	1,68	1,68	2,52	92						—	—	—	10,0
Mangan (Mn) . .	0	0	—	—	5,5	0,1	0,2	0,2–1,8	0,25	0,21	—	—	—	—
Calcium (Ca) . .	160	174	—	—	292	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Magnesium (Mg) .	52	51	—	—	155	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Chloride (Cl) . .	16	16	32	40	3	12	12	10–16	10–12	—	32	34	298	—
Sulfate (SO_4) . .	271	300	—	—	890	—	—	bis>270	bis 170	45	—	—	—	—
Bikarbonate(HCO_3)	239	232	189	154	0	21	18	0–Sp.	13–55	28	36	61	70	17,4
Härte (DG)														
Gesamt-	34,4	36,2	30,8	28,6	76,9	2,8	3,4	12,3–15,7	8,1-11,8	3,9	21,0	24,1	12,6	2,8
Karbonat- . . .	21,8	21,3	17,4	14,3	—	2,0	1,7	0–Sp.	0,6–2,5	1,3	3,4	5,6	6,4	0,6
$KMnO_4$-Verbrauch	28	28	—	—	ca. 100	25	25	24–60	28–75	27	12	29	47	—

[1]) seit 1947 3,2–4,8 [2]) seit 1947 4–5

Durchsickern der Halden gemeinsam mit den Stollen- und sonstigen Wässern der Schieferbrüche abgeführt wird (24). Die verdünnte Salzlösung reagiert sauer (pH etwa 4–5) und enthält erhebliche Mengen von Aluminium-, geringere von Eisensulfat. Sie trübt das Wasser der sonst klaren Gebirgsbäche (Sormitz mit Nebenbächen), hinterläßt weißliche Absätze auf Steinen und tötet das Pflanzen- und Tierleben ab.

4. Salzbergbau (nebst Salinen)

Steinsalz, das im Erdinnern große Lager bildet, in Europa in den verschiedensten Formationen, vor allem unter der norddeutschen Tiefebene, als Trockenrückstand des Zechsteinmeeres in einer Mächtigkeit von 500 m und mehr, oft überdeckt von Kalium- und Magnesiumsalzen, manchmal zusammen mit Erdöl (s. Abschnitt IV g 4) vorkommt, wird seit Jahrhunderten bergmännisch durch Sprengen gewonnen, meistens aber unter Tage durch Ausspritzen mit Wasser gelöst und als gesättigte Sole nach oben gefördert. An zahlreichen Orten Deutschlands werden *natürliche Solen* aus Bohrlöchern herausgepumpt. Alle diese Vorkommen sind mehr oder weniger stark durch Anhydrit ($CaSO_4$), Kalium- und Magnesiumsalze verunreinigt.

Aus natürlichen oder künstlich hergestellten Solen und Salzlösungen wird in den *Salinen (Salzsiedereien)* durch Verdunsten (Gradierwerke) bzw. Eindampfen «Siedesalz» (Kochsalz) gewonnen. Dabei bleiben die Begleitsalze des Ausgangsmaterials in den «*Mutterlaugen*» zurück, die teilweise zum Lösen weiterer Steinsalzmengen im Kreislauf benutzt werden. Die Mutterlaugen müssen bei zu starker Anreicherung mit den Nebensalzen von Zeit zu Zeit abgelassen und durch neues Lösungswasser ersetzt werden. Die *Mutterlaugen* sind die einzigen Abwässer des Salzbergbaus bzw. der Salinen (3). Sie enthalten in der Regel viel Sulfate, außerdem Chloride der Alkalien und Erdalkalien. In manchen Fällen werden die Solen und auch die Mutterlaugen zu Badezwecken verwendet, wobei ebenfalls stoßweise *salzhaltige* – unter Umständen hygienisch nicht einwandfreie – *Abwässer* anfallen.

Die Abwässer von Salinen und Solbädern ähneln in ihren Eigenschaften und ihren Wirkungen durchaus den Abwässern der Kaliindustrie. Ihre Aufarbeitung und Beseitigung soll deshalb gemeinsam mit derjenigen der Kaliabwässer erörtert werden (s. Abschnitt IV c 2).

Reinigung und Beseitigung der Abwässer

Die Grubenwässer der Erz- und Kohlenbergwerke müssen ebenso wie die Abwässer der nassen Aufbereitung von Nichteisenmetallen vor allem von ihren *gelösten* Stoffen weitgehend befreit werden, bevor sie in Vorfluter abgeleitet werden. Hierfür kommen *Absetzanlagen* in Betracht, die den mitunter großen Abwassermengen angepaßt werden müssen, jedoch wegen des überwiegend mineralischen (nicht zersetzungsfähigen) Charakters dieser Stoffe nicht immer laufend geräumt zu werden brauchen. Im gesamten Bergbau versuchte man häufig zunächst mit Erdbecken, verlassenen Tagebauen, Senkungssümpfen, verschilften Teichen sowie für diesen besonderen Zweck angelegten Stauteichen, solange als möglich auszukommen, bis namentlich in dichter besiedelten Gebieten die Notwendigkeit einer neuzeitlich eingerichteten und betriebenen Kläranlage sich ergab. Solche Kläranlagen sind dann unentbehrlich, wenn feinere Schwebestoffe, Kolloide oder schwefelsaure Eisensalze u. a. mittels Chemikalien ausgefällt werden müssen. Im ein-

zelnen weisen sie Unterschiede auf je nach der chemischen und physikalischen Beschaffenheit der in den Abwässern enthaltenen Stoffe und je nach den Anforderungen, die an den Reinheitsgrad der abzuleitenden Abwässer gestellt werden (5).

Die *weitergehende Reinigung* der Abwässer aus Erz- und Kohlenbergwerken, der Blei-, Zink- und Silberverhüttung sowie der Sickerwässer aus Berge- und Schutthalden muß sich je nach ihren Eigenschaften erstrecken auf:

1. Neutralisation der freien Säure und Ausscheidung der Eisensalze, was am besten mit Kalkmilch geschieht;
2. Entfernung der übrigen Schwermetallsalze und der Sulfide, die meistens durch Kalk mit oder ohne Zugabe von Eisen-II-Sulfat erfolgt;
3. Oxydation der Eisenverbindungen durch natürliche oder künstliche Belüftung;
4. Abtrennung der ausgeschiedenen, schlammbildenden Stoffe in genügend großen, flachen Absetzanlagen.

Wegen der schädlichen Wirkungen dieser mitunter in großer Menge ununterbrochen anfallenden Abwässer ist eine *dauernde* Neutralisation wichtig. Das früher zu diesem Zweck vorzugsweise angewandte Verfahren, die Abwässer über Gerinne, Behälter und Kaskaden, die mit weichen, leicht angreifbaren Kalksteinen ausgemauert waren, zu leiten, hat sich bei Anwesenheit von freier Schwefelsäure und Eisensulfaten nicht bewährt, weil die Kalksteine durch die sich bildende Gipshaut und den ausgeschiedenen Eisenhydroxydschlamm bald unwirksam werden und häufig gesäubert oder erneuert werden müssen, was in der Praxis nur selten geschehen ist. Durch Benutzung von Weiß-, Grau- oder Abfallkalk (als Kalkmilch oder Staubhydrat) und von nach Abwassermenge, Leitfähigkeit oder pH-Wert selbsttätig gesteuerten Dosierungsmaschinen (s. Abschnitt III) in Verbindung mit künstlicher Belüftung, Bewegung (Rührwerk), Erwärmung (Abdampf) u. a. Hilfsmitteln ist es neuerdings besser gelungen, die in Frage kommenden Abwässer unschädlich zu machen. Durch einen über ein Jahr lang dauernden *Kalkungs-Großversuch bei einer Braunkohlengrube* des Schwarz-Elster-Gebietes mit stark saurem, eisenhaltigem Grubenwasser, dessen Menge im Mittel 15 m³/min betrug, konnte E. Nolte (25) die technische Durchführbarkeit der Neutralisation und Enteisenung solcher Abwässer einwandfrei beweisen. Zur Entsäuerung des Grubenwassers diente Kalkwasser, das aus Speckkalk unter Grubenwasserzusatz bei ständigem Rühren in einem besonderen Becken hergestellt und durch eine Kreiselpumpe in geschlossener Rohrleitung den Grubenwasserabläufen zugedrückt wurde. Letztere mündeten in einen vorher als «Strandbad» benutzten alten Tagebau (mit 170000 m² Fläche), so daß die Schaffung besonderer Erdbecken oder Kläranlagen zur Abscheidung des Eisenhydroxydschlammes sich erübrigte. Unter diesen Umständen betrugen die Betriebskosten für Kalkverbrauch und Löhne rd. 0,1 Pf je m³ Grubenwasser. Für die noch nicht erfolgte Ausführung im großen war ein mit Druckluftdüsen arbeitendes Umwälzbecken vorgesehen.

Zur Zurückhaltung der ausgeschiedenen, stark wasserhaltigen Schlammengen sind jedenfalls Absetzanlagen für mehrstündigen Aufenthalt der Abwässer notwendig. Ihre Entschlammung kann bei größerem Anfall nur maschinell erfolgen. Eine Nutzbarmachung des Schlammes, z. B. als Malerfarbe, Polierrot, Rostschutzmittel, ist wegen seines hohen Wassergehaltes, der bis über 90% betragen kann, nur in Ausnahmefällen möglich gewesen. Für zugleich kohlehaltige saure Grubenwässer sind außer Kalk oder Abfallstoffen mit alkalischer Reaktion, z. B. Asche, Kesselrückstände, Waschbergematerial, zwecks Ausscheidung der feineren Kolloide

Eisen-, Aluminiumsalze, Chlormagnesiumlauge mit Kalkwasser u. a. vorgeschlagen worden. Ihre praktische Anwendung hat sich jedoch bei großen Abwassermengen wegen des starken Chemikalienverbrauchs und des dadurch erhöhten Schlammanfalles nicht immer als durchführbar erwiesen.

Bei der *Verwendung von Grubenwasser* als Kühlwasser oder zum Kesselspeisen kann sich seine *chemische Aufbereitung* lohnen (17, 19). Im Hauptwasserwerk des Braunkohlen- und Großkraftwerkes Böhlen bei Leipzig (17) erforderte die Reinigung des Grubenwassers, dessen Menge im Mittel 600 m^3/Std. betrug und das im Liter bis 2,5 g Schwebestoffe, 2–3 mg Eisen, 15–30 mg aggressive Kohlensäure, ferner eine Gesamthärte von etwa 20 und eine Karbonathärte von 8–12 D. Gr. aufwies, je m^3 8–12 g Aluminiumsulfat und 160 g Ätzkalk.

Die *Entfernung von Arsen* aus Gruben-, Sicker- und Betriebsabwässern kann nach Versuchen von H. Stooff und L. W. Haase (26) durch Fällung mit Eisen-III-Chlorid, ausgiebige Belüftung, Absetzenlassen und gegebenenfalls Filterung über Magnomasse, nach Versuchen von H. J. Meyer (2) durch Oxydation mit Chlor und anschließend Fällung mit Eisen und Kalk vorgenommen werden. Eine weitgehende Verdünnung der so behandelten Abwässer vor Einleitung in den Vorfluter ist in jedem Falle notwendig.

Die «Flotationstrüben» der Erzaufbereitung, die Abwässer von Pochwerken u. a. lassen sich außer in genügend großen *Absetzbecken*, Halden-, Auflandungsteichen usw. (s. Abschnitt III) gegebenenfalls durch Zusatz der genannten *Fällungsmittel* von ihren z. T. kolloiden Trübstoffen, wie Gangart, erzhaltigem Lehm usw., schneller befreien.

Allgemeine Schlußbetrachtung

Wegen der Schwierigkeiten, große Mengen *saurer eisensulfathaltiger Grubenwässer* zu neutralisieren und die dabei anfallenden Schlammengen zu beseitigen, verdienen neuere Bestrebungen Beachtung, die durch *Verhinderung des Luftzutritts* zu den schwefeleisenhaltigen Bodenschichten die Bildung freier Schwefelsäure unterbinden und damit der Lösung von Eisen entgegenwirken sollen. Ein im pennsylvanischen Steinkohlenbergbau der USA im großen durchgeführtes Verfahren (28) besteht darin, daß man alle Öffnungen, durch welche Luft in die Grube eindringen kann (Schächte, Stollen, klüftige Stellen usw.) verschließt. Es kommt namentlich für stillgelegte Bergwerke und Gruben in Frage, deren Wässer sich bekanntlich durch besonders hohen Gehalt an Säure auszeichnen. Der Austritt des Grubenwassers erfolgt dabei in Form eines Wasserverschlusses (nach Art der Geruchsverschlüsse bei Hausentwässerungsleitungen). Das Verfahren ist auch bei ausgekohlten Tagebauen und bei Halden benutzbar. – Im Brüx-Duxer Braunkohlenrevier ist während des letzten Krieges ein im Grunde ähnliches Verfahren angewendet worden, bei dem die durch den Bergbau freigelegten Stellen des Grubengebietes durch eine Erdschicht abgeschlossen wurden, hauptsächlich, um die durch den Bergbau zerstörten Flächen zu kultivieren und Geruchsbelästigungen durch die an den freigelegten Stellen ständig entweichenden Schwefligsäuredämpfe zu verhüten. Dadurch wurde auch die Bildung von Schwefelsäure in der Atmosphäre verhindert.

Im übrigen ist bei kleineren und mittelgroßen Vorflutern außer gründlicher mechanischer Klärung der genannten Abwässer eine dauernd ausreichende Neutralisation der freien Säure und Abscheidung der gelösten Metallsalze sowie eine sorgfältige Zurückhaltung der dabei zusätzlich gebildeten Schlammengen erforder-

lich. Für die stark salzhaltigen Abwässer der nassen Kupfergewinnung, zahlreicher Steinkohlengruben, von Salinenbetrieben u. a. sind je nach der Wasserführung und der Benutzung des Vorfluters Grenzwerte der täglich abzuleitenden Salzmengen festzusetzen, die eine Schädigung der Wasserpflanzen und -tiere ausschließen und den Gemeingebrauch des Wassers nicht wesentlich beeinträchtigen. Solche Abwässer müssen mitunter bis zu einem Vorfluter mit größerer Wasserführung fortgeleitet werden.

Die Neutralisation und Enteisenung von Gruben- und ähnlichen Abwässern braucht nicht restlos, wie bei den Trink- und Gebrauchswässern größerer Wasserversorgungsanlagen, zu sein, sondern kann sich nach dem Eisengehalt und der Säurestufe (pH-Wert) der umliegenden Gewässer richten, die bisweilen – auch ohne die Zuleitung der fraglichen Abwässer – in solchen Gegenden eisenhaltig, sauer und organismenarm sind.

Die Einleitung von Gruben- und ähnlichen Abwässern in große Vorfluter kann nach der oben erwähnten genügenden mechanischen Klärung gestattet werden. Das rechtsrheinische, in der Hauptsache im Niederschlagsgebiet der Emscher liegende Steinkohlengebiet schickt das gesamte Grubenwasser durch die zu Abwassersammlern ausgebauten natürlichen Wasserläufe in den Rhein. Allerdings macht sich die dadurch bewirkte zusätzliche Versalzung des Rheinwassers bei niedrigen Wasserständen deutlich bemerkbar.

Wo Wasser für Kühl- und Waschzwecke verwendet wird, kann durch eine Kreislaufwirtschaft, die den Betrieb vom Vorfluter unabhängig macht, die Ableitung schädlicher Abwässer vermieden bzw. eingeschränkt werden (14).

Schrifttum

1. Sierp, F., Gewerbliche und industrielle Abwässer 2. Auflage. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959, Springer-Verlag.
2. Böhm, B., Gewerbliche Abwässer, Reinigung, Beseitigung, nutzbare Verwertung, 2. Aufl., neubearb. von E. Banik. Berlin 1944, Verlagsges. O. Elsner.
3. Fischer, E. J., Abfallstoffe der anorganisch-chemischen Industrie und ihre Verwertung, S. 101ff. («Abfälle aus der Eisenhüttenindustrie»), S. 38ff. («Abfälle des Salinenbetriebes»). Dresden/Leipzig 1936, Verlag Th. Steinkopff.
4. Huisman, L., De chloorafvoer van Lek en Bovenrijn. De Ingenieur (den Haag) 64 (1952), G 45–48.
5. Kegel, K., Bergmännische Wasserwirtschaft einschließlich Grundwasserkunde, Wasserversorgung und Abwässerbeseitigung in: Handbuch «Berg- und Aufbereitungstechnik», Band III, Teil 1, 3. Aufl. Halle a. S. 1950, Verlag W. Knapp.
6. 50 Jahre Emschergenossenschaft (1906 bis 1956). Selbstverlag Essen 1957.
7. Delkeskamp, Cl., Abwässer der Hochofenwerke, der Kokereien und der Nebenbetriebe. Das Wasser 16 (1920), 187, 199.
8. Prüss, M., Neuerungen in der Abwasser- und Schlammbehandlung des Ruhrbezirks. Glückauf 61 (1925), 500–512.
9. Beyschlag, Ohlmüller und Orth, Gutachten über die Verunreinigung der Haase durch die Piesberger Grubenwässer und deren Folgen. Arbeiten a. d. Kais. Gesundheitsamt 17 (1900), 215–280.
10. Müller, Fr., Über die kohlehaltigen Abwässer der Braun- und Steinkohlenbergwerke (Dr.-Ing.-Dissertation). Kattowitz 1913.
11. Delkeskamp, Cl., Abwässer des Kohlenbergbaues und der Kohlenwäsche. Das Wasser 16 (1920), 115, 129.
12. Lührig, H., Die chemische Reinigung eines industriellen Abwassers. Wasser u. Gas 12 (1922), 1037–1046.

13. Zimmermann, E., Das Vorkommen und die Unschädlichmachung des im Grubenwasser der linksniederrheinischen Zechen auftretenden Bariumsulfats. Glückauf 62 (1926), 270–274.
14. Ramshorn, A., Kohle und Wasser im Ruhr-Emscher-Lippe-Gebiet. Ges.-Ing. 74 (1953), 288–290.
15. Stooff, H., Über die Beschaffenheit und Beseitigung der Abwässer aus Braunkohlenbetrieben. Veröffentl. a. d. Gebiet d. Med.-Verwaltung 30 (1930), 511–533.
16. Winter, H. und Mönnig, H., Die Wasserstoffionenkonzentration (pH-Zahl) der Grubenwässer. Glückauf 68 (1932), 368–373.
17. Steuer, E., Der Klärbetrieb für Grubenwasser beim Hauptwasserwerk des Braunkohlen- und Großkraftwerkes Böhlen bei Leipzig. Braunkohle 31 (1932), 213–217.
18. Prüss, M., Die Abwässer der Kohlenindustrie. Ges.-Ing. 57 (1934), 672, 687.
19. Ammer, G., Die Verwertung von Grubenwasser im Tagebaubetrieb. Glückauf 73 (1937), 424–427.
20. Emmerling, O. und Kolkwitz, R., Chemische und biologische Untersuchungen über die Innerste. Mitteil a. d. Kgl. Landesanst. f. Wasserhygiene 19 (1914), 167–174.
21. Prütz, M., Aus der Praxis des Flußwasser-Untersuchungsamtes in Hildesheim. Kl. Mitt. d. Verf. f. Wasser-, Boden- und Lufthygiene 10 (1934), 54/55.
22. v. Erichsen, L. und Kaemmerer, K., Über den Einfluß von metallsalzhaltigen Bergwerksabwässern auf die biologischen Verhältnisse eines Flußsystems. GWF 91 (1950), 16–18.
23. Quittkat, G. und Siedler, Ph., Erzaufbereitung (Abschnitt VI. Schwimmaufbereitung (Flotation)) in: Winnacker-Weingärtner, Chemische Technologie, Bd. 5, S. 52–69. München 1953, C. Hanser Verlag.
24. Hess v. Wichdorff, H., Aus dem Thüringer Schiefergebirge (Frankenwald). I. Ein deutsches Pickeringit-Vorkommen. Jahrb. d. Kgl. Preuss. Geol. Landesanstalt 28 (1907), 529–536.
25. Nolte, E., Kalkungs-Großversuch zur Entsäuerung und Enteisenung von Braunkohlengrubenwässern. Beiträge zur Wasser-, Abwasser- und Fischereichemie a. d. Flußwasser-Untersuchungsamt Magdeburg 1948, H. 3, 26–33.
26. Stooff, H. und Haase, L. W., Über Vorkommen und Entfernung von Arsen in Trinkwasser. Vom Wasser 14 (1939/40), 111–116.
27. Schleier, O., Klärteichbau und Klärteichwirtschaft. Glückauf 89 (1953), 1287.
28. Hoffert, J. R., Industrial Wastes – Acid Mine Drainage. Industr. Engg. Chem. 39 (1947), 642–646.

b) Abwässer der Eisen und andere Metalle verarbeitenden Industrien

1. Abwässer der Eisenhütten

Zur Gewinnung von Roheisen aus oxydischen Eisenerzen dienen in Deutschland und anderen Ländern vorzugsweise *Hochofenanlagen*. Diese benötigen große Mengen von *Kühl*wässern, je t Roheisen im Mittel etwa 40–50 m³. Der größte Teil davon entfällt auf die Gichtgaswaschwässer und auf die Kühlwässer der Gießmaschinen. Auch für die Kühlung des Hochofenpanzers und der Nebenanlagen werden nicht unbeträchtliche Kühlwassermengen gebraucht. Bei der heute üblichen Verwendung des Wassers im Kreislauf hat es sich als zweckmäßig erwiesen, für die einzelnen Kühlwasserarten getrennte Kreislaufsysteme anzulegen und diese mit Kühl- und Kläranlagen auszustatten (2, 7, 8).

Die *Reinigung der Gichtgase*, mit denen je t Roheisen Flugstaubmengen von insgesamt 45–135 kg abgeführt werden, erfolgt außer durch trockene Staubsäcke

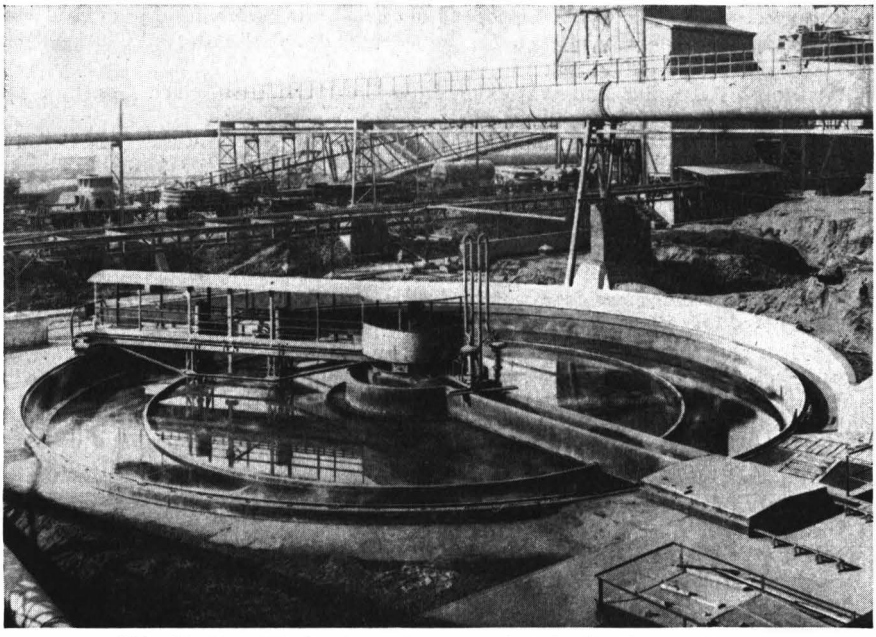


Abb. 66: Rundklärbecken mit Räumerbrücke für Gaswaschwässer
(Pintsch Bamag, Berlin, Butzbach)

(Vor- oder Grobgasreinigung) auf nassem Wege durch Verteilungsapparate, z. B. Ventilatoren mit Wasserbenetzung (Feingasreinigung). Das hierbei verbrauchte Wasser, dessen Menge je t Roheisen über 20 m³ betragen kann, nimmt aus den Gichtgasen geringe Mengen von Bikarbonaten der Alkalien und Erdalkalien, Alkalicyaniden und -sulfiden, Phenolen, Naphthalin u. a. m. auf. Vor allem ist es aber durch einen feinen, nur schwer absetzbaren Staub aus Erz- und Koksteilchen (bis mehrere g/l) gekennzeichnet (vgl. nachstehende Tabelle) (8):

Zusammensetzung von Gichtgaswaschwässern

pH-Wert	7,1–9,4
Ungelöste Bestandteile	670–3330 mg/l
Glühverlust (Koks)	100–319 „
Eisen (Fe)	440–1180 „
Cyanide (CN)	0,66–1,28 „
ferner: Sulfide, Phenole, Naphthalin	

Dieser feine Staub muß bei der Wiederverwendung der Gichtgaswaschwässer im Kreislauf sowie vor deren Ableitung in einen Vorfluter zurückgehalten werden. Zur Klärung solcher Abwässer können die in Abschnitt III (S. 65 ff.) beschriebenen Absetzanlagen benutzt werden. Eine Trennung der einzelnen Waschwasseranteile nach dem spezifischen Gewicht ihrer Staubteilchen (der schweren, stark eisenoxydhaltigen und der leichteren, wertlosen Teilchen) erfordert eine größere Kläranlage mit Unterteilung in Vor- und Hauptklärbecken, die sich manchmal lohnt. – Um das Niedersinken der feineren Staubteilchen zu beschleu-

nigen, hat man häufig chemische Fällmittel zugesetzt, von denen sich namentlich Kalk in Mengen von 0,1–0,2 g/l bewährt hat (3). Eine kontinuierliche Schlammausräumung aus den Klärbecken wird heute allgemein angewendet. Der abgeschiedene Schlamm kann für die Roheisengewinnung wieder eingesetzt werden; er muß zu diesem Zwecke entwässert und durch Sinterung in eine kompakte Form übergeführt werden. – Kläranlagen für die Gichtgaswaschwässer sind von den Firmen Borsig (Berlin-Tegel), Dorr G.m.b.H. und OMS G.m.b.H. (Wiesbaden), Kremer Klärgesellschaft (Bonn), Pintsch Bamag A.G. (Berlin, Butzbach), Scheven (Düsseldorf) u. a. gebaut worden (Abb. 66, 67).

Um bei der Kreislaufführung der Gichtgaswaschwässer eine zu starke Anreicherung der gelösten Stoffe zu verhindern, wird stets ein Teil des Abwassers durch Frischwasser ersetzt. Der Wasserverbrauch selbst kann durch Anwendung von *Elektrofiltern* (Bauarten Siemens-Lurgi-Cottrel, Oski u. a.) bei der Gasreinigung wesentlich vermindert werden (5).

Für die Verwertung der früher als wertloses Abfallprodukt auf Halden gestürzten *Hochofenschlacken* im Bauwesen zur Herstellung von Eisenportland- und Hochofenzement, Hüttenmauersteinen usw. wird die feuerflüssige Schlacke durch Einleiten in viel und rasch fließendes Wasser granuliert (gekörnt). Hierbei entsteht durch die plötzliche Abkühlung unter Wasserdampfentwicklung blasiger, scharfkantiger *Schlackensand*, der, von dem stark erwärmten Wasser mit fortgeführt, sich wegen seines größeren spezifischen Gewichtes rasch abscheidet. Ein Teil der Schlacke wird jedoch durch die bei der Granulation eingeschlossenen Luft- und Gasbläschen in der Schwebe gehalten und stört als Schwimmsand sowohl bei der

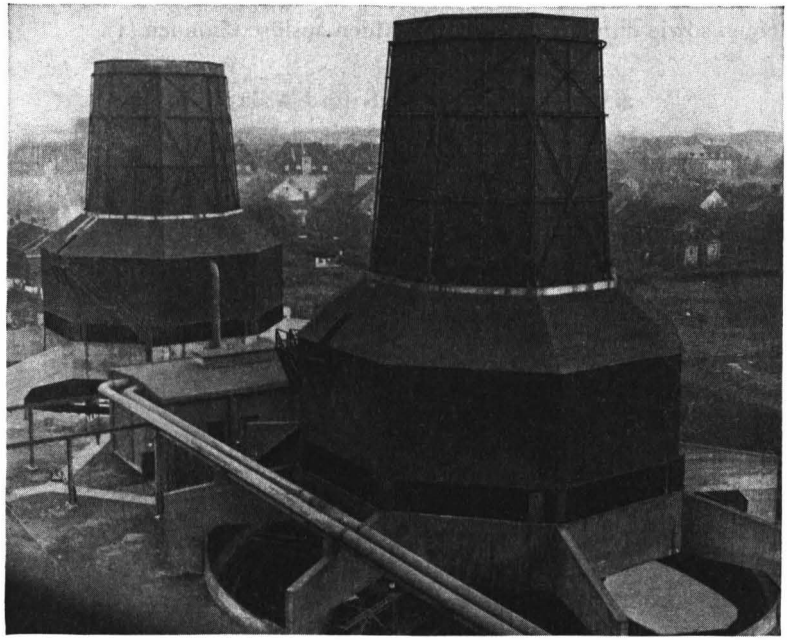


Abb. 67: Kläranlage für Hochofen-Gaswaschwässer mit aufgestocktem Kühlturm für die Rücknahme des geklärten Abwassers (Pintsch Bamag, Berlin, Butzbach)

Klärung und bei der Wiederverwendung des Wassers durch Verschleiß von Pumpen und Rohrleitungen als auch besonders bei seiner Ableitung in kleine und mittlere Vorfluter. In diesen führt er zu Ablagerungen an den Ufern, zur Verödung am Kleinleben, zu Kiementzündungen bei Fischen und zu anderen Mißständen. Außer dem erwähnten Schlackensand können die *Abwässer der Schlackengranulation* bei alkalischer Reaktion und sonst mäßigem Gehalt an gelösten Stoffen geringe Mengen von Calcium- und anderen Sulfiden enthalten. Bei ihrer Reinigung kommt es in erstet Linie darauf an, den Schwimmsand durch besondere Vorrichtungen innerhalb der Absetzbecken abzutrennen. Wegen der Verwendung der gekörnten Hochofenschlacke hat man in manchen Fällen auch das Wasser-Schlackensand-Gemenge unmittelbar in die Eisenbahnwaggons geleitet, aus denen das abfließende Wasser der Kläranlage zugeführt wird.

Zur Verminderung des Wasserverbrauchs und Verbesserung der Wasserbeschaffenheit wird bei dem Granulierverfahren der Buderusschen Eisenwerke, Wetzlar (DRP 605 563) die flüssige Schlacke unter Zusatz von Wasser in einer schnell rotierenden, nach dem Auslaufende konisch erweiterten oder schräge gestellten Siebtrommel der Schleuderkraft so ausgesetzt, daß eine innige Mischung von Schlacke und Wasser stattfindet; die gekörnte Schlacke fällt kontinuierlich am Auslaufende herab, während das Wasser nahezu sandfrei durch die Schlitze des Trommelmantels abfließt. – Durch *Trockengranulation* mit Luft oder Heißdampf in rotierender, außen gekühlter Trommel kann endlich das Entstehen von Abwässern vollständig vermieden werden (DRP 377 284).

Schlackenhalden von Eisenhüttenwerken liefern mitunter Sickerwässer von stark alkalischer Reaktion und hohem Gehalt an löslichen Sulfiden des Calciums, Kaliums oder Natriums, die in Vorflutern giftig wirken, das Grundwasser verunreinigen sowie durch Betonangriff Schäden auslösen können (1).

2. Abwässer von Stahl- und Walzwerken

Allgemeines

Die Verarbeitung des im Hochofen gewonnenen Roheisens zu Gußeisen und Stahl (schmiedbares Eisen) erfolgt heute meistens in besonderen Öfen (Konvertern) mit verschiedenen Zuschlägen nach dem Bessemer-, Thomas- und Siemens-Martin-Verfahren, die hauptsächlich den Kohlenstoffgehalt herabsetzen sollen. Dabei werden für Kühlzwecke große Wassermengen gebraucht. Sie betragen z. B. für ein Thomas-Stahlwerk etwa 3–4 m^3, für ein Siemens-Martin-Stahlwerk im Mittel 12–18 m^3 je t Rohstahl (2). Sparsamer Wasserverbrauch durch Kreislaufführung ist namentlich bei gemischten Hüttenwerken mit Hochofen-, Stahlwerks-, Walzwerks- und Weiterverarbeitungsbetrieben notwendig. Durch Erzeugung von Dampf in den Türrahmen der Martinöfen, sog. Heißkühlung, kann das bisherige Kühlmittel Wasser als Energieträger benutzt werden (7). Der Kühlwasserbedarf kann durch die Heißkühlung bis auf 2% der sonst benötigten Menge vermindert werden.

Die formgebende (mechanische) Bearbeitung von Eisen und anderen Metallen bzw. Metallegierungen zur Herstellung von Blechen, Platten, Bändern, Profilen, Stäben, Drähten usw. erfolgt größtenteils durch *Walzen*, d. h. ein ununterbrochen fortschreitendes Pressen des Werkstoffs mittels sich entgegengesetzt drehender Walzen aus Gußeisen oder Stahl, die seine Verdichtung, Querschnitts-, Oberflächenveränderung, Biegung usw. bewirken. Die zu zwei oder mehreren ange-

triebenen Walzen bilden das *Walzengerüst*, mit den Antriebsmaschinen (Dampfmaschinen, Elektromotoren) die *Walzenstraße*. Je nach der beim Walzvorgang herrschenden Temperatur unterscheidet man Kalt- und Warmwalzwerke; schmiedbares Eisen wird vorher meistens in besonderen Öfen auf helle Rotglut erhitzt. Die Walzen und ihre Lager müssen für Eisen und Aluminium mit tierischen Fetten, pflanzlichen oder auch mineralischen Ölen geschmiert werden.

Entstehung, Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer

Zur Kühlung der Walzen und ihrer Lager wird laufend Wasser – bei größeren Eisenwalzwerken mehrere 100 bis über 1000, bei größeren Kupfer- und Messingwalzwerken mehrere 100, bei Aluminiumwalzwerken gewöhnlich unter 100 m^3/Stunde – verbraucht, das als Abwasser abfließt. Dieses enthält Walzensinter, Zunder, feine Staubteilchen sowie je nach der Art der Schmierung Fett bzw. Öl. Der grobe Sinter wird gewöhnlich schon unter den Walzenstraßen in einfachen Absetzgruben abgefangen und nach Trocknung und sonstiger Vorbehandlung in den Hochofen usw. zurückgegeben. Ebenso werden wertvolle Fette und Öle möglichst nahe der Anfallstelle zurückgehalten und aufgearbeitet.

Von den Bestandteilen der Walzwerksabwässer kann der spezifisch schwere Sinter gewichtsmäßig über 1 g/l Abwasser ausmachen. Metalloxyde, z. B. des Kupfers, sind bei Abflüssen von Kupferwalzwerken in Mengen bis über 100 mg/l festgestellt worden. Abwässer eines Aluminiumwalzwerkes enthalten nach eigenen Untersuchungen nur Spuren bis geringe Mengen (meistens unter 1 mg/l)von Aluminiumverbindungen. Die Absetzbarkeit der genannten Stoffe wird hauptsächlich durch deren z. T. sehr feine Verteilung und Umhüllung mit Fett- bzw.

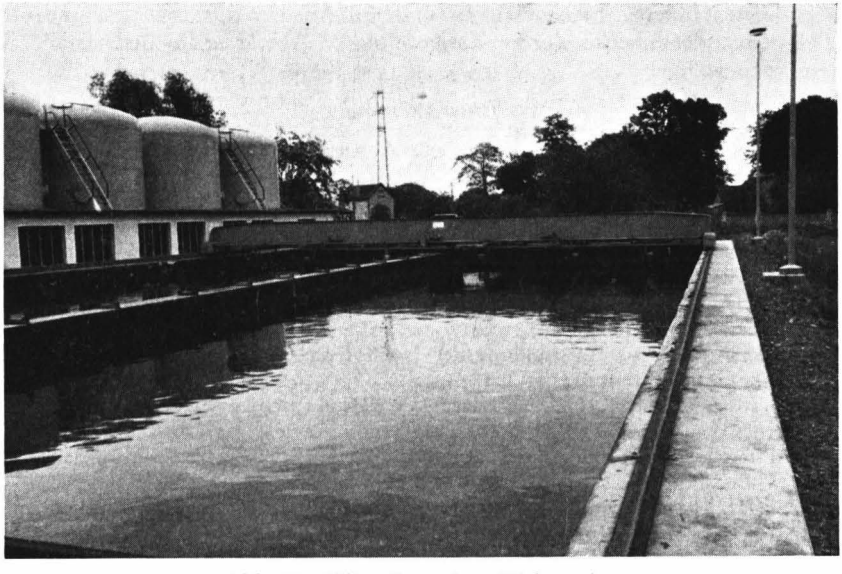


Abb. 68: Kläranlage eines Walzwerkes.
Im Vordergrund Absetzbecken (und Oelabscheider) mit Räumerbrücke, links Schnellfilteranlage als 2. Klärstufe

Ölresten erschwert oder praktisch völlig verhindert, so daß besondere Reinigungsanlagen für die Walzwerkabwässer erforderlich sind, bevor diese einem Vorfluter übergeben oder in städtische Abwässerkanäle aufgenommen werden. Ihre Schädlichkeit für das Pflanzen- und Tierleben der Gewässer beruht auf der allmählichen Niederschlagung der ungelösten mineralischen Stoffe und der «Verölung» und Abschließung der Wasseroberfläche von der Luft, wodurch besonders Fische und ihre Nährtiere gefährdet oder vertrieben werden (13). Mineralische Öle wirken in dieser Hinsicht nachteiliger als pflanzliche und tierische Fette, da sie in der Regel biochemisch nicht oder nur schwer abgebaut werden.

Reinigung und Aufarbeitung der Abwässer

Für die Reinigung der Walzwerksabwässer, insbesondere ihre Entölung, sind nach der bereits erwähnten Entfernung des groben Sinters genügend große Flachbecken geeignet, in denen man den Abwässern durch Beruhigung Zeit und Gelegenheit zum Abscheiden der Öle bzw. Fette an der Oberfläche gibt. Das Öl bzw. Fett wird durch Tauchwände zurückgehalten und in manchen Fällen durch Abstreifvorrichtungen in eine Ölsammelrinne befördert, von wo es in einen Sammelschacht abfließt. Die mechanische Öl- bzw. Fettausscheidung kann durch Einblasen von Druckluft beschleunigt werden (siehe S. 64). Zur völligen Abscheidung von Metalloxyden und Öl bzw. Fett aus den Abwässern bedarf es des Zusatzes von Chemikalien, z. B. Aluminiumsulfat, Eisensalzen, u. U. auch von Kalk oder Natronlauge (9, 14). Zur Nachreinigung der in Absetzanlagen vorbehandelten Abwässer kommen im einfachsten Falle Holzwolle-, Schlacke-, Koks- und ähnliche Filter in Betracht. Für höhere Reinigungsansprüche werden Schnellsandfilter benutzt; ihre Rückspülung wird zweckmäßig mit Netzmittel enthaltendem Spülwasser vorgenommen. Die zurückgehaltenen Öle bzw. Fette werden bei größeren Betrieben meistens in besonderen Anlagen aufgearbeitet und dann wieder verwendet; ebenso werden die gereinigten Abwässer im Bedarfsfalle von neuem benutzt.

Schrifttum zu 1 und 2

1. Sierp, Fr., Gewerbliche und industrielle Abwässer, 2. Auflage. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959, Springer-Verlag.
2. Guthmann, K., Wasserhaushalt der Eisenhüttenwerke. Ges.-Ing. 70 (1949), 377–379.
3. Petersen, W., Über die Klärung der Abwässer von Gasreinigungsanlagen (Mitteilungen aus der Hochofenkommission des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute). Stahl u. Eisen 31 (1911), 270.
4. Steuer, E., Entschlammung der Waschwässer von der Hochofengasreinigung. Stahl u. Eisen 31 (1911), 1759.
5. Guthmann, K., Die Entwicklung der Hochofengasreinigung in den letzten zehn Jahren. Stahl u. Eisen 73 (1953), 283–292.
6. Prüss, M. und Blunk, H., Die Klärung von Gaswaschwasser des Hochofens. Ein modernes deutsches Werk. Iron & Coal Traders Review 117 (1928), 458–459.
7. Poehlmann, H., Der Stand der Rationalisierung der Wasserwirtschaft auf den Eisenhütten. Ber. A. T. V. 8 (1956), 120–127.
8. Black, H. H. und McDermott, G. N., Industrial Waste Guide – blast furnace department of the steel industry. Sewage & Industr. Wastes 26 (1954), 976–990.
9. Pirk, G. W., Water conservation and reclamation system for a copper wire mill. Sewage & Industr. Wastes 29 (1957), 805–807.
10. Kaeding, J. und Scharfe, O., Brauchwasserversorgung der Industrie. Wasserwirtschaft-Wassertechnik 4 (1954), 4–7.

11. Weickert, O., Die neue Entwässerungs- und Reinigungsanlage, Bauart «OMS», für die Werksabwässer des neuen Walzwerkes des Bochumer Vereins für Bergbau und Gußstahlfabrikation, Bochum. Ges.-Ing. 49 (1926), 476/477.
12. Beuerlein, P. und Kuckhoff, N., Schmierstoffrückgewinnung aus Abwasser eines Eisenwerks. Stahl u. Eisen 66/67 (1947), 197–199.
13. Czensny, R., Der fischereiliche und fischereibiologische Zustand von Sieg und Agger im Jahr 1927 in Beziehung zur Verunreinigung durch industrielle Abwässer. Ztschr. f. Fischerei 30 (1932), 197–260.
14. Haseltine, T. R., Character and treatment of soluble oil wastes. Sewage Works Journ. 21 (1949), 859–876.

3. Abwässer von Beizereien

Allgemeines

Nach der mechanischen Formgebung werden Halbzeugwaren aus Metallen und Metallegierungen ebenso wie daraus hergestellte Fertigwaren zur Erzielung einer metallisch reinen Oberfläche blankgeglüht und vor der weiteren Verarbeitung besonders gereinigt, damit ihre Oberfläche durch einen Überzug gegen äußere Einflüsse (Korrosionen) geschützt und vielfach veredelt werden kann (1). Diese *Reinigung* wird teils mit mechanischen Mitteln, z. B. in Form der ständig an Bedeutung gewinnenden Biege- und Strahlentzunderung oder mit Schleif-, Polier- und Scheuermitteln, teils auch *mit Chemikalien* ausgeführt. Zu letzteren gehören entweder solche, die nur die Verunreinigung entfernen, oder solche, die neben der Auflösung von Oxydschichten den Werkstoff selbst angreifen. Für die Entfernung der aus Schmutz, Staub, Öl, Fett u. a. bestehenden Verunreinigung benutzt man organische Lösungsmittel sowie alkalische, emulgierend wirkende Stoffe, z. B. Ätznatron, Soda u. a. Natriumsalze. Die Beseitigung von Oxydschichten geschieht in der Regel mit anorganischen Säuren oder deren Gemischen (ohne und mit Zusatz von Salzen u. a. Stoffen). Diese nennt man allgemein *Beizen* (12, 13).

Das *Beizen von Eisen* (2) findet statt in Ziehereien, Grob- und Feinblechwalzwerken, Verzinkereien und Verzinnereien, Hammer-, Stanz-, Emaillierwerken, Blechwarenfabriken u. a. Zur Entfernung der je nach der Verarbeitung der Werkstoffe als Glühspan, Hammerschlag, Zunder oder Sinter bezeichneten Oxydschichten (Gemisch von FeO und Fe_2O_3 oder auch Fe_3O_4) werden gewöhnlich Bäder mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure, Salpetersäure allein oder mit Gemischen dieser Säuren, vereinzelt auch mit Flußsäure oder sauren Salzen benutzt. Sie bewirken einmal eine rein chemische Auflösung der genannten Oxydschichten unter Bildung der entsprechenden Eisensalze, außerdem einen Angriff auf das Metall, wobei auch Wasserstoff gebildet wird. Letzterer erleichtert das mechanische Absprengen und Abblättern der Oxydschichten, durch deren allmähliche Auflösung die Hauptmenge der Säure beim Beizen verbraucht wird. Die Konzentration der frischen Beizen ist je nach der Art der angewandten Säure und des Beizgutes verschieden. Sie beträgt in den meisten Fällen zwischen 5 und 20 Gew.-%; diese Säuremenge wird bis auf einen Rest von 2–7 Gew.-% ausgenutzt. Im allgemeinen wird mit Salzsäure bei niedrigerer Temperatur (höchstens 30–40°), mit Schwefelsäure bei höherer Temperatur (nicht über 80°) gebeizt. Welche von beiden Säuren im Einzelfalle verwendet wird, hängt von den Preis-, Fracht-, Weiterverarbeitungs-, Absatz- und auch den Abwasserverhältnissen ab, auf die jedes Werk Rücksicht nehmen muß. Zwecks Herabsetzung des Säureverbrauchs und Vermeidung von Metallschäden benutzt man seit langem ver-

schiedene, meistens organische Zusätze zu den Beizsäuren, sog. *Sparbeizen*, von denen die Vogelsche Sparbeize (Chem. Fabrik Hoeck, Düsseldorf-Oberkassel) am bekanntesten ist. Durch das Beizen wird die Säure mit der Zeit verbraucht und muß ergänzt («nachgeschärft») werden. Gleichzeitig reichert sich das Beizbad mit Eisensalzen an, deren Konzentration unter Umständen den Beizprozeß beeinträchtigen kann und deren zunehmende Ausscheidung dem Nachschärfen der Bäder mit Säure eine Grenze setzt. Ist das Beizvermögen des Bades erschöpft, so spricht man von «*Schluß-*» oder «*Abfallbeizen*». Wegen der durch das vorzeitige Ablassen der Schlußbeizen eintretenden großen Verluste geht das Bestreben der neueren Beiztechnik dahin, in den Beizbädern eine gleichbleibende Konzentration zu halten und die bisher in die Vorfluter abgelassenen Säure- und Eisensalzmengen wiederzugewinnen (siehe S. 138ff.). Hierbei hat sich ergeben, daß man bei schwefelsauren Beizbädern bei höherer Temperatur, die durch Beheizung mit indirektem Dampf, Unterwasserbrennern usw. erzielt wird, in vielen Fällen eine Anreicherung bis etwa 650 g/l Eisenvitriol ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) durchführen kann, was die Wiedergewinnung erleichtert und große Säuremengen erspart. Eine Wiedergewinnung von wertvollen Stoffen (Nickel, Chrom usw.) spielt namentlich beim *Beizen von Edelstählen* eine Rolle (4).

Kupfer (2) wird nach dem Gießen der Rohblöcke (Barren) bei der weiteren Verarbeitung zu Blechen, Drähten, Rohren usw. zwecks Entfernung der Glühhaut meistens mit verdünnter Schwefelsäure gebeizt. *Kupferlegierungen* werden nach der mechanischen Formgebung zur Erzielung einer blanken Oberfläche mit verdünnten Mineralsäuren behandelt, und zwar vorwiegend gebeizt, in den Metallwarenfabriken «gerollt» und «gelbgebrannt». Zur Anwendung kommen beim Beizen Schwefel-, Salz-, Salpetersäure allein oder im Gemisch, beim Rollen (in liegenden, um die Längsachse drehbaren Fässern) Schwefelsäure, Bisulfate, sodahaltige Gemenge u. a., beim Gelbbrennen (Glanzverleihen) Säuremischungen mit Kochsalz, Zinksulfat, Bichromaten, Kienruß u. a. Zusätzen. Je nach der Legierung und der Beizgeschwindigkeit werden die säurehaltigen Bäder mit Konzentrationen zwischen 5 und 30, häufig von 10 Gew.-% und bei Temperaturen zwischen 18 und 70°, meistens warm, benutzt. Sie werden nach bestimmter Zeit wie bei den Eisenbeizereien «nachgeschärft» und reichern sich hierdurch ebenfalls mit Metallverbindungen an.

Nickel (2) wird in 20%iger Schwefelsäure bei 60–80° gebeizt, *Nickel-Kupferlegierungen* in 10%iger Schwefelsäure (ohne oder mit Zusätzen von Bichromaten, Nitraten, Kochsalz u. a.), die säurebeständigen *Chrom-Nickellegierungen* (Edelstähle) in Mischungen von verdünnter Salpeter- und Flußsäure, bei höherem Eisengehalt auch zunächst in verdünnter Salzsäure (ohne oder mit Zusatz von Salpetersäure, Sparbeizen u. a.).

Bei *Aluminium* und seinen *Legierungen* (2) kann der chemische Reinigungsvorgang sowohl mit Säuren als auch mit Alkalien (Laugen) durchgeführt werden. Letztere wirken gleichzeitig entfettend und beizend und erfordern meistens eine Nachbehandlung mit Säure. Für *Magnesium* und seine *Legierungen* (2) kommen Beizbäder mit verdünnter Salpetersäure und Bichromaten in Betracht.

In allen Beizbetrieben müssen die Halbzeug- und Fertigwaren nach und zwischen den einzelnen Bädern in fließendem Wasser, meistens unter ständiger Bewegung, *gespült* werden. Bei Eisenfertigerzeugnissen findet häufig eine Nachbehandlung durch Eintauchen in Kalkwasser, gelegentlich auch in Natronlauge, Soda-, Seifenlösung u. a. statt.

Entstehung, Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer

Bei den oben beschriebenen Beizvorgängen entstehen im wesentlichen zwei verschiedene Abwasserarten: *konzentrierte Abfallbeizen* und verdünnte *Spülwässer*. Erstere fallen stoßweise an, wenn die Beizbäder nach völliger Erschöpfung abgelassen werden; letztere fließen meistens gleichmäßig ab. *Menge* und *Konzentration* richten sich ganz nach der Art des Betriebes, so daß allgemeingültige Angaben nicht gemacht werden können. Bei *Eisenbeizereien*, die ihre Säurebäder nachschärfen, kann man mit der 3–5fachen Menge der verbrauchten Rohsäure als Gesamtabfallbeize, in allen anderen Fällen entsprechend mehr, außerdem mit der 10–20fachen Menge als Spülwässer rechnen. In Feinblechwalzwerken kann die Spülwassermenge bis zum 100fachen der verwendeten Säuremenge ansteigen. Nach eigenen Feststellungen entfielen in einem Weißblechwerk auf 200 t Eisenblech täglich etwa 20 m³ salzsaure Abfallbeize (10 Gew.-% HCl) und etwa 2000 m³ Spülwasser, ferner in einem Transformatorenblechwalzwerk auf durchschnittlich 12 t Blech täglich mindestens 300 m³ Abfallbeizen und Spülwässer, in einer mittelgroßen Verzinkerei mit einem Säureverbrauch von 0,6 bis 1 t Salzsäure täglich 7 m³ Spülwässer. Der Schwefelsäureverbrauch schwankt nach der Art des zu beizenden Materials im allgemeinen zwischen 30 und 50 kg je t Eisen und kann durch den Einbau von Wiedergewinnungsanlagen auf 10–15 kg je t Eisen gesenkt werden. Eine beträchtliche Einschränkung des Säureverbrauchs tritt auch bei der Anwendung der eingangs erwähnten *mechanischen Entzunderung* (5) ein. In einigen Fällen ist dabei die Beizerei sogar völlig eingestellt worden. Unter den verschiedenen Verfahren der mechanischen Entzunderung hat sich für Bandeisen und Bleche die Strahlentzunderung mit Metallgries, für Drähte die Biegeentzunderung bewährt. Ihrer Anwendung sind aber durch die Qualitätsansprüche an das Fertigerzeugnis in manchen Fällen Grenzen gesetzt. In wirtschaftlicher Hinsicht hält sich der erforderliche Aufwand im allgemeinen im Rahmen der üblichen Beizkosten. Der durch die Spülwässer stattfindende Säureverlust hängt im übrigen ebenfalls von der Betriebsweise und von der Art des Beizgutes ab; er beträgt bis zu 40% und mehr der benutzten Säuremenge (4).

Über die *Zusammensetzung von schwefelsauren und salzsauren Abfallbeizen der Eisenindustrie* im Ruhrgebiet macht H. Möhle (15) folgende Angaben:

Zusammensetzung von schwefelsauren Abfallbeizen

Firma	Beizgut	H_2SO_4 frei g/l	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ g/l	entspr. Fe g/l	Gesamtkonzentration an H_2SO_4 g/l	Säureverlust (Sp. 3 : Sp. 6) in %
1	2	3	4	5	6	7
A	Bandeisen	37,7	320,0	64,5	151,1	25
B	Bleche	16,4	449,0	90,7	175,2	9
B	Stahldraht	22,6	106,0	21,4	59,5	38
E	Stangen	3,2	289,0	58,3	105,6	3
F	Rohre	41,0	231,0	46,6	122,9	33
G	Stahldraht	25,3	455,0	91,5	186,2	14
H	Walzdraht	22,6	577,0	116,2	225,8	10
R	Bandeisen	24,5	632,0	127,3	248,0	10
T	Bandeisen	86,7	537,0	108,3	277,1	31
V	Bandeisen	15,4	631,0	127,0	237,5	6

Zusammensetzung von salzsauren Abfallbeizen

Firma	Beizgut	HCl frei g/l	$FeCl_2$ g/l	entspr. Fe g/l	Gesamtkonzentration an HCl g/l	Säureverlust (S. 3 : Sp. 6) in %
1	2	3	4	5	6	7
A	Verzinkerei	69,1	361,9	159,4	276,5	25
F	Verzinkerei	56,9	185,5	81,8	163,0	37
L	Bandeisen	41,3	258,5	114,2	91,0	22
N	Weißbleche	27,6	240,0	105,8	164,4	16
E	Draht	90,5	261,0	115,0	238,2	38

In *Kupfer- und sonstigen Nichteisen-Metallbeizereien* ist die Menge der entstehenden Abfallbeizen und Spülwässer – abgesehen von den Beizereien großer Werke – meistens erheblich geringer als bei Eisenbeizereien. Dies trifft auch für die Rollerei- und die Gelbbrennereiabwässer der Metallwarenfabriken zu. Über die Zusammensetzung von Abwässern verschiedener Messingwerke mit Beiz- und Chromsäure-Tauchbädern macht HUPFER (17) folgende Angaben:

Zusammensetzung der Abwässer verschiedener Messingwerke

Bestandteile	verbrauchte Beizbäder g/l	verbrauchte Tauchbäder g/l	Spülwasserabläufe (mg/l)		
			Röhrenwerk	Draht- und Stangenzieherei	Walzwerk
Schwefelsäure . .	59,7–163,5	5,6 – 85,8	4–209	192–4942	140–1997
Kupfer	4,0 – 22,6	6,9 – 44,0	34–147	385–1582	10 – 87
Zink	4,3 – 41,4	0,2 – 37,0	19 – 73	350–4300	28 – 112
Chrom, 1-wert. .	—	4,3 – 19,1	0 – 5	0 – 67	0 – 35
dsgl., 3-wert. . .	0 – 0,56	13,5 – 47,7	3 – 78	345–1100	6 – 84
Eisen	0,1 – 0,2	0,03 – 0,36	1 – 5	9 – 93	1 – 13

Neben den Abfallbeizen und den Spülwässern sind noch *Sickerflüssigkeiten* zu erwähnen, die durch Undichtigkeiten der zum Beizen benutzten Bottiche während der ganzen Zeit ihrer Füllung verlorengehen und entsprechend der jeweiligen Zusammensetzung der Beizbäder mehr oder weniger hohe Beträge von Säuren und Salzen abführen können.

Zu Abfallbeizen, Spül- und Sickerwässern kommen phenolhaltige Abwässer, wenn Generatoren zur Erzeugung von Heizgas aufgestellt sind. In Industriegebieten mit Eisenhüttenwerken, für welche die Brennstofffrage eine ausschlaggebende Rolle spielt, fallen durch die mit diesen verbundenen Kokereien (einschließlich Nebenproduktenanlagen) ebenfalls derartige Abwässer an.

Wegen ihres mehr oder weniger hohen Gehaltes an freien Mineralsäuren und an Metallsalzen können namentlich die Abfallbeizen, in geringerem Ausmaß auch die Spülwässer bei der Einleitung in nicht genügend wasserreiche *Vorfluter* (8, 9, 10) auf deren pflanzliches und tierisches Leben teils unmittelbar giftig einwirken, teils mittelbar Schädigungen durch biologische Verödung, Sauerstoffentzug, Verschlammung infolge von Hydroxydausscheidung, Zerstörung von Wasserbauten,

Verminderung des Ernteertrags von Wiesen bei Überschwemmung oder künstlicher Bewässerung, Verschlechterung der Wasserbeschaffenheit für Trink- und Brauchzwecke, Viehtränken usw. herbeiführen. Bei der noch vielfach geübten *Versickerung* der genannten Abwässer ist eine Verhärtung, Vereisenung und sogar Versäuerung des Grundwassers und dessen Anreicherung mit Kupfer, Zink usw. möglich, wodurch benachbarte Brunnen, Wasserwerke, Bauten u. a. gefährdet werden (11). Werden die Abwässer unbehandelt in *städtische Entwässerungsanlagen* abgelassen, so werden u. U.

nicht säurefeste Baustoffe, besonders Beton, angegriffen,
in den Kanälen durch das Zusammentreffen mit häuslichen oder anderen gewerblichen Abwässern Schlamm- und Gasbildungen hervorgerufen,
die rechnerische Grundlage für die Bemessung von Absetzanlagen durch Erhöhung des Schlammanfalls verändert,
die Vorgänge in biologischen und Schlammzersetzungsanlagen gestört oder völlig unterbunden,
die Trocknung des Schlamms erschwert und seine landwirtschaftliche Verwendbarkeit beeinträchtigt.

In biologischer Hinsicht wirken vor allem kupfersalzhaltige Abwässer viel stärker und nachhaltiger als eisenhaltige; metallisches Kupfer ist fischereilich harmlos (10). Zinkverbindungen (ungelöst oder gelöst) haben ähnliche biologische Wirkungen wie Kupfersalze (19). Nickelsalze (Sulfate) sind in geringeren Mengen ohne Einfluß. (vgl. hierzu die Angaben auf S. 498ff.).

Reinigung, Beseitigung und Aufarbeitung der Abwässer

Zur Verminderung der mit den Spülwässern fortgeführten Säure- und Metallsalzmengen wird im Anschluß an die Beize eine Zwischenspülung des Beizgutes in einem nicht durchflossenen Spülbehälter vorgenommen, bevor mit der eigentlichen Spülung begonnen wird. Der mit Säure angereicherte Inhalt des Zwischenbehälters wird zum Ansetzen frischer Beize verwendet. Auf diese Weise können die oben genannten Säureverluste bis auf einen sehr geringen Bruchteil (5–10%) eingeschränkt werden. Dem gleichen Zweck dienen außerdem zwischen Beizbottich und Spülbehälter angeordnete, in das Beizbad mündende Abtropfbleche (4). Trotz dieser Maßnahmen läßt sich der Eisengehalt der Spülwässer nicht soweit herabsetzen, daß in allen Fällen auf eine weitergehende Behandlung verzichtet werden kann. Gegebenenfalls muß diese eine Neutralisation und Klärung der Spülwässer umfassen.

Die zahlreichen, mit mehr oder weniger Erfolg praktisch angewendeten Verfahren zur Reinigung bzw. Beseitigung von Beizereiabwässern lassen sich unterscheiden in solche, die eine *Vernichtung* der Beizen herbeiführen, und solche, die eine *Wiedergewinnung* der in ihnen enthaltenen Säuren und Metallsalze bezwecken (4).

1. *Neutralisation der Abwässer*

Bei der Neutralisation der Beizereiabwässer werden die Säuren meistens mit Ätzkalk (in Form von Kalkmilch, s. Abb. 69) abgestumpft, die ausgefällten Metallhydroxyde durch Sedimentation ausgeschieden und die überstehende Flüssigkeit dem Vorfluter bzw. dem städtischen Kanal übergeben. Das Verfahren ist bei größeren Abwassermengen sehr teuer und bereitet wegen der stark wech-

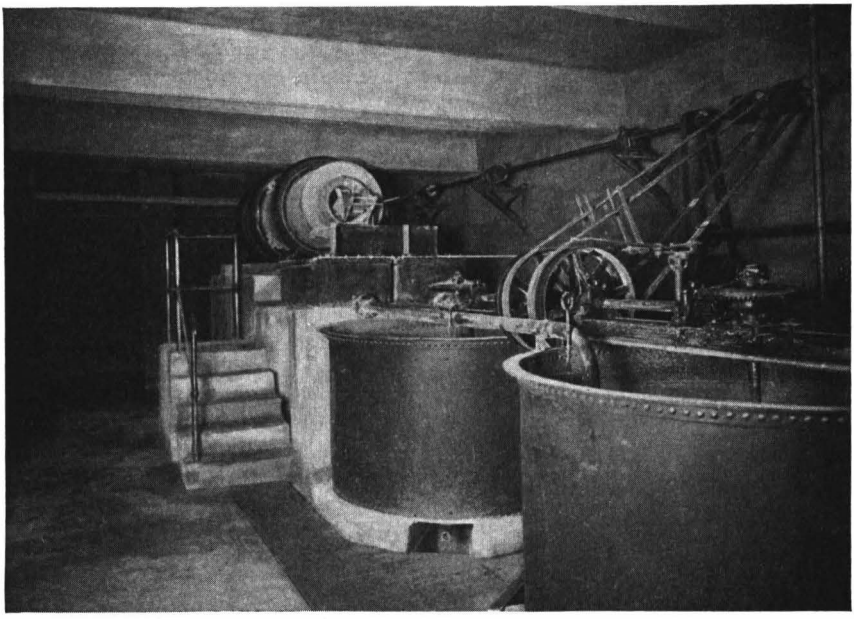


Abb. 69: Kalkmilchbereitungsanlage mit Kalklöschtrommel und Kalkmilchrührwerk (Bauart Pintsch Bamag, Berlin, Butzbach)

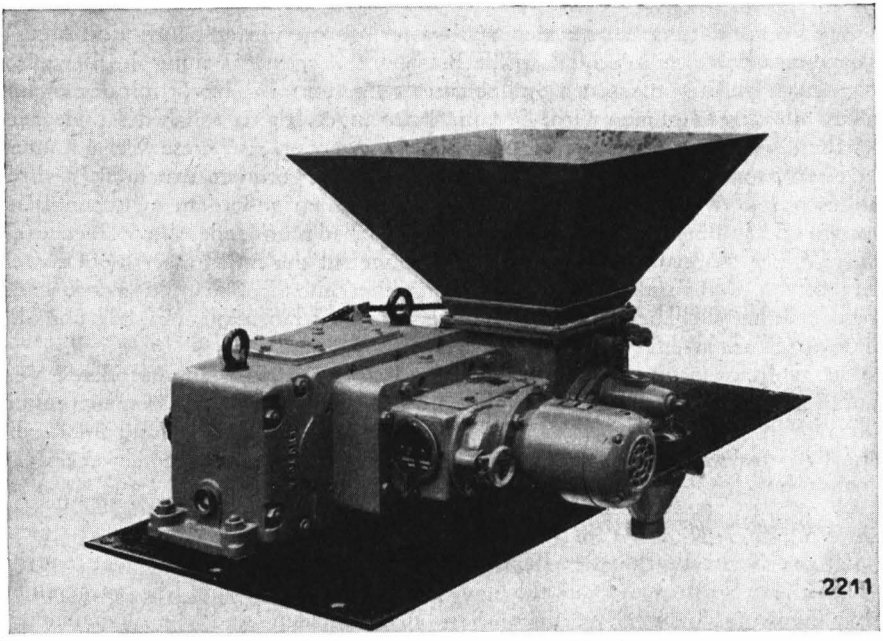


Abb. 70: Dosiergerät mit stufenlosem Getriebe für Kalkhydratpulver und andere pulverförmige Zusatzmittel (Bauart Pintsch Bamag, Berlin, Butzbach)

selnden Konzentration große Schwierigkeiten. Letzteren kann man durch Errichtung von *Ausgleichsbehältern* für die konzentrierten Abfallbeizen, aus denen sie den verdünnteren Spülwässern gleichmäßig zugemischt werden, begegnen. Ein weiterer Nachteil sind die anfallenden, außerordentlich großen und sehr stark wasserhaltigen Schlammengen, für die bei schwefelsauren Abwässern keine geeignete Verwendungsmöglichkeit besteht. Eine Beizerei, in der die Schwefelsäure

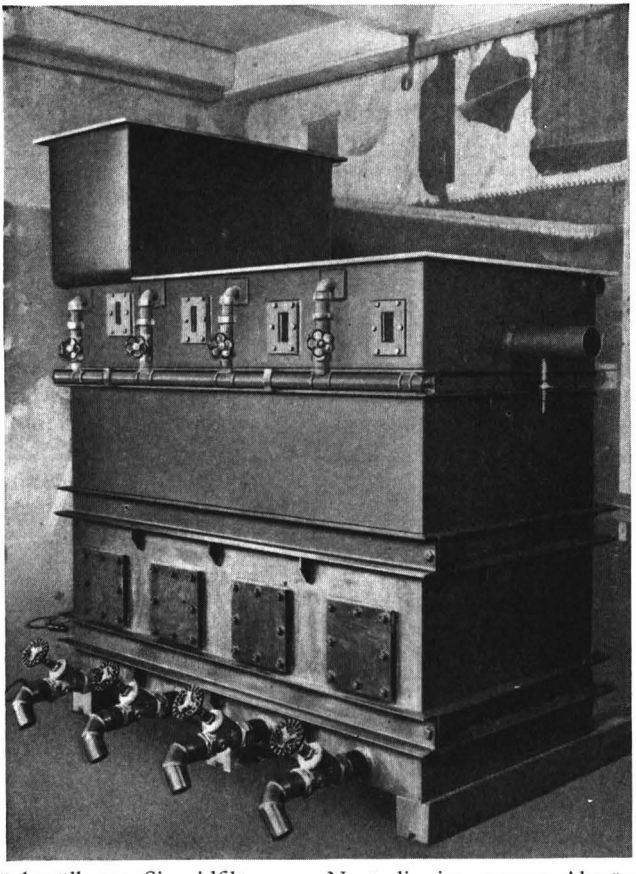


Abb. 71: Rückspülbares Sinacidfilter zur Neutralisation saurer Abwässer (Sinacid-Gesellschaft, Berlin-Britz)

zu etwa 75% ausgenutzt wird, muß bei der Neutralisation ihrer Abfallbeizen und Spülwässer mit einem Schlammanfall von 40–100 m^3 je t verbrauchter Schwefelsäure rechnen. Zur praktischen Durchführung einer Neutralisation kommen die bereits bei den Abwässern aus Bergwerken und Erzaufbereitungsanlagen erwähnten Chemikalien und Einrichtungen in Betracht. Bei kontinuierlichem Betrieb, namentlich wenn auch verbrauchte Beizbäder neutralisiert werden müssen, haben sich für die Kalkzugabe (als Kalkhydratpulver) automatische Trockendosiergeräte (s. Abb. 70) bewährt, die durch einen pH-Messer gesteuert werden (4).

Abfallkalk, z. B. Carbidschlamm von Schweißereianlagen,Scheideschlamm von Zuckerfabriken, ist ebenfalls ein geeignetes Neutralisationsmittel. Ätzalkalien (NaOH), die wegen ihrer leichteren Löslichkeit und des geringeren Schlammanfalles für schwefelsaure Abwässer an sich vorteilhafter sind, können wegen ihres höheren Preises nur in Form von Abfall-Laugen angewendet werden; auf die organischen Stoffe dieser Abfall-Laugen wirken die Metallsalze der Abfallbeizen gleichzeitig fällend. Karbonatgesteine (7) für die Neutralisation salz- und salpetersaurer Abwässer werden zweckmäßig als vollständig eingetauchte Reaktionskörper mit Durchfluß von oben nach unten oder als Rieselkörper hergerichtet. Fr. Sierp und K. Imhoff (DRP. 492810) empfehlen, salzsaure Beizabwässer zunächst auf etwa 15 g/l Eisensalz zu verdünnen, um die hydrolytische Spaltung einzuleiten, und dann zur völligen Abscheidung des Eisens durch von unten belüftete Kalksteinfilter zu leiten. Die in diesen gebildete Kohlensäure und der abgeschiedene Eisenhydroxydschlamm werden durch Luftwäsche entfernt; der Schlamm wird in Nachklärbecken zurückgehalten.

Der in solchen Neutralisationsanlagen aus salzsauren Beizen gewonnene Eisenschlamm läßt sich sehr gut zur Herstellung von Rostschutz- und Malerfarben, Gasreinigungsmasse, Polierrot usw. verwenden (4). Bariumkarbonat (Witherit) ist zur Behandlung schwach schwefelsaurer Beizereiabwässer geeignet, da praktisch fast unlösliches Bariumsulfat gefällt wird, das sich wegen seines hohen spezifischen Gewichtes viel schneller und dichter als Gips absetzt. Bei verdünnten salz- und salpetersauren Abwässern darf es nicht benutzt werden, weil lösliche, für Mensch und Tier stark giftige Bariumsalze gebildet werden. Durch Neutralisation konzentrierter Abfallbeizen der Eisenindustrie mit Bariumkarbonat kann man Bariumchlorid und basisches Eisen-III-karbonat (Eisenrot) als Nebenprodukte gewinnen (3). In USA ist die Neutralisation bei höherer Temperatur (75°) auch mit Dolomitbrocken sowie mit gepulvertem Dolomit oder Kalkstein vorgeschlagen worden (21, 23). Für kleine Betriebe ohne unmittelbare Ableitung in ein öffentliches Gewässer hat sich ferner gebrannter Magnesit in belüfteten Filtern nach dem Sinacid-Verfahren (s. Abb. 71) der Chemieprodukte K.G., Berlin-Britz, als geeignet erwiesen (25).

Mehrere neuere deutsche und amerikanische Verfahren (4) gestatten, durch *Neutralisation* von Eisenabfallbeizen *mit Ammoniak, Natronlauge oder Soda* neben Eisenhydroxyd (Eisenrot) Ammoniumsalze bzw. Natriumsulfat zu gewinnen.

2. Aufarbeitung von Abfallbeizen

Die Aufarbeitung der Abfallbeizen setzt eine gewisse Kontinuierlichkeit der Arbeitsweise in der Beizerei voraus. Diese ist in Kleinbetrieben nicht immer gegeben; daher kommt die Aufarbeitung im allgemeinen nur für die mittleren und Großbetriebe in Betracht. Solche Betriebe sind auch eher imstande, das für die Bedienung der Anlagen erforderliche geschulte Personal abzustellen.

Die bereits vor Jahrzehnten in Amerika, später von der *Siemens & Halske A.-G.* (DRP. 559451) u. a. gemachten Vorschläge zur *elektrolytischen Abscheidung* von Eisen und anderen Metallen aus schwefelsauren Abfallbeizen und Wiedergewinnung von Schwefelsäure bzw. Bisulfaten setzen niedrige Stromkosten voraus.

Mit der Einführung selektiv-durchlässiger Membranen aus Anionenaustauscher-Kunstharzen haben sich neue Möglichkeiten für die Anwendung der Elektrolyse ergeben. Werden in einer elektrolytischen Zelle Anode und Kathode durch eine für Anionen durchlässige Membran getrennt und füllt man in den Anodenraum

verdünnte Schwefelsäure, so wird bei Schließung des Stromkreises an der Kathode Elektrolyteisen niedergeschlagen, während sich im Anodenraum die Schwefelsäure anreichert. Die Eisenausscheidung beginnt allerdings erst dann, wenn der Abfallbeize ein Teil der freien Schwefelsäure bereits entzogen und ihr pH-Wert auf 1,8 angestiegen ist. Hohe Stromdichten und hohe Temperaturen wirken reaktionsbeschleunigend (6). – Auf Elektrolyse beruht auch das Öst. Pat. 189475 (1957).

Die *eigentlichen Aufarbeitungsverfahren* mit dem Ziel einer Wiedergewinnung der in den Beizbädern enthaltenen freien Säuren und Metallsalze sind während der letzten Jahrzehnte hauptsächlich *für schwefelsaure Beizen der Eisenindustrie* mit befriedigendem Erfolge durchgebildet und praktisch angewendet worden (14).

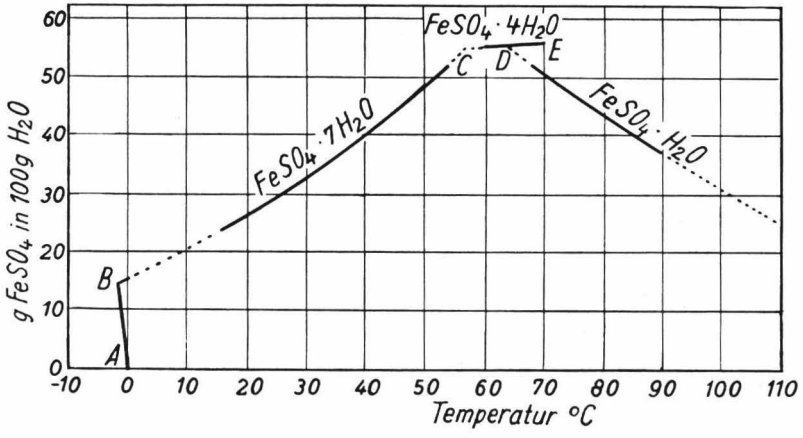


Abb. 72: Löslichkeit des Eisensulfats

Die heute gebräuchlichen Verfahren (13) beruhen in der weitaus überwiegenden Zahl auf der Eigentümlichkeit des Eisensulfats, ein Löslichkeitsmaximum im Temperaturbereich zwischen 56,56 und 64,8°C zu haben (s. Abb. 72).

Sowohl beim Abkühlen einer gesättigten Lösung unter als auch beim Erwärmen über diese Temperaturen scheidet sich Eisensulfat aus. Beim Abkühlen kristallisiert ein Salz mit 7 Mol Kristallwasser, das Eisenheptahydrat oder Eisenvitriol ($FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$) aus, beim Erhitzen hingegen das Monohydrat $FeSO_4 \cdot H_2O$. Dementsprechend können die Aufbereitungsverfahren im wesentlichen in zwei Gruppen zusammengefaßt werden:

1. Heptahydratverfahren,
2. Monohydratverfahren.

Die generelle Anwendung dieser Verfahren scheiterte lange Zeit hindurch an der Schwierigkeit, für das in insgesamt beträchtlicher Menge anfallende Eisensulfat einen aufnahmefähigen Markt zu finden. Die Nachfrage nach Eisensulfat als Unkrautvertilgungsmittel, für die Holzkonservierung, für die Gewinnung von Mineralfarben, Tinten und Katalysatoren, in der Gerberei und Färberei, bei der Verhüttung von Schwefelkies sowie für andere Verwendungsmöglichkeiten war so beschränkt, daß für die Beizereien kein rechter Anreiz bestand, ihre Abfallbeizen aufzuarbeiten. In neuerer Zeit haben die wasserwirtschaftlichen Verbände

im rheinisch-westfälischen Industriegebiet in Zusammenarbeit mit den Farbenfabriken Bayer A.G. in Leverkusen die zentrale Verwertung des Eisensulfats möglich gemacht. Jährlich können in Leverkusen 25 000 t Eisensulfat aus den Beizereien zu Schwefelsäure und Eisenoxyd-Abbrand (der verhüttet wird) aufgearbeitet werden.

a) Heptahydratverfahren

Die notwendige Abkühlung der Abfallbeize kann durch beschleunigte Verdunstung oder durch Temperaturausgleich gegen Wasser bzw. künstlich gekühlte Sole erreicht werden. Man hat demnach zwischen Luft-, Wasser-, Vakuum- oder Solekühlung zu unterscheiden. Manche Verfahren sehen mehrere Möglichkeiten der Kühlung vor.

Für kleinere Betriebe mit hochkonzentrierten Beizen, z. B. Drahtziehereien, Bandstahlwerke, hat sich nach J. DROOFF (Stanley-Werke in Velbert) das Verfahren *mit doppelter Kristallisation* gut bewährt. Bei diesem Verfahren werden die mit etwa 70° abgelassenen Beizen in einem Behälter aus säurebeständigem Baustoff unter ständigem Umrühren rasch abgekühlt, so daß sich die Hauptmenge von Eisenvitriol ausscheidet, darauf durch eine gewöhnliche Schlammpumpe in einen zweiten Behälter übergepumpt, mit frischer Säure versetzt und zwecks Beseitigung der beim Vermischen auftretenden Wärme im Sommer mit Sole, im Winter ohne künstliche Kühlung (ebenfalls unter Umrühren) nochmals zur Abscheidung von Eisenvitriol veranlaßt. Die verbleibende Flüssigkeit wird durch eine selbstansaugende säurefeste Pumpe in den Beizbottich zurückgepumpt und nach Zusatz von Wasser von neuem zum Beizen benutzt.

Bei dem in oberschlesischen Drahtziehereien eingeführten Verfahren von G. CHARPY (Franz. Pat. 395 917) wird als Beizflüssigkeit eine 15%ige, in der Kälte mit Eisenvitriol gesättigte Schwefelsäure bei 80° verwendet, bis unter entsprechender Anreicherung an Eisensulfat der Säuregehalt auf etwa 10% gesunken ist. Nach der dann folgenden Abkühlung und nach Zusatz von Schwefelsäure wird Eisenvitriol abgeschieden und die Säurelösung wieder zum Beizen verwendet, so daß für gewöhnlich eine Ableitung von Säure überhaupt nicht stattfindet.

Die diesen und ähnlichen Verfahren zugrunde liegenden Löslichkeits- und Kristallisationsverhältnisse von Eisensulfat, Kupfersulfat u. a. in Gegenwart von Schwefelsäure sind später vor allem von G. AGDE und seinen Mitarbeitern, A. SULFRIAN, FR. SIERP und F. FRÄNSEMEIER, der Lurgi Ges. für Wärmetechnik u. a. untersucht und für weitere patentierte Verfahren praktisch ausgewertet worden (14, 18, 24).

Bei einem neueren Verfahren des Ruhrverbandes (4, 24) wird laufend ein geringer Teil des Beizbades in gleichmäßigem Strom entnommen und über eine luftgekühlte Kristallisationskolonne geleitet. Nach Abscheidung von Eisensulfat fließt die entsalzte Beize in den Betrieb zurück. Eine solche Aufbereitungsanlage beansprucht nur sehr wenig Raum; sie kann an der Außenseite des Betriebsgebäudes angebracht werden und ist betrieblich leicht zu überwachen, wenn sie aufklappbar ausgeführt wird.

Auf dem gleichen Prinzip beruht die Arbeitsweise des luftgekühlten *Schlauchkristallers Bauart Zahn* (DBP 879693). Dieser besteht aus einem unten offenen Gummisack mit trichterförmigen Einsätzen und jeweils darunter angeordneten Verteilern, über welche die aufzuarbeitende Beizflüssigkeit kaskadenförmig herabrieselt. Im Gegenstrom wird Luft mittels eines Ventilators durch den Kristaller

hindurchgesaugt, wobei eine starke Abkühlung der Flüssigkeit etwa auf Außentemperatur eintritt. Infolgedessen scheidet sich Eisenvitriol aus, das in Nutschen abgetrennt wird, während die Beizflüssigkeit nach Anschärfung mit frischer Schwefelsäure in den Betrieb zurückgelangt.

Verkrustungen der Innenwandung werden durch eine von Hand betätigte Rüttelvorrichtung verhindert. Bei einer täglichen Verarbeitung von 5 bis 8 t Abfallbeize können im gleichen Zeitraum 2 t Eisensulfat zurückgewonnen werden.

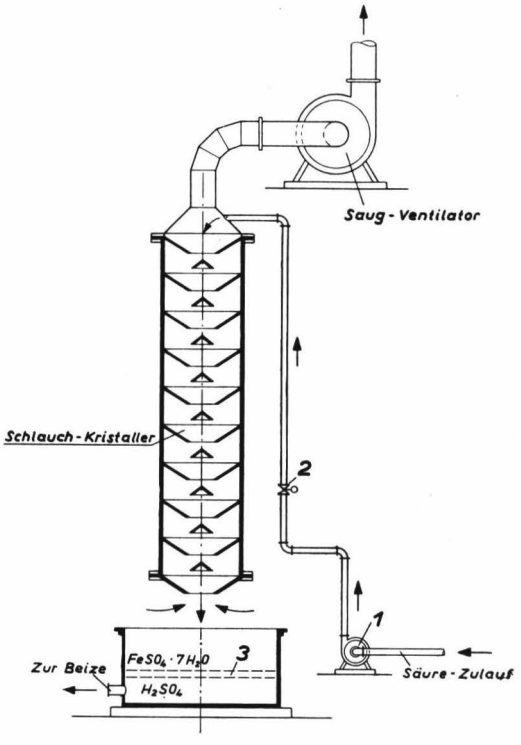


Abb. 73: Schlauchkristaller Bauart Zahn & Co.
1 = Säurepumpe, 2 = Durchflußmesser, 3 = Nutsche

Der *Kühlkristaller nach dem Otto-Intos-Verfahren* besteht aus einer Kühlsäule, in welcher die Abfallbeize in dünnwandigen, wassergekühlten Rohren herunterrieselt.

Der *Zyklonkristaller Bauart Ruthner* besteht aus einem Turm, in dem die Abfallbeize von oben versprüht wird. Die Wandung besteht aus Gummi und wird durch die Strömung und Wirbelbewegung der in den Turm tangential eingeblasenen Luft in Flatterbewegung gehalten, um eine Verkrustung zu verhindern. Im Sommer wird die Abkühlung der Abfallbeize im Zyklonkristaller künstlich unterstützt und auf Temperaturen zwischen 5 und 20°C geführt (20).

Ein von der Firma Zahn & Co. entwickelter Rohrkristallisator («Rohrkristaller») (s. Abb. 75) besteht aus einer säurefest ausgekleideten, mit Einbauten versehenen, schwach geneigt verlegten Rohr, das auf 2 Rollenkränzen drehbar gelagert ist. Die Abfallbeize wird am oberen Ende zugeführt und durch langsames

Drehen des Rohres in möglichst innige Berührung mit der Kühlluft gebracht, die im Gegenstrom mittels Gebläse durch das Rohr geblasen wird. Dabei scheiden sich Eisensulfatkristalle aus, die zusammen mit der Mutterflüssigkeit ununterbrochen in einen Abtropfkasten abfließen, wo sich die Kristalle von der Mutterflüssigkeit trennen. Mit dieser Luftkühlungseinrichtung ist in Deutschland ebenfalls eine größere Anzahl von Anlagen ausgerüstet worden.

Das zuerst von LURGI Ges. für Chemotechnik (Frankfurt/Main) (14) empfohlene und praktisch angewendete *Vakuumdampfverfahren* erhöht durch Dampfstrahlsaugapparate die Konzentration auch dünnerer Abfallbeizen in solchem Grade, daß durch die hierbei erzielte stufenweise Tiefkühlung (von 50° bis auf

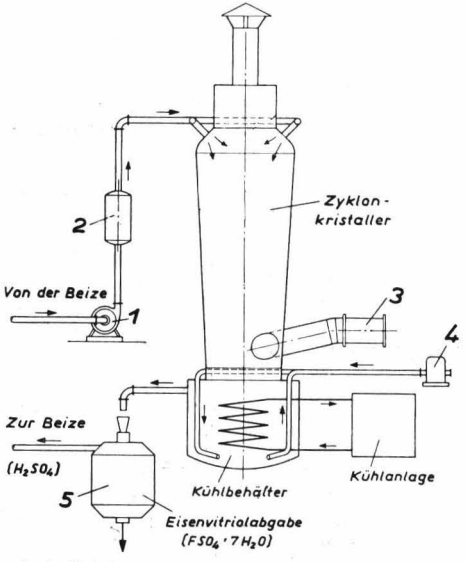


Abb. 74 Zyklonkristaller Bauart Ruthner
1 = Säurepumpe, 2 = Säurefilter, 3 = Druckluftpropeller, 5 = Gebläse, 5 = Siebschleuder

2–0°) eine Ausscheidung von Eisenvitriol stattfindet. Auch in den Vakuumtiefkühlapparaturen der Maschinenfabrik Wiegand-Karlsruhe wird durch die Verbindung mit dem Agde-Verfahren die Abscheidung von Eisensulfat durch starke Abkühlung verstärkt.

Über die bei den einzelnen Verfahren hinsichtlich der Auskristallisation des Eisensulfats erwähnten Kühlmöglichkeiten hat H. MÖHLE (15, 16) praktische Erfahrungen mitgeteilt. Nach ihm werden aus 1 m³ Abfallbeize von 600 g/l Eisenvitriol ($FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$) und 50 g/l H_2SO_4 mit einem spezifischen Gewicht von 1,31 abgeschieden durch

Solekühlung (2°)	420 kg	Eisensulfat	= 70%
Vakuumkühlung (2°)	450 „	„	= 75%
Vakuumkühlung (10°)	360 „	„	= 60%
Wasserkühlung (15°)	290 „	„	= 48%
Luftkühlung (15°)	300 „	„	= 50%.



Abb. 75: Rohrkristaller (Zahn & Co., Hameln)

Diese Prozentzahlen lassen sich durch Anwendung des AGDEschen Verfahrens (Zugabe der Anschärfsäure vor dem Auskristallisieren) um etwa 20 bis 30%, durch Anwendung des Verfahrens von SIERP-FRÄNSEMEIER (Zugabe von wasserarmen Eisensulfat) beliebig je nach der Menge des zugegebenen wasserarmen Eisensulfats bis zur restlosen Aufsaugung der Mutterflüssigkeit steigern. In beiden

Fällen muß jedoch zusätzliche Energie für die Kühlung der Abfallbeizen oder Gewinnung wasserarmen Eisensulfats aufgewendet werden.

Im allgemeinen kommt man mit der einfachen Wasser- oder Luftkühlung aus, während Sole- und Vakuumkühlung besonderen Fällen vorbehalten bleiben. Im Ruhrgebiet wurden neuere Anlagen hauptsächlich mit *Wasserkühlung* gebaut; die dazu benötigten Wassermengen stehen in den Beizereien fast durchweg zur Verfügung, weil sie zum Spülen des Beizgutes nach dem Beizen gebraucht werden. Die Erwärmung, die das Kühlwasser beim Kühlen erfährt, kat keinen Einfluß auf seine weitere Verwendung. Ein Nachteil der Wasserkühlung besteht darin, daß die Kühltemperatur – besonders bei Entnahme des Kühlwassers aus offenen Gewässern – stärkeren Schwankungen unterliegt, und daß sich in der kalten Jahreszeit gewisse Schwiergikeiten durch Nachkristallisationen ergeben können, wenn die Kühltemperatur der Abfallbeize höher liegt als die Raumtemperatur der Aufbereitungsanlage.

b) Monohydratverfahren

Im Gegensatz zu den Heptahydratverfahren muß bei den auf die Gewinnung von kristallwasserarmen Eisensulfat hinzielenden Monohydratverfahren Wärme zugeführt werden, um in einen günstigen Temperaturbereich zu gelangen und die Beizflüssigkeit durch Teileindampfung anzureichern. Die Ausscheidung des Eisensulfats wird durch die Zugabe konzentrierter Schwefelsäure, die temperatursteigernd wirkt und das Löslichkeitsgleichgewicht zu Gunsten der Ausscheidung verschiebt, unterstützt. Das wesentlichste Unterscheidungsmerkmal der einzelnen Verfahren ist die verschiedene Art der Wärmezufuhr.

Die Monohydratverfahren bieten den Vorteil, daß das gewonnene kristallwasserarme Eisensulfat ein marktfähiges Produkt ist, dessen Absatz bisher noch keine Schwierigkeiten bereitete. Bezogen auf den $FeSO_4$-Gehalt fallen beim Versand des Monohydrats die Transporttkosten wesentlich niedriger aus als beim Heptahydrat.

Das *Monohydratverfahren der Firma Zahn & Co.*, Hameln, verwendet als Wärmeträger einen Heißluftstrom, z. B. Abgase von Glühöfen. Der Grad der Eindampfung kann willkürlich gewählt werden, so daß nach Abtrennung des Monohydrates durch Filternutschen regenerierte Beize mit hohem Schwefelsäuregehalt in den Betrieb zurückgeschickt und durch Zugabe von Spülwasser auf die erforderliche Stärke verdünnt werden kann. Abb. 76 zeigt eine schematische Darstellung der Arbeitsweise dieses Verfahrens, Abb. 77 eine in Deutschland ausgeführte Großanlage.

Das SWINDIN-NORDAC-*Verfahren*, das in Großbritannien in mehreren neueren Anlagen in kleineren, mittleren und Großbetrieben vertreten ist, benutzt für die Zuführung der Verdampfungswärme Tauchbrenner bestimmter Bauart.

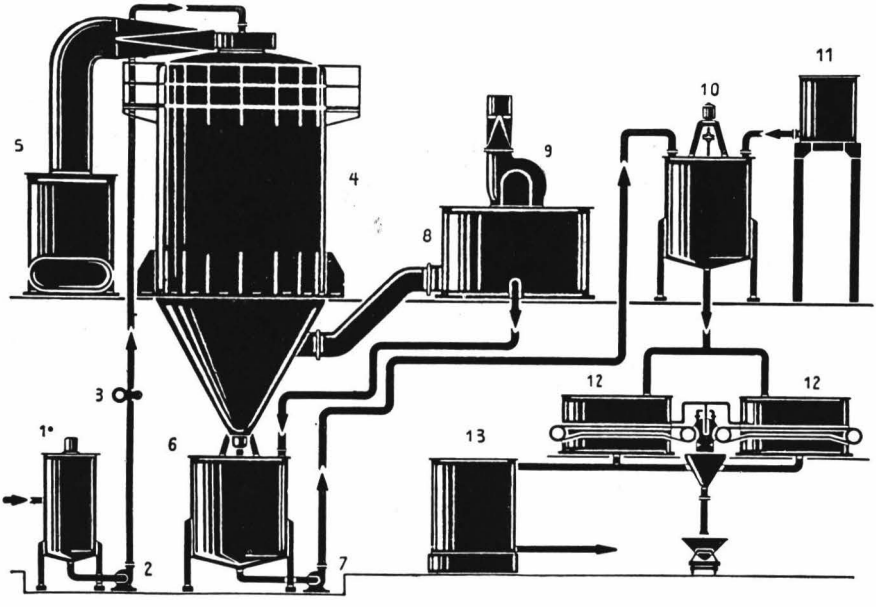
Der *Kugelofen Bauart Didier*, Wiesbaden arbeitet mit einem mittelbaren Wärmeaustausch indrei Kreisläufen (keramische Kugeln, Gase, Beizflüssigkeit).

Das *Verfahren Dr.* OTTO, Bochum beruht auf der Erwärmung und teilweisen Verdampfung der Beizflüssigkeit durch ihre Verdüsung in einer Brennkammer.

Zur Aufarbeitung *salzsaurer Abfallbeizen der Eisenindustrie* (Verzinkereien, Weißblechwerke u. a.) können die für schwefelsaure Abfallbeizen angegebenen Eindampf-, Abkühlungs- und Kristallisierverfahren deshalb nicht mit Erfolg benutzt werden, weil das sich meistens ausscheidende Eisenchlorid ($FeCl_2 \cdot 2$—$4\ H_2O$) an der Luft sehr leicht Wasser anzieht und dabei zerfließt, ferner durch Aufnahme

von Sauerstoff in basische Eisen-III-salze übergeht und nur eine beschränkte Verwendung als Beize in der Färberei und im Zeugdruck, zur Kupfergewinnung aus oxydischen Erzen sowie für medizinische u. a. Zwecke findet (14).

Zwecks *Herstellung von Eisenoxydfarben* hat sich seit Jahren bei mehreren größeren Verzinkereien in Westfalen und im Rheinland die Ansammlung der salzsauren Abfallbeizen und Versendung an die chemischen Fabriken, welche gewöhnlich die frische Säure liefern, in deren eigenen Topf- bzw. Kesselwagen mit Steinzeug- oder gummierten Eisenbehältern eingeführt.



1 Vorgefäß
2 Säurepumpe
3 Meßgerät
4 Verdampferturm
5 Brennkammer
6 Sammelgefäß
7 Säurepumpe
8 Abscheider
9 Exhaustor
10 Rührwerksgefäß
11 Schwefelsäuremeßgefäß
12 Filter
13 Sammelgefäß für regenerierte Beize

Abb. 76: Schema einer Anlage zur Regenerierung von Beizlösungen nach dem Monohydratverfahren (Zahn & Co., Hameln)

Beim *Ruthner-Verfahren* (s. Abb. 78) (Österr. Pat. 176414) wird aus dem Beizbehälter laufend eine kleine Menge Beizlauge abgezogen, die man durch Eindampfen konzentriert und dann der Einwirkung von gasförmiger Salzsäure unterwirft. Hierbei tritt eine Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen dem Eisensulfat als Bodenkörper einerseits und dem Eisen- und Sulfationen andererseits ein, derart, daß weitere Eisenionen in Lösung gehen und bei anhaltender Zufuhr von gasförmiger Salzsäure sich festes Eisenchlorid ($FeCl_2 \cdot 2\,H_2O$) ausscheidet. Das Salz wird abgetrennt, die Schwefelsäure wandert in die Beizerei zurück, nachdem die darin enthaltene Salzsäure durch zweistufige Begasung ausgetrieben worden ist. Das abgetrennte Eisenchlorid wird in einem Ofen in Gegenwart von Wasserdampf und Luft in Salzsäure und Eisenoxyd zerlegt. Die bei der Begasung und beim Abrösten abgetriebene Salzsäure wird zur Fällung von weiterem Eisen-

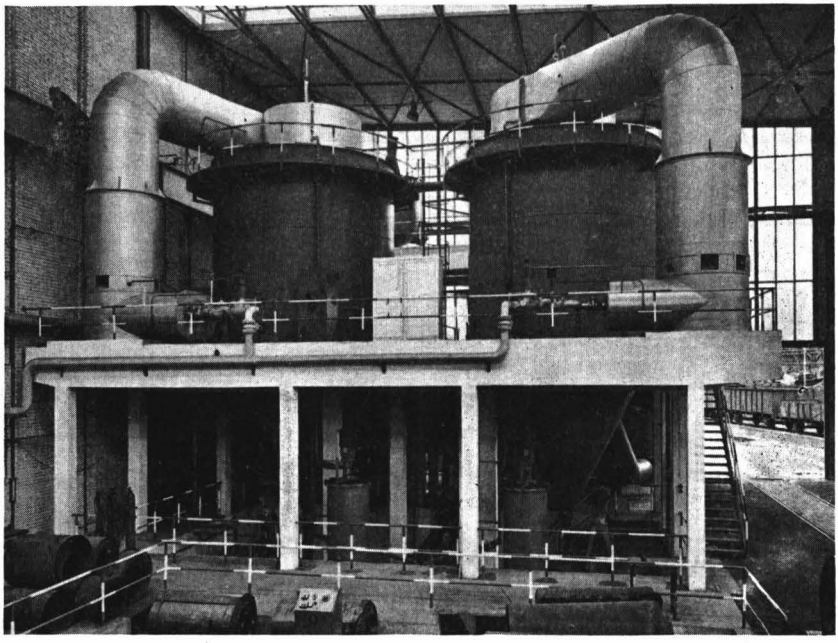


Abb. 77: Ansicht einer in Deutschland ausgeführten Anlage nach dem Monohydrat-verfahren (Zahn & Co., Hameln)

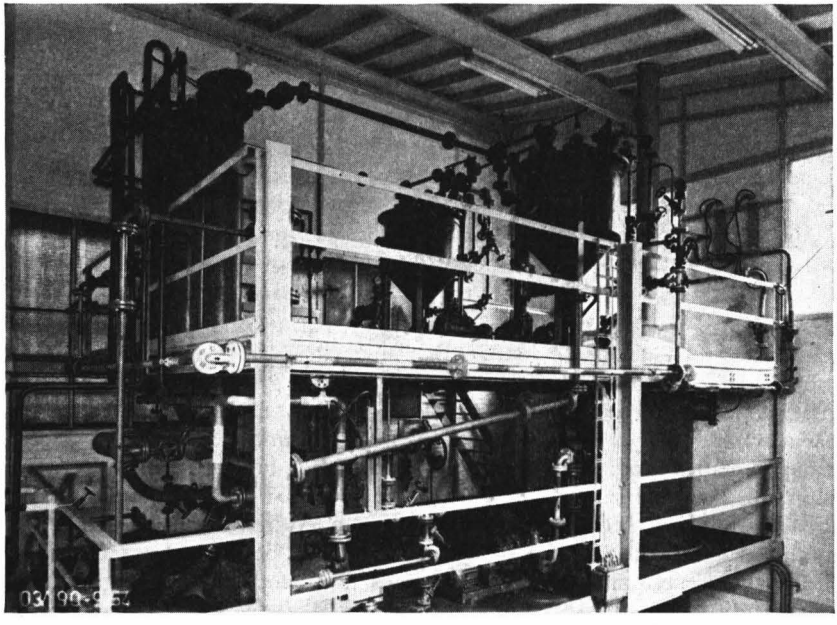


Abb. 78: Beizsäure-Regenerationsanlage nach dem GHH-Ruthner-Verfahren

chlorid wierder eingesetzt, durchläuft also ebenfalls einen geschlossenen Kreis (s. Abb. 79).

Die konzentrierten *Abfallbeizen der Kupfer-, Messing- und sonstigen Nichteisenmetallindustrie* lassen sich auf die betreffenden Metallsalze verarbeiten, von denen in erster Linie Kupfersulfat, ferner Kupfernitrat, zuweilen auch Zinksulfat in Betracht kommen (2). Enthalten sie Kupfer und nur eine Säure (Schwefel- oder Salpetersäure), so werden nach Neutralisieren der freien Säure mit Kupferabfällen oder Kupferhammerschlag (Cu_2O) durch Eindicken und Kristallisieren *Kupfervitriol* ($CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$), am vorteilhaftesten unter Zusatz von Schwefelsäure, bzw. Kupfernitrat als Trihydrat oder als basisches Salz gewonnen. Ersteres ist Ausgangsstoff für zahlreiche Kupferverbindungen und ist für vielerlei tech-

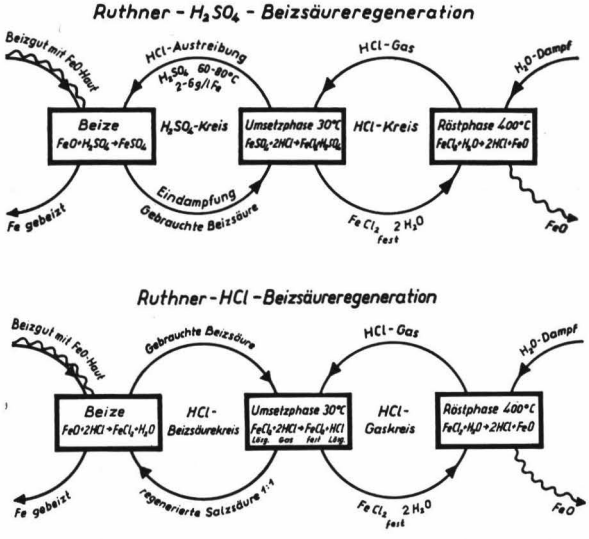


Abb. 79: Schema des GHH-Ruthner-Verfahrens für schwefel- bzw. salzsaure Beizlaugen

nische Anwendungszwecke geeignet. *Kupfernitrat* findet u. a. Verwendung als keramische Farbe, zum Brünieren von Eisen und in der Feuerwerkerei.

Enthalten die Abfallbeizen ein Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure, so bläst man nach Zugabe der zur Bindung des Kupfers etwa noch fehlenden Schwefelsäure die Salpetersäure und ihre Umsetzungsprodukte durch ein Dampf-Luft-Gemisch aus der Lösung aus und gewinnt sie, falls es sich lohnen sollte, durch Kondensation zurück; die von Salpetersäure befreite Lösung läßt sich, wie bereits geschildert, auf Kupfervitriol verarbeiten.

Enthalten die Abfallbeizen neben Kupfer auch Zink als Sulfat gelöst, z. B. beim Beizen von Messing und Tombak in Schwefelsäure, so kann man sie nicht zur Kupfervitriolgewinnung verwenden. Man muß sie nach den noch zu erörternden «Zementierungsverfahren» mit Zinkblechabfällen entkupfern, wobei die noch vorhandene freie Säure neutralisiert wird, und dann durch Kristallisieren (mit oder ohne Eindampfen) auf *Zinkvitriol* ($ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$) verarbeiten. Dieses (2) wird zur Herstellung von Lithopone (Gemenge von Zinksulfid und Barium-

sulfat) u. a. Mineralfarben (Zinkweiß-, -grün, Kobaltblau), für galvanische Bäder, als Beize in der Färberei, zur Holzimprägnierung und als Ausgangsstoff für andere Zinkverbindungen benutzt.

Die nach Kristallisation von Kupfer- und Zinkvitriol verbleibenden Mutterlaugen können ohne Nachteil den Bädern wieder zugesetzt werden.

Die *Spülwässer* und die nicht unmittelbar zur Vitriolgewinnung geeigneten Abfallbeizen der Nichteisenmetallindustrie werden in den meisten Fällen durch «*Zementierungsverfahren*» gereinigt bzw. aufgearbeitet (4, 24). Dabei wird Kupfer aus seinen Lösungen mit einem elektronegativeren Metall in schlammiger Form als «Zementkupfer» ausgefällt. Am billigsten ist hierfür Eisen, das in Form von Abfallspänen verwendet wird und als Eisensulfat in Lösung geht; dieses, ebenso Zink- und Nickelsulfat können aus der Mutterlauge gewonnen werden. Eine möglichst große und saubere Oberfläche des eingebrachten Austauschmetalls und möglichst lange Behandlungsdauer – mindesten 20 bis 24 Stunden – sowie ausreichender Raum für den ausgeschiedenen Kupferschlamm sind erforderlich. Die in den zweckmäßig nur schwach sauren Abfallbeizen enthaltenen Restsäuren werden durch das Eisen größtenteils verbraucht, so daß solche «*Zementierungsanlagen*» *gleichzeitig als Neutralisationsanlagen* dienen. Neuere Anlagen dieser Art sind von Würz als unterteilte Holzkästen mit abwechselnden Tauch- und Überlaufwänden, von Göpfert als terassenförmig aufgestellte, untereinander durch Überlaufrohre verbundene Steinzeugtöpfe gebaut worden. Die *Langbein-Pfanhauser Werke A.-G.* (Neuß) empfehlen Abstumpfungsgruben aus Pitchpine-Holz, Mauerwerk oder säurefesten Steinen, bei denen die beiden ersten Kammern mit schmiedeeisernen Drehspänen gefüllt sind, die beiden letzten ungelöschten Graukalk (in Körben) enthalten.

Ein Nachteil dieser «in Ruhe» arbeitenden Anlagen besteht darin, daß das gefällte Zementkupfer sich auf die Oberfläche des Eisens legt und so dessen weiteren Austausch gegen Kupfer verhindert; die anfänglich gute Wirkung (etwa 80% Cu) sinkt sehr schnell auf 50% und weniger. Durch häufigeres Klopfen oder Stoßen der Eisenabfälle, ferner durch Einblasen von Luft von der Sohle der Behälter aus (nach Versuchen des Ruhrverbandes) kann man die Oberfläche des Eisens laufend säubern und die Entkupferung erheblich beschleunigen (bis zu etwa 6 Stunden). Damit bei größeren Kupfergehalten die Neubildung von Kupfersulfat durch Reoxydation verhindert wird, soll man vor der Druckluftzufuhr reduzierende Stoffe, z. B. Schwefeldioyxd, zusetzen (DRP 458605).

Um eine stets saubere Oberfläche des Eisens zu erzielen und gleichzeitig die durch Oxydation auftretenden Schwierigkeiten zu vermeiden, haben Ramén und später Fr. Sierp (24) durch «Bewegung» (Umwälzung) der verbrauchten Kupferbeizen mit den Eisenabfällen «*Schnellzementierungsverfahren*» vorgeschlagen. Ramén verwendet um eine geneigte Längsachse kreisende oder schwingende Behälter (kegelförmige Trommeln), Sierp kleinere Gefäße, deren Inhalt durch einen klein Propeller mit Motorantrieb dauernd stark umgewirbelt und innerhalb sehr kurzer Zeit (1 bis höchstens 10 min) zu über 95% entkupfert wird. Durch die starke Bewegung wird die Oberfläche der während des Betriebes zugegebenen feinen guß- oder schmiedeeisernen Drehspäne in stetig neue Berührung mit dem Abwasser gebracht und gleichzeitig blank von Kupferschlamm gehalten. Die spezifisch schwereren Drehspäne bleiben bei der großen Durchflußgeschwindigkeit im unteren Teil des Mischbehälters, während die leichteren Kupferschlammflocken mit dem Wasserstrom fortgeführt und in einem Absetzbecken abgeschieden

werden. Um die letzten Kupferreste zu entfernen, kann man bei Betrieben, in denen bereits eine «in Ruhe» arbeitende Zementierungsanlage, z. B. nach WÜRZ oder GÖPFERT, vorhanden ist, diese hinter die Schnellzementierungsanlage schalten und dann mit kurzen Aufenthaltszeiten (15–20 min) auskommen.

Das bereits bei den Abfallbeizen der Eisenindustrie erwähnte *elektrolytische Verfahren* (2), das in Frankreich, Amerika und Deutschland zur ständigen Regelung des Kupfer- und Säuregehaltes von Beizflüssigkeiten (ohne Zusatz frischer Säure) Bedeutung gewonnen hat, erfordert verhältnismäßig hohe Anlage- und Betriebskosten. Obwohl es, stofflich betrachtet eine ideale Lösung der Beizereiabwasserfrage darstellt, erscheint seine Anwendung nur dort lohnend, wo große Mengen ziemlich konzentrierter Abfallbeizen anfallen; für die Verarbeitung von Spülwässern ist es nicht geeignet. Bei den Siemens-Schuckert-Werken in Gartenfeld (bei Spandau) (22) läßt man den Kupfergehalt der Beize mit 150 g freier Schwefelsäure nur auf etwa 40 g/l Cu ansteigen, nimmt dann die Beize aus dem Betrieb und entkupfert elektrolytisch. Hierzu dienen Bäder aus säurefestem Steinzeug mit unlöslichen Anoden aus Hartblei; als Kathoden kommen Kupferblechabfälle (vom Walzwerk) oder besonders hergestellte dünne Kathodenbleche in Betracht. Um eine hohe Leistung bei geringem Platzbedarf zu erzielen, arbeitet man mit einer Stromdichte von 250 Amp/m², die ein gründliches Durchrühren des Elektrolyten erfordert. Ein Bad liefert bei einer Stromaufnahme von 500 Amp., einer Badspannung von 2,3 Volt und einer Stromausbeute von 93% in 24 Stunden etwa 13 kg sehr reines, für elektrotechnische Sonderzwecke verwendbares Kupfer; je kg Cu werden gleichzeitig etwa 1,5 kg Schwefelsäure regeneriert. Die entkupferte Flüssigkeit wird zu neuem Beizen verwendet; lediglich die durch Verspritzen oder mit dem Waschwasser abgehende Schwefelsäuremenge muß durch neue Säure ersetzt werden.

Schrifttum

1. LEY, H. und KALLENBACH, R., Der Schutz metallischer Oberflächen, in: Winnacker-Weingärtner, Chemische Technologie, Bd. 5 (Metallurgie [Allgemeines]), S. 557–605. München 1953. C. Hanser-Verlag.
2. VOGEL, O., Handbuch der Metallbeizerei, Bd. 1: Nichteisenmetalle, Bd. 2: Eisenwerkstoffe, 2. erweit. Aufl., Weinheim 1951, Verlag Chemie G. m. b. H.
3. FISCHER, E. J., Abfallstoffe der anorganisch-chemischen Industrie und ihre Verwertung, S. 136–138 («Abfälle aus metallurgischen Nebenbetrieben»), Dresden–Leipzig 1936, Verlag Th. Steinkopff.
4. SIERP, FR., Gewerbliche und industrielle Abwässer. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959, Springer-Verlag.
5. EISENHUTH, CL., Zur mechanischen Entzunderung, besonders der Biegeentzunderung bei der Drahtverarbeitung. Stahl u. Eisen 77 (1957), 223–224.
6. HORNER, C., WINGER, A., BODAMER, G. und KUNIN, R., The electrolytic treatment of waste sulfate pickle liquor using permselective membranes. Proc. 9th Indust. Waste Conf., Purdue 1954 und Industr. & Engng. Chem. 47 (1955), 1121–1129.
7. NÖLL, FR., Die Neutralisation säurehaltiger Abwässer durch Karbonatgesteine. Beihefte zum Ges.-Ing., Reihe II, H. 8. München-Berlin 1929, Verlag R. Oldenbourg.
8. KRÄMER, H. J., Grundlagen für die Beurteilung der Wirkungen ausgeflockten Eisenhydroxyds auf Flora und Fauna natürlicher fließender Gewässer. Ztschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 47 (1924), 148–168.

9. Czensny, R., Der fischereiliche und fischereibiologische Zustand von Sieg und Agger im Jahre 1927 in Beziehung zur Verunreinigung durch industrielle Abwässer. Ztschr. f. Fischerei 30 (1932), 197–260.
10. Ders., Kupfersalzhaltige Abwässer, ihre Wirkung und ihr Nachweis im Vorfluter. Vom Wasser 8 I (1934), 163–168.
11. Lang, A., Über die chemische Verseuchung von Wasservorkommen, insbesondere von Grundwasserströmen. Ztschr. f. Gesundheitstechn. u. Städtehyg. 34 (1932), 174–182.
12. Rohde, H., Gegenwärtiger Stand der Reinigung der Abwässer der Eisen- und Metallindustrie GWF 97 (1956), 778–782.
13. Mathesius, K., Stand der Aufbereitung von Beizerei-Abwässern. Stahl u. Eisen 77 (1957), 1349–1355.
14. Heinrich, Fr., Prüss, M., Agde, G., Sulfrian, A., Sierp, Fr. und Fränsemeier, F., Drooff, J., Heimberger, W. u. a., Aufarbeitung von Beizablaugen. Stahl u. Eisen 57 (1937), 757–764, 789–793, 813–817, 838–843.
15. Möhle, H., Aufarbeitung und Verwertung von Beizablaugen. Techn. Mitteil. (Essen) 1940, Heft 11/12.
16. Ders., Das Abwasser der Eisenbeizereien, seine Aufarbeitung und Verwertung. Archiv f. Wasserwirtschaft 69 (1942), 23–54; kurzer Auszug in Ges.-Ing. 65 (1942), 73–75.
17. Hupfer, M. E., Metal finishing and brass mill wastes. Sewage & Industr. Wastes 29 (1957), 45–52.
18. Boye, E., Über die Aufarbeitung von Beizabwässern. Chem.-Ztg. 68 (1944), 83–86 (mit Schrifttums- und Patentangaben).
19. Sierp, Fr. und Ziegler, H., Der Einfluß von Zink auf die Abwasserreinigung. Vom Wasser 16 (1943/44), 72–139.
20. Ruthner, O., Die Aufbereitung der Beizabwässer in der Stahlindustrie. Wasser u. Abwasser, Bd. 1957. Wien 1957, Verlag Winkler & Co.
21. Hoak, R. D., Treatment and disposal of spent pickling liquors. Sewage Works Journ. 17 (1945), 940ff.; Ind. Engng. Chem. 39 (1947), 614–618.
Ders., Acid iron wastes neutralization. Sewage and Industr. Wastes 22 (1950), 212–221.
22. Baisch, J., Die technische Auswertung der Elektrolyse zur Gewinnung, Raffination und Scheidung von Metallen. Siemens-Ztschr. 17 (1937), 305–315.
23. Reed, Th. F., Disposal of waste pickling liquors. Proc. 5th Industr. Wastes Conf. Purdue Univ. 34 (1950), 286ff.; Sewage & Industr. Wastes 24 (1952), 66–67.
24. Sierp, Fr., Zur Frage der Behandlung von Beizerei- und Galvanisierungsabwässern. Ber. ATV 3 (1952), 42–80.
25. Höfer, P., Über die Eignung von gebranntem Magnesit zur Neutralisation von Säuren und sauren Abwässern. Ges.-Ing. 74 (1953), 328–331.

4. 3. Abwässer galvanotechnischer Betriebe

Entstehung der Abwässer

In Galvanisieranstalten werden auf elektrolytischem Wege metallische Niederschläge auf der Oberfläche von Metallwaren erzeugt, um diesen ein gefälligeres Aussehen zu erteilen oder um sie gegen mechanische Beanspruchung oder gegen korrosive Einflüsse zu schützen (1). Zu diesem Zwecke wird die Ware zunächst einer Vorbehandlung unterzogen, die der Entfernung von Rost, Schmutz oder Fett dient und teils mechanisch, teils in Entfettungsbädern vorgenommen wird. Häufig wird die Entfettung elektrolytisch in Bädern, die Cyanide in Konzentrationen von 5 bis 10 g/l (CN) enthalten, durchgeführt. Solche Bäder werden ein-

bis zweimal im Monat erneuert, wobei die verbrauchte Badflüssigkeit stoßweise abgelassen wird.

Zur Erzeugung metallischer Überzüge auf der Oberfläche wird die Ware in galvanische Bäder so eingehängt, daß sie mit der Stromzuführung leitend verbunden ist. Als Badflüssigkeit werden Salze des niederzuschlagenden Metalls in wäßriger Lösung verwendet. Nach beendeter Elektrolyse wird die Ware aus dem Bad herausgenommen und sogleich in reinem Wasser gespült, bis die letzten Reste der Badflüssigkeit vollständig entfernt sind. Dieser letztere Vorgang vollzieht sich gewöhnlich in Behältern, die einen ständigen Frischwasserzufluß haben, seltener durch Abbrausen. Das dabei verbrauchte Wasser liefert die weitaus überwiegende Menge des Abwassers des galvanotechnischen Betriebes. Unter den sonstigen Abwässern verdienen lediglich die konzentrierten Lösungen, die bei der Reinigung von Bädern sowie beim Ablassen unbrauchbar gewordener Badflüssigkeit anfallen, besondere Beachtung.

Die Reinigung der Bäder muß von Zeit zu Zeit vorgenommen werden, da der sich allmählich bildende leichtflockige Anodenschlamm die Güte der metallischen Überzüge beeinträchtigt, wenn Teilchen davon auf der Oberfläche der Ware abgelagert werden. Für die Reinigung werden gewöhnlich transportable Filter verwendet, durch welche die Badflüssigkeit mittels einer kleinen Handpumpe hindurchgedrückt wird. Bisweilen läßt man auch die Bäder stehen, bis die Flüssigkeit sich geklärt und der Anodenschlamm sich als Sediment auf dem Boden des Behälters abgelagert hat, und hebert dann die klare Lösung ab. Den Bodensatz läßt man mit einem mehr oder weniger großen Anteil der Badflüssigkeit abfließen. Obwohl die Mengen dieser Abwässer im Vergleich mit dem meist reichlichen Spülwasseranfall geringfügig erscheinen, sind in den meisten Fällen gerade sie die Ursache auftretender Schäden, da sie durch ihre beträchtliche Konzentration die Giftigkeit des Gesamtabwassers des Betriebes jäh ansteigen lassen und im Vorfluter als giftige Welle in Erscheinung treten.

Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer

Die Abwässer galvanotechnischer Betriebe enthalten als kennzeichnende Bestandteile die gleichen Substanzen, die zum Ansetzen der Bäder benutzt werden. Beim Arbeiten mit alkalischen Zink-, Kupfer-, Messing-, Cadmium- und anderen Bädern sind es demnach die entsprechenden Doppelsalze mit Cyankalium oder Cyannatrium, ferner einfaches Alkalicyanid sowie Soda und, in kleineren, für die Zusammensetzung der Abwässer bedeutungslosen Mengen, Reste der Zusätze, die zur Verbesserung der galvanischen Niederschläge oder zur Verhinderung der Zersetzung der Badflüssigkeit verwendet werden. Die Reaktion ist in diesem Fall deutlich alkalisch. – Das Abwasser einer Hartverchromungsanlage ist demgegenüber durch seinen Gehalt an freier Chromsäure und Bichromaten gekennzeichnet und hat entweder neutrale oder schwach saure Reaktion. – Beim Arbeiten mit sauren Kupfer-, Nickel-, Silber- u. a. Bädern entstehen saure Spülwässer, die Reste der entsprechenden Salze dieser Metalle, der Säuren und der verwendeten Badzusätze enthalten.

Die *Konzentration* der Abwässer unterliegt beträchtlichen Schwankungen und hängt von der Stärke des Spülwasserzuflusses, der Häufigkeit der Spülung, der Menge der Badflüssigkeit, die der Ware beim Einbringen in den Spülbehälter noch anhaftet, ab. Sie ist daher von Fall zu Fall verschieden. Aus diesem Grunde können Durchschnittswerte nicht angegeben werden. Erfahrungsgemäß ist aber

unter normalen Betriebsverhältnissen in der Galvanisieranstalt und nach eingetretener Vermischung der verschiedenen Abwässer der Gehalt an den jeweils charakteristischen giftigen Bestandteilen (CN, Cu, Cr usw.) selten unter 10 mg/l; er steigt aber bisweilen auf Werte über 1000 mg/l an. Für die Zusammensetzung von cyanidischen Badflüssigkeiten gibt UEBERREITER (2) folgende Übersicht:

Zusammensetzung von cyanidischen Badflüssigkeiten (nach UEBERREITER)

	Messingbad			Kupferbad	Zinkbad
	I	II	III		
$Zn(CN)_2$ . . .	52,4 g/l	45,0 g/l	10,0 g/l	—	58,9 g/l
$Cu(CN)_2$ . . .	25,0 g/l	20,0 g/l	48,6 g/l	45 g/l	—
NaCN	80,0 g/l	80,0 g/l	80,0 g/l	80 g/l	80,0 g/l
NH_4Cl	0,8 g/l	0,8 g/l	0,8 g/l	—	—

Hinsichtlich der *Schädlichkeit* nehmen unter den Abwässern galvanotechnische Betriebe die *cyanhaltigen* die erste Stelle ein. Am stärksten ist die Giftwirkung bei den einfachen Alkalicyaniden, doch ist zu beachten, daß die verwendeten komplexen Cyanverbindungen, wie z. B. Kupferkaliumcyanid, Zinkkaliumcyanid, Cadmiumnatriumcyanid usw. im menschlichen und tierischen Magen unter Abspaltung von Blausäure mehr oder weniger weitgehend zersetzt werden und infolgedessen ebenfalls toxisch wirken. Auch in wäßriger Lösung erleiden die Komplexverbindungen des Cyans eine hydrolytische Spaltung. Diese ist pH-abhängig und nimmt in der Reihenfolge Cadmium, Zink, Kupfer, Nickel, Eisen ab. Bei pH = 7,5 sind die Komplexverbindungen des Cadmiums und Zinks in Konzentrationen von 1 mg/l (bezogen auf CN) praktisch vollständig dissoziiert, während bei einer Konzentration von 100 mg/l das Cyan im Cadmiumkomplex zu 33,7%, im Zinkkomplex zu 29,9%, hingegen im Kupferkomplex nur zu 0,023% zu freier Blausäure dissoziiert (24). Die Menge, von der an einfache Cyanverbindungen der genannten Art tödliche Wirkunghaben, beträgt etwa 1 mg CN je kg Körpergewicht. Auf das Fischleben in den Gewässern wirken sich Cyankonzentrationen von 1 mg/l CN bereits verheerend aus. Angaben über die Giftwirkung des Cyannatriums auf Fische sind in der nachfolgenden Tabelle aus amerikanischen Angaben (3) zusammengestellt.

Giftwirkung des Natriumcyanids auf Fische

Konzentration	Wirkung	Fischart
10 mg/l	tödlich in 4 Minuten	Forelle
5 mg/l	tödlich in 12 Minuten	Forelle
2 mg/l	tödlich in 17 Minuten	Forelle
1 mg/l	100% Mortalität in 20 Minuten	Forelle
0,8 mg/l	100% Mortalität in 24 Stunden	Elritze
0,5–0,7 mg/l	25% Mortalität in 24 Stunden	Elritze
0,4 mg/l	Gleichgewichtsstörung in 1 Stunde	Elritze
0,3 mg/l	Ohne Wirkung in 24 Stunden	Elritze
0,05 mg/l	100% Mortalität in 124 Stunden	Forelle
0,02 mg/l	ohne Wirkung	Forelle

Über die Giftwirkung des Cyans auf Pflanzen und niedere Organismen s. Abschnitt V.

Die Schädlichkeitsgrenze für *Chrom* in Form der Chromsäure und ihrer Verbindungen dürfte bei etwa 2–3 mg/l Cr liegen. Im Gegensatz zu den Cyansalzen und der freien Blausäure wirkt das Chrom in diesen Konzentrationen noch stark schädlich auf niedere Organismen sowie auf Pflanzen ein.

In ähnlichen Konzentrationen entfalten auch Kupfersalze ihre schädigende Wirkung auf *niedere* Organismen und Pflanzen, während demgegenüber Zinkverbindungen etwas geringere Giftigkeit besitzen. Näheres hierüber findet sich im Abschnitt V.

Abwassermengen

Die Abwassermengen, die in galvanotechnischen Betrieben anfallen, sind verhältnismäßig gering. Betriebe mit einem Stundenanfall von mehr als 10 m^3 sind im allgemeinen schon als Großbetriebe anzusehen. Die Abwassermengen richten sich nach der Zahl der aufgestellten Spülbehälter, wobei der Wasserbedarf je Spülstelle etwa 0,25 l/sec oder 0,9 m^3/h beträgt. Da die benutzten Spülbehälter gewöhnlich einen ständigen Frischwasserzufluß haben, vollzieht sich der Abwasseranfall ziemlich gleichmäßig. Sparsamkeit im Wasserverbrauch ist in galvanotechnischen Betrieben, von Sonderfällen abgesehen, nicht angebracht, da die Giftwirkung der Abwasserbestandteile um so schwächer ist, je geringer die Konzentration ist, in der sie auftreten. Als Sonderfall können solche Betriebe gelten, in denen mit Rücksicht auf den geringen Abwasseranfall die Entgiftung der Abwässer sich von Hand besser und sicherer durchführen läßt als mit maschinellen Anlagen. In solchen Fällen ist es ratsam, den Spülwasserbedarf auf ein Minimum zu beschränken, um für das Arbeiten von Hand bei der Entgiftung eine möglichst kleine Abwassermenge zu haben.

Abführung der Abwässer aus den Arbeitsräumen

Je nach Art der angewandten galvanischen Prozesse wechseln die Zusammensetzung der entstehenden Abwässer und damit die für die Entgiftung derselben in Betracht zu ziehenden Verfahren. Entgiftungsverfahren mit allgemeiner Anwendbarkeit gibt es nicht. Das gleiche gilt auch für die Entgiftungsmittel, deren Wahl sich nach dem chemischen Verhalten der schädlichen Abwasserbestandteile richten muß. Von diesem Gesichtspunkt aus sind die Abwässer galvanotechnischer Betriebe in drei Gruppen zu unterteilen:

1. Abwässer, die Cyanide in einfacher oder komplexer Bindung enthalten,
2. Abwässer, in denen die Metalle in saurer Lösung vorliegen und
3. chromsäurehaltige Abwässer.

Aus Sicherheits- und Zweckmäßigkeitsgründen empfiehlt es sich, jede dieser drei Abwasserarten für sich abzuführen und in getrennter Anlage zu behandeln (7). Betriebe, in denen sowohl mit cyanidischen als auch mit sauren Badflüssigkeiten gearbeitet wird, und die außerdem über Verchromungsanlagen verfügen, sollten demnach drei Entwässerungssysteme erhalten (vgl. Abb. 80).

Verstöße gegen diesen Grundsatz erschweren den Betrieb der Entgiftungsanlagen und können gesundheitliche Gefahren für die in den Arbeitsräumen beschäftigten Personen mit sich bringen. In letzterer Hinsicht ist besonders zu be-

achten, daß beim Zusammentreffen von cyanhaltigen und sauren Abwässern die Gefahr der Vergiftung der Raumluft durch Blausäure besteht.

Von der Entgiftung der Abwässer in getrennten Anlagen, nicht aber von der getrennten Abführung aus den Arbeitsräumen, kann abgesehen werden, wenn die cyanhaltigen Abwässer nach dem Ausblaseverfahren (s. unten) unschädlich gemacht werden.

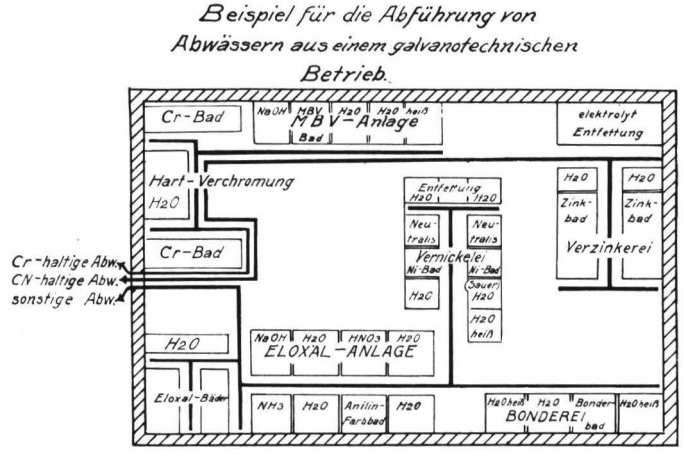


Abb. 80: Beispiel für die Raumentwässerung eines galvanischen Betriebes

Entgiftung und Behandlung der Abwässer

a) Maßnahmen innerhalb des Betriebes

Wo mit cyanidischen Bädern gearbeitet wird, sollte dafür gesorgt werden, daß der Inhalt nicht mehr brauchbarer Bäder und Anteile der Badflüssigkeit, die beim Reinigen der Bäder anfallen, grundsätzlich nur nach vorheriger Entgiftung an der Anfallstelle abfließen können. Dies bietet für den Betrieb doppelte Vorteile: die Gefahr schädlicher Wirkungen der Abwässer wird vermindert und gleichzeitig der Betrieb der Entgiftungsanlage, die dann am besten arbeitet, wenn ein Abwasser mehr gleichmäßiger Giftkonzentration vorliegt, vereinfacht. Die Entgiftung konzentrierter Badflüssigkeit wird ohne Schwierigkeiten durch Zusätze von Chorkalk oder chlorhaltigen Lösungen, wie z. B. Javellescher Lauge, Natriumhypochlorit oder Caporit, die in kleinen Anteilen erfolgen müssen, bis die Reaktion beendet ist, vorgenommen. Den Endpunkt der Reaktion erkennt man am Auftreten von freiem Chlor (Nachweis mit Kaliumjodidstärkepapier, das sich in Gegenwart von freiem Chlor bläut). Besondere Gefäße für die Entgiftung der Badflüssigkeit werden nicht benötigt, doch muß nach dem Ablassen eine sorgfältige Reinigung der Behälter vorgenommen werden.

In sehr wirksamer Weise läßt sich die Giftigkeit der Abwässer herabsetzen, wenn man die Ware gut abtropfen läßt, bevor man sie nach beendeter Elektrolyse in die Spülbehälter einsetzt. Versuche haben ergeben, daß dabei etwa 80% der Flüssigkeit, die von der Ware bei der Herausnahme aus dem Bad noch mitgerissen wird, wieder erfaßt werden kann. Eine Abtropfzeit von zwei Minuten genügt bei gröberen Material, um diese Wirkung zu erzielen. Abtropfgestelle oder -bügel,

die an oder über den Bädern so angebracht werden, daß die von der Ware abtropfende Flüssigkeit wieder in das Bad fällt oder dorthin abfließt, haben sich für diesen Zweck bewährt (s. Abb. 81). – Ferner empfiehlt es sich, zwischen Bad und Spülbehälter einen nicht durchflossenen Vorspülbottich einzuschalten, dessen Inhalt nach genügender Anreicherung zum Ansetzen frischer Badflüssigkeit benutzt wird. In sehr vollkommener Weise sind diese Möglichkeiten zur Herabsetzung der Giftigkeit der Abwässer im Delco-Remy-Werk der General Motors Corp., Anderson, Ind., ausgenutzt (s. Abb. 82) (8).

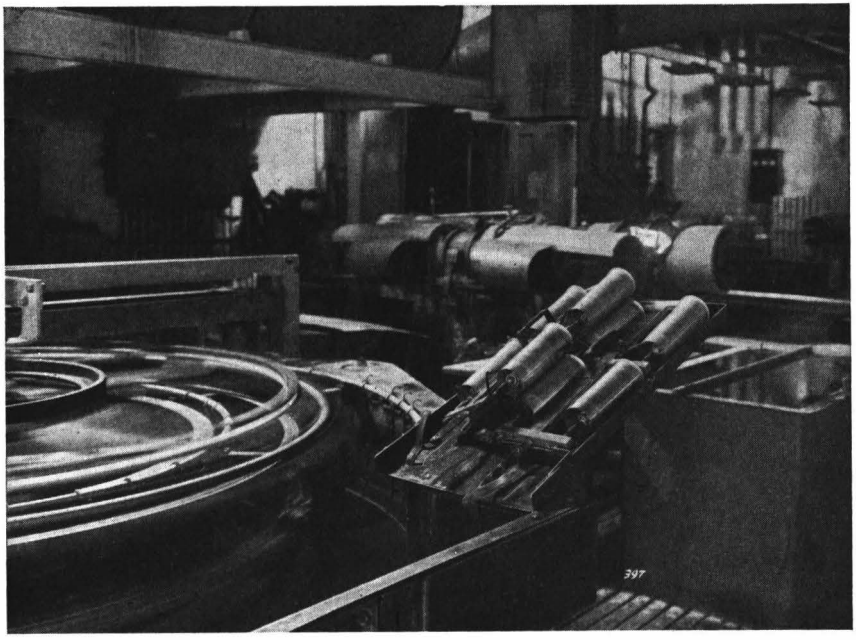


Abb. 81: Galvanisches Ringbad mit Abtropfgestell zur Zurückhaltung ausgeschleppter Badflüssigkeit

Durch eine weitere Änderung des Arbeitsganges nach dem Galvanisieren kann der Anfall giftiger Spülwässer gänzlich verhindert werden. Bei dem hier in Betracht stehenden *Lancy-Verfahren* (Abb. 83) wird die aus dem Bad herausgenommene Ware nach kurzer Abtropfzeit und nach Zwischenspülung in einem Behälter mit stehendem Wasser durch kurzes Eintauchen in ein Entgiftungsbad von letzten Resten der giftigen Badflüssigkeit befreit. Das Entgiftungsbad hinter den cyanidischen Bädern besteht aus einer Hypochloritlösung. Der Entgiftungsvorgang verläuft in diesem Falle sehr rasch (s. S. 157), da stets ein sehr großer Chlorüberschuß vorhanden ist, der stark reaktionsbeschleunigend wirkt. Entgiftungsbäder für Verchromungsanlagen enthalten als Entgiftungsmittel schweflige Säure oder Natriumbisulfitlösung in etwa 5%iger Konzentration. In dieser Lösung wird die der Ware noch anhaftende Chromsäure sofort zu Chromisalz reduziert, und die Badflüssigkeit nimmt allmählich eine von diesem herrührende dunkelgrüne Färbung an. – Im Anschluß an das Entgiftungsbad wird die Ware in üblicher Weise

mit Frischwasser gespült. Die Spülwässer sind praktisch frei von giftigen Bestandteilen und bedürfen keiner weiteren Behandlung mehr. Das Abwasserproblem des galvanischen Betriebes wird dadurch wesentlich vereinfacht und beschränkt sich auf die Behandlung der von Zeit zu Zeit erneuerungsbedürftigen Entgiftungsbäder und der unbrauchbar gewordenen Entfettungs- und galvanischen Bäder.

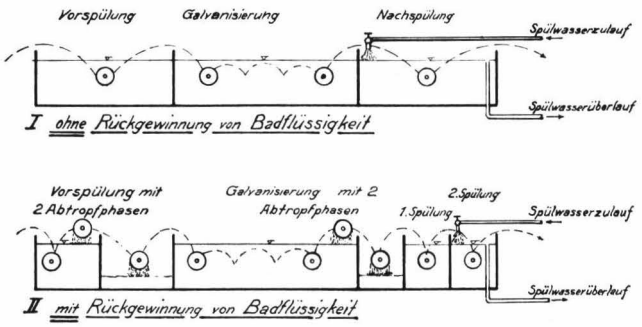


Abb. 82: Rückgewinnung ausgeschleppter Badflüssigkeit in einer vollautomatischen galvanischen Anlage durch Abtropfenlassen und Einschaltung von Zwischenspülbehältern

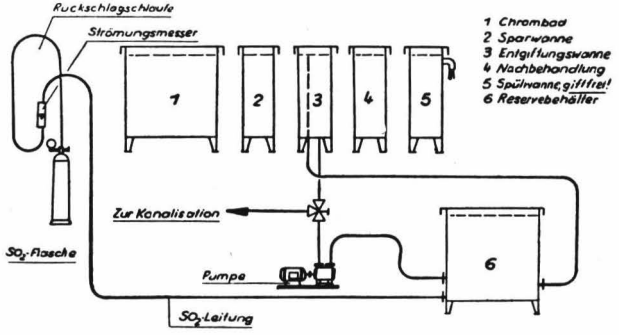


Abb. 83: Schema der Entgiftung nach dem Lancy-Verfahren

Das Lancy-Verfahren hat sich nicht nur beim Arbeiten mit cyanidischen Bädern, sondern auch in Verchromungsanlagen bewährt. In Verchromereien wirkt sich seine Anwendung auf die Qualität der Fertigerzeugnisse günstig aus, da die sonst bisweilen zu beobachtende, durch Chromsäure bewirkte Fleckenbildung auf der Metalloberfläche ausbleibt (9, 10).

b) Der praktische Betrieb von Entgiftungsanlagen

Die Art der Entgiftung und die dazu benötigte technische Einrichtung richten sich nach der Größe des Betriebes bzw. nach der Stärke des Abwasseranfalls. Kleine Betriebe fahren im allgemeinen besser, wenn sie die Entgiftung von Hand vornehmen lassen, da die Überwachung und Bedienung einer maschinell und

selbsttätig arbeitenden Entgiftungsanlage zu hohe Anforderungen an die Schulung des Bedienungspersonals stellt. Anstalten mit starkem Abwasseranfall bedienen sich demgegenüber besser der selbsttätig arbeitenden Anlagen, da große Abwassermengen von Hand schwer zu bewältigen sind. Bei Betrieben mittlerer Größe (Abwasseranfall 20–30 m^3 täglich) kann die Wahl nach den örtlichen Gegebenheiten getroffen werden.

Da für Cyanide, Chromsäure und sonstige Metalle enthaltende Abwässer jeweils andere Entgiftungsmittel benötigt werden, ist die Behandlung in getrennten Anlagen erforderlich.

1. Cyanidhaltige Abwässer

An Stelle der früher meist gebräuchlichen, heute aber als überholt anzusehenden Entgiftung durch Eisensulfatzusätze hat sich die oxydative Zersetzung mittels Chlor allgemein durchgesetzt. Die Entgiftung nach dem Ausblaseverfahren, bei dem die Blausäure aus ihren einfachen und komplexen Verbindungen durch Zusätze von Mineralsäuren in Freiheit gesetzt und dann durch Einblasen von Luft aus dem Abwasser ausgetrieben wird (11, 12), findet nur noch vereinzelt Anwendung. Das gleiche trifft auch für das Verfahren der Du Pont de Nemours-Gesellschaft zu (13), dessen Wirkungsweise auf der Bildung von Rhodaniden durch Schwefelkalkzusätze beruht.

Bei der Einwirkung von Chlor auf Cyanide können verschiedene Reaktionen nebeneinander verlaufen. Primär kommt es nach Gleichung 1

$$NaCN + HOCl = NaOH + CNCl \qquad (1)$$

zur Bildung von Chlorcyan. Diese Reaktion verläuft rasch und quantitativ. Das Chlorcyan ist in wäßriger Lösung bei pH-Werten unter 7 auch in Gegenwart eines Chlorüberschusses verhältnismäßig beständig, wird aber nach Gleichung 2,

$$CNCl + H_2O = HCNO + HCl \qquad (2)$$

um so rascher unter Bildung von Cyanaten hydrolytisch zersetzt, je mehr sich die Reaktion in den alkalischen Bereich verschiebt. Die Abhängigkeit der Hydrolyse des Chlorcyans vom pH-Wert und von der Zeit haben Stumm, Woker und Fischer näher untersucht und durch die Kurvenschar in Abb. 84 dargestellt (5).

Außer vom pH-Wert wird die Geschwindigkeit, mit der die Hydrolyse des Chlorcyans vor sich geht, auch sehr stark von der Höhe des Chlorüberschusses und von der Temperatur des Abwasser beeinflußt. Beide wirken beschleunigend auf den Vorgang. Wie sich ein Chlorüberschuß von 0,5 Mol Cl_2 je Mol CNCl auf den zeitlichen Ablauf der Hydrolyse auswirkt, geht aus Abb. 85 hervor (6).

Das nach Gleichung 2 entstandene Cyanat wird unter bestimmten Bedingungen durch Chlor zu Kohlensäure und Stickstoff nach der Gleichung 3 zersetzt:

$$2\,HCNO + 3\,Cl_2 + 2\,H_2O = 2\,CO_2 + N_2 + 6\,HCl \qquad (3)$$

Auch diese Reaktion ist pH- und zeitabhängig. Im sauren Bereich verläuft sie augenblicklich; durch stark alkalische Reaktion (pH = 12) hingegen wird sie praktisch verhindert.

Das Chlorcyan steht an Giftigkeit der Blausäure nicht nach, während Cyanate verhältnismäßig wenig giftig sind und erst in der mehrhundertfachen Konzentration der Cyanide gleiche Schädlichkeit zeigen. Die Zersetzungsprodukte der Cyanate sind in den in Betracht kommenden Konzentrationen völlig harmlos.

Für die praktische Durchführung der Abwasserentgiftung ergibt sich aus diesem Sachverhalt, daß anfänglich bei deutlich alkalischer Reaktion gearbeitet werden muß, um das aus den Cyaniden primär entstandene Chlorcyan rasch und vollständig in Cyanat überzuführen. Bei Einhaltung eines pH-Wertes von 10 oder darüber gelingt dies innerhalb weniger Minuten, wenn Chlor in geringem Überschuß zugesetzt wird. Unter diesen Bedingungen kann der Nachweis von freiem Chlor im Abwasser auch als zuverlässiger Beweis für die restlose Beseitigung der Cyanide betrachtet werden. – An Chlor wird in diesem Falle etwas

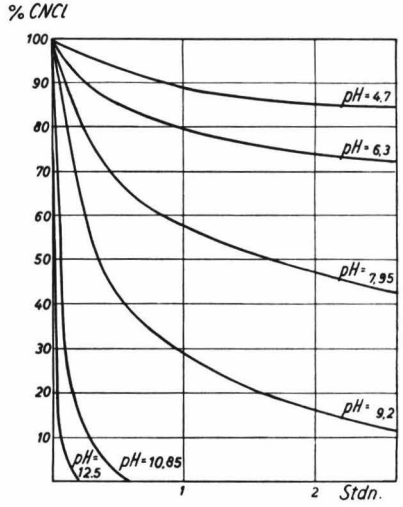


Abb. 84

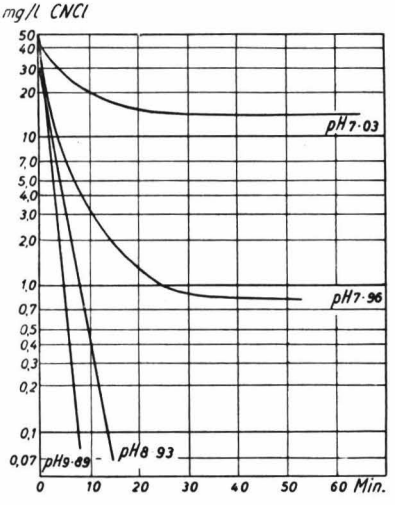


Abb. 85

Abb. 84: Hydrolyse des Chlorcyans in Abhängigkeit vom pH-Wert und von der Zeit (nach STUMM, WOKER und FISCHER)

Abb. 85: Hydrolyse des Chlorcyans in Gegenwart von 0,5 Mol CNCl in Abhängigkeit vom pH-Wert und von der Zeit (nach EDEN und WHEATLAND) (6)

mehr als die dreifache Menge des Cyangehaltes für die Entgiftung der Abwässer benötigt.

Die *komplexen Verbindungen des Zinks und Cadmiums* werden von Chlor und Hypochloriten in ähnlicher Weise angegriffen wie einfache Cyanide des Natriums und Kaliums. Auch die Komplexverbindung des Kupfers wird zersetzt, wobei das Kupfer als Oxyd ausgeschieden wird. Beständig gegen Chlor sind aber die Komplexverbindungen des Eisens; das Kaliumferrocyanid wird lediglich in die entsprechende Ferriverbindung übergeführt.

In vielen Fällen dürfte mit der Umwandlung der Cyanide in Cyanate eine ausreichende Entgiftung der Abwässer stattfinden, zumal die Cyanate beim Zusammentreffen der Abwässer mit den meistens in galvanischen Betrieben auch anfallenden sauren Abwässern oder im Vorfluter unter dem Einfluß der dort eintretenden pH-Verschiebung zum Neutralpunkt hin mehr oder weniger rasch hydrolytisch zersetzt werden. Hierbei zerfällt das Cyanat nach der Gleichung 4,

$$NaCNO + 2\,H_2O = NaHCO_3 + NH_3 \qquad (4)$$

in Bikarbonat und Ammoniak, die gewöhnlich vom Verfluter schadlos aufgenommen werden können.

Soll aber mit Rücksicht auf ungünstige Verdünnungsverhältnisse im Vorfluter oder aus sonstigen Gründen die Oxydation der Cyanide bis zum Endpunkt getrieben werden, so bedarf es einer sehr sorgfältigen Steuerung des Entgiftungsvorganges. Dies liegt darin begründet, daß die Hydrolyse des primär gebildeten Chlorcyans nach Gleichung 2 nur bei deutlich alkalischer, die Oxydation der Cyanate nach Gleichung 3 hingegen erst bei annähernd neutraler bzw. schwach saurer Reaktion vor sich geht. Die Spanne, innerhalb welcher die beiden pH-Bereiche sich überschneiden, ist eng und kann praktisch nur genutzt werden, wenn mit entsprechend größeren Chlormengen und einem Chlorüberschuß ge-

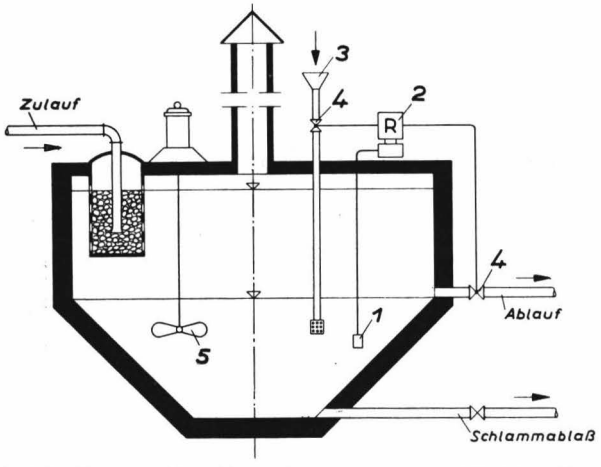


Abb. 86: Degussa-Entgiftungsbehälter für cyanidhaltige Abwässer
1 = Elektrode (Cyanfühler), 2 = Ventilsteuerung, 3 = Zufluß des Entgiftungsmittels, 4 = Dosier- bzw. Ablaufventil, 5 = Rührwerk

arbeitet wird. Sie liegt zwischen den pH-Werten 8 und 9. Die für die Entgiftung der Abwässer benötigte Chlormenge beträgt etwas mehr als das Siebenfache des Cyangehaltes.

Abwasserentgiftung in Kleinbetrieben. Die erforderlichen Einrichtungen bestehen im einfachsten Falle aus einer abflußlosen Grube, deren Größe ausreicht, um den Abwasseranfall eines ganzen Arbeitstages aufzunehmen. Nach Beendigung der Arbeitszeit wird der Grubeninhalt durch Zusätze des Entgiftungsmittels unschädlich gemacht. Die Mischung des Grubeninhaltes kann mittels einer umschaltbaren Pumpe bewerkstelligt werden, die nach beendeter Umsetzung das Abwasser aus der Grube in die Abflußleitung fördert.

Als Entgiftungsmittel kommen in erster Linie wegen der einfacheren Handhabung Bleichlauge oder Natriumhypochloritlösung in Betracht; Chlorkalk ist zwar ebenfalls ein wirksames Entgiftungsmittel, ergibt aber Schlamm und Rückstände, deren Beseitigung mit Zeit- und Arbeitsaufwand verbunden ist. – Auf stark alkalische Reaktion (pH über 10,5) ist besonders zu achten.

Die Umsetzung geht rasch vor sich. Ein Überschuß des Entgiftungsmittels zeigt daher an, daß die Entgiftung vollständig durchgeführt ist. Der Nachweis

von überschüssigem Entgiftungsmittel läßt sich durch die Bläuung von Kaliumjodidstärkepapier führen.

Für Kleinbetriebe ist von der Degussa (20) ein diskontinuierlich arbeitendes Entgiftungsbecken mit Meß- und Regeleinrichtungen entwickelt worden (s. Abb. 86).

Bei diesem Behälter wird der Zusatz von Entgiftungsmittel (Natriumhypochloritlauge) über ein Dosierventil, der Abfluß des entgifteten Abwassers über ein Ablaufventil mit Hilfe einer Cyanid-Meßelektrode gesteuert. Wird durch die Elektrode Cyanid angezeigt, so schließt sich das Ablaufventil, so daß kein Abwasser abfließen kann.

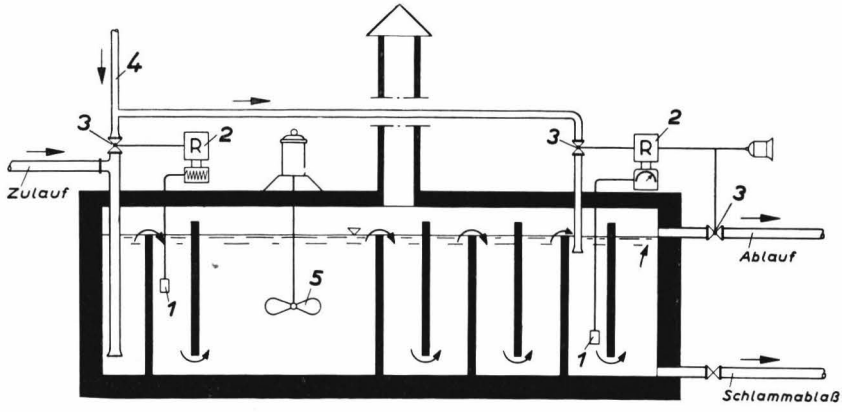


Abb. 87: Degussa-Entgiftungsanlage für kontinuierlich zufließende cyanidhaltige Abwässer

1 = Elektrode (Cyanfühler), 2 = Ventilsteuerung, 3 = Dosier- bzw. Ablaufventil, 4 = Zufluß des Entgiftungsmittels, 5 = Rührwerk

Gleichzeitig öffnet sich das Dosierventil, und es wird Entgiftungsmittel eingespeist. Ist die Entgiftung durchgeführt, so wird durch die Null-Anzeige der Elektrode das Ablaufventil geöffnet und das Dosierventil geschlossen. Ein Rührwerk sorgt für gute Durchmischung des Inhalts. Cyanidschmelzen aus der Härterei des Betriebes werden in einen in den Behälter hineinragenden Einhängekorb eingefüllt und dort allmählich aufgelöst. (Im Prinzip könnte die Steuerung der Ventile auch durch eine Chlormeßelektrode erfolgen).

Abwasserentgiftung in Großbetrieben. Für Großbetriebe stellt die Durchlaufentgiftung die vorteilhaftere Lösung dar. Eine für die kontinuierliche Entgiftung bestimmte vollautomatische Anlage ist von der Degussa entwickelt worden. Sie zeichnet sich durch geringen Platzbedarf aus (s. Abb. 87) (20).

Am Einlauf wird durch einen pH-Regler die Reaktion auf den gewünschten pH-Wert eingestellt und durch eine Meßelektrode mit Cyanidanzeige die Chlorzugabe gesteuert. In der anschließenden Entgiftungsstrecke vollzieht sich die Mischung und Umsetzung. Ein etwaiger Cyaniddurchbruch wird durch eine am Ablaufende der Anlage eingebaute zweite Meßelektrode angezeigt. Die Anzeige kann mit einer Nachentgiftung und mit einem Verschluß des Ablaufventils gekoppelt werden. Mit modernen Meß- und Regeleinrichtungen ist auch der Entgiftungsautomat der Aquapura, Berlin-Charlottenburg ausgestattet (Abb. 88).

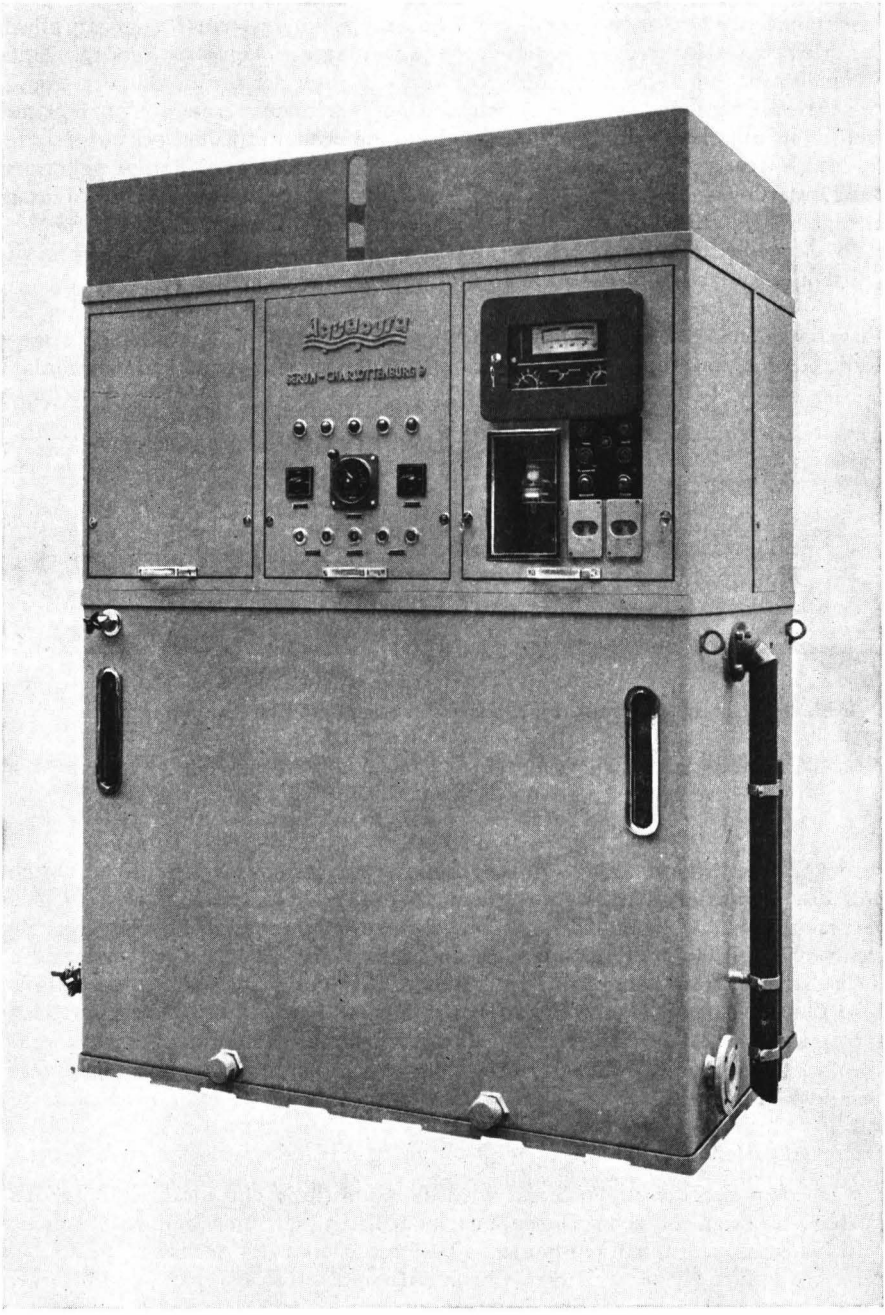


Abb. 88: Entgiftungsautomat Bauart Aquapura, Berlin-Charlottenburg

Sollen bei der Entgiftung Meß- und Regeleinrichtungen auf das Mindestmaß beschränkt werden, so ist vor der Entgiftung zumindest ein Mengenausgleich der Abwässer erforderlich. In diesem Falle werden die Abwässer zunächst einer Sammelgrube zugeführt (vgl. Abb. 89), die – je nach der Größe des Betriebes – den Abwasseranfall von 1 bis 4 Stunden aufzunehmen vermag. Von hier aus werden sie mittels selbsttätig einsetzender Pumpe in ein mit Rührwerk ausgestattetes Mischbecken gefördert und erhalten dabei aus einer mit der Pumpe gekoppelten Dosierungsanlage Zuschläge von Kalk oder Natronlauge. Der Chlorzusatz erfolgt im Mischbecken und wird durch ein Chloranzeigegerät gesteuert.

Im Mischbecken tritt durch die Wirkung des Entgiftungsmittels bereits die vollständige Oxydation der Cyanverbindungen zu Cyanaten ein.

Der bei der Entgiftung sich bildende Schlamm, der in der Hauptsache aus den ausgeschiedenen Metallverbindungen, gegebenenfalls auch aus überschüssigem Kalk besteht, muß durch Sedimentation in einer nachgeschalteten Absetzanlage

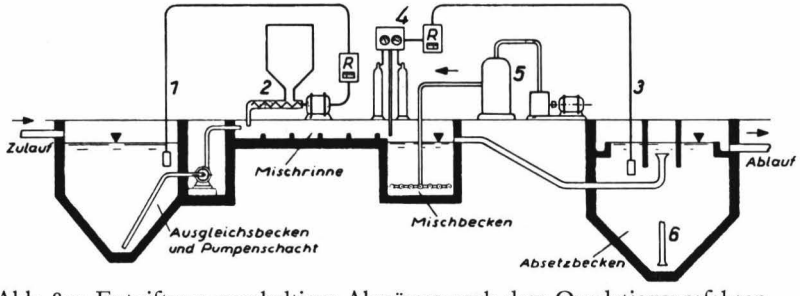


Abb. 89: Entgiftung cyanhaltiger Abwässer nach dem Oxydationsverfahren mittels Chlor

1 = pH-Elektrode, 2 = Kalkdosierer, 3 = Cyanfühler, 4 = Clordosierer, 5 = Kompressor, 6 = Schlammablaß

zurückgehalten werden. Diese Anlage muß für mindestens zweistündigen Durchfluß des Abwassers bemessen werden. In der Praxis wird mit einem Chlorverbrauch von 7 kg Chlor je kg Cyanwasserstoff in den Abwässern gerechnet, wenn eine vollständige Oyxdation durchgeführt wird.

Nach dieser Behandlung kann das Abwasser in Kanalisationsanlagen oder öffentliche Gewässer eingeleitet werden.

Entgiftungsanlagen nach dem Oxydationsverfahren bauen u. a. die Chlorator G.m.b.H., Grötzingen, Pintsch Bamag A.-G., Berlin, Butzbach, und die Keramchemie, Siershahn.

2. Chromsäurehaltige Abwässer

Nach dem gegenwärtigen Stand wird die Entgiftung chromsäurehaltiger Abwässer am besten mit schwefliger Säure oder ihren Natriumsalzen, insbesondere dem Natriumbisulfit, vorgenommen. Diese reduzieren das sechswertige Chrom der Chromsäure zu dreiwertigem Chromisalz und setzen dadurch die Giftigkeit der Abwässer stark herab. Die Reaktion zwischen Chromsäure und schwefliger Säure ist pH-abhängig und verläuft quantitativ und verhältnismäßig rasch nur in Gegenwart eines Überschusses an schwefliger Säure und bei pH-Werten

unter 3. Die Geschwindigkeit der Reduktion in Abhängigkeit vom pH-Wert und von der Zeit geht aus Abb. 90 hervor (16).

Die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes vom pH-Wert ist auch deshalb zu beachten, weil bei der Umsetzung nach einer der Gleichungen:

$$2\,H_2CrO_4 + 3\,H_2SO_3 = Cr_2(SO_4)_3 + 5\,H_2O\,,$$

$$2\,H_2CrO_4 + 3\,NaHSO_3 + 2\,H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + NaHSO_4 + 5\,H_2O,$$

$$2\,H_2CrO_4 + 3\,Na_2SO_3 + 3\,H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3\,Na_2SO_4 + 5\,H_2O\,,$$

die beiden Säuren sich zu neutralem Salz und Wasser vereinigen und demzufolge eine pH-Verschiebung nach dem Neutralpunkt hin eintritt. Erforderlichenfalls

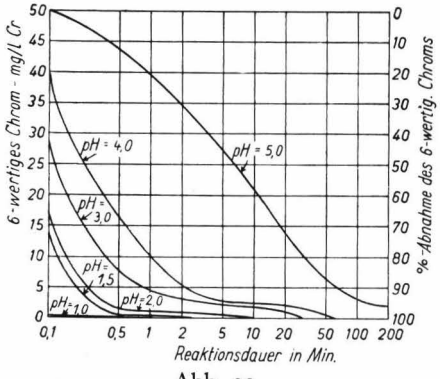


Abb. 90

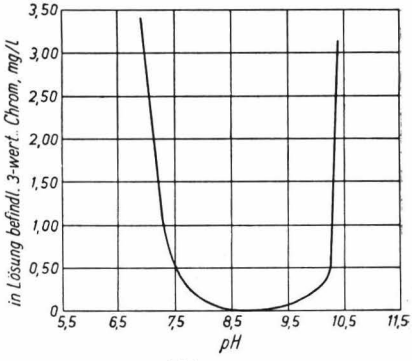


Abb. 91

Abb. 90: Verlauf der Reduktion von 6-wertigem Chrom mittels SO_2 in Abhängigkeit vom pH-Wert und von der Zeit

Abb. 91: Löslichkeit des Chromhydroxyds in Abhängigkeit vom pH-Wert

muß deshalb zur Beschleunigung des Reduktionsvorganges außer dem Entgiftungsmittel auch Schwefelsäure den Abwässern zugesetzt werden.

Ferner ist zu beachten, daß die schweflige Säure und ihre Salze sich auch mit dem Sauerstoff im Wasser umsetzen und dadurch verbraucht werden. Ein sauerstoffgesättigtes Wasser, das etwa 9 mg/l Sauerstoff enthält, bedingt einen SO_2-Verbrauch von rd. 35 mg/l. Deshalb muß zur Entgiftung der Chromsäure des Abwassers mehr schweflige Säure zugesetzt werden, als der stöchiometrisch erforderlichen Menge entspricht. Das Verhältnis SO_2:Cr hängt unter diesen Umständen von dem Chromgehalt des Abwassers ab; bei einem Chromgehalt von 50 mg/l muß die 2,65fache Menge SO_2 zugesetzt werden. Die entsprechenden Werte für Natriumbisulfit ($NaHSO_3$) sind 4,24, für Natriummetabisulfit ($Na_2S_2O_5$) 4,03 und für wasserfreies Natriumsulfit (Na_2SO_3) 5,19, wenn der Reinheitsgrad dieser Salze 97,5% beträgt.

Der Entgiftung der Abwässer muß die Ausfällung des Chroms aus den gebildeten Chromisalzen durch Zusätze von Kalk oder Natronlauge folgen. Dies geschieht nach der Gleichung:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 6\,NaOH = 2\,Cr(OH)_3 + 3\,Na_2SO_4$$

Das pH-Optimum für diese Reaktion liegt zwischen 7,5 und 9,5. Sowohl oberhalb als auch unterhalb dieses Bereiches nimmt die Löslichkeit des Chroms zu (Abb. 91).

Abwasserentgiftung in Kleinbetrieben. Die erforderlichen Einrichtungen bestehen, wie bei den cyanidhaltigen Abwässern, im einfachsten Falle aus einer abflußlosen Grube, die den Tagesanfall an chromsäurehaltigen Abwässern aufzunehmen vermag und säurefest ausgekleidet ist. Nach Beendigung der Arbeitszeit wird nötigenfalls durch Säurezusatz der pH-Wert unter 3,0 herabgesetzt und dann das Reduktionsmittel zugegeben. Die Mischung des Grubeninhaltes kann z. B. durch ein Rührwerk oder durch Umpumpen bewerkstelligt werden. Der pH-Wert muß während der Umsetzung kontrolliert und, falls er auf Werte über 3,0 angestiegen ist, durch weitere Zusätze von Säure korrigiert werden. Die Umsetzung ist als beendet anzusehen, wenn bei einem pH-Wert unter 3,0 schweflige Säure nachweisbar ist (Bläuung von Kaliumjodatstärkepapier).

In *Großbetrieben* kann die Entgiftung chromsäurehaltiger Abwässer mit Hilfe eines pH-Reglers, der ein Säuredosierungsgerät betätigt und dafür sorgt, daß der pH-Wert 3,0 nicht überschritten wird, und eines Redoxpotential-Meßgerätes, durch dessen Anzeige der Zusatz des Reduktionsmittels geregelt wird, automatisch gesteuert werden. Bei sorgfältiger Einhaltung der vorgeschriebenen Bedingungen kann die Entgiftungsanlage verhältnismäßig klein gehalten werden. Als Entgiftungsmittel eignet sich in diesem Falle auch die schweflige Säure, die als SO_2-Gas in Stahlflaschen angeliefert wird.

Bei Verzicht auf elektrometrische Meß- und Regeleinrichtungen ist man auf einen Konzentrations- und Mengenausgleich der Abwässer angewiesen, um einigermaßen konstante Arbeitsbedingungen bei der Entgiftung zu haben.

Zu diesem Zwecke kann vor der eigentlichen Entgiftungsanlage ein Sammelbehälter installiert werden, der den Abwasseranfall mehrere Stunden aufzunehmen vermag, und dessen Inhalt durch eine selbsttätig einsetzende Pumpe mit Alarmsignal in ein Mischbecken gefördert wird. Der Zusatz der Chemikalien muß in diesem Falle von Hand auf Grund analytischer Prüfungen geregelt werden. Der pH-Wert kann z. B. mit Hilfe von Universal-Indikator-Papier, der Überschuß an schwefliger Säure oder ihren Salzen mit Hilfe von Kaliumjodatstärkepapier festgestellt werden. Das Mischbecken muß mit einem Rührwerk ausgestattet und für eine Aufenthaltszeit von mindestens 20 Minuten ausgelegt sein. Bei einem pH-Wert unter 3,0 ist der positive Nachweis von schwefliger Säure im Ablauf des Mischbeckens als zuverlässiger Beweis für die Wirksamkeit der Entgiftung anzusehen.

Abwasserneutralisation. Zum Zwecke der Neutralisation und Ausfällung der Chromisalze können in *Kleinbetrieben* die Abwässer nach beendeter Entgiftung mit Kalkmilch oder Natronlauge der Entgiftungsgrube versetzt werden, bis der gewünschte pH-Bereich zwischen 7,5 und 9,5 ereicht ist. Hierbei muß der Inhalt der Grube nochmals umgepumt werden. Ist die Umsetzung beendet, so wird die Pumpe angestellt. Man läßt den Schlamm absetzen und kann nach etwa 2 Stunden das geklärte Abwasser abpumpen. Die Schlammrückstände werden auf Trockenbeete abgelassen oder abgefahren.

In *Großbetrieben* kann die Neutralisation im Durchlaufbetrieb durchgeführt werden. Zu diesem Zweck wird das entgiftete Abwasser durch ein Mischbecken geführt und mit Natronlauge oder Kalkmilch (die aber mehr Schlamm liefert) unter Beachtung des optimalen pH-Bereichs von 7,5 bis 9,5 versetzt. Die Klärung

muß in einem nachgeschalteten Absetzbecken in mindestens zweistündiger Verweilzeit durchgeführt werden. Der hierbei anfallende Schlamm muß von Zeit zu Zeit abgezogen und auf Schlammbeeten entwässert oder abgefahren werden.

Für die Entgiftung chromathaltiger Abwässer sind außer der bereits erwähnten Behandlung mit schwefliger Säure folgende Verfahren vorgeschlagen worden:

1. *Entgiftung mit löslichen Bariumsalzen* (15) unter Bildung von unlöslichem Bariumchromat.
   Das Verfahren wurde s. Z. mit dem Zweck eingeführt, verwertbare Chromverbindungen zurückzugewinnen.
2. *Entgiftung mittels Bariumsulfid* (14). unter Reduktion und Ausfällung des Chroms als Hydroxyd.
3. *Entgiftung mittels Stahlspänen* (16) für die Reduktion von Chromat in Konzentrationen bis zu 500 mg/l Cr. Auf der Verwendung von Filtern mit Eisenspänen nach SCHMITTMANN beruht DBP 840374.
4. *Entgiftung mittels Witherit* (*Bariumkarbonat*) (17), wobei Chromate und Sulfate zu den entsprechenden unlöslichen Verbindungen des Bariums umgesetzt werden.
5. *Behandlung mit Eisensulfat.* Das Verfahren ist zwar billig, liefert aber große Mengen von Eisenschlamm.

3. *Sonstige Abwässer*

Hierunter sind, abgesehen von den chromathaltigen Abwässern, sämtliche Betriebsabläufe, die durch saure Badflüssigkeiten verunreinigt sind, zu verstehen. Dazu gehören u. a. die Spülwässer, die bei der Galvanisierung der Ware in sauren Bädern, z. B. Kupfer- oder Nickelbädern, anfallen, ferner die Abwässer von Eloxalanlagen (elektrolytische Oxydation von Aluminium), Atramentieranlagen und dergleichen. Das gemeinsame Kennzeichen dieser Abwässer ist ihre saure Reaktion. An Giftigkeit treten sie hinter den cyan- und chromathaltigen Abwässern zurück, doch können auch sie durch ihren Gehalt an Schwermetallverbindungen in Stadtentwässerungsanlagen oder Gewässern Schäden verursachen. Ihre Entgiftung tritt bei der Neutralisation mit Kalk ein, da Schwermetallverbindungen nach der Gleichung

$$CuSO_4 + Ca(OH)_2 = Cu(OH)_2 + CaSO_4$$

dabei als Hydroxyde ausgefällt werden. Allerdings muß dabei der Zusatz von Kalk über den Neutralpunkt hinaus bis zur deutlich alkalischen Reaktion (pH über 9,5) erfolgen.

Die für die Neutralisation und Entgiftung der Abwässer benötigten Anlagen umfassen

1. ein *Mischbecken*, das mit Rührwerk oder Umwälzeinrichtung ausgestattet ist, für eine Aufenthaltszeit von 30 min,
2. eine durch pH-Regler gesteuerte Dosierungsanlage für Kalk oder Kalkmilch,
3. eine Absetzanlage für etwa 4stündigen Aufenthalt des Abwassers.

Die Klärrückstände werden auf einem Trockenbeet entwässert und entweder abgefahren oder zwecks Aufarbeitung an chemische Fabriken abgegeben.

Das neutralisierte und entgiftete Abwasser kann in städtische Kanalisationsanlagen oder in öffentliche Gewässer eingeleitet werden.

Abwasserfragen beim Ionenaustausch-Verfahren (22, 23)

Ionenaustauscher werden in galvanischen Betrieben sowohl für die Bereitung eines salzfreien Wassers zum Ansetzen von galvanischen Bädern als auch für die Regeneration von Badflüssigkeiten und für die Behandlung von Spülwässern benutzt. Ihre Verwendung bei der Lösung von Abwasserfragen bietet folgende Vorteile:

1. Wertvolle Metallsalze, die sonst mit den Abwässern abgeführt werden und verloren gehen, werden zurückgewonnen. Bei Großbetrieben können sich hierdurch beachtliche Einsparungen ergeben.
2. Um die Austauscheraggregate wirtschaftlich betreiben zu können und nicht unnötig zu belasten, muß die Spülung der Ware im galvanischen Betrieb mit salzfreiem Wasser, das im Kreislauf zirkuliert, durchgeführt werden. Für die Spülung wird demnach ein hochwertiges Wasser verwendet, was sich auf die Qualität der Fertigerzeugnisse günstig auswirkt.
3. Die Abwassermenge wird erheblich vermindert und beschränkt sich auf die verbrauchten Regenerierlösungen, Reinigungswässer und gelegentlich abgestoßene unbrauchbare Badflüssigkeiten. Die Aufwendungen für die eigentliche Abwasserreinigung können dadurch eingeschränkt werden, und der Platzbedarf für die Abwasserbehandlungsanlagen ist erheblich kleiner.

Ionenaustauscher sind bisher vor allem in Verchromungsanstalten zur Regeneration der mit fremden Metallionen angereicherten Chrombadflüssigkeit benutzt worden. Die Chrombadflüssigkeit muß zu diesem Zwecke verdünnt werden, wenn ihre Konzentration an Chromsäure 125 g/l übersteigt, weil sonst das Austauschermaterial angegriffen wird. In diesem Fall muß das Regenerat durch Eindampfen konzentriert werden, um auf den ursprünglichen Chromsäuregehalt gebracht zu werden. Die Regeneration der Badflüssigkeit wird mit einem Kationenaustauscher vorgenommen. Für die Behandlung der chromsäurehaltigen Spülwässer hingegen werden Anionenaustauscher benutzt, die bei der Regeneration eine chromathaltige Natronlauge liefern. Diese wird durch einen Kationenaustauscher geschickt und kann dann als reine Chromsäure mit 4 bis 6% Gehalt im Betrieb wieder eingesetzt werden.

Die Kombination von Kationen- und Anionenaustauscher hat sich für die Spülwasserbehandlung auch dort als vorteilhaft erwiesen, wo eine Vielzahl verschiedener galvanischer Bäder aufgestellt sind und auf die Rückgewinnung der Metallsalze kein Wert gelegt wird.

Häufig verwendete Badzusätze, wie z. B. Thioharnstoff, Phosphate, Netzmittel usw., können die Austauscherwirkung beeinträchtigen, da sie nicht ionisierte Komplexverbindungen eingehen, die von der Austauschermasse festgehalten werden und sich nur schwer wieder entfernen lassen. In solchen Fällen hilft gewöhnlich die Vorschaltung eines A-Kohle- oder Kieselgurfilters.

Für einen galvanotechnischen Betrieb, der vor der Notwendigkeit steht, die Abwasserfrage in einwandfreier Weise zu lösen, und der dabei zwischen dem Ionenaustauschverfahren oder der herkömmlichen chemischen Behandlung der Abwässer zu wählen hat, müssen folgende Gesichtspunkte maßgebend sein: Behördliche Güteanforderungen an die Beschaffenheit der Abwässer, Wert der erfaßbaren und rückgewinnbaren Abwasserbestandteile, Verbrauchsmenge und Preis des Betriebswassers, Kosten der Abwasserbehandlungsanlagen, Chemikalienkosten, Platzbedarf der Anlagen und allgemeine Entwässerungsverhältnisse.

Allgemein gültige Empfehlungen lassen sich nicht geben; vielmehr muß wegen der Verschiedenartigkeit der betrieblichen Gegebenheiten die Entscheidung von Fall zu Fall getroffen werden.

Abwässer von Härtereien

In Härtereien werden Eisenerzeugnisse durch nochmaliges Erhitzen hauptsächlich in geschmolzenen Salzbädern behandelt, die neben Alkalichloriden und -karbonaten häufig auch Alkalicyanid enthalten. Beim nachfolgenden Abschrecken mit Wasser werden die Salzkrusten vom Härtegut gelöst und fließen als Abwasser fort. Die Unschädlichmachung des letzteren sowie der verbrauchten cyanhaltigen Härtemassen muß nach denselben Gesichtspunkten und Verfahren erfolgen wie bei den cyanhaltigen Abwässern der galvanotechnischen Betriebe.

Schlußbetrachtung

Bei den Eisen und andere Metalle verarbeitenden Industrien bildet die Rückgewinnung von Wertstoffen, z. B. Ölen, Fetten, Säuren, Metallen, Metallsalzen, nicht nur ein wirtschaftliches Problem, sondern sie trägt auch wesentlich zur Reinhaltung der Vorfluter und zur Beseitigung von für den Betrieb städtischer Entwässerungs- und Kläranlagen schädlichen Stoffen bei. Der Ersatz der Beizverfahren durch mechanische, wärmetechnische oder elektrische Materialbehandlung (18, 25) führt zu einer weitgehenden, unter Umständen nahezu völligen Einschränkung des Säureverbrauchs und des Anfalls von Abfallbeizen. Dies hat günstige Rückwirkungen auf die Abwasserfrage in Beizereien gezeitigt. – Für Härtereien und galvanotechnische Betriebe kommt es außerdem auf die Entfernung der für den Menschen u. a. Lebewesen giftigen Stoffe, vor allem Cyanverbindungen, an. Diese Stoffe sollen möglichst nicht in die verdünnten Abwässer (Spül-, Waschwässer usw.) gelangen, vielmehr durch innerbetriebliche Maßnahmen, wie Regelung des Wasserverbrauchs, Zurückhaltung der Chemikalien durch Auffang- bzw. Abtropfvorrichtungen, Aufarbeitung bzw. Zerstörung konzentrierter Abfallflüssigkeiten usw., ausgeschieden werden. Der Umfang und die Häufigkeit solcher Maßnahmen sind verschieden, je nachdem es sich um kleinere oder größere Betriebe handelt. Für die Behandlung cyanhaltiger Abwässer darf man sich nicht mit Verfahren und Anlagen begnügen, die eine nur durchschnittlich gute Entgiftungswirkung aufweisen, sondern muß fordern, daß die Entgiftung unter den ständig wechselnden Bedingungen hinsichtlich Abwassermenge und Konzentration – wie die Praxis sie nun einmal hervorbringt – mit größtmöglicher Betriebszuverlässigkeit erfolgt. Entgiftungsanlagen müssen technisch so durchgebildet, die Betriebsanweisungen so klar und unmißverständlich abgefaßt sein, daß nur durch grobe Fahrlässigkeit nicht ausreichend entgiftetes Abwasser zum Abfluß gelangen kann.

Schrifttum

1. Krause, H., Galvanotechnik. 14. Aufl., Schwäbisch Gmünd 1956, Selbstverlag.
2. Ueberreiter, K., Untersuchungen über galvanische Vermessingung. Z. f. angew. Chem. Tl. B, **19** (1947), 61–63.
3. Dobson, J. G., Disposal of cyanide wastes. Metal Finishing **45** (1947), 78–81.
4. Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, vorm. Roeßler, in Frankfurt a. M., Verfahren zur Gewinnung von Kupfer und anderen Metallen aus cyanidhaltigen Flüssigkeiten. DRP. 707850 (1941).

5. Stumm, W., Woker, H. und Fischer, H. U., Die Entgiftung von cyanhaltigen Abwässern durch Oxydation mit Hypochlorit. Schweiz. Ztschr. f. Hydrologie 26 (1954), 1–20.
6. Eden, G. E. und Wheatland, A. B., Effect of temperature and presence of hypochlorite on the rate of hydrolysis of cyanogen chloride. Journ. Soc. Chem. Ind. **69** (1950), 166–169.
7. Meinck, F., Die Abführung und Entgiftung von cyanhaltigen Abwässern aus galvanotechnischen Betrieben. Metallwaren-Industrie u. Galvanotechnik **40** (1942), 225–229.
8. Hauri, C. F., Reduction of plating waste losses by reclaim tanks. Sewage & Industr. Wastes **25** (1953), 586–590.
9. Springer, R., Die Verhütung des Auftretens giftiger Abwässer in galvanischen Anlagen nach dem Lancy-Verfahren. Metalloberfl. **9** (1955), 65–69.
10. Peters, W., Das Lancy-Verfahren, ein neuer Weg zur Verhütung giftiger Abwässer in Galvanik-Betrieben. Metallwaren-Ind. u. Galvanotechnik 47 (1956), 6–41.
11. Strell, M., Zyanverbindungen im Wasser und Abwasser. Ges.-Ing. **62** (1939), 546–550. – Entgiftung cyanhaltiger Abwässer. Ges.-Ing. **63** (1940), 319/320.
12. Bieg, S., Über die Entgiftung cyanhaltiger Abwässer durch Ansäuern und Belüftung. Ges.-Ing. **69** (1948), 21/22.
Ders., Untersuchung und Behandlung cyanhaltiger Abwässer und komplexer Cyanide. Ebd. 321–324, 355–358.
13. E. I. du Pont de Nemours Co. Am. Pat. 2194438.
14. Oeming, L. F., Stream pollution problems in the electroplating industry. Monthly Review 1946, 601–606.
15. Meinck, F., Die Aufbereitung und Beseitigung der Abwässer von Verchromungsanstalten. Metallwaren-Industrie und Galvanotechnik **42** (1944), 37–40.
16. Grindley, J., Treatment and disposal of waste waters containing chromate. Journ. Soc. Chem. Ind. **64** (1945), 339–354.
17. Southgate, B. A., Treatment and disposal of industrial waste waters. Department of Scientific and Industrial Research. London 1948.
18. Sierp, Fr., Zur Frage der Behandlung von Beizerei- und Galvanisierungsabwässern. Ber. ATV **3** (1952), 42–80.
19. Pettet, A. E. J. und Ware, G. C., Disposal of cyanide wastes. Chemistry & Ind. 1955, 1232–1238.
20. Asendorf, E., Zur kontinuierlichen Entgiftung der Abwässer aus Galvano- und Härtereibetrieben. Ber. ATV 8 (1956), 157–168.
21. Chamberlin, N. S. und Day, R. V., Technology of chrome reduction with sulphur dioxide. Proc. 11th Industr. Waste Conf., Purdue 1956. Engng. Bull. Purdue Univ. **41** (1957), Nr. 2, 129–156.
22. Keating, R. J., Dvorin, R. und Calise, V. J., Application of ion exchange to plating plant problems. Proc. 9th Industr. Waste Conf., Purdue 1954. Engng. Ext. Dept. Purdue Univ., Ext. Series Nr. 87 (1955), 1–13.
23. Keating, R. J. und Duff, J. H., Plating waste solutions. Recovery or disposal. Proc. 10th Industr. Waste Conf., Purdue Univ. 1955. Engng. Ext. Dept., Purdue Univ., Ext. Series Nr. 89 (1956), 61–73.
24. Pettet, A. E. J. und Mills, E. V., Biological treatment of cyanides with and without sewage. Journ. Appl. Chem. **4** (1954), 434–444.
25. Weiner, R., Die Abwässer in der Metallindustrie. Saulgau (Wttbg.) 1958. Eugen G. Leuze Verlag.

c) Abwässer chemischer Industrien

Allgemeines

Als Abwässer liefernde chemische Industrien können zahlreiche, oft recht verschiedenartige Betriebe zusammengefaßt werden, die Rohstoffe zum größten Teil aus der leblosen, zum geringeren aus der lebenden Natur in Erzeugnisse der anorganischen und der organischen Chemie umwandeln bzw. diese weiter zu Verbrauchsgütern verarbeiten. Zu ihnen gehören der Abwassermenge nach in erster Linie die Betriebe der chemischen Großindustrie, welche die für chemisch-technische Reaktionen am meisten verwendeten anorganischen Säuren, nämlich Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure, ferner Alkalien, z. B. Ätznatron, Soda, sowie das mit letzteren als Nebenerzeugnis gewonnene Chlor herstellen. Durch jeweils besondere Beschaffenheit ihrer Abwässer zeichnen sich ferner die Betriebe der Kali- und Kunstdüngerindustrie, ebenso Goldschwefel-, Fluorfabriken, Acetylenanlagen, Atomspaltungsanlagen u. a. aus.

Die Abwässer der erwähnten größeren und kleineren Betriebe enthalten hauptsächlich anorganische Bestandteile, wie Säuren, freie Alkalien und Erdalkalien sowie deren leicht oder schwer lösliche Salze, die durch Neutralisation, gegebenenfalls auch durch Sedimentation und chemische Fällung, sonst nur durch Verdünnung unschädlich gemacht werden können.

Bei den Abwässern der Farbstoff-, der Arznei- und Pflanzenschutzmittelfabriken, der Pulver- und Sprengstoff- sowie der Seifen-, Waschmittel- und Kerzenfabriken spielen außer den genannten anorganischen Bestandteilen auch organische Stoffe verschiedener Herkunft und Eigenschaften eine Rolle. Ihre Entfernung ist nur durch besondere Behandlung der Abwässer möglich.

Fast sämtliche Betriebe chemischer Industrien können feste, flüssige oder gasförmige Abfallstoffe ohne oder nach Aufarbeitung verwerten.

Die Abwässer der Atomspaltungsanlagen enthalten von der Atomzertrümmerung herrührende radioaktive Stoffe, die noch in Mengen unter $^1/_{1000}$ mg vom menschlichen Körper absorbiert werden und infolge dauernden weiteren Zerfalls schädliche physiologische Wirkungen ausüben. Sie verlangen eine weitgehende mechanische, chemische, thermische oder biologische Behandlung, die besonders sorgfältig überwacht werden muß.

1. Abwässer von Säure-, Alkali- und Chlorfabriken

Schwefelsäurefabriken

Bei der Herstellung von Schwefelsäure wird durch Abrösten sulfidischer Erze, z. B. Pyrit, Schwefeldioxyd (SO_2) gewonnen, das dann durch Oxydation nach dem älteren Bleikammer-, dem neueren Turm- und nach dem Kontaktverfahren zu SO_3 bzw. H_2SO_4 verarbeitet (1) wird.

Die beim Abrösten der Erze hinterbleibenden *Rückstände* (sog. *Kiesabbrände*) sind früher in der Regel auf Halden in der Nähe der Fabriken gestürzt worden und haben unter der Einwirkung von Luft und Wasser an durchsickernde Niederschlagswässer freie Schwefelsäure, ferner Sulfate der Metalle abgegeben. Solche *Sickerwässer* zeigen die gleichen Eigenschaften und Wirkungen wie die unter IVa besprochenen Abwässer von Bergwerken und Erzgewinnungsanlagen. Ihre Entstehung läßt sich vermeiden, wenn aus den Abbränden durch chlorierende Röstung, chemische Fällung, Oxydation, Reduktion, magnetische Scheidung u. a.

Mittel – nach zahlreichen patentierten und bei Hüttenwerken vielfach eingeführten Verfahren – die wertvollen Metalle zurückgewonnen werden (2).

Eine weitere Möglichkeit der Entstehung von Abwässern ist durch *nasse Wäsche der mit Flugstaub beladenen heißen Röstgase* gegeben, in denen je nach der Herkunft des Röstgutes wechselnde Mengen von arseniger Säure sowie der Metalle teils in unlöslicher, teils in löslicher Form enthalten sind. Durch Vorschaltung von Elektrofiltern (Bauarten Oski, Siemens-Lurgi-Cottrell u. a.) werdent diese Stoffe größtenteils trocken verwertbar gemacht, bevor sie als Abwässer Schaden anrichten (2).

Beim *Naß-Reinigen der Röstgase für das Kontaktverfahren*, das eine besonders sorgfältige Entfernung feinster Staubteilchen und der Kontaktgifte (vor allem Arsen) verlangt, entsteht eine verunreinigende *Waschsäure* mit hohem Gehalt an absetzbaren Stoffen (bis zu 4,5 ml/l). Letztere wird häufig wegen ihres geringen Säuregehaltes (meistens unter 20%), der beim Eindampfen zu hohe Kosten verursacht und Schwierigkeiten bereitet, in die Entwässerungskanäle abgelassen. Durch Benutzung der Endgase vom Kontaktverfahren, also der nach der Absorption von Schwefelsäureanhydrid verbleibenden, vollkommen wasserfreien Abgase kann die in Türmen umlaufende Waschsäure angereichert werden (DRP 428789) (2).

Für die Konzentrierung der beim Kammer- und beim Turmverfahren gebildeten 80%igen Schwefelsäure in Vakuumverdampfern werden große Mengen von *Kühlwässern* gebraucht, die bei Einspritzkondensation regelmäßig, bei Oberflächenkondensation infolge der Anfressungen der Metallflächen mitunter einen nicht unerheblichen *Säuregehalt* (bis über 1 g/l SO_3) aufweisen. Solche «fast neutralen» Abwässer (pH unter 4) müssen vor der Ableitung in kleinere Vorfluter abgestumpft werden.

Ähnlich säurehaltige Kühlwässer entstehen bei der Aufarbeitung von *Abfallsäuren* der Erdölraffination, der Benzolgewinnung, der Sprengstofffabrikation, der Metallbeizereien, der Harzreinigung, der Zelluloseverzuckerung und anderer Betriebe.

Aus *Abfallschwefelwasserstoff*, z. B. in den Abgasen von Kokereien, Braunkohlenschwel-, Hydrier-, Erdgasgewinnungsanlagen, kann etwa 90%ige Schwefelsäure durch Verbrennung mit überschüssiger Luft, Oxydation des zunächst gebildeten SO_2 zu SO_3 mittels Kontaktschicht und fraktionierte Kondensation der dissoziierten H_2SO_4 – nach patentierten Verfahren der Metallges. A.-G., Frankfurt a. M. – hergestellt werden (3). Hierfür ist eine Vorbehandlung der Abgase mit Waschflüssigkeiten, z. B. Soda-, Pottasche-, Trinatriumphosphat-, Phenolatlösungen, Ammoniakwasser, nach verschiedenen patentierten Verfahren («Alkazid», Petit, Girdler, Koppers u. a.) notwendig, die *alkalische*, z. T. *auch phenolhaltige Abwässer* liefert. Von der Säurekondensation kommen die unter Umständen säurehaltigen Kühlwässer hinzu. Beide Abwasserarten werden in Ausgleichsbecken zwecks gegenseitiger Neutralisation gemischt.

Salpetersäurefabriken

Bei der Herstellung von Salpetersäure (1), die heute fast ausschließlich durch Oxydation von Ammoniak mittels Platinkontakt vor sich geht, entstehen beim Vorwaschen und Abtreiben des Ammoniakgases außer Calciumkarbonat, -sulfat und -sulfid u. a. Bestandteile enthaltendem, für Düngezwecke, zur Schwefelgewinnung u. a. verwendetem Kalkschlamm nur *Kühlwässer* durch die Hoch-

konzentrierung der verdünnten (50%igen) Säure mittels konz. Schwefelsäure in Kolonnenapparaten. Sie führen aus den oben angegebenen Gründen mitunter nennenswerte Anteile von beiden Säuren, deren Unschädlichmachung in der bereits geschilderten Weise erfolgen muß.

Salzsäurefabriken

Die Herstellung von Salzsäure (1) nach dem in Deutschland am meisten benutzten Natriumsulfatverfahren, nach dem im Ausland teilweise noch üblichen Hargreaves-Prozeß (mittels Röstgasen), nach mehreren synthetischen Verfahren, als Abfallerzeugnis beim Chlorieren organischer Stoffe u. a. liefert gleichfalls bei der Absorption («Kondensation») des HCl-Gases in Wasser nur *Kühlwässer*, die aus den bereits mehrfach erwähnten Gründen geringe Säuremengen enthalten können. Von der Reinigung der rohen Sulfat-Salzsäure rühren mineralölhaltige Abfälle, Arsenschlämme u. a. her, die aufgearbeitet oder vernichtet werden müssen, damit sie nicht in Entwässerungskanäle gelangen (2).

Alkali- und Chlorfabriken

Durch Elektrolyse der Chloralkalien (Steinsalz, Kaliumchlorid) werden in den meisten Industrieländern neben Wasserstoff die Hauptmengen von Natron- bzw. Kalilauge und Chlor oder Bleichlaugen und Chloraten gewonnen (1). Hierbei entstehen keine eigentlichen Fabrikationsabwässer, dagegen beim Eindampfen der Elektrolytlaugen in Mehrkörpervakuumverdampfern (mit Salzabscheidern) sowie beim Abkühlen und Verflüssigen des Elektrolytchlors größere Mengen von *Kühl-, Kondens- und Einspritzwässern*. Diese Abwässer reagieren schwach bis deutlich alkalisch (pH zwischen 7,5 und 9) und zeigen geringe Mengen von freiem Chlor (meistens unter 5 mg/l) und mäßige Mengen von mitgerissenen Chloriden (selten über 200 mg/l Cl). Bei der Verarbeitung nicht verflüssigten Chlors auf Chlorkalk und hochprozentiges Calciumhypochlorit («Caporit», «Perchloron» u. a.), sowie auf Chlorate fallen teils alkalische, kalkschlammhaltige, teils chlorcalciumhaltige Abwässer an.

Nach dem älteren, durch die Elektrolyse der Chlorkalien zunächst verdrängten, jedoch auch heute noch zur *Herstellung von Kaliumchlorat* ($KClO_3$) benutzten Verfahren von Liebig wird durch Einleiten von Chlorgas in Kalkmilch Calciumchlorat gewonnen und dieses durch Umsetzen mit Kaliumchlorid (oder Natriumchlorid), unter Tiefkühlung, in die entsprechenden Chlorate verwandelt. Hierbei entstehen größere Mengen von *stark chlorcalcium-, schwächer chlorathaltigen Endlaugen* und geringere Mengen von diese Salze führenden *Waschwässern* (4). Man kann je t erzeugten Kaliumchlorats mit etwa 14 m^3 Ablauge und etwa 0,1 m^3 Waschwasser rechnen. Die im allgemeinen neutral reagierende Ablauge enthält bis 300 g/l Calciumchlorid und bis 10 und mehr g/l Kaliumchlorat ($KClO_3$), ferner mitunter – namentlich bei Betriebsstörungen – geringe Mengen von freiem Chlor und Hypochloriten. Die Waschwässer sind bedeutend weniger salzhaltig. In einem praktischen Falle enthielten sie 8,52 g/l $CaCl_2$ und 1,78 g/l $KClO_3$.

Bei einer Tageserzeugung von 10 t $KClO_3$ werden also mit den Ablaugen bis rund 42 t $CaCl_2$ und bis 1,4 t und mehr $KClO_3$ abgeleitet. Dies bewirkt in kleineren und mittleren Vorflutern eine erhebliche Verhärtung und Verchlorung ihres Wassers. Hierdurch wird das Wasser für zahlreiche gewerbliche Zwecke, z. B. in der Textil- und Lederindustrie, sowie zum Kesselspeisen, Kühlen, Waschen, in seiner Güte beeinträchtigt.

Bei der Beseitigung der genannten salzhaltigen Abwässer sind hinsichtlich mechanischer Klärung (Absetzanlagen), Aufspeicherung und gleichmäßig (über 24 Std.) verteilter Ableitung in Vorfluter die bei Kali- und Sodafabrikabwässern noch zu erörternden Richtlinien zu beachten.

Durch die in manchen Fabriken ausgeübte Verarbeitung (Eindickung) der konzentrierten Ablaugen auf festes (sog. geschmolzenes) Chlorcalcium, das zu Kältemischungen, in der Textilindustrie, bei der Kalkstickstoffherstellung u. a. Verwendung findet, ferner durch ihre unmittelbare Benutzung, ähnlich wie die Chlorate selbst, zur Unkrautbekämpfung, z. B. als «Wegda-Lauge» der Feldmühle A.-G. (Werk Koholyt-Lülsdorf a. Rh.), wird die Verhärtung und Verchlorung des Vorfluters vermieden.

Schrifttum

1. Henglein, F. A., Grundriß der chemischen Technik, 10. Aufl. (Abschnitte «Säuren» und «Alkalien»). Weinheim 1959, Verlag Chemie G. m. b. H.
2. Fischer, E. J., Abfallstoffe der anorganisch-chemischen Industrie und ihre Verwertung. (Abschnitte «Abfallstoffe aus der anorganischen chemischen Großindustrie»). Dresden-Leipzig 1936, Verlag Th. Steinkopff.
3. Siecke, W., Herstellung von Schwefelsäure aus Schwefelwasserstoff. Chem. Fabrik 8 (1935), 415–418.
4. Thumm, K., Über die Chloratdarstellung nach dem Liebigverfahren und die hierbei anfallenden Abwässer. Ztschr. f. angew. Chem. **35** (1922), 433/434.

2. Abwässer der Kaliindustrie

Entstehung der Abwässer

In den Kalilagerstätten werden die Salze als Abraumsalze bergmännisch gewonnen. Hierbei fallen *Schachtwässer* an, die sich von den Grubenwässern des Kohlen- und Erzbergbaues durch ihren höheren Salzgehalt wesentlich unterscheiden. Die gewonnenen Rohsalze sind nur z. T. unmittelbar verwertbar; z. T. müssen sie von den Begleitmineralien getrennt werden. Letzteres geschieht durch Lösen und Kristallisieren. Es ergeben sich dabei Löserückstände, die entweder auf Halde gefahren oder als Versatz verwendet, bzw. zu Kieserit verarbeitet werden, sowie *Endlaugen* und *Waschwässer*, die unverwertbar sind und daher als Abwässer abgeleitet werden.

Die wichtigsten *Rohsalze* bei der nassen Aufbereitung sind Carnallit und Hartsalz. Die Zusammensetzung schwankt je nach dem stärkeren oder schwächeren Hervortreten der Begleitmineralien ziemlich beträchtlich. Nach Seifert (10) ist die Zusammensetzung von

Rohcarnallit

KCl	20–25%	= 50–55% Reincarnallit
$MgCl_2$	30–35%	
$NaCl$	26–40%	(Steinsalz)
$MgSO_4 \cdot H_2O$	3–17%	(Kieserit)
$CaSO_4$	1– 2%	(Anhydrit)

Hartsalz

KCl	15–18%	(Sylvin)
$NaCl$	60–70%	(Steinsalz)
$MgSO_4 \cdot H_2O$	10–25%	(Kieserit)

In den *Carnallitfabriken* wird der gemahlene Rohcarnallit mit Wasser und chlormagnesiumhaltiger Löselauge, die im Betriebe anfällt, behandelt. Hierbei wird der Rohcarnallit in Chlorkalium und Chlormagnesium, die in Lösung gehen, und in Kieserit und Steinsalz, die den Löserückstand bilden, getrennt. Die Arbeitsverfahren, die dabei in den einzelnen Betrieben angewandt werden, sind nicht einheitlich, werden aber im wesentlichen durch eines der drei Schemata in Abb. 92 wiedergegeben. Die Trennung von Chlorkalium und Chlormagnesium geschieht durch Kristallisation. Die weitere Aufarbeitung der Mutterlauge führt schließlich zur Endlauge, aus der im Bedarfsfalle noch geschmolzenes und kristallisiertes

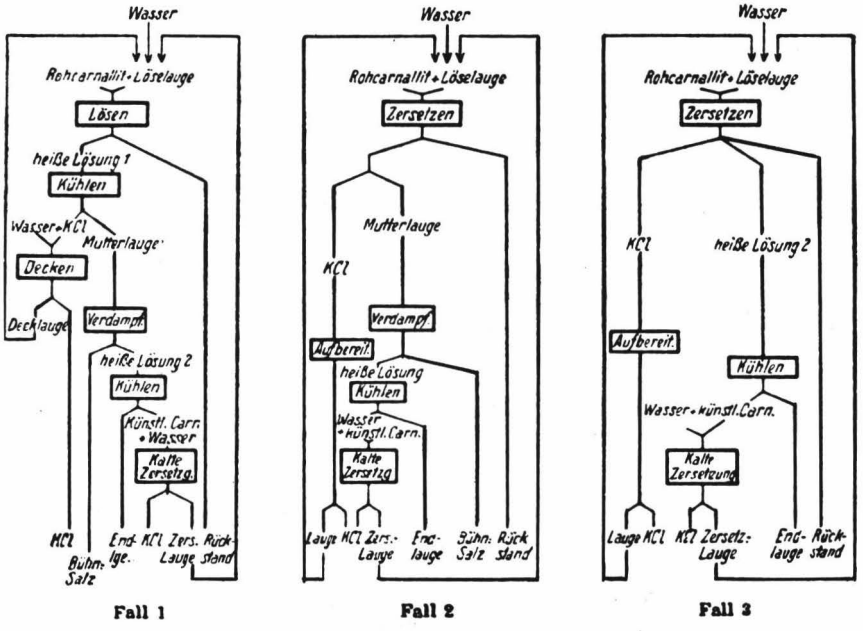


Abb. 92: Schema der Rohcarnallitverarbeitung (9)

Chlormagnesium, durch Behandlung mit Chlorgas Brom gewonnen werden kann. Im allgemeinen wird die Endlauge als Abwasser abgeleitet.

In den *Hartsalzfabriken* wird die Verarbeitung der Rohsalze in grundsätzlich gleicher Weise wie in den Carnallitfabriken durchgeführt. Das Rohsalz wird mit heißer chlormagnesiumhaltiger Löselauge kurz behandelt (vgl. Abb. 93), wobei die chlorkaliumhaltige Rohlösung und ein aus Kieserit, Steinsalz usw. bestehender Löserückstand entsteht. Aus der Rohlösung wird das Chlorkalium durch Kristallisation gewonnen, während die Mutterlauge von neuem in den Betrieb zurückwandert und als Löselauge verwendet wird. In der Mutterlauge muß ein Chlormagnesiumgehalt bestimmter Konzentration eingehalten werden, um ein Absinken der Ausbeute zu verhindern. Bei zu starker Anreicherung mit Fremdstoffen ist, besonders bei der Herstellung hochprozentiger Salze mit 60% K_2O, ein Abstoß dieser Decklaugen erforderlich. Im übrigen entstehen bei dieser Verarbeitung Abwässer lediglich bei der Aufarbeitung des Löserückstandes, wenn aus diesem

Kieserit gewonnen wird. Er wird dann nämlich gewaschen, wobei eine kochsalzhaltige Waschlauge entsteht, die nach Klärung als Abwasser abgeleitet wird. – Durch die Anwendung von Flotationsverfahren bei der Hartsalzaufbereitung wird die Entstehung von Kieseritwaschwässern vermieden.

Bei der in Carnallit- oder Hartsalzfabriken bisweilen durchgeführten *Gewinnung von Kaliumsulfat* bzw. Kaliummagnesiumsulfat wird Kieserit mit Wasser oder Bittersalzmutterlauge gekocht und in dieser Lösung nach Klärung und Abkühlung mit Chlorkalium umgesetzt. Der Vorgang vollzieht sich nach den Gleichungen:

$$2\ MgSO_4 + 2\ KCl = K_2SO_4 \cdot MgSO_4 + MgCl_2$$
$$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 + 2\ KCl = 2\ K_2SO_4 + MgCl_2$$

Der sich zunächst ausscheidende Kristallbrei von Kaliummagnesiumsulfat wird meist mit Chlorkalium in Wasser oder Lauge eingetragen und erwärmt, wobei

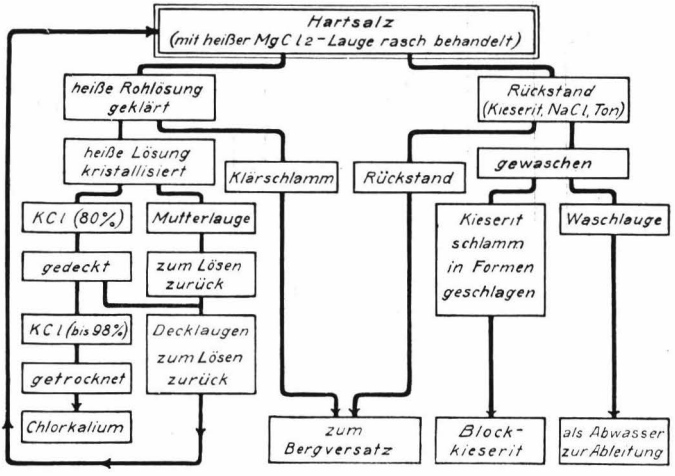


Abb. 93: Schema der Hartsalzverarbeitung (9)

sich Kaliumsulfat als Kristallbrei ausscheidet. Die anfallenden chlormagnesiumhaltigen Mutterlaugen können als Löselauge für die Gewinnung von Chlorkalium in den Betrieb zurückgeführt werden, treten also als Abwasser nicht in Erscheinung, es sei denn bei bevorzugter Sulfatherstellung, bei der die Ablaugen nicht mehr in der anfallenden Menge zurückgenommen werden können.

Alle genannten Kaliabwässer sind neutrale Salzlösungen.

Zusammensetzung, Menge und Eigenschaften der Abwässer

Die *Schachtwässer* sind als mehr oder weniger weitgehend verdünnte kochsalzreiche Kalisalzlösungen anzusehen. Im allgemeinen sind sie nicht so reich an Härtebildnern wie die Endlaugen, enthalten dafür aber mehr Chloride. Im Vergleich mit den Endlaugen haben sie eine mehr untergeordnete Bedeutung. Beispiele für die Zusammensetzung geben nachstehende Untersuchungsbefunde (2).

Zusammensetzung von Schachtwässern

Herkunft des Schachtwassers	In 1 Liter sind enthalten in mg							Gesamthärte deutsche Grade	Nichtkarbonathärte deutsche Grade	Alkalität n/10-Säure
	Spez. Gew.	Chloride (Cl)	Sulfate (SO_3)	Kali (K_2O)	Natron (Na_2O)	Kalk (CaO)	Magnesia (MgO)			
Schacht I . .	1,034	29600	936	188	24236	480	1184	213,8	209,3	16
Schacht II .	1,138	124800	3176	942	77300	1310	21304	3113,6	3108,6	18

Die *Endlaugen* sind die wichtigsten in Kalifabriken anfallenden Abwässer. Sie enthalten große Mengen von Chlormagnesium und schwefelsaurer Magnesia, geringere von Kalium- und Natriumchlorid. Gewisse praktische Bedeutung hat ihr Bromgehalt, der jedoch meist unter 0,5% liegt. Näheres über die Zusammensetzung von Endlaugen ist aus nachfolgender Tabelle zu ersehen.

Zusammensetzung von Kaliendlaugen

		nach Seifert	nach Vogel	nach Reichsgesundheitsrat	nach Precht
spezifisches Gewicht		1,295	1,28–1,34	1,30–1,31	1,3
$MgCl_2$	g/l	275	390	350	390,0
$MgSO_4$	g/l	60	35	32	37,5
KCl	g/l	45	10	15	19,5
NaCl	g/l	35	9	10	14,3
$MgBr_2$	g/l	—	1	—	—
Ges. Härte	°dH	19019	24627	22101	24714

Die *Endlaugenmenge* ist von der Zusammensetzung des Rohsalzes abhängig. Enthält das Rohsalz

10 % KCl, entspr. 12,8% $MgCl_2$, sind es 32,7 m³ Endlauge,
16 % „ „ 20,4% „ „ „ 52,3 m³ „ „
20 % „ „ 25,5% „ „ „ 65,4 m³ „ „
26,9% „ „ 34,3% „ „ „ 87,9 m³ „ „

die je 100 t Rohcarnallitverarbeitung anfallen.

Die in der letzten Zeile angegebenen Zahlen entsprechen der Zusammensetzung des reinen Carnallits. Der Rohcarnallit kommt in der Natur stets gemeinsam mit Steinsalz vor (12).

Kieserit-Waschwässer sind durch den hohen Gehalt an Chlornatrium sowie an trübenden Bestandteilen (Tonschlamm, 1–2 g/l) ausgezeichnet. Die Menge der darin enthaltenen Kalium- und Magnesiumsalze tritt demgegenüber mehr in den Hintergrund. Für konzentrierte Kieseritabwässer gibt Seifert (10) folgende Werte an:

spez. Gewicht	1,198
Kaliumchlorid	6 g/l
Magnesiumsulfat	6 g/l
Natriumchlorid	285 g/l
Magnesiumchlorid	8 g/l

Die Zusammensetzung der Waschwässer ist in gewissem Umfange von der Jahreszeit abhängig, weil die kalten Waschwässer weniger stark konzentriert sind als die der warmen Jahreszeit. Vor allem gilt dies hinsichtlich des Gehaltes an Kochsalz und Magnesiumsulfat.

Die Abwassermenge beträgt je 100 t Hartsalzverarbeitung 200 bis 250 m³.

Die *Sulfatendlaugen* der Kaliumsulfatgewinnung, die wie schon erwähnt, gewöhnlich als Löselauge für den Chlorkaliumbetrieb benutzt werden, bisweilen aber auch zur Ableitung gelangen, haben nach SEIFERT folgende Zusammensetzung:

spez. Gewicht	1,280
Kaliumchlorid	73 g/l
Magnesiumsulfat	75 g/l
Natriumchlorid	35 g/l
Magnesiumchlorid	200 g/l

Die Abwassermenge beträgt je 100 t Hartsalzverarbeitung etwa 12,5 m³.

Die Endlaugen der *Glaubersalzfabrikation* fallen in Mengen von 10 m³ je t kalziniertes Salz an. Die Zusammensetzung dieser Endlaugen ist:

NaCl: 160 g/l; $MgCl_2$: 100 g/l; $MgSO_4$: 80 g/l.

Wie man sieht, sind es beträchtliche Salzmengen, die mit den Abwässern der Kaliindustrie in die Flüsse gelangen. Auf Grund praktischer Erfahrungen rechnet VOGEL bei einer Verarbeitung von 1000 dz = 100 t mit folgenden Salzmengen:

Salzabstoß je 100 t Verarbeitung

Salzart	aus Endlaugen	aus Kieserit-waschwässern	zusammen
Chlormagnesium	195 dz	1,5 dz	196,5 dz
schwefels. Magnesia	18 dz	1,5 dz	19,5 dz
Chlorkalium	5 dz	2,0 dz	7,0 dz
Chlornatrium	4,5 dz	24 dz	28,5 dz
zusammen	222,5 dz	29 dz	251,5 dz

Wirkung auf den Vorfluter: Da die Salze bei der Abwasserreinigung praktisch keine Veränderung erleiden, biologisch nicht abbaubar sind und daher von der Selbstreinigung der Vorfluter nicht erfaßt werden, hängt die Konzentration, in der sie im Wasser des aufnehmenden Gewässers auftreten, lediglich von der Verdünnung ab, die sie darin erfahren. Von der Verdünnung der Abwässer hängt es auch ab, wie weit die durch sie bewirkte Beeinträchtigung der Wasserbeschaffenheit sich zu einer Schädigung der Wassernutzer auswirkt.

Bei der Verwendung des Flußwassers für *Trinkzwecke* müssen bestimmte Versalzungsgrenzen eingehalten werden, damit der Geschmack und die Bekömmlichkeit nicht beeinträchtigt werden. Zur Zeit gelten folgende Geschmacksgrenzen:

für Magnesiumchlorid	160 mg/l	für Caliumsulfat	500 mg/l
für Magnesiumsulfat	250 mg/l	für Natriumchlorid	400 mg/l
für Calciumchlorid	500 mg/l	für Natriumsulfat	400 mg/l

In *gesundheitlicher* Hinsicht ist ferner die abführende Wirkung des Magnesiumsulfates zu berücksichtigen.

Die Versalzung und Verhärtung des Flußwassers setzt dessen *Eignung für gewerbliche Brauchzwecke* herab und kann die Kosten der Aufbereitung für Kesselspeise-, Wasch- u. a. Zwecke beträchtlich erhöhen.

Störungen der *Selbstreinigungsvorgänge im Vorfluter* sind erst bei Härtegraden von 110 dG und Chloridgehalten von 1200 mg/l Cl' an zu verzeichnen gewesen.

In *fischereilicher* Hinsicht ist mit Schäden erst bei verhältnismäßig starker Versalzung zu rechnen. SCHIEMENZ (3) gibt als Versalzungsgrenze für Fischgewässer 4000 mg/l Cl· an. Dagegen ist nach EBELING (4) die Giftwirkung des Kaliumions zu beachten, die für Gammariden bei etwa 200 mg/l K beginnt. Im Versalzungsgebiet mancher durch Kaliabwässer dauernd beeinflußter Vorfluter findet nach ALBRECHT (13) eine langsame Veränderung der pflanzlichen und tierischen Lebensgemeinschaften, z. B. Massenentwicklung halophiler Diatomeen, statt, wodurch indirekt Fischsterben hervorgerufen werden können. – In neuerer Zeit ist im Dezember 1953 ein Fischsterben infolge zu hohen Salzgehaltes in der Werra eingetreten. Als verhältnismäßig resistent gegen Salz erwiesen sich Aale, Forellen, Zander, Schleien und Hechte.

In *landwirtschaftlicher* Hinsicht ist bei Verwendung des versalzenen Flußwassers als Tränke für das Weidevieh erst bei hohen Versalzungsgraden, wie sie in der Praxis selten angetroffen werden, mit Schadwirkungen zu rechnen. In solchen Fällen ist die Anlage von Tränkstellen, die vom versalzenen Vorfluter unabhängig sind, zu empfehlen. – Bei der Verwendung des Flußwassers für Bewässerungszwecke ist zwischen der Wirkung der Salze auf den Boden und auf die Pflanzen zu unterscheiden. In der Wirkung auf den Boden sind Kochsalz und Magnesiumchlorid etwa gleichzusetzen. Die Wirkung beruht darauf, daß das Kalium und der Kalk aus dem Boden ausgelaugt werden und daß auch das Humusgel durch Basenaustausch in Lösung geht. Der Boden verliert dadurch seine Krümelstruktur und seine wasser- und nährstoffhaltende Kraft. Besonders ungünstig liegen die Verhältnisse in dieser Hinsicht bei Sandböden. – Eine Schädigung des Pflanzenwuchses auf Wiesen ist bei einem Gehalt des Rieselwassers an Chlornatrium unter 0,5 g/l nicht zu befürchten. Die Möglichkeit der Anreicherung der Salze durch Verdunstung ist zu beachten.

Beseitigung der Abwässer

Da mit den bekannten Abwasserreinigungsverfahren eine Herabsetzung des Salzgehaltes praktisch nicht zu erreichen ist, hat es an Versuchen nicht gefehlt, Verwertungsmöglichkeiten für die Abwässer der Kaliindustrie zu finden. Ein durchschlagender Erfolg ist diesen Versuchen bisher nicht beschieden gewesen. Nur ein verschwindender Bruchteil der entstehenden Endlaugen kann der Verwertung zugeführt werden, im übrigen ist man auf die Ableitung in die Gewässer oder auf die Versenkung in den Untergrund angewiesen.

Gewisse praktische Bedeutung haben folgende *Verfahren der Verwertung* gefunden:

1. *Gewinnung von Chlormagnesium*, das zu Magnesiumoxyd, -hydroxyd, -karbonat und metallischem Magnesium weiter verarbeitet oder auch als Schlichte in der Textilindustrie benutzt werden kann,

2. Verwertung der Endlauge zur *Gewinnung von Magnesiazement, Sorell- oder Holzzement* für die Herstellung von Fußböden, Wandplatten oder Preßsteinen,
3. Verwertung der Endlauge als *Staubbindemittel* für Straßen,
4. Verwertung der Endlauge als *Unkrautvernichtungsmittel* für Gartenwege,
5. Verwertung der Endlauge als *Fällungsmittel bei der Reinigung bestimmter gewerblicher Abwässer*,
6. *Gewinnung von Magnesit* durch Versetzen der Endlaugen mit Schlamm aus kohlensaurem Kalk und Ammonsalzen und Einleiten von Kohlensäure unter Druck nach DRP 382042.

Zur Verminderung der Endlaugenmenge schlägt SANDER (5) ein Verfahren vor, das auf Kombination der Kali- und Stickstoffindustrie beruht. Aus Rohcarnallitlösung wird durch Ammonkarbonat oder dessen Komponenten das Magnesium als Karbonat ausgefällt. Die Trennung der Salze NaCl, KCl und NH_4Cl erfolgt durch fraktionierte Kristallisation.

Schließlich sei noch die Herstellung eines streufähigen *Düngemittels*, des sog. *Endlaugenkalks*, durch Vermischen der Endlauge mit gemahlenem, gebranntem Stückkalk nach DRP 398645 erwähnt.

Die Beseitigung der Endlaugen durch *Versenkung in den Untergrund* wird im großen seit 1925 im Werragebiet durchgeführt. Dort wurden im Zeitraum 1925 bis 1956 insgesamt 225 Mill. m^3 Endlaugen durch Versenkbrunnen in den etwa 25 m mächtigen Plattendolomithorizont hineingepumpt. Die versenkte Endlaugenmenge ist besonders nach dem Kriege stark angestiegen.

Der Plattendolomit hat sich als außerordenltich aufnahmefähig erwiesen, und die Steigerung der Kaliproduktion in den letzten Jahrzehnten wäre im Werragebiet ohne Versenkung der Endlaugen nicht möglich gewesen. Der Plattendolomit wird in seinem Liegenden und Hangenden von undurchlässigen Letten begrenzt. Allerdings kann es an Stellen, wo die Lettenschicht durch Klüfte oder Spalten gestört ist, zu einem Austritt des Plattendolomitwassers kommen. An solchen gewöhnlich durch das Vorkommen von Salzquellen kenntlichen Stellen ist mehrfach eine Beeinflussung des Wassers durch versenkte Kaliendlaugen nachgewiesen worden. An verschiedenen Orten im Werragebiet hat das Wiederzutagetreten der Kaliabwässer zu einer Beeinträchtigung der landwirtschaftlichen Nutzung und zu einer zusätzlichen Versalzung der Werra geführt (11, 12).

Bezogen auf den Chloridanfall wurden bisher etwa 9% der anfallenden Salzmengen der gesamten deutschen Kaliindustrie auf diese Weise beseitigt. Dieser Anteil dürfte sich in der Zukunft noch erhöhen.

Für das *Ablassen salziger Abwässer in die öffentlichen Gewässer* sind Richtlinien erlassen worden, um zu verhüten, daß durch wahlloses Ableiten zu arge Mißstände hervorgerufen werden. Für jedes Werk ist die Höchstverarbeitungsmenge an Kalirohsalzen und damit auch die Endlaugenmenge, die abgeleitet werden darf, festgesetzt. Auf diese Weise soll der Abstoß von Salzlösungen im Rahmen der von der Kali-Abwasser-Kommission für die einzelnen in Betracht kommenden Vorfluter aufgestellten *Versalzungsgrenzzahlen* gehalten werden. Praktisch ist dies in Zeiten geringer Wasserführung der Flüsse, namentlich im letzten Jahrzehnt, nicht immer möglich gewesen. Da die Kaliproduktion in dieser Zeit stark zugenommen hat, ergibt sich für die Zukunft die Notwendigkeit, von anderen Möglichkeiten der Beseitigung der Endlaugen, z. B. von der Versenkung, mehr Gebrauch zu machen. Als Grenzwerte für die Erhöhung der Härte und des

Chloridgehaltes sind z. B. auf Vorschlag des Reichsgesundheitsrates folgende Zahlen festgelegt worden:

Vorfluter	Härte in °dH	Cl'-Gehalt in mg/l
Schunter (6)	50–55°	400–450
Oker und Aller (6)	40–45°	400–450
Wipper und Unstrut (7) . . .	50°	300

Für die *Weser*, die als Trinkwasserspender für die Stadt Bremen Bedeutung hat, ist als Höchstgrenze für die Gesamthärte und den Chloridgehalt bei Bremen 23° dH und 350 mg/l Cl' festgesetzt worden (8).

Für die Weserzuflüsse gelten danach folgende Werte:

Vorfluter	Härte in °dH	Cl'-Gehalt in mg/l
Aller bei Verden	33,5	426,3
Fulda bei Hann.-Münden . . .	11,0	206,8
Werra bei Hann.-Münden . . .	39,8	963,0
Werra bei Gerstungen	50,0	2500

Die entsprechenden Zahlen für die *Saale* an der Mündung sind 75° dH und 1500 mg/l Cl'.

Bei der *Regelung des Abwasserabstoßes in den Vorfluter* richtet man sich nach der jeweiligen Wasserführung des aufnehmenden Gewässers. Aus den für bestimmte Punkte des Wasserlaufes aufgestellten Grenzwerten der Versalzung, dem natürlichen Chloridgehalt des Vorfluters und der Wasserführung wird der Chloridgesamtzuwachs für diesen Punkt und daraus die zulässige tägliche Einleitungsmenge der einzelnen Kaliwerke auf der Grundlage ihrer Beteiligungsziffer ermittelt und den Werken täglich mitgeteilt. Diese müssen ihre Abwässer speichern, sobald die für die notwendige Verdünnung ausreichende Wasserführung unterschritten wird. Zu diesem Zwecke werden *Ausgleichsbecken* benutzt. Diese sollen ein genügend großes Fassungsvermögen haben. Für die tägliche Verarbeitung von 100 t Rohsalz werden Becken von 3000–7500 m³ Fassungsvermögen im allgemeinen als ausreichend angesehen. Die Größe richtet sich nach der Menge und Konzentration der Abwässer, Art und Bedeutung der Wassernutzung am Vorfluter und nach der Zahl der aufeinanderfolgenden Tage, an denen die zur Verdünnung der Abwässer erforderliche Mindestwasserführung des Vorfluters unterschritten wird. Die Becken sollen alle überhaupt anfallenden salzhaltigen Abwässer, also auch Halden- und Schachtwässer aufnehmen. Sie dürfen nicht im Überschwemmungsgebiet des Vorfluters liegen und müssen gegen den Untergrund wirksam abgedichtet sein, damit das Grundwasser nicht versalzen wird. Der vorhandene Stapelraum ist durch Dämme oder Trennwände aufzuteilen, um ohne Störung des Gesamtbetriebes Ausräumungsarbeiten und regelmäßige Prüfungen in der Abdichtung vornehmen zu können.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, in bestimmten Fällen *getrennte Ableitungen für einzelne Abwässer* anzulegen, um das Auskristallisieren von Salzen in den Leitungen zu vermeiden. Diese Gefahr ist dann besonders groß, wenn die Schachtwässer viel Chlorcalcium enthalten, das beim Zusammentreffen mit sulfatreichen anderen Abwässern in Gips umgesetzt wird.

Die Abwässer sollen, wenn sie die Ausgleichsbecken verlassen, geklärt, gekühlt und frei von Öl sein, sowie neutral reagieren. Sie dürfen kein freies Chlor oder Brom enthalten. Für das Werragebiet gilt die Bestimmung, daß das spezifische Gewicht der Abwässer bei der Ableitung nicht höher als 1,2 sein darf, und daß sie nötigenfalls vorher entsprechend verdünnt werden müssen. Zur Kontrolle der Einhaltung dieser Bestimmung dienen unter amtlichen Verschluß gehaltene Registriereinrichtungen, die das spezifische Gewicht, die spezifische elektrische Leitfähigkeit (d. h. die Menge der anorganischen Salze) und die Menge der Abwässer laufend aufzeichnen. Die Ableitung der Abwässer geschieht am zweckmäßigsten durch Regler, die von der Wasserführung des Flusses oder von der Leitfähigkeit des Flußwassers unterhalb der Abwassereinleitungsstelle gesteuert werden. Die Einleitung der Abwässer in den Vorfluter hat so zu erfolgen, daß eine schnelle und gleichmäßige Vermischung im Fluß gewährleistet ist. Wo das für eine schnelle Vermischung erforderliche Gefälle im Vorfluter nicht vorhanden ist, kann die Verteilung durch ein gelochtes Rohr, das sich über die ganze Breite des Flusses erstreckt, bewirkt werden.

Schrifttum

1. Thumm, K., Die Kaliwerke und ihre Abwässer. Berlin 1921, Verlag J. Springer.
2. Gutachten der Kgl. Landesanstalt für Wasserhygiene «zur Frage der Beseitigung der Kaliabwässer». 3. Folge, Berlin 1917, 52.
3. Schiemenz, P., Untersuchungen über Kaliabwässer. Z. f. Fischerei **30** (1932), 99–104.
4. Ebeling, G., Ergebnisse der fischereibiologischen und chemischen Untersuchung von Kaliabwässern. Vom Wasser **7** (1939), 272–288.
5. Sander, F., Zur Flußwasserhygiene – Vorschläge zur Verminderung von Kalilaugen. Z. f. Hygiene u. Infektionskrankh. **121** (1939), 208–235.
6. Gutachten d. Reichsgesundheitsrates vom 4. Juli 1906 über den Einfluß der Ableitung von Abwässern aus Chlorkaliumfabriken auf die Schunter, Oker und Aller. Arb. a. d. Kaiserl. Ges. Amt **25** (1907), 259 (Schunter-Gutachten).
7. Gutachten des Reichsgesundheitsrates vom 8. Juni 1910 betr. die Versalzung des Wassers von Wipper und Unstrut durch Endlaugen aus Chlorkaliumfabriken. Arb. a. d. Kaiserl. Ges. Amt **38** (1911), 1 (Wipper-Gutachten).
8. Gutachten des Reichsgesundheitsrates vom 8. Juni 1914 über das duldbare Maß der Verunreinigung des Weserwassers. Arb. a. d. Kaiserl. Ges. Amt **50** (1916), 279. (Weser-Gutachten).
9. Ost-Rassowj Lehrbuch der chemischen Technologie, 23. Aufl., Leipzig 1942. Verlag Dr. Max Jänecke.
10. Seifert, F., Das Abwasser der Kali-Industrie im Wesergebiet. Ges.-Ing. **73** (1952), 399–403.
11. Deubel, F., Zur Frage der unterirdischen Abwasserversenkung in der Kaliindustrie. Berlin 1954, Akademie-Verlag.
12. Kaeding, J., Überblick über die Kalisalzverarbeitung, die Menge und Zusammensetzung der verschiedenen Abwässer und deren Beseitigung. Wasserwirtschaft, -Technik **4** (1954), 433–436, und: Vorfluterbelastung und Endlaugenversenkung im Werra-Kaligebiet. Wasserwirtschaft, -Technik **5** (1955), 315–321.
13. Albrecht, L., Die Wirkung der Kaliabwässer auf die Fauna der Werra und Wipper. Ztschr. f. Fischerei u. deren Hilfswissenschftn. III N. F. (1954), 401–426.

3. Abwässer von Sodafabriken

Allgemeines

Für die Herstellung von Soda kommt heute in Deutschland und anderen Industrieländern fast ausschließlich der *nasse* oder *Ammoniaksoda-Prozeß* (SOLVAY, 1866) in Betracht, während der *trockene Schmelzprozeß* (LEBLANC, 1791) kaum noch ausgeführt wird. Letzterer arbeitete *ohne Abwässer*, hinterließ jedoch Rückstände (1–1,5 t je t Soda), die aus Schwefelcalcium, -natrium, -eisen, Calciumkarbonat, Ätzkalk, Tonerde, Arsenverbindungen, Sand, Kohle u. a. bestanden, sich in der Umgebung der Fabriken zu hohen Halden auftürmten und durch Einwirkung der Luft sowie auslaugender Niederschläge starke Geruchsbelästigungen und Verunreinigungen der Gewässer verursachten.

Der *Ammoniaksoda-* oder Solvayprozeß (1) verläuft nach der Gleichung

$$NaCl + NH_4HCO_3 \leftrightarrows NH_4Cl + NaHCO_3$$

und beruht auf der Schwerlöslichkeit von Natriumbikarbonat in Wasser. Dieses fällt aus und wird dann durch mäßiges Erhitzen nach der Gleichung

$$2\ NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

in Soda und Kohlensäure zerlegt, die wiederum mit Ammoniak Ammoniumbikarbonat ergibt. Aus der Ammoniumchlorid enthaltenden Mutterlauge des Natriumbikarbonats wird mit gelöschtem Kalk Ammoniak abgetrieben, das somit wie die Kohlensäure einen Kreislauf macht.

Zur *praktischen Durchführung* des Prozesses wird in gesättigte und gereinigte Steinsalzlösung – bisweilen natürlich vorkommende Sole (z. B. in Bernburg, Heilbronn, Staßfurt) – unter Kühlung die äquivalente Menge Ammoniak eingeleitet. Nach Klärung wird diese Lösung mit gereinigter Kohlensäure aus Kalköfen in besonderen Kolonnenapparaten bei etwa 50°C gesättigt. Das grobkörnig ausgeschiedene *Natriumkarbonat* wird von der Mutterlauge abgetrennt, gleichzeitig mit Wasser gewaschen und darauf calciniert (*calcin. Soda*). Der bei der Herstellung von Kohlensäure in den Kalköfen anfallende Branntkalk dient zur Wiedergewinnung von Ammoniak aus der Mutterlauge, die außer Ammoniumchlorid Kochsalz, Natrium- und Ammoniumbikarbonat enthält. Diese Lauge wird zusammen mit den Waschwässern vom Natriumbikarbonat in hohen Kolonnenapparaten destilliert, zunächst für sich, um das flüchtige Ammoniumsalz, dann mit Kalkmilch, um das Ammoniak des Ammoniumchlorids abzutreiben.

In vielen Ammoniaksodafabriken wird außerdem durch Umsetzen von calc. Soda mit gelöschtem Kalk («Kaustifizierung») nach der Gleichung

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \leftrightarrows 2\ NaOH + CaCO_3$$

Ätznatron (kaustische Soda) erzeugt. Der bei der Umsetzung von Soda entstehende *Kalkschlamm* wird durch Zellenfilter oder im kontinuierlichen Gegenstromwasch-Dekantierverfahren (mit Dorr-Eindickern) abgetrennt, die klare 10- bis 11%ige Natronlauge in Mehrkörper-Verdampfapparaten eingedampft. Wegen etwaiger Abwässer vergleiche Abschnitt «Alkalifabriken».

Entstehung, Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der flüssigen und festen Abfallstoffe

Das hauptsächliche Abfallprodukt der Ammoniaksodafabriken ist die bei der Rückgewinnung von Ammoniak mittels Kalkmilch abfließende *Chlorcalcium-Endlauge* (2). Ihre Menge beträgt nach den im Schrifttum gemachten Angaben im Durchschnitt je t calc. Soda 10 m³. Die heiß anfallende Endlauge enthält (5):

$CaCl_2$	85–95 g/l	$Mg(OH)_2$	3–10 g/l
NaCl	45–50 g/l	CaO	2– 4 g/l
$CaCO_3$	6–15 g/l	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	1– 3 g/l
$CaSO_4$	3– 5 g/l	SiO_2	1– 4 g/l

Die Reaktion ist stark alkalisch (pH über 10). Das Verhältnis Härte: Chlor ist 1:20 bis 21.

Durch ihren Chlorcalciumgehalt unterscheidet sich die *Endlauge der Ammoniaksodafabriken* grundsätzlich von der bei der *Carnallitverarbeitung in der Kaliindustrie anfallenden Endlauge*. Im Gesamtsalzgehalt ist sie weniger angereichert als diese. Dafür entstehen aber bei der Herstellung von Ammoniaksoda *größere Abwassermengen* (4). Sie rufen in Vorflutern ebenfalls eine Verhärtung und Verchlorung mit den damit verbundenen, bei den Endlaugen der Kaliumchlorat-Herstellung bereits erwähnten Nachteilen hervor. Nach Härtebildnern (CaO, MgO) berechnet, wirkt sich die Erzeugung von 100 t calc. Soda durch Ableitung der Abwässer in Vorfluter wie eine Verarbeitung von rund 525 t Rohcarnallit aus.

In Mitteldeutschland werden namentlich die Saale und durch diese auch die Elbe durch die Abwässer der Sodafabriken im Chloridgehalt und in der Kalkhärte beeinflußt. Bezüglich der Einwirkung auf Vorfluter sei auf den Abschnitt «Abwässer der Kaliindustrie» verwiesen.

Außer der Chlorcalcium-Endlauge fallen in Ammoniaksodafabriken beim Reinigen (Waschen) der Kalkofenkohlensäure zeitweise noch geringe bis mäßige Mengen von *Skrubber- und Laveurwasser* (2) an, die Kohlensäure, schweflige Säure, Alkalikarbonate, bituminöse Stoffe, Flugstaub u. a. aufgenommen haben.

Größere Mengen *fester Abfallstoffe* ergeben sich ständig in Ammoniaksodafabriken beim Klären der Chlorcalcium-Endlauge vor ihrer Ableitung oder ihrer technischen Verwertung und beim Kaustifizieren der Soda- und Rohbikarbonatlösung mit Kalkhydrat. Diese sogenannten *Endschlämme* zeigen bei einem Wassergehalt von mindestens 40–50% überwiegend Calciumkarbonat, ferner Magnesiumkarbonat, Gips, Eisen- und Aluminiumoxyd sowie Silikate. Nach den Angaben einer Ammoniaksoda und Ätznatron herstellenden, mittelgroßen Fabrik betrug ihre Menge (Trockensubstanz)je t Soda etwa 0,25 t, je t Ätznatron etwa 1,8 t. Bei der Ableitung solche Schlämme führender Abwässer in städtische Entwässerungsnetze müssen starke mineralische Ablagerungen entstehen, die deren Betrieb vollständig lahmlegen können und deren Entfernung infolge Erhärtung große Kosten verursacht. Ebenso werden in leistungsschwachen Vorflutern durch die Einleitung derartiger Abwässer Fällungen, Schlammablagerungen usw. hervorgerufen, die zwar auf organische Verunreinigungen niederschlagend wirken, gleichzeitig aber auf die beim biologischen Abbau im Vorfluter tätigen Kleinlebewesen hemmend wirken, unter Umständen auch Fische schädigen können.

Reinigung, Beseitigung und Verwertung der Abwässer und der festen Abfallstoffe

Die Reinigung der Chlorcalcium-Endlaugen bezweckt in der Regel nur eine sorgfältige Zurückhaltung des Schlammes, während die Chloride in Lösung bleiben. Sie erfolgt bei kleineren Fabriken in Absetzbehältern oder -becken (für mindestens achtstündigen Aufenthalt), bei größeren in Erdbecken oder Teichen. Nach dem Elbegutachten I der «Landesanstalt» für eine an der Saale neu zu errichtende Ammoniaksodafabrik (mit 100 t Tagesleistung) aufgestellten *Richtlinien* (3) sollen die gesamten salzhaltigen Abwässer vollkommen wasserdichten, gegen ihre Einwirkung widerstandsfähigen, mehrteiligen Sammelbecken zugeführt werden, die einen Fassungsraum von wenigstens 3000 m^3 Inhalt haben müssen. Die aus diesen Speicherbecken in den Vorfluter abzuleitenden Abwässer müssen völlig klar und neutral, frei von Ätzkalk und Magnesiumchlorid sein und dürfen nicht mehr als 12% Salze enthalten. Die Endlaugen selbst (1500 m^3 täglich) sollen möglichst gleichförmig abgeleitet und vorher durch selbsttätige, unter amtlichem Verschluß zu haltende Meßgeräte geführt werden, welche Menge und spez. Gewicht der Abwässer aufzeichnen. Ihre Klärrückstände («Endschlämme») müssen ordnungsgemäß beseitigt und auf genügend großen Flächen gelagert werden, während die von diesen abfließenden Sickerwässer den genannten Sammelbecken zugeführt und mit den übrigen Fabrikabwässern dem Vorfluter übergeben werden.

Von der *Beseitigung* der Abwässer aus Ammoniaksodafabriken *durch Versenkung* in tiefere Erdschichten ist aus den bei den Abwässern der Kaliindustrie erörterten Gründen entschieden abzuraten.

Für die *technische Verwertung der* von ihren Schlammstoffen befreiten *Chlorcalcium-Endlauge* sind zahlreiche Vorschläge gemacht und einige mehrfach ausgeführt worden (2,5). Am vorteilhaftesten hat sich ihre Verarbeitung auf festes (geschmolzenes) Chlorcalcium erwiesen, das in vielen Ammoniaksodafabriken nebenher gewonnen wird und dessen Verwendungsmöglichkeit bereits bei den Ablaugen der älteren Kaliumchloratdarstellung (s. S. 171) besprochen worden ist. Zu diesem Zweck wird die Chlorcalcium-Endlauge mit Kalkmilch destilliert, die zurückbleibende konzentrierte Lauge geklärt, mit Bariumchlorid zur Trennung von Sulfaten gefällt, filtriert und im Vakuum eingedampft, wobei noch Kochsalz sich ausscheidet. Die eingedickte Endlauge kann auch durch inniges Mischen und Glühen mit gemahlenem Schwerspat ($BaSO_4$) und Kohle zur Herstellung von Bariumchlorid benutzt werden (4). – Die *Endschlämme* können entweder durch Mischen mit Ammoniumchlorid zu Düngemitteln («Kalkammon») oder durch Mischen und Brennen mit Ton zu Zementen verarbeitet werden.

Schrifttum

1. Kirchner, J., Die Sodafabrikation nach dem Solvay-Verfahren. Leipzig 1930, Verlag S. Hirzel.
2. Fischer, E. J., Abfallstoffe der anorganisch-chemischen Industrie und ihre Verwertung. (Abschnitt «Abfälle aus der Sodaindustrie».) Dresden-Leipzig 1936, Verlag Th. Steinkopff.
3. Thumm, K., E. Gross, R. Kolkwitz und H. Helfer, Elbegutachten 1. Mitteil. a. d. Landesanst. f. Wasserhyg. (Bln.-Dahlem), 1921, Heft 27, S. 36–40, 222–225.
4. Schnitzler, J., Die salzigen Abwässer (Abschn. «Sodafabrikation»). Ges.-Ing. **57** (1934), 450.
5. Greene, U. T., Ammonia-soda wastes and their disposal. Proc. 7th Industr. Waste Conf., Purdue Engng. Exp. Station, 1952, 92–104.

4. Abwässer von Goldschwefelfabriken

Technischer arsenhaltiger Goldschwefel (Antimonsulfide wechselnder Zusammensetzung, hauptsächlich Sb_2S_5), der zum Vulkanisieren und Rotfärben des Kautschuks sowie zur Bereitung der Zündmasse von Streichhölzern dient, wird meistens durch Zersetzung von Na-Sulfantimonat (SCHLIPPESches Salz) mit Säuren, z. B. Salzsäure, nach der Gleichung

$$2\ Na_3SbS_4 + 6\ HCl = Sb_2S_5 + 6\ NaCl + 3\ H_2S$$

gewonnen. Der dabei entstehende Schwefelwasserstoff wird im dicht geschlossenen Reaktionsgefäß restlos abgesaugt und in Kalkmilch oder Schwefelnatriumlösung aufgefangen. Die gebildete Calciumhydrosulfidlösung findet im Betrieb, Natriumhydrosulfidlösung auch für Gerbereizwecke Verwendung. Der mit Schwefel und Arsenverbindungen abgeschiedene Goldschwefel wird filtriert, gemahlen, getrocknet, nochmals gewaschen und wieder getrocknet.

Bei dieser Herstellung fallen je t Goldschwefel etwa 180–200 m^3 *Abwässer* (1) an, die 4–5 g/l Kochsalz und 1–1,5 g/l Chlorcalcium, außerdem wahrscheinlich geringe Mengen von Arsenverbindungen enthalten. Sie haben, von letzteren abgesehen, ähnliche Zusammensetzung und Eigenschaften wie die Endlaugen der Ammoniaksodafabriken. Zur Trennung von noch mitgeführtem Goldschwefel, Schwefel und Arsenverbindungen müssen sie vor ihrer Ableitung in Absetzbecken mit mindestens fünfstündiger Aufenthaltsdauer geklärt werden. Nach Verdünnung durch Kühl- und Niederschlagswässer können sie in mittelgroße Vorfluter (über 30 m^3/sec) in gleichmäßigem Strome abgelassen werden, ohne daß durch die eintretende Verchlorung und Verhärtung wesentliche Nachteile entstehen.

Nach einem anderen Herstellungsverfahren (2), bei dem Schlippesches Salz in Lösung mit Natriumbisulfitlösung umgesetzt und das Filtrat vom abgeschiedenen Goldschwefel mit Schwefelwasserstoff behandelt wird, entsteht als wertvolles Nebenerzeugnis Natriumthiosulfat. Salzhaltige Abwässer fallen hierbei nicht an.

Schrifttum

1. SCHNITZLER, J., Die Abwässer der Goldschwefelerzeugung. Ges.-Ing. 57 (1934), 624–625.
2. FISCHER, E. J., Abfallstoffe der anorganisch-chemischen Industrie und ihre Verwertung, S. 88. Dresden-Leipzig 1936, Verlag Th. Steinkopff.

5. Abwässer von Kunstdüngerfabriken

Allgemeines

Neben der Kaliindustrie nehmen innerhalb der anorganischen Kunstdüngerfabrikation die Industrien der stickstoffhaltigen Düngemittel und der Phosphatdünger die wichtigste Stellung ein. Die *Stickstoffdünger* sind vornehmlich auf Ammoniak aufgebaut, das in den letzten Jahrzehnten unter Zurückdrängung des Steinkohlenammoniaks durch Synthese aus den gasförmigen Elementen gewonnen wurde. Ein weiteres Verfahren, den Stickstoff der Luft chemisch zu binden, ist die Herstellung von Kalkstickstoff (Calciumcyanamid), der außer als Kunstdünger auch anderen Verwendungszwecken dient.

Phosphorhaltige Düngemittel sind das Superphosphat, das aus Rohphosphat durch Umsetzung mit Schwefelsäure gewonnen wird, die Sinterphosphate (Rhenania-

Phosphat), die durch trockenen Aufschluß mit alkalischen Zuschlägen entstehen, und die Thomasschlacke, die bei der Gewinnung von Flußeisen nach dem basischen Verfahren im Konverter (s. S. 128) anfällt.

Organische Düngemittel mit Stickstoff- und Phosphatgehalt sind die Knochen-, Fleisch-, Blut- und Fischmehle. Durch die in der Regel nasse Verarbeitung tierischer Abfallstoffe entstehen mehr oder weniger stark mit organischen Bestandteilen angereicherte Abwässer, die unter IVf besprochen werden (s. dort).

Entstehung, Menge und Zusammensetzung der Abwässer

1. Ammoniaksynthese

Bei der Ammoniaksynthese entstehen Abwässer in der Gaswäsche und in der Kohlensäurereinigung.

Die Gaswaschwässer sind reich an Schwebestoffen (7,5 cm^3 in 1 Liter), die in Form feiner Asche- und Kohleteilchen dem Abwasser eine schwärzliche Trübung erteilen. Ihr Gehalt an gelösten Verunreinigungen ist demgegenüber verhältnismäßig gering, wie u. a. schon daraus hervorgeht, daß der Abdampfrückstand meist nur um etwa 120 mg/l höher ist als im unbeeinflußten Betriebswasser (Frischwasser). In der Hauptsache handelt es sich dabei um aus der Asche aufgenommene Salze, wie Sulfate, Bikarbonate, Härtebildner, daneben aber auch um Bestandteile des Gases, mit denen das Wasser in Berührung gekommen ist, wie z. B. Ammoniumverbindungen. Auch Schwefelwasserstoff ist in diesen Abwässern in deutlich erkennbarer Menge enthalten. Die organische Verunreinigung, insbesondere die durch Phenole, ist aber gering. Die Flüchtigkeitszahl für Phenole liegt im allgemeinen unter 10, bisweilen sogar unter 1,0.

Im Gegensatz zu den Waschwässern, die bei der Wassergas- und Generatorgaserzeugung anfallen, sind die Abläufe der Kohlensäurewäsche frei von jeder mechanischen Verunreinigung und, abgesehen von ihrem Kohlensäuregehalt, auch praktisch frei von gelösten Fremdstoffen. Da sie überdies auch eine einwandfreie Beschaffenheit haben und lediglich eine von der aufgenommenen Kohlensäure herrührende schwach saure Reaktion (pH 5,2) aufweisen, ist gegen ihre direkte Einleitung in einen Wasserlauf im allgemeinen nichts einzuwenden.

Abwassermengen: In den Großbetrieben der Ammoniaksynthese fallen bei der *Wassergas- und Generatorgaswäsche* beträchtliche Abwassermengen an. Zwar können in Ermangelung der erforderlichen Unterlagen die auf die Gewichtseinheit des Fertigprodukts entfallenden Abwassermengen nicht angegeben werden, doch erreicht der Anfall an Gaswaschwässern in solchen und ähnlichen Betriebn Beträge von 1000 m^3 und mehr in der Stunde. Der Abwasseranfall vollzieht sich meist gleichmäßig bei Tag und Nacht.

In etwa gleicher Menge entstehen Abwässer bei der *Kohlensäurewäsche.*

2. Herstellung von Superphosphat

Beim Aufschließen der Rohphosphate mit Schwefelsäure entweicht ein Teil des in den Mineralien enthaltenen Fluors als Fluorwasserstoff und Fluorsilizium. Die abgehenden sauren, sehr giftigen Gase müssen unschädlich gemacht werden. Zu diesem Zwecke werden sie in geschlossenen Kondensationsanlagen durch zerstäubtes Wasser oder gesättigte Kochsalzlösung niedergeschlagen.

Wie sich aus ihrer Entstehungsweise ergibt, enthalten die Abwässer der Superphosphatherstellung als kennzeichnende Bestandteile Fluorwasserstoff und Kiesel-

fluorwasserstoff in starker Verdünnung. Sie haben demzufolge schwach saure Reaktion. Der äußeren Beschaffenheit nach sind sie klar und farblos. Die Verunreinigung durch ungelöste Stoffe sowie durch sonstige Bestandteile ist meistens praktisch bedeutungslos.

Der *Abwasseranfall* in den Superphosphatfabriken ist verhältnismäßig gering. Die Menge dürfte sich in den meisten Fällen noch unter 10 m^3 in der Stunde halten.

Reinigung der Abwässer

Reinigung der Abwässer der Ammoniaksynthese. Die Reinigung der aus der Gaswäsche abfließenden Abwässer muß mit dem Ziele durchgeführt werden, die darin in großer Menge enthaltenen Kohle- und Ascheteilchen abzuscheiden und den in gelöster Form vorliegenden Schwefelwasserstoff zu entfernen. Die übrigen Verunreinigungen, wie z. B. Bikarbonate des Ammoniums und der Härtebildner, Phenole, werden in der vorliegenden Konzentration von dem Vorfluter meist ohne Schaden aufgenommen und verarbeitet. Es genügt daher, wenn die Reinigungsanlagen eine Belüftungseinrichtung (zur Oxydation des Schwefelwasserstoffs) und Klärbecken (zur Abscheidung der ungelösten Stoffe) umfassen. Bei sehr starkem Kühlwasseranfall, wie er in Werken mit angegliederten Nebenbetrieben zuweilen auftritt, kann unter Umständen sogar auf die Belüftung verzichtet werden, sofern gelöster Sauerstoff in einer für die Oxydation des Schwefelwasserstoffs ausreichenden Menge in den Kühlwässern vorhanden ist.

Die *Oxydation des Schwefelwasserstoffs* muß zur Vermeidung einer Verunreinigung der Atmosphäre durch Belüftung in geschlossenem System vorgenommen werden. Für diesen Zweck haben sich Belüftungstürme bewährt, in denen die Belüftung im Gegenstrom erfolgt. Das Abwasser wird oben eingeführt und durch geeignete Einrichtungen, wie z. B. Prellplatten, verteilt. Es rieselt dann über Lattenroste, auf denen die herabfallenden Tropfen immer wieder zerschlagen werden, während von unten Frischluft entgegenströmt. Das Abgas wird in geschlossener Leitung in eine Feuerungsanlage oder deren Abzugskamin geführt. Mit einer Fallhöhe von 20 m läßt sich im allgemeinen eine ausreichende Beseitigung des Schwefelwasserstoffgehaltes in solchen Belüftungstürmen erreichen. Was an restlichen Mengen im Abwasser verbleibt, wird durch Sauerstoffaufnahme bei der Vermischung mit anderen Abwässern, insbesondere Kühlwässern, oder bei der Einleitung in den Vorfluter durch entsprechende Ausgestaltung des Einlaufbauwerkes (s. unten) zersetzt.

Der Oxydation des Schwefelwasserstoffs folgt die *Abscheidung der ungelösten Stoffe* durch Sedimentation. Diese wird, da es sich um ziemlich beträchtliche Schlammengen handelt, die laufend anfallen, in Klärbecken mit maschineller Ausräumung der Klärrückstände vorgenommen. Wegen der z. T. sehr feinen Aufteilung der Schwebestoffe sowie zur Entlastung der nachgeschalteten Anlagen sollte die Aufenthaltszeit in der Klärbeckenanlage $1^1/_2$ Stunden nicht unterschreiten.

Eine vollständige Abscheidung der feinsten Schwebestoffe läßt sich allerdings in so kurz bemessener Klärzeit nicht erreichen. Beim Verlassen einer solchen Anlage sind daher die Abwässer noch schwarzstichig. Ihre weitere Klärung läßt sich, da nunmehr mit einem nur noch geringen Schlammanfall zu rechnen ist, in technisch befriedigender Weise in Erdbecken vornehmen. Bei vier- bis sechsstündigem Aufenthalt üben solche Becken eine vorzügliche Wirkung aus. Die Einführung der Abwässer in das Erdbecken erfolgt am besten über ein kaskaden-

förmiges Einlaufbauwerk, damit durch weitere Sauerstoffaufnahme die Oxydation etwa vorhandener restlicher Schwefelwasserstoffmengen ermöglicht wird. Im übrigen sind hinsichtlich der Form und sonstigen baulichen Ausgestaltung des Beckens die üblichen Grundsätze zu befolgen.

Der bei der Klärung der Abwässer anfallende *Schlamm* ist fäulnisunfähig und bedarf daher keiner weiteren Behandlung; er wird auf die Aschenhalde gepumpt oder dorthin abgefahren.

Die *Abwässer der Kohlensäurereinigung* sind, abgesehen von ihrem Gehalt an gelöster Kohlensäure, praktisch frei von jeder Verunreinigung und können daher ohne weiteres dem Vorfluter überantwortet werden.

Reinigung der Abwässer von Superphosphatfabriken. Aus der konzentrierten Kochsalzlösung, in der die Abgase der Superphosphatfabrikation absorbiert werden, scheiden sich durch Umsetzung der Fluorverbindungen mit Wasser und Kochsalz unlösliche Kieselsäure (SiO_2) und Natriumsilikofluorid (Na_2SiF_6) aus. Letzteres wird filtriert, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet und bildet ein wichtiges Nebenprodukt als Flußmittel für Emaillewerke, Glashütten usw. Eine Nachbehandlung der Abwässer erübrigt sich im allgemeinen; in kritischen Fällen lassen sich etwaige Schäden durch Zusätze von Kalk vermeiden (s. Abwässer von Fluorfabriken IV c 10).

Schrifttum

1. Henglein, F. A., Grundriß der chemischen Technik. 10. Aufl., Abschnitt «Technische Gase». Weinheim 1959, Verlag Chemie G.m.b.H.
2. Fischer, E. J., Abfallstoffe der anorganisch-chemischen Industrie und ihre Verwertung (Abschnitt «Abfälle von der Herstellung anorganischer Düngemittel»). Dresden-Leipzig 1936, Verlag Th. Steinkopff.

6. Abwässer von Fabriken zur Herstellung von Farbstoffen, Pharmazeutika und Pflanzenschutzmitteln

Allgemeine Vorbemerkung

Die große Mannigfaltigkeit der Herstellungsverfahren für Farbstoffe, pharmazeutische Erzeugnisse und Pflanzenschutzmittel und die Verschiedenheit der einzelnen Roh-, Zwischen- und Fertigprodukte bringen es mit sich, daß in den Erzeugungsstätten voneinander sehr verschiedene Abwasserarten anfallen. Überdies ist in den in Frage kommenden gewerblichen Unternehmen die Produktion nur in Ausnahmefällen auf die Gewinnung eines einzigen Erzeugnisses abgestellt; vielmehr wird in der Regel im einzelnen Betrieb eine Vielzahl von Produkten erzeugt. Böhm (1) zitiert z. B. einen Fall, in welchem eine Fabrik nicht weniger als 1200 Körper verschiedenster chemischer Zusammensetzung herstellte. Daher ergeben sich bezüglich der Betriebsabwässer nicht nur innerhalb der in Rede stehenden Industriezweige, sondern auch innerhalb des Einzelbetriebes große Unterschiede. Aus diesen Gründen ist es nicht möglich, ins einzelne gehende allgemein gültige Angaben über die Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer dieser Industrien zu machen.

Entstehung, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer

a) Anorganische Farbstoffe

Nur solche Betriebe liefern Abwässer, die Farben in nassen Verfahren herstellen. In allen Fällen handelt es sich bei den Abläufen um fäulnisunfähige Abwässer mit vorwiegend gelösten Verunreinigungen. Abgesehen von den Fällen, in denen mit Essigsäure gearbeitet wird, sind die Verunreinigungen anorganischer Art. Die Schwebestoffe bestehen z. T. aus Farbstoffteilchen und sind meist durch Sedimentation abscheidbar. Die Abwässer sind gewöhnlich nur schwach gefärbt oder praktisch farblos.

Zu den anorganischen Farben (2) gehören:

Berlinerblau (Ferriferrocyankalium), hergestellt durch Fällung des gelben Blutlaugensalzes mit Eisenvitriol und Belüftung, Behandlung mit verd. Schwefelsäure, Abpressen und Auswaschen. Die Abwässer setzen sich aus der sauren Reaktionsflüssigkeit und den Waschwässern zusammen. Sie enthalten neben freier Schwefelsäure (pH 1,5) und Sulfaten Chloride, Eisen- und Cyanverbindungen. Der Gehalt an Schwebestoffen ist hoch.

Bleiweiß (basisches Bleikarbonat), durch Behandlung von metallischem Blei mit Essig- und Kohlensäure. Die anfallenden Abwässer (Waschwässer) enthalten gewöhnlich Bleiacetat, Bleikarbonat und Essigsäurereste.

Chromgelb (Bleichromat), durch Fällung löslicher Bleisalze mit Kaliumbichromat. Die Abwässer enthalten Kaliumacetat und nicht umgesetztes restliches Kaliumchromat (Abdampfrückstand der Reaktionslösung: etwa 9 g/l, Gehalt an Essigsäure: 4,2 g/l, BSB_5: 3,0 g/l).

Chromgrün (Chromoxyd), durch Glühen von Kaliumbichromat mit kristallisierter Borsäure und Auskochen mit Wasser, liefert borathaltige Abwässer.

Künstliches Eisenrot (Eisen-III-oxyd). Für die Herstellung dienen die eisensalzhaltigen Abwässer der Schwefelkiesgruben, der Beizereien und der Anilinfarbenfabrikation. Entsprechend dem Ausgangsmaterial und dem Betriebsverfahren fallen hierbei Abwässer an, die Calciumsulfat und -chlorid enthalten oder natriumsulfat- oder natriumchloridhaltig sind.

Lithopone (Gemenge von Schwefelzink und Bariumsulfat) liefert Abschreck- und Waschwässer, die Natriumchlorid, Bariumchlorid und Schwefelwasserstoff enthalten.

Schweinfurter Grün (essig-arsenigsaures Kupfer), durch Umsetzung von Kupfersulfat mit arsenigsaurem Natrium in Essigsäure, liefert Abwässer mit Essigsäure, Natriumsulfat, arsenigsaurem Natrium.

Titanweiß, hergestellt aus Ilmenit (Eisentitanat, $FeO \cdot TiO_2$) durch Aufschluß mit 86%iger Schwefelsäure und Laugung sowie Wäsche des Aufschlußgutes. Die Laugen und Waschwässer enthalten große Mengen von Eisensulfat und freier Schwefelsäure.

Zinnober (Schwefelquecksilber), durch Umsetzung von metall. Quecksilber mit konzentrierter Kaliumpentasulfidlösung. Die Waschwässer enthalten Kaliumsulfidreste, die Umsetzungslauge wird aufgefrischt und wieder verwendet.

Angaben über die Abfallstoffe bei der Mineralfarbenherstellung finden sich bei E. J. Fischer (3).

b) Organische Farbstoffe

Zur Herstellung der organischen Farbstoffe geht man vom Steinkohlenteer aus. In den meisten Fällen sind die daraus gewonnenen oder auch auf synthetischem Wege hergestellten zyklischen Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, deren Derivate, Anthracen, bzw. aus diesen gewonnene Zwischenprodukte wie Anilin, Toluidin, Anthrachinon usw. die Grundstoffe für die Fabrikation der äußerst zahlreichen sogenannten Teerfarbstoffe.

Die Arbeitsgänge können umfassen: *Sulfonierung* (mit Schwefelsäure), *Nitrierung* (mit Schwefel- und Salpetersäure), *Reduktionen* von Nitrokörpern zu Aminoverbindungen (mit Eisenspänen und Säure, Zink, Schwefelammonium, Schwefelnatrium, schwefliger Säure usw.), *Diazotierung* (mit salpetrigsauren Salzen und freier Säure), *Kondensationen* (u. a. mit Aluminiumchlorid), *Oxydierung* (mit Chlor, Braunstein, Salpetersäure usw.), *Schmelzen* (mit Ätzalkalien), das *Aussalzen* (mit Kochsalz u. a. m.), *Alkalisieren* (mit Ätzalkalien, Ätzkalk) u. a. m.

Die Abwässer, die dabei entstehen, enthalten demzufolge die verschiedenartigsten organischen und anorganischen Verunreinigungen in gelöster, teilweise auch ungelöster Form. Besonders häufige Bestandteile sind:

Reste organischer Ausgangs- und Zwischenprodukte (Benzol, Anilin, zykl. Nitroverbindungen usw.),
Reste der Fertigprodukte (Farbstoffe),
Methylalkohol,
Schwefelsäure und deren Salze,
Glycerin,
Salpetersäure und deren Salze,
Nitrite,
Kochsalz,
Kalk,
Eisensalze,
Aluminiumchlorid,
Essigsäure und deren Salze

sowie sekundäre Umsetzungsprodukte dieser Stoffe.

Die Reaktion kann sauer, alkalisch oder neutral sein.

Obwohl es sich bei dem Gehalt an Farbstoffen nur um letzte, technisch nicht mehr erfaßbare Reste handelt, ist die *Färbung* ein charakteristisches Merkmal dieser Abwässer. Sie täuscht dem Laien eine starke Verunreinigung selbst in solchen Fällen vor, in denen die Farbstoffmenge nur geringfügig und völlig unschädlich ist. Manche Anilinfarben sind z. B. noch in einer Verdünnung von $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ (= 0,04 mg/l) deutlich wahrnehmbar. Dessenungeachtet hat für die Beurteilung solcher Abwässer die Färbung als sofort erkennbare äußere Eigenschaft eine nicht unerhebliche Bedeutung. Sie überträgt sich auf das Wasser des Vorfluters, beeinträchtigt dessen äußere Beschaffenheit und lenkt die Aufmerksamkeit des Betrachters auf sich. Wo sie stärker hervortritt, schränkt sie die Verwendbarkeit des Wassers für häusliche und manche gewerbliche Zwecke ein. In fischereilicher Hinsicht ist zu beachten, daß manche Farbstoffe, wie übrigens auch die bei ihrer Herstellung benutzten Zwischenprodukte, eine mittelbare oder unmittelbare Schädigung der Fischerei bewirken. Mittelbar durch die mit der Verfärbung des Wassers einhergehende Verschlechterung der Umweltbedingungen infolge Änderung der Belichtungsverhältnisse und raschen Wechsels der Reaktion und Zusammensetzung des Wassers, dem die normale Organismenwelt sich nicht anzupassen vermag; unmittelbar durch die Giftigkeit bestimmter Abwasserbestandteile. THIENEMANN (4) hat bei Farbstoffkonzentrationen von 1 mg/l in manchen Fällen tödliche Wirkungen auf Fische und Fischnährtiere festgestellt (vgl. hierzu Abschnitt V über die Giftwirkung von Abwasserbestandteilen). Toxische Wirkungen üben auch Nitro-, Chlor- und andere organische Verbindungen mit an-

organischem Säurerest sowie manche andere für die Herstellung von Farbstoffen benötigte Chemikalien, wie Natriumsulfid, Cyannatrium, Arsenverbindungen usw. aus.

Der *Anfall der stärker verunreinigten Abwässer* kann sehr ungleichmäßig sein, da er gewöhnlich stoßweise erfolgt. Er ist im Vergleich zum Gesamtwasseranfall der vornehmlich durch *Kühlwässer* bestimmt wird, verhältnismäßig gering, beeinflußt aber trotzdem dessen Zusammensetzung in stark wechselndem Maße.

c) Pharmazeutika und Pflanzenschutzmittel

Die Herstellungsverfahren in der pharmazeutischen und Pflanzenschutzmittelindustrie sind denen der Farbstoffindustrie analog, jedoch z. T. noch vielgestaltiger, da nicht nur die Reihe der Ausgangsstoffe länger ist, sondern auch, weil zu den auf rein chemischer Grundlage beruhenden Arbeitsvorgängen solche biochemischer (Herstellung von Penicillin u. a. Antibiotica) und extraktiver Natur (Gewinnung von Drogen) usw. hinzukommen. Dementsprechend ist auch die Art der Verunreinigungen, die in den Abwässern dieser Industriezweige auftreten können, nicht minder vielfältig als in der Farbenindustrie. Die Abfallstoffe umfassen außer den bereits unter organischen Farbstoffen aufgeführten Produkten zum Beispiel Extraktionsrückstände pflanzlicher und tierischer Herkunft, verbrauchte Nährlösungen, spezifische Giftstoffe u. a. m.

Bei der *Antibiotica-Gewinnung* fallen als Abfallprodukte an (9):

1. verbrauchte Nährlösungen (Gärbrühen, Schlempen) mit einem BSB_5 von 4000 bis 8000 mg/l, verunreinigt u. a. durch organische Säuren, Kohlenhydrate und Nährsalze, pH 2–3,
2. mit Kieselgur durchsetzter Mycelschlamm als Filterrückstand mit über 100 g/l Trockensubstanz und einem biochemischen Sauerstoffbedarf von rd. 50 g/l BSB_5. Der Schlamm enthält Reste von Extraktionsmitteln, wie Aceton, Amylacetat, Dichloräthylen (die unter Umständen in großer Menge auftreten können).
3. Reinigungswässer mit einem BSB_5 von 600 bis 2500 mg/l,
4. durch Chemikalien (Säuren, Alkalien) und Lösungsmittel (Aceton) verunreinigte Waschwässer,
5. die Abläufe von Einspritzkondensatoren; sie können bis zu 25% des BSB der einzudampfenden Flüssigkeit abführen; ihr BSB_5 beträgt 60–120 mg/l.

Die Gesamtwassermenge kann auf Beträge über 2000 m^3/Tag ansteigen.

Die Zusammensetzung der Abwässer bei der *Herstellung von Pflanzenschutzmitteln* richtet sich nach dem jeweiligen Fabrikationsprogramm des betreffenden Betriebes. – Bei der Herstellung von *Dinitro-o-Kresol* gehen Schwefelsäure, Salpetersäure, Dinitro-o-Kresol und andere Nitrierungs- und Oxydationsprodukte des Kresols (das ebenfalls in den Abwässern auftreten kann) in das Abwasser über. Die Abwässer reagieren stark sauer, sind intensiv gelb gefärbt und üben in 50 bis 100facher Verdünnung noch eine Giftwirkung auf Tubifex aus. Die Löslichkeit des Dinitro-o-Kresols in Wasser beträgt 828 mg/l. – Bei der Herstellung von *Hexachlorcyclohexan* wird das Umsetzungsprodukt einer Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei als Abwasser das «Abstichwasser» anfällt. Dieses enthält neben dem geruchschwachen, antibiotisch wirksamen «Gamma» sämtliche anderen Isomere des Hexachlorcyclohexans sowie Chlorierungs- und Zersetzungsprodukte, die ebenfalls antibiotisch wirksam sind, und deren unangenehmer

muffiger Geruch stark belästigt. Außerdem enthält das Abstichwasser Salzsäure, Benzol und Kochsalz sowie Suspensionen von mitgerissenem Hexa. Das Benzol liegt in z. T. ausscheidbarer Form vor. Das Abwasser reagiert stark sauer und hat gegenüber Tubifex eine toxische Schwelle von 1:15. – Bei der Herstellung von *kolloidem Schwefel* ergeben sich Abwässer, die einen überaus hohen Gehalt an Schwefelwasserstoff und Ammoniumverbindungen aufweisen und demzufolge ebenfalls toxische Eigenschaften besitzen.

Behandlung der Abwässer

Die Behandlung der Abwässer muß sich den jeweiligen Gegebenheiten anpassen, wobei folgende Möglichkeiten bestehen:

1. Entgiftung,
2. Entölung,
3. Neutralisation,
4. Behandlung mit Fällmitteln,
5. mechanische Klärung,
6. Entfärbung,
7. biologische Reinigung,
8. Ausgleich der Zusammensetzung.

Um die Behandlung mit Erfolg durchführen zu können, kann im Einzelfalle die getrennte Abführung und Behandlung der verunreinigten Abwasseranteile notwendig sein. Hierbei sind, besonders bei Fabriken mit verhältnismäßig großem Kühlwasseranfall, wirtschaftliche Gesichtspunkte unter Umständen von ausschlaggebender Bedeutung.

In manchen Fällen haben sich innerbetriebliche Maßnahmen, wie z. B. die Rückgewinnung von organischen Lösungsmitteln am Orte des Anfalls, die Erfassung und getrennte Abfuhr fester oder schlammförmiger Abfallprodukte u. a. m. als notwendig erwiesen. Bei sauren Abflüssen ist außerdem eine Neutralisation, bei giftigen zumindest ein Mengen- und Konzentrationsausgleich erforderlich.

Für die *Einleitung in die Kanalisation* sind die Abwässer der Farbstoff-, pharmazeutischen und Pflanzenschutzmittelindustrie ohne vorherige Behandlung im allgemeinen nicht geeignet.

a) Anorganische Farbstoffe

Abwässer, die giftige Bestandteile haben, wie z. B. Blei- oder Arsenverbindungen, müssen *entgiftet* werden. Dies wird am besten in Entgiftungsgruben an der Anfallstelle der Abwässer durchgeführt. Als Entgiftungsmittel werden Chemikalienlösungen benutzt, die mit den giftigen Bestandteilen unlösliche Verbindungen eingehen. Als solche kommen in Betracht:

für bleihaltige Abwässer – Soda (Bildung von unlöslichem Bleikarbonat)
für arsenhaltige Abwässer – Schwefelnatrium (Bildung von Arsensulfid) oder Eisen-III-salze in alkalischer Lösung (Bildung von Eisen-III-Arseniat),
für bariumhaltige Abwässer – Soda (Bildung von Bariumkarbonat),
für chromathaltige Abwässer – Eisenvitriol (Reduktion zu Chromisalz, das mit Kalkmilch ausfällbar ist),

bei den Laugenwässern der Titanweiß-Herstellung Auskristallisation des Eisensulfats und seine Aufarbeitung zu Eisenoxyd-Abbrand und Schwefelsäure (13).

Nach der Entgiftung werden die Abwässer zur Vervollständigung der Klärung und zum Ausgleich der wechselnden Zusammensetzung und Reaktion durch ein

als Ausgleichsanlage dienendes Absetzbecken geführt. Für Abwässer mit kolloidgelösten trübenden Bestandteilen empfiehlt sich dabei die Zugabe von Fällmitteln in einer der Absetzanlage vorgeschalteten Mischrinne oder in einem mit Umwälzeinrichtung ausgestatteten Mischbecken. Geeignete Fällmittel sind, je nach der Reaktion und den anderen Eigenschaften der Abwässer, Kalk, Eisensalze, Aluminiumsulfat u. a.

b) Organische Farbstoffe

Die Abwassermenge ist meist beträchtlich und setzt sich gewöhnlich aus zahlreichen, der Menge nach kleinen, zeitweise aber sehr konzentrierten und schädlichen Anteilen zusmamen. Soweit diese die Reinigung des Gesamtabwassers erschweren, müssen sie am Orte des Anfalls unschädlich gemacht werden.

Für die *Behandlung an der Anfallstelle* kommen in Betracht:

1. Abwässer, die starke Gifte enthalten (Cyanverbindungen, Arsensalze, freies Chlor, Fluor, Brom usw.). Die Behandlung wird durch Zusätze entgiftender Chemikalien in Entgiftungsgruben durchgeführt.
2. Ölhaltige Abwässer, soweit sie Öl (oder Fette) in größerer Menge enthalten. Das Öl (bzw. Fett) wird in hierfür besonders eingerichteten Öl- und Fettfängern (s. S. 63) zurückgehalten.
3. Abwässer, die schwere Sinkstoffe in größerer Menge enthalten und eine Verstopfung der Abflußleitungen verursachen können. Zur Abscheidung des schweren Sinkschlammes dienen Absetzgruben.

Nach solcher Vorbehandlung können diese Abwässer zur gemeinsamen Reinigung mit den übrigen Betriebsabwässern in die Werkskanalisation abgeführt werden.

Getrennte Abwasserkanäle für das Kühl- und Regenwasser bzw. für die verschmutzten Betriebsabläufe sind bei den größeren Werken angebracht. Die Kühl- und Regenwässer können dann im allgemeinen ohne Klärung auf kürzestem Wege in den Vorfluter abgeleitet werden, so daß die Reinigungsanlagen für die übrigen Abwässer wesentlich kleiner gehalten werden können.

Die *Behandlung der verschmutzten Abläufe* sollte sich in jedem Falle auf die Abscheidung der ungelösten Stoffe und den Ausgleich der Abwasserzusammensetzung erstrecken. Beides läßt sich in einer entsprechend durchgebildeten Anlage gleichzeitig erreichen. Die gegenseitige Einwirkung verschieden zusammengesetzter Abwässer bietet den Vorteil, daß 1. ein Ablauf mehr gleichmäßiger Zusammensetzung erzielt, 2. eine Ausfällung kolloid gelöster Stoffe herbeigeführt, 3. die Menge an gelösten Stoffen durch gegenseitige Ausfällung herabgesetzt wird und 4. Schwankungen der Reaktion des Endablaufs in engeren Grenzen gehalten werden.

Wo die *Neutralisation* gefordert werden muß, wird sie am zweckmäßigsten nach erfolgtem Ausgleich der Abwasserzusammensetzung vorgenommen. Sie kann bei sauren Abwässern durch Zusätze von Kalkmilch, Abfallkalk oder anderen Alkalien, bei stark alkalischen Abwässern durch Abfallsäure erreicht werden. Für größere Werke empfiehlt sich dabei die Verwendung von durch pH-Regler gesteuerten Dosierungsanlagen (s. S. 78). Die Wirkung der Neutralisation läßt sich durch pH-Schreiber laufend überwachen.

Zur *Beseitigung der Farbe* können verschiedene Verfahren angewandt werden, deren jeweilige Eignung im Einzelfalle durch Versuche erprobt werden muß.

In Betracht kommen:

1. die *chemische Fällung* durch flockende Zusätze, wie Eisen- oder Aluminiumsalze, gegebenenfalls in Verbindung mit Ätzkalk. Durch Adsorptionswirkung werden hierbei pseudo-gelöste Farbstoffe von den gebildeten Flocken eingeschlossen. Dagegen werden die in wahrer Lösung befindlichen Farbstoffe durch Ausflockung nicht erfaßt. Abgesehen von der Dosierung der Flockungsmittel ist besonderes Gewicht auf die Bildung grober Flocken und langsame Umwälzung des Abwassers zu legen. Man erreicht dies durch $^1/_4$–$^1/_2$stündiges Umwälzen des Abwassers in einem Mischbecken. Der Flockung muß eine mindestens 1 ½stündige Sedimentation in einer dem Mischbecken nachgeschalteten Absetzanlage folgen. Der ausgeschiedene Schlamm muß laufend ausgeräumt werden, um die Wiederauflösung des Farbstoffs zu verhindern. Als Abart der chemischen Behandlung dürfte sich für diese Zwecke auch das Verfahren des Niersverbandes (5) eignen (siehe klärtechnischer Teil, S. 75).
2. *Chlorung.* Chlor wirkt auf manche Farbstoffe zerstörend, ist anderen gegenüber aber ohne Einfluß. Die Eignung des Verfahrens und die erforderliche Zusatzmenge an Chlor sowie die notwendige Einwirkungszeit müssen in jedem Falle durch Versuche besonders ermittelt werden.
3. *Bodenfiltration.* Bei üblicher Belastung der Bodenfilter üben diese auf farbstoffhaltige Abwässer eine ausgesprochene entfärbende Wirkung aus.
4. *Biologische Reinigung auf Tropfkörpern* setzt voraus, daß Gifte und schädliche Stoffe in den Abwässern nur in solchen Mengen enthalten sind, die den biologischen Abbau nicht nachteilig beeinflussen. Ein Mengen- und Konzentrationsausgleich ist zu empfehlen.

Weitere Verfahren der Entfärbung von Abwässern sind im Abschnitt Textilindustrie unter « Abwässern der Färbereien » aufgeführt.

Über die Abwasserbehandlung in einem Werk, das Anthrachinon-Küpenfarbstoffe herstellt, berichtet Baffa (6). Die Abwässer, die in einer Menge von 8400 m³/24 h anfielen, enthielten Sulfate, Chloride, Anthrachinonsulfosäure, Aluminiumchlorid, Ätzkalium, freie Mineralsäuren, Benzoesäure, Anthranilsäure, Phthalsäure, Acetate und Glycerin. (Arsen- und lösungsmittelhaltige Abwässer wurden für sich aufbereitet.) Die Abwasserbehandlung umfaßte einen Mengen- und Konzentrationsausgleich in einem für den Tagesanfall berechneten Speicherbecken, die Neutralisation mit Kalkmilch, Klärung in einer hierfür besonders angelegten Talsperre, oxydative Nachreinigung in einem Erdbecken mit zweitägiger Verweilzeit und Chlorung mit halbstündiger Einwirkungszeit. Die Chlorung wurde vorgesehen, um eine Entfärbung und Desinfektion der Abwässer zu ermöglichen.

c) Pharmazeutika und Pflanzenschutzmittel

Bezüglich der *Trennung der Abwässer* nach Kühlwasser und verschmutzten Betriebsabläufen sowie bezüglich *Behandlung stark giftiger oder schädlicher Abwässer an der Anfallstelle* gilt dasselbe wie für die Abwässer der Industrie der organischen Farbstoffe (s. oben). Die Reihe der in Betracht kommenden Gifte ist erheblich länger. Die Entgiftungsmittel müssen den jeweiligen Erfordernissen entsprechend gewählt werden.

Reinigung bzw. Beseitigung der Abwässer. Außer den unter « organische Farbstoffe » genannten Verfahren können von Fall zu Fall noch andere Möglichkeiten der

Beseitigung oder Aufarbeitung in Betracht gezogen werden. Bei verhältnismäßig kleinen Abwassermengen empfehlen KNOEDLER und BABCOCK (7) Eindampfen zur Trockne und Verbrennen des Rückstandes. – Nach MUSS (8), der die einzelnen Abwasserarten der Penicillinherstellung untersucht hat, sind durch Beimischung von häuslichem Abwasser zur Entwicklung einer geeigneten Keimflora alle bekannten biologischen Verfahren anwendbar. Eine Teilreinigung durch kurze intensive Belüftung genügt, wenn die Abwässer in städtische Kanäle eingeleitet werden können. Die Vollreinigung in mehreren Stufen wird am besten auf Tropfkörpern durchgeführt, deren stark gefärbter Ablauf noch durch Chlorung entfärbt werden kann. Das anfallende Pilzmycel läßt sich durch Trocknen und Verbrennen beseitigen. Bei der Ausfaulung können sich Schwierigkeiten durch Reste der z. T. giftigen Extraktionsmittel ergeben. – BROWN und NIEDERCORN (9) erzielten bei der Behandlung von Aureomycin-Abwässern, die in einem Ausgleichsbecken gesammelt, durch einen Fettabscheider geleitet, in einem Belüftungsbecken 4,5 Stunden lang belüftet, darauf in einem Absetzbecken geklärt, in Tropfkörpern (mit Umpumpen im Verhältnis 4 : 1) biologisch gereinigt, nachgeklärt und schließlich gechlort wurden, einen BSB-Abbau von 40–85%. Bei Faulversuchen betrug in 20tägiger Faulzeit der BSB-Abbau 80%, die Gasausbeute 2,0–2,5 m^3 je m^3 Abwasser.

Vor der Anwendung biologischer Verfahren der Abwasserreinigung sollte in jedem Falle ihre Eignung und die Art der notwendigen Vorbehandlung der Abwässer geprüft werden.

Biologische Verfahren der Abwasserreinigung sind auch bei pharmazeutischen Fabriken, die sich mit der Herstellung von Cortison, Hydrocortison, Folsäure und Adrenal Cortex einerseits sowie synthetischen Vitaminen, Cortison und Antibioticis andererseits befassen, mit Erfolg versucht worden. Hierbei hat es sich aus wirtschaftlichen und technischen Gründen als zweckmäßig erwiesen, die noch verwertbaren Lösungsmittel zurückzugewinnen, die nicht mehr verwertbaren zu erfassen und zu verbrennen; ferner war es notwendig, fest und halbfeste organische Abfallprodukte von den Abwässern zu trennen und durch Abfuhr zu beseitigen. Wegen des stoßweisen Anfalls gerade der konzentrierten Abwässer, die chargenweise abgelassen wurden, mußte schließlich auch ein Mengen- und Konzentrationsausgleich vorgenommen werden (11, 12).

Die Abwässer, die bei der Herstellung von Pflanzenschutzmitteln und Insektiziden entstehen, wird man in den meisten Fällen einer mehrstufigen Behandlung unterziehen und die erste Stufe jeweils an die Anfallstellen der verschiedenen Abwasserarten legen müssen. Die Mutterlaugen können dabei für sich erfaßt und chargenweise durch geeignete Zusätze oder Behandlungsverfahren entgiftet werden. Die erforderlichen Einrichtungen können dadurch mit geringem Aufwand erstellt und mit wesentlich größerer Zuverlässigkeit betrieben und überwacht werden. – Vor der weiteren Behandlung empfiehlt es sich, die verschiedenen Abwasserarten zusammenzuführen und durch einen Mengen- und Konzentrationsausgleich günstigere Voraussetzungen für die Beseitigung der schädlichen Eigenschaften zu schaffen. Wie im übrigen dabei zu verfahren ist, muß sich nach den Erfordernissen des jeweiligen Einzelfalles richten.

Schrifttum

1. BÖHM, B., BANIK, E., Gewerbliche Abwässer, 2. Aufl. Berlin/Leipzig/Wien 1944.
2. HENGLEIN, F. A., Grundriß der chemischen Technik. 10. Aufl. Weinheim 1959, Verlag Chemie G.m.b.H.

3. Fischer, E. J., Abfallstoffe der anorganisch-chemischen Industrie. Dresden-Leipzig 1936. Verlag Th. Steinkopff.
4. Thienemann, A., Die Einwirkung von bei der Papierfabrikation verwendeten Farbstoffen auf das Tierleben im Wasser. Z. f. Unters. d. Nahrungs- und Genußmittel **22** (1911), 465–468.
5. Jung, H., Praktische Erfahrungen mit dem Niersverfahren bei der Reinigung gewerblich verschmutzter, besonders farbstoffhaltiger Abwässer. Vom Wasser **14** (1939/40), 216–229.
6. Baffa, J. J., Treatment of waste from dye manufacture at Ciba States Ltd. plant at Toms River, N. J. Proc. 9th Industr. Waste Conf., Purdue 1954. Engng. Ext. Dept., Ext. Series Nr. 87, Lafayette 1955, 560–566.
7. Knoedler und Babcock, S. K., Industrial wastes of pharmaceutical and biological plants. Industr. and Engng. Chem. **39** (1947), 578.
8. Muss, D. L., The treatment of penicillin wastes. Sewage & Industr. Wastes **23** (1951), 486–496.
9. Brown, J. M. und Niedercorn, J. G., Antibiotics. Ind. & Engng. Chem. **44** (1952), 468–472.
10. Popp, L. und Bahr, W., Wirkung von Abwässern der Pflanzenschutzmittelindustrie auf Tropfkörper- und Vorfluterorganismen. Ges.-Ing. **75** (1954), 194–195.
11. Paradiso, S. J., Disposal of fine chemical wastes. Proc. 10th Industr. Waste Conf., Purdue 1955. Engng. Ext. Dept., Ext. Series Nr. 89, Lafayette, Ind., 1956, 49–60.
12. Dryden, F. E., Barrett, P. A. und Kissinger, J. C., Treatment of fine chemical wastes by high-rate activated sludge. Proc. 10th Industr. Waste Conf., Purdue 1955. Engng. Ext. Dept., Ext. Series Nr. 89, Lafayette, Ind., 1956, 415–438.
13. Teller, Beseitigung von Eisensulfat-Abwässern in einem chemischen Großbetrieb. Ber. A. T. V. 8 (1957), 326–328.

7. Abwässer von Pulver- und Sprengstoff-Fabriken

Allgemeines

Explosivstoffe (1) sind chemisch einheitliche, in der Regel organische Verbindungen oder Gemische von solchen mit anorganischen Salzen (Nitraten, Chloriden u. a.), mit Aluminiumpulver, Holzmehl usw., die durch thermische oder mechanische Einwirkung (Schlag, Reibung, heftige Erschütterung) zu einer plötzlichen, mit Wärme- und Gasentwicklung verbundenen chemischen Umsetzung gebracht werden können. Zu den chemisch einheitlichen Verbindungen gehören einerseits *Salpetersäureester mehrwertiger Alkohole*, wie Nitroglycerin, Nitroglykol u. a., *und der Kohlenhydrate*, z. B. Nitrocellulose, Kollodiumwolle, andererseits die höher nitrierten *echten Nitrokörper der aromatischen* (Di- und Trinitrobenzole und -toluole, Nitrophenole, Nitrodiphenylamine u. a.) *und der alicyclischen Reihe* («Hexogen» oder Cyclo-trimethylentrinitramin).

Zu den Explosivstoffen werden auch die sog. *Initial- oder Zündstoffe* gerechnet, die sich durch Flammen oder Schlag leicht entzünden, mit hoher Geschwindigkeit detonieren und diese Wirkung auf andere, schwerer detonierbare Sprengstoffe übertragen. Es sind Quecksilber- bzw. Bleisalze von Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen.

Die erwähnten besonderen Eigenschaften der Explosivstoffe müssen nicht nur bei ihrer Herstellung, sondern auch bei der Untersuchung, Reinigung, Aufarbeitung und Beseitigung der entstehenden flüssigen und festen Abfallstoffe beachtet werden (2).

Entstehung, Bestandteile, Eigenschaften und Vorbehandlung der Abwässer

Bei der Herstellung von *Nitroglycerin* (und *-glykol*) werden die Alkohole mit einem dauernd gekühlten Gemisch von starker Salpeter- und Schwefelsäure behandelt (nitriert), die rohen Sprengöle von dem Säuregemisch getrennt, mit Wasser und verdünnter Sodalösung mehrmals gewaschen und zur Entwässerung durch grobes Kochsalz filtriert. Das abgetrennte Säuregemisch wird zur «Nachscheidung» noch stehen gelassen, die sorgfältig geschiedene Abfallsäure in besonderen Anlagen aufgearbeitet (Denitrierung, Hochkonzentration). Die ersten säurereichen Waschwässer können auch in anderen Betrieben, z. B. in Düngemittelfabriken zum Aufschließen von Phosphaten, verwendet werden. Die säurearmen Waschwässer müssen für sich behandelt (neutralisiert) werden; ihre Menge beträgt das Mehrfache der täglichen Erzeugung.

Die in diesen Abwässern außer den genannten anorganischen Säuren enthaltenen Sprengstoffreste verleihen ihnen mitunter einen süßlich-laugenartigen Geruch. Sie sind kaum wasser-, dagegen besonders fettlöslich und können beim Eindringen durch die unverletzte Haut oder beim Einatmen Vergiftungserscheinungen (Blutdrucksenkung infolge Gefäßerweiterung, reversible Methämoglobinbildung) hervorrufen, was namentlich für Nitroglycerin und Nitroglycol gilt. Alle diese Salpetersäureester werden durch Alkalien bzw. Kalk bei der Neutralisation der sauren Waschwässer unter Bildung von Nitraten gespalten (verseift) und dabei teilweise oxydiert. Der Kaliumpermanganatverbrauch der neutralisierten Abwässer kann 1 g/l und mehr betragen; ihr biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB_5) ist ihrer biologisch nicht angreifbaren Natur entsprechend dagegen verhältnismäßig niedrig.

Nitrocellulose wird durch Behandeln von gereinigter (entfetteter) Baumwolle bzw. Baumwollabfällen (Linters) oder von gut gereinigtem Holzzellstoff mit der vielfachen Menge eines Gemisches von Salpeter-Schwefelsäure und Wasser, gewöhnlich in Nitrierzentrifugen, gewonnen, die in großräumigen, mit Abzügen und Schornsteinen versehenen Nitrierhäusern aufgestellt sind. Von dem praktisch wasserunlöslich zurückbleibenden Gemisch mehrerer Cellulosenitrate wird die unverbrauchte Nitriersäure abgetrennt und durch Zusatz von konzentrierter Salpeter- und Schwefelsäure wieder nitrierfähig gemacht. Die noch mit Säure behaftete Nitrocellulose wird sofort in viel kaltes Wasser eingetragen und durch eine Schwemmleitung in das Wasch- und Kochhaus befördert. Hier wird sie mit Wasser ausgewaschen, darauf in sogenannten Holländern zerschnitten bzw. fein gemahlen, nochmals gewaschen und zur «Stabilisierung», häufig unter Zusatz von Kalk oder Soda, in stehenden Kesseln ausgekocht. Bei den verschiedenen Waschvorgängen fallen mehr oder weniger stark saure, heiße und schwach saure bis neutrale Waschwässer an (3). Ihre Menge beträgt bei größeren Fabriken bis über 10000 m^3 täglich. Im allgemeinen kann man je t fertige Nitrocellulose 750 m^3 Abwässer rechnen, von denen rd. 81% neutrale bis schwach saure Waschwässer (sog. «Süßwässer»), rd. 14% stark saure Waschwässer (sog. «Sauerwässer») darstellen; ein ganz geringer Bruchteil (5%) sind reine Kühlwässer.

Beide genannten Abwasserarten führen außer den Säuren auch gelöste organische Stoffe sowie ungelöste Anteile der gewaschenen Nitrocellulose als Fasern mit sich. Von der beim Nitrieren gebildeten Abfallsäure, die aus etwa 70% H_2SO_4, 20% HNO_3 und 10% Wasser besteht, gehen je 1 t Nitrocellulose etwa $^2/_3$ t in die Waschwässer über. Neben der Zurückhaltung der ungelösten Bestandteile, die möglichst nahe der Anfallstelle durch Fanggruben, Absetzbecken, Filter, Stoff-

fänger u. a. zu erfolgen hat, ist eine Wiedergewinnung der wertvollen Säuren aus den Waschwässern notwendig. Das erste Entsäuerungswasser kann unmittelbar nach der Entstehung für sich aufgefangen und zur Aufarbeitung geleitet, das Schwemmwasser eine Zeitlang im Kreislauf benutzt werden. In den Waschwässern können ebenfalls die Säuren durch mehrmaligen Gebrauch eines und desselben Wassers angereichert werden. Durch diese und ähnliche Maßnahmen lassen sich die stark sauer gemachten Abwässer nach verschiedenen, auch patentierten Verfahren (11) aufarbeiten, bei denen die Wirtschaftlichkeit unter Berücksichtigung der örtlichen Verhältnisse den Ausschlag geben dürfte. Bei Säuremangel und unzureichenden Vorflutern sind in dieser Beziehung praktische Erfolge erzielt worden.

Von den höher nitrierten *echten Nitroverbindungen der aromatischen Reihe* haben außer der bereits seit langem bekannten Pikrinsäure (Trinitrophenol) hauptsächlich 2,4,6-Trinitrotoluol («Trotyl»), Dinitrobenzol und Hexanitrodiphenylamin («Hexa») allein oder in Gemischen Verwendung gefunden.

Bei der Herstellung von *Pikrinsäure*, die durch Eintragen von Phenolsulfosäuren in konzentrierte Salpetersäure erfolgt, wird die beim Abkühlen auskristallisierte Rohsäure abgenutscht und bis zur völligen Entfernung von Schwefelsäure mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen. Die hierdurch entstehenden Abwässer (3) reagieren schon wegen der Löslichkeit von Pikrinsäure (bei gewöhnlicher Temperatur etwa 1 : 100) sauer, greifen Metalle an, schmecken aufdringlich bitter und wirken stark haut- und haarfärbend; sie sind an sich bis auf gelegentliche Haut- schädigungen und unbestimmte Verdauungsbeschwerden wenig giftig. Ihr Kaliumpermanganatverbrauch liegt gewöhnlich unter 0,5 g/l, ihr BSB_5 ist niedrig.

Die Darstellung von technischem *Trinitrotoluol* aus Toluol mit verschiedenen Gemischen von Salpeter-Schwefelsäure, teils mit, teils ohne Kühlung, wird meistens in drei Stufen (Mono-, Di-, Trinitrotoluol) vorgenommen. Die einzelnen Roherzeugnisse werden von den Abfallsäuren, die man in der bereits erwähnten Weise aufarbeitet, getrennt und mit Wasser, Soda- oder Bikarbonatlösung und Natriumsulfitlösung gewaschen, um die restlichen Mineralsäuren, Sulfosäuren, Oxydations- und Zersetzungsstoffe zu entfernen. Hierbei fallen je t Trinitrotoluol bis zu 30 m^3 Abwasser an, und zwar bis zu 20 m^3 Kühlwasser und 10 m^3 Waschwässer, die äußerlich durch dunkelgelbliche bis dunkelrote Färbung und aromatischen, bittermandelölartigen Geruch gekennzeichnet sind. Sie reagieren teils stark, teils weniger deutlich sauer und enthalten wenig ungelöste, dagegen mehr gelöste anorganische und organische Bestandteile. Außer den Säuren mit ihren Reduktionsprodukten, deren stark schwankende Mengen vor jeder weiteren Behandlung in Ausgleichsbecken gepuffert werden müssen (10), kommen vornehmlich neutrale und saure Nitrokörper in Betracht. Diese Stoffe werden in den Abwässern (3) im allgemeinen um so weniger gelöst enthalten sein, je sparsamer der Wasserverbrauch und je niedriger die Temperatur bei der Reindarstellung gewesen sind. Trinitrotoluol z. B. ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich (etwa 1 : 5000), während die niedriger nitrierten Toluole darin leichter löslich sind. Trinitrotoluol ist in gereinigtem Zustande (frei von Tetranitromethan) viel weniger giftig als Dinitrobenzol, hat jedoch vereinzelt schwere (chronische) Leber- und Knochenmarkschädigungen sowie Reizwirkungen auf Haut und Schleimhäute hervorgerufen. Bei der Neutralisation der sauren Abwässer werden die aromatischen Nitroverbindungen chemisch nicht verändert. Der Kalium-

permanganatverbrauch der Abwässer kann Werte über 10 g/l erreichen, ihr BSB_5 dagegen ist sehr niedrig.

Hexanitrodiphenylamin wird meistens durch Nitrieren von Dinitrodiphenylamin mit Salpetersäure allein in zwei Stufen gewonnen und durch Waschen mit Salpetersäure sowie Wasser gereinigt. Es entstehen dabei goldgelb gefärbte, eigenartig aromatisch riechende, stark sauer reagierende Waschwässer; sie weisen ziemlich viel ungelöste, größtenteils organische und viel gelöste mineralische und organische Bestandteile auf. In ihnen sind außer freier Salpetersäure Nitrate, weniger Sulfate sowie organisch gebundener Stickstoff enthalten. Der Kaliumpermanganatverbrauch kann bis über 1 g/l ansteigen, der BSB_5 niedrig bis mäßig hoch sein. Der Sprengstoff selbst ist weniger allgemein giftig, kann aber akute Dermatitis und Ekzeme an den Händen hervorrufen.

Das zur *alicyclischen* Reihe gehörige «*Hexogen*» wird durch Nitrierung von Hexamethylentetramin mit konzentrierter Salpetersäure hergestellt, wobei der gleichzeitig gebildete Formaldehyd an Salpetersäure als Nitrat gebunden bleibt. Die bei der Ausscheidung des Reaktionsgutes in Eiswasser und seiner «Stabilisierung» mittels Ammoniumkarbonat entstehenden Abwässer reagieren mehr oder weniger deutlich sauer, sind wenig gefärbt und enthalten freie Salpetersäure, Ammoniumnitrat, Formaldehyd u. a. Ihr Kaliumpermanganatverbrauch und BSB_5 sind gering.

Knallquecksilber (Quecksilber-Fulminat) wird hergestellt durch Lösen von Quecksilber in Salpetersäure und Versetzen der Lösung mit Alkohol. Das Knallquecksilber scheidet sich hierbei in gelblichen Kristallen ab, die abfiltriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen werden. Die so entstehenden, mehr oder weniger sauren Waschwässer werden, ebenso wie die noch sprengstoffhaltige Mutterlauge, in Gruben aus säurefestem, wärmebeständigem Material gesammelt. Die Mutterlauge wird von Zeit zu Zeit mit Kalkmilch versetzt und mit direktem Dampf etwa 30 min lang gekocht. Nach Abkühlung und Klärung wird die sprengstofffreie Flüssigkeit mit den Waschwässern abgelassen. Der Hg-haltige Schlamm wird von Zeit zu Zeit aus der Grube entfernt, getrocknet und der Hg-Rückgewinnung zugeführt (2).

Bleiazid ($Pb[N_3]_2$) wird aus Bleiacetat oder -nitrat mit nicht explosivem Natriumazid als in Wasser fast unlösliches Salz von bestimmter Kristallform gefällt; in dieser ist es auch feucht sicher zu handhaben. Die nach der Umsetzungsgleichung neutralen, Natriumnitrat und Sprengstoffreste enthaltenden Abwässer werden in einem Holzbottich gesammelt und unter vorsichtigem Umrühren mit Natriumnitritlösung und Salpetersäure bis zur sauren Reaktion versetzt, um die dabei freiwerdende Stickstoffwasserstoffsäure zu zerstören. Nach Umpumpen in einen zweiten Holzbottich wird die saure Lösung mit Soda behandelt, wobei sich Bleikarbonat abscheidet. Die nach dem Absetzenlassen klare Flüssigkeit wird fortgeleitet (2).

Reinigung, Aufarbeitung und Beseitigung der Abwässer

Die Reinigung der Abwässer von Pulver- und Sprengstoff-Fabriken muß sich bei leistungsschwachen Vorflutern in erster Linie auf die *Neutralisation der freien Säuren* erstrecken (3). Hierzu ist in den meisten Fällen Ätzkalk als Kalkmilch oder Staubkalk verwendet worden (10, 13). Dolomit sowie Magno-Masse – beide weniger schlammbildend – haben sich für Daueranlagen nicht bewährt. Um die Neutralisation wirtschaftlich durchzuführen, ist eine vorherige sorgfältige

Trennung der stark sauren Abwässer von den schwach sauren bis neutralen notwendig. Außerdem muß bei größeren Abwassermengen ein maschineller Betrieb für die Herstellung, Zugabe und Vermischung der Kalkmilch bzw. die Zuführung und Vermischung des Staubkalks eingerichtet werden. Durch die Neutralisation der sauren Abwässer entsteht stark wasserhaltiger, krustenbildender Gipsschlamm, während Calciumnitrat in Lösung bleibt. Die Sprengstoffreste werden hierbei zum Teil durch Adsorption ausgeschieden, zum Teil bleiben sie gelöst, während die Salpetersäureester, wie bereits oben erwähnt, gespalten werden. Man braucht also außer der Neutralisations- eine genügend große Absetzanlage; beide verlangen eine sorgfältige Überwachung. Bei kleineren Anlagen kann man sich zur Kontrolle des Neutralisationspunktes mit Indikatorpapieren oder -lösungen begnügen; für größere sind pH-Schreiber nicht zu entbehren. Ebenso muß die Abwassermenge selbsttätig gemessen und aufgezeichnet werden.

Während früher als Neutralisations- und Kläranlagen Erdteiche verwendet wurden, deren Sohle als Schlammtrockenplatz für den zugleich abgesetzten Schlamm diente, nachdem zuvor das überstehende Wasser abgelassen worden war, hat man später die aus der Klärtechnik für städtische Abwässer bekannten Lang- oder Rundbecken aus säurefesten Baustoffen oder mit säurefester Auskleidung sowie maschineller Schlammentfernung (s. S. 68) übernommen. Die Durchflußzeit der Abwässer in solchen Anlagen soll etwa 4 Stunden betragen. Gelegentlich sind auch senkrecht durchströmte Klärtürme aus Beton für einwandfrei neutralisierte, schlammausscheidende Abwässer errichtet worden, die bei etwa zweistündiger Klärzeit den Vorzug geringer Raumbeanspruchung und einfacher selbsttätiger Entfernung eines nicht allzu wasserreichen Schlammes bieten (3). Der auf die eine oder andere Weise entfernte Gipsschlamm muß durch natürliche Lagerung auf dränierten Schlammbeeten oder durch beheizte Zellenfilter entwässert werden. Er ist, genügend abgetrocknet, landwirtschaftlich als Düngekalk verwertbar. In manchen Fällen wird er auch dem Zulauf der Neutralisationsanlage wieder zugeführt, um den nicht vollkommen ausgenutzten Kalk nochmals zu verwenden und die Bildung von Schlammkristallen zu begünstigen.

Bei der mehrfach erwähnten *Aufarbeitung der Abfallsäuren* (Denitrierung, Hochkonzentration) entstehen meistens größere Mengen – bei größeren Fabriken bis über 2000 m³ täglich – nur wenig oder gar nicht gefärbter Kondenswässer, die hauptsächlich freie Schwefelsäure, schweflige Säure und Salpetersäure enthalten und erforderlichenfalls für sich in ähnlichen Anlagen neutralisiert und geklärt werden müssen. Diese Abwässer haben einen mäßig hohen Kaliumpermanganatverbrauch (selten über 100 mg/l) und einen niedrigen BSB_5. Man hat neuerdings versucht, die Abwassermenge durch Einführung der Oberflächenkondensation an Stelle der bisher meist benutzten Einspritzkondensation wesentlich zu vermindern.

Säurestöße in den Abwässern der Sprengstoffindustrie können in Durchlaufmischbecken oder mittels anderer Einrichtungen (s. S. 53) ausgeglichen werden (Abb. 94).

Werden zur Wärmeerzeugung für die Säureaufbereitungsanlagen *Gasgeneratoren* verwendet, so fallen außer den sauren Abwässern u. U. noch *phenolhaltige Abwässer* an, zu deren Beseitigung oder Reinigung die für diese bekannten Verfahren in Frage kommen.

In Sprengstoff-Fabriken und Sprengstoffabfüllstationen gelangen von der Reinigung von Behältern, Räumen, Arbeiterkleidung u. a. schwach saure bis alka-

lische sprengstoffhaltige *Reinigungs- und Spülwässer* zum Abfluß (10). Sie werden gewöhnlich den anderen Abwässern beigemischt und mit diesen zusammen gereinigt. Ihre gemeinsame Reinigung mit häuslichen oder Abortabwässern bereitet erhebliche Schwierigkeiten.

Die *Kühlwässer* dieser Fabriken, deren Menge sehr groß (20000 m^3 und mehr täglich) sein kann, können mit den vorgeklärten Filterspülwässern der Wasseraufbereitungsanlagen u. a. zur Verdünnung der neutralisierten und geklärten säurehaltigen Abwässer benutzt werden und sind deshalb diesen erst beim Abfluß zuzusetzen.

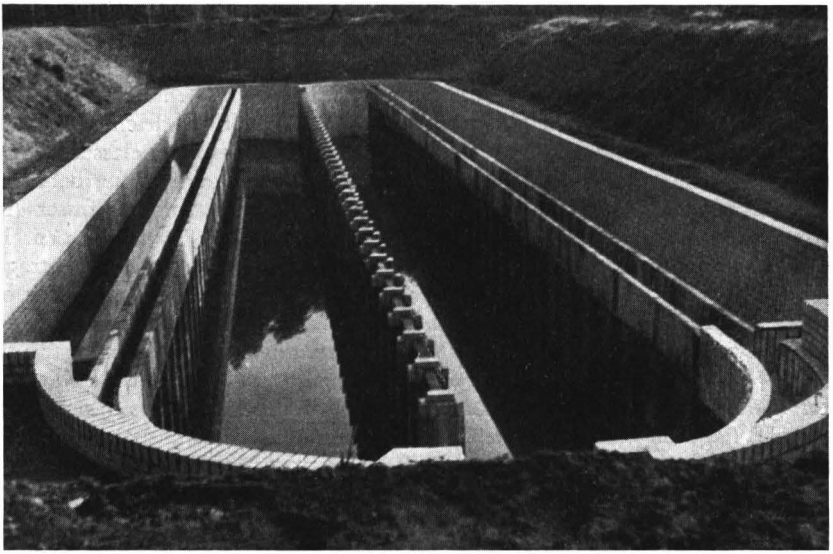


Abb. 94: Ansicht des Durchlaufmischbeckens für die säurehaltigen Abwässer einer Sprengstoffabrik

Außer der Neutralisation kommt für die Abwässer von Sprengstoff-Fabriken häufig noch die *Entfernung der in ihnen enthaltenen Sprengstoffreste* in Betracht. Bei den aromatischen Nitrokörpern tritt hierbei meistens eine unvollständige *Entfärbung* der Abwässer ein. Nitroglycerin- (und -glycol-) Reste können durch Absetzbehälter und nachgeschaltete Filter aus Kollodiumwolle zurückgehalten werden (6). Aktivkohle, z. B. Hydraffin K 87, adsorbiert in Filtern von genügender Schütthöhe bei schwacher Belastung den größten Teil dieser Stoffe. Das Verfahren ist aber kostspielig. Eine geringe Ausscheidung von Trinitroluol, Pikrinsäure, Hexanitrodiphenylamin usw. läßt sich durch Kühlung der Abwässer in Oberflächenkühlern oder Gradierwerken erreichen. Pikrinsäure kann ferner durch Einwirkung von Chorkalk, Trinitrotoluol durch Chlorung unschädlich gemacht werden. Bei Trinitrotoluol enthaltenden Abwässern bedarf es aber eines Zusatzes von 9 g Chlor je Liter, um 90% der Färbung zu beseitigen. Außerdem muß die aus dem Chlor entstehende Salzsäure neutralisiert werden (4, 10, 14). Die Reduktion der Nitroverbindungen mit naszierendem Wasserstoff gelingt nur bei Säurekonzentrationen über 1,5% (12).

Sämtliche bei der Herstellung von Initial- oder Zündstoffen anfallenden Abwässer müssen auf dem Fabrikgrundstück *sehr sorgfältig* gereinigt werden, weil selbst geringe Mengen der darin enthaltenen Sprengstoffe sich im Laufe der Zeit anhäufen und unvorhergesehene Explosionen verursachen können. Ferner hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die bei den verschiedenen Arbeitsvorgängen entstehenden Mutterlaugen und Waschwässer *für sich getrennt* zu verarbeiten, damit nicht durch Vermischen der einzelnen Abwasserarten die Möglichkeit der Bildung neuer Sprengstoffe gegeben ist (9). Hinsichtlich der dabei anzuwendenden Verfahren s. weiter oben.

Besondere Bemerkungen

Die Anwesenheit selbst geringer Mengen aromatischer Nitrokörper hat sich bei *Kläranlagen für häusliche Abwässer* in der Störung biologischer Vorgänge bemerkbar gemacht. Mengen von über 3 mg/l beeinflussen die bakterielle Zersetzung von häuslichen Abwässern. Zugaben größerer Mengen bewirken eine verstärkte Abschwächung, Verzögerung oder völlige Aufhebung der Fäulnisfähigkeit. Die in den neutralisierten und geklärten Abwässern von Sprengstoff-Fabriken noch gelöst bleibenden Sulfate und Nitrate üben bei den in Frage kommenden Konzentrationen auf biologische Vorgänge keine hemmende Wirkung aus.

Bei der Einleitung derartiger Abwässer in *Fischgewässer* sind tödliche Wirkungen auf Fische (und Fischnährtiere) durch 1–2 mg/l Trinitrotoluol, 10 mg/l Dinitrotoluole, 12–20 mg/l Mononitrotoluole, 2 mg/l Dinitrobenzol, nur 0,1–0,2 mg/l Hexanitrodiphenylamin, aber erst 30–50 mg/l Pikrinsäure, beobachtet worden. Bei starker Verdünnung ist in solchen Gewässern ein allmählicher biologischer Abbau besonders von Trinitroluol ermittelt worden; bei geringerer Verdünnung üben diese Stoffe eine hemmende Wirkung auf die biologischen Selbstreinigungsvorgänge aus. Geschmacksbeeinflussungen von Fischen sind mitunter schon durch Spuren dieser Stoffe festgestellt worden (8).

Von der noch häufig angewandten *Untergrundversickerung* säure- und sprengstoffhaltiger Abwässer muß wegen der dadurch auf lange Zeit verursachten Grundwasserschäden (3, 5, 7) dringend abgeraten werden. Ebenso ist die neuerdings vereinzelt ausgeführte *Versenkung* solcher Abwässer in tiefere Gesteinsschichten (über 100 m, mittels Druckpumpe) mit großer Vorsicht zu beurteilen. Das *Eindampfen* und *Verbrennen* der Abwässer unter Kesseln ist – abgesehen von der damit verbundenen Explosionsgefahr – meistens wirtschaftlich nicht tragbar.

Schrifttum

1. Henglein, F., Grundriß der chemischen Technik, 10. Aufl. (Abschnitt «Explosivstoffe»). Weinheim 1959, Verlag Chemie G.m.b.H.
2. Böhm, Br., Gewerbliche Abwässer usw., 2. Aufl. neubearb. von E. Banik. Berlin-Leipzig 1944, O. Elsner Verlagsges.
3. Stooff, H., Einige Erfahrungen mit Abwässern von Kriegsbetrieben. Chem.-Ztg. 44 (1920), 597–599, 601–604.
4. Haupt, H., Kriegswirtschaft und Abwässerfragen. Ztschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- und Genußmittel 37 (1919), 408 ff.
5. Grengg, R., Geologie und Wasserversorgung unter Berücksichtigung von Blumau am Steinfelde–Pulverfabrik. Ztschr. d. Österr. Ing.- u. Architekt.-Vereins 72 (1920), 81–83.

6. Naoum, Ph., Klärstation für die Abwässer von Nitroglycerinfabriken. Ztschr. f. angew. Chem. 35 (1922), 463.
7. Lang, A., Über die chemische Verseuchung von Wasservorkommen, insbesondere in Grundwasserströmen. Ztschr. f. Gesundheitstechn. u. Städtehyg. 24 (1932), 173–182.
8. Bandt, H.-J., Geschmacksverschlechterung bei lebenden Speisefischen. Beiträge z. Wasser-, Abwasser- u. Fischereichemie a. d. Flußwasser-Untersuchungsamt Magdeburg 1946, Heft 1, 36–39.
9. Runderlaß d. Reichsarbeits- u. d. Reichswirtschaftsministers vom 20. 1. 1941 betr. Gesundheitsschutz der Arbeiter in der Sprengstoffindustrie (nebst Richtlinien u. Merkblatt). Reichsarbeitsblatt 1941, Nr. 4.
10. Kratz, B., Erfahrungen mit Abwasser-Säureneutralisation. Vom Wasser 17 (1949), 83–88.
11. DRP 288459, 296516, 298477, 300747, 300758, 728713, DBP 876978.
12. Wilkinson, R., Treatment and disposal of waste waters containing picric acid and dinitrophenol. Industr. Chem. chem. Mfr. 27 (1951), 9–12 u. 59–64.
13. Dickerson, B. W. und Brooks, R. M., Neutralization of acid wastes. Ind. & Engng. Chem. 42 (1950), 599–605.
14. Edwards, G. P. und Ingram, W. T., The removal of colour from TNT-waste. Proc. Soc. Civ. Engrs. 8 (1955), H. 645 und H. 782.

8. Abwässer von Fabriken zur Herstellung von Seifen, künstlichen Fettsäuren und synthetischen Waschmitteln

A. Abwässer von Seifenfabriken

Entstehung, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer

Als Rohstoffe für die Herstellung von Seifen (Alkalisalze der Fettsäuren) dienen pflanzliche und tierische technische Fette und Öle sowie natürliche bzw. künstliche Fettsäuren. Die Arbeitsgänge in einer Seifenfabrik umfassen u. a. die

Reinigung der Rohfette,
Fettspaltung (Herstellung künstlicher Fettsäuren) und
Verseifung.

Sie liefern Abwässer von mehr oder weniger charakteristischer Beschaffenheit. Ferner entstehen Abwässer durch den Betrieb von Einspritzkondensatoren, z. B. bei der Glycerindestillation, und von Kühlern sowie bei der Reinigung der Arbeitsräume, der Apparate und Behälter.

Die *Abwassermenge* kann mit der Art des Betriebes und den angewandten Arbeitsverfahren stark wechseln, so daß allgemein gültige Angaben darüber nicht gemacht werden können. Größenordnungsmäßig mögen folgende Zahlen aus einer größeren Seifenfabrik als Anhalt dienen. Es betrug der

Gesamtwasseranfall rd. 1500 m³ in 8 Stunden,

davon entfielen auf

Kühl- und Kondensationswasser	1360 m³
Abläufe der Rohfettraffination	58 m³
Waschwasser der Fettspaltanlage	20 m³
Unterlauge und Waschwasser vom Auswaschen der Seife	20 m³
Reinigungswasser	25 m³,

während der Rest auf sonstige, für eine Seifenfabrik nicht kennzeichnende Abwässer, z. B. Spülwässer der Wasserreinigungsanlage, entfiel.

Die *äußere* Beschaffenheit der Abwässer einer Seifenfabrik, insbesondere der Geruch, wird von der Art und dem Zustand der verarbeiteten Rohfette bestimmt. Abfallfette und Abwasserfette treten in dieser Hinsicht infolge ihrer meist stark ranzigen Beschaffenheit besonders hervor. Die Geruchsstoffe werden von den Abwässern aufgenommen und erteilen diesen einen oft übelkeiterregenden, widerlichen Gestank, der zu einer ernsten Belästigung der Anwohnerschaft werden kann, wenn die Abwässer in kleine Vorflutergewässer oder städtische Kanalisationsanlagen eingeleitet werden.

Die einzelnen Arbeitsgänge in einer Seifenfabrik liefern voneinander sehr verschiedene Abwässer; oft wird auch innerhalb ein und desselben Arbeitsganges die Abwasserbeschaffenheit durch das jeweils benutzte Verfahren stark beeinflußt.

Die *Raffination der Rohfette* durch Behandlung mit Adsorptionsmitteln, wie Bleicherde, Aktivkohle, Silikagel u. dgl., liefert zwar an sich keine Abwässer, doch entstehen solche bei der Reinigung des Adsorptionsmittels, die mit Alkalilösung durchgeführt wird. Diese Abwässer reagieren deutlich alkalisch, enthalten viele Schwebestoffe und geringe Mengen von Fett oder Öl.

Bei der Reinigung der Rohfette durch Waschen entstehen schwach saure Abwässer, deren Gehalt an oxydierbarer organischer Substanz den eines normalen städtischen Abwassers um das Vielfache übertrifft. Analysendaten eines solchen Abwassers sind in der Tabelle unter 1 zusammengestellt.

Zusammensetzung von Seifenfabrikabwässern

Lfde. Nr.	Bezeichnung der Probe	pH	Abdampfrückstand		Chloride	$KMnO_4$-Verbrauch	Schwefelsäure		Zink
			Gesamt	Glühverlust			frei	geb.	
			mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
1	Ablauf der Raffination . .	4,3	3764	1854	120	1966	—	853	—
2	Waschwasser aus der Fettspaltung (nach SIERP) .	unter 1,0	199800	158400	—	124800	6300	49200	28400
3	Unterlauge . .	8,5	317840	94220	124000	18720	—	—	—
4	Unterlauge (nach SIERP) .	—	190000	58000	80000	28990	—	—	—

Schließt die Raffination der Rohfette auch das Bleichen in sich, enthalten die anfallenden Abwässer noch Reste überschüssigen Bleichmittels bzw. dessen Umwandlungsstoffe. Als Bleichmittel werden in der Seifenindustrie benutzt: Persulfate, Hypochlorite, Natriumperoxyd und andere sauerstoffabgebende Stoffe sowie Hydrosulfite.

Die *Fettspaltung* verfolgt den Zweck, die für die Seifenherstellung benötigte Fettsäure aus ihrer Verbindung mit Glycerin zu trennen.

In der Praxis wird dies gewöhnlich entweder durch Autoklavenspaltung, nach dem Twitchellverfahren oder durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure bewerkstelligt. Ein viertes Verfahren der Fettspaltung, die Enzymspaltung, hat sich nicht recht einzuführen vermocht, obwohl es sehr helle Seifen gibt. Vom

benutzten Fettspaltungsverfahren hängt die Beschaffenheit der anfallenden Abwässer ab.

Bei der *Autoklavenspaltung* werden die Fette mit etwa der halben Gewichtsmenge Wasser unter Zusatz von 0,5% Zinkoxyd und Zinkstaub bei 7–8 atü erhitzt. Nach beendeter Spaltung wird die Fettsäureschicht vom Glycerinwasser getrennt und dann mit 30%iger Schwefelsäure entzinkt. Der Behandlung mit Schwefelsäure folgt ein Waschprozeß, um ein von Schwefelsäureresten und Zinksalzen freies Produkt zu erhalten. Die verbrauchte Schwefelsäure und das Waschwasser bilden das Abwasser. Die Schwefelsäure ist mit Zinksalzen stark angereichert, aber auch im Waschwasser findet sich Zink in beträchtlicher Menge, wie die Werte in der Tabelle unter 2 zeigen, daneben Öl bzw. Fette und organische Substanz. Wegen der starken Giftigkeit des Zinks können solche Abwässer nicht ohne weiteres in städtische Kanalisationsanlagen oder öffentliche Gewässer eingeleitet werden.

Bei Anwendung hoher Drucke (25–26 atü) tritt die Spaltung der Fette auch ohne Zusatz von Katalysatoren ein. In diesem Falle kann nach Abtrennung des Glycerinwassers die Verseifung der Fettsäuren ohne vorherige Behandlung mit Schwefelsäure und ohne Auswaschen durchgeführt werden. Dann entfallen diese Abwässer.

Beim *Twitchell-Verfahren* wird die Spaltung der Fette durch direkten Dampf drucklos durchgeführt, wobei ein Zusatz von 0,5–1,0% bestimmter Sulfofettsäuren die innige Berührung von Fett und Wasser begünstigt und reaktionsbeschleunigend wirkt. Nach beendeter Spaltung wird das Glycerinwasser abgetrennt und die Fettsäure gewaschen, wobei deutlich saure, organisch stark verunreinigte, öl- bzw. fetthaltige Abwässer entstehen.

Bei der *Fettspaltung mit konzentrierter Schwefelsäure* wird das Fettgemisch im Autoklaven, wie oben beschrieben, zunächst teilweise gespalten und dann mit Schwefelsäure nachbehandelt. Bei diesem Verfahren entsteht neben den üblichen Waschwässern schwefelsäurehaltiges Glycerinwasser, auf dessen Aufarbeitung bei schlechten Glycerinpreisen oft verzichtet wird.

Aufarbeitung des Glycerins. Bei allen genannten Verfahren der Fettspaltung wird als Nebenprodukt ein Glycerinwasser mit 10–14% Glyceringehalt gewonnen, das in der Fabrik auf 80%iges Rohglycerin verarbeitet wird. Dies geschieht durch Eindampfen im Vakuum, nachdem das Glycerinwasser von störenden Verunreinigungen befreit worden ist. Dies erfolgte früher durch Behandlung mit Kalkmilch und Ammonoxalat. Als Abfallprodukte entstanden dabei Schlämme bzw. pechartige Rückstände und übelriechende Brüden, die durch barometrische Kondensation niedergeschlagen wurden. Der üble Geruch übertrug sich auf die Kondensatorenabläufe und führte leicht zu einer Belästigung der Anwohnerschaft. Besondere Maßnahmen zur Behebung des Übels waren notwendig (s. u.). – Die Reinigung des Glycerinwassers erfolgt heute mittels Ionenaustauscher und ergibt Abwässer (Regenerate), die teils stark sauer, teils stark alkalisch reagieren und sich durch beträchtliche Konzentration hinsichtlich der organischen Verunreinigung auszeichnen.

Herstellung künstlicher Fettsäuren. Die Fettsäuresynthese blieb bisher auf einige wenige Werke beschränkt. Seifenfabriken, die synthetische Fettsäuren verarbeiten, stellen diese in den meisten Fällen nicht selber her, sondern beziehen sie in fertigem, gereinigtem Zustand.

Ausgangsmaterial für die Herstellung künstlicher Fettsäuren sind das Paraffin bzw. seine bei der Benzinsynthese oder der Erdölverarbeitung anfallenden

Nebenprodukte, die sog. Gatsche. Diese werden in flüssigem Zustande bei 100°C durch eingeblasene Luft oxydiert, wobei Kaliumpermanganat als Katalysator dient. Da die Reaktion exotherm verläuft, müssen die Oxydatoren gekühlt werden. Hierbei fällt als erstes Abwasser des Prozesses *Kühlwasser* an.

Mit der Abluft entweichen flüchtige Oxydationsprodukte kurzkettiger Paraffine (Alkohole, Ketone, Säuren, Oxysäuren, Ketosäuren), die intensiv und stechend riechen und zur Vermeidung von Geruchsbelästigungen mit Wasser niedergeschlagen werden, soweit sie sich nicht durch Kühlung abscheiden lassen. Hierbei ergibt sich als zweites Abwasser des Prozesses der *Ablauf der Einspritzkondensatoren*. Dieser enthält die oben bezeichneten Verunreinigungen teils in gelöster Form, teils als feine ölige Suspension.

Das Reaktionsgemisch enthält Fettsäuren und Produkte höheren sowie niedrigeren Oxydationsgrades neben unverändertem Paraffin. Die Fettsäuren werden zunächst durch Natronlauge in Seife übergeführt, und die Trennung vom Unverseifbaren wird dann durch einfache Sedimentation, u. U. noch durch anschließende Extraktion mit einem Gemisch von Propyl- und Butylalkohol, durchgeführt. Aus der Seifenlösung werden die Fettsäuren durch Zusatz von Mineralsäure in Freiheit gesetzt und dann ausgesalzen. Ihre Raffination erfolgt durch fraktionierte Vakuumdestillation. – Die saure, Reste von Propyl- und Butylalkohol enthaltende *Salzlösung* bildet das dritte und gehaltvollste Abwasser der Fettsäuresynthese. Seine organische Verunreinigung besteht vorwiegend aus Oxydationsprodukten der Paraffine, wie Alkohole, Ketone und Fettsäuren. Soweit diese in unlöslicher Form vorliegen, sind sie durchweg spezifisch leichter als das Wasser und daher in als Fettfänger ausgebildeten Anlagen erfaßbar. Eine von Christ mitgeteilte Analyse solcher Abwässer ergab:

freie Säure	1–4 g/l	$KMnO_4$-Verbrauch	11,1 g/l
organ. Säuren	12,6 g/l	BSB_5	13,5 g/l.

Die organischen Säuren bestehen zu etwa zwei Dritteln aus Verbindungen mit 1–2 C-Atomen; daneben treten auch Säuren mit 3–6 C-Atomen auf (12).

Die Verseifung, meist in Form der Karbonatverseifung, seltener nach der alten Laugenverseifung durchgeführt, ergibt einen «Seifenleim», aus dem sich nach Zusatz von festem Kochsalz der «Seifenkern» absondert und als halbflüssiges Produkt auf der «*Unterlauge*» ansammelt. Diese wird abgelassen und bildet, sofern sie nicht wie das Glycerinwasser aufgearbeitet wird, das an gelösten Verunreinigungen reichste Abwasser einer Seifenfabrik. Sie hat deutlich bis stark alkalische Reaktion, zeichnet sich vor allem durch hohen Salzgehalt (12–20% NaCl) aus, ist aber auch sehr reich an gelösten organischen Verunreinigungen meist seifenartigen Charakters. Die Temperatur liegt beim Ablassen dicht am Siedepunkt; während des Abkühlens setzt sich die Ausscheidung seifenähnlicher Stoffe fort und kann nach Sierp (1) 10–12 g je Liter betragen. Diese sind zwar kaum verwertbar, doch beeinflussen sie den Verschmutzungsgrad des Abwassers, so daß sich mit ihrer Abscheidung die Beschaffenheit des Abwassers verbessert. Der Gehalt an Glycerin ist in den Unterlaugen der Karbonatverseifung gering (etwa 1–2%), in denen der Laugenverseifung, bei der ungespaltene Fette verarbeitet werden, beträgt er 10–14%. Dementsprechend liefert die Verseifung nach dem alten Laugenverfahren wesentlich konzentriertere Abwässer (s. Tab. S. 203).

Bei dem neuerdings eingeführten CTP-Conti-Thermo-Preß-Verfahren (3) wird das sorgfältig vorgereinigte Rohfett in einem einzigen Arbeitsgang von 80 min

Dauer in kontinuierlich und automatisch betriebener Apparatur durch Karbonatverseifung bei Temperaturen bis etwa 200° C unter Luftabschluß in fertige Seife verwandelt. Als Nebenprodukte werden hierbei durch Destillation gewonnen: Glycerin von 85–90% Gehalt, Kohlensäure und Wasser. Letzteres dient zum Ansetzen der Alkalilaugen. Je 1 t fertige Seife einschließlich Glyceringewinnung werden 0,7 t Dampf sowie 15 m³ Kühlwasser benötigt, die das einzige Abwasser des Verfahrens darstellen. «Unterlauge» entsteht nicht.

Reinigung und Beseitigung der Abwässer

Die Eigenschaften der Ausgangsmaterialien und die besondere Eigenart des Fabrikationsbetriebes geben der Abwasserfrage der Seifenindustrie ihr besonderes Gepräge. In zweierlei Hinsicht sind andere Gesichtspunkte als sonst bei der Abwasserbeseitigung zu berücksichtigen. Diese beziehen sich auf den widerwärtigen Geruch, der den Abwässern der Seifenfabrikation häufig anhaftet und zu ernsten Belästigungen der Anwohnerschaft führen kann, sowie auf die Fette und schmierigen, seifenähnlichen Stoffe, die sich in diesen Abwässern als verunreinigende Bestandteile finden und die bei der Ableitung in städtische Kanalisationsanlagen zu Verstopfungen, bei der Ableitung in öffentliche Gewässer zu schmierigen Belägen auf den Uferrändern führen können. Als weiterer Gesichtspunkt besonderer Art tritt bei den Fabriken mit Autoklavenspaltung der Fette die durch den hohen Zinkgehalt bedingte starke Giftigkeit der Waschwässer hinzu.

Stark riechende Abwässer sind die Abläufe der Rohfettraffination und der Einspritzkondensatoren der Glycerineindampfanlage. Diese fallen ziemlich gleichmäßig, jene stoßweise an. Der Geruch kann durch Chlorung bei den Kondenswässern praktisch gänzlich, bei den Waschwässern weitgehend beseitigt werden.

Fetthaltige Abwässer sind grundsätzlich an der Anfallstelle einer Vorbehandlung in Fettabscheidern ausreichender Größe zu unterziehen. Eine Nachreinigung in Anlagen von wesentlich größerer Dimensionierung ist bei diesen Abwässern unerläßlich, doch kann sie nach Zusammenführung mit den anderen Betriebsabwässern durchgeführt werden (s. unten).

Einer getrennten Behandlung für sich bedürfen die *Unterlaugen der Verseifung.* Ihre Eigenschaft, nach der Abkühlung seifenähnliche Stoffe in großer Menge abzuscheiden, läßt sich mit Erfolg zur Grundlage der Vorbehandlung machen. In einem praktischen Fall wurde empfohlen, diese Abwässer vor dem Zusammenfluß mit den anderen Betriebsabwässern einem für den Tagesanfall berechneten Sammelbecken zuzuführen, dort abzukühlen und die Absonderung der noch abscheidbaren Stoffe sich vollziehen zu lassen. Die durch diese Behandlung gewonnenen Rückstände dürften kaum verwertbar sein.

Die *zinkreichen Waschwässer der Fettspaltung* müssen wegen ihrer starken Giftwirkung auf die Flora und Fauna des Vorfluters bzw. auf die an den Reinigungsvorgängen in städtischen Kläranlagen beteiligte Organismenwelt (siehe auch Abschnitt V über die Giftwirkung von Abwasserbestandteilen) vor ihrer Ableitung entgiftet werden. Die Entgiftung kann mit einer Rückgewinnung des Zinks nach Ausfällung mit Kalk verbunden werden. – Mehr erfolgversprechend dürfte allerdings in solchen Fällen die Vornahme der Fettspaltung nach einem anderen, abwassermäßig harmloseren Verfahren sein, um so mehr als sich dabei auch andere betriebliche Vorteile ergeben.

Die weitere Reinigung der vorstehend aufgeführten Abwässer erfolgt am besten mit den übrigen verschmutzten Betriebsabläufen in einer gemeinsamen, möglichst

groß zu bemessenden Ausgleichs- und Absetzanlage. Dies hat den Vorteil, daß die sauren Abwasseranteile dabei durch die alkalischen neutralisiert oder abgestumpft werden. (Bei überwiegend saurer Reaktion kann durch Zusatz von Kalkmilch nicht nur die Neutralisation, sondern – infolge Bildung unlöslicher Kalkseifen – auch die Ausfällung eines beträchtlichen Teiles der gelösten organischen Verunreinigungen bewirkt werden.) Ferner kann durch die Zusammenführung der Abwässer eine gegenseitige Angleichung und Ausfällung eintreten und die Abwasserbeschaffenheit dadurch verbessert werden. Anlagen dieser Art wirken um so günstiger, je größer sie sind. Deshalb sollte das Fassungsvermögen mindestens dem Tagesanfall an verschmutzten Betriebsabwässern entsprechen.

Betriebsabwässer, die keine oder nur geringe Verunreinigung aufweisen, wie insbesondere die *Kühl- und Kondenswässer*, sind für sich abzuleiten oder besser hinter der Klär- und Ausgleichsanlage mit den übrigen Betriebsabwässern zusammenzuführen. Sofern sie durch Fett verunreinigt sind, wie z. B. die Kondensatorenabläufe von Vakuumdestillationsanlagen, müssen sie durch einen entsprechend bemessenen Fettfänger geleitet werden.

Der *biologischen Reinigung* sind die Seifenfabrikabwässer, deren organische Fremdstoffe im wesentlichen aus Glycerin, Eiweiß- und Fettsäureverbindungen, also leicht abbaubaren Stoffen bestehen, nach entsprechender Verdünnung zugänglich. (Eine Ausnahme bilden lediglich die zinkreichen Waschwässer der Fettspaltung (s. oben), die von der biologischen Reinigung ausgenommen werden müssen.) Für Verdünnungszwecke eignen sich die Kühlwässer, für Düngungszwecke nur die Abort- und Wirtschaftswässer der Fabrik. Über die Reinigung von Abwässern der Fettsäure-Synthese in Turmtropfkörpern und Belebtschlammanlagen berichtet W. Christ (12).

B. Abwässer der Fabriken synthetischer Waschmittel

Entstehung und Eigenschaften der Abwässer

Synthetische Waschmittel haben als Ersatz für Seifen in der Textilindustrie, in Wäschereien und im Haushalt in den letzten Jahrzehnten zunehmende Bedeutung erlangt. Die Zahl der gegenwärtig im Handel erhältlichen synthetischen Wasch-, Dispergier- und Netzmittel (Detergenzien) ist sehr groß. Das Bild, das die zu ihrer Herstellung benutzten Fabrikationsverfahren hinsichtlich der entstehenden Abwässer ergeben, ist wesentlich vielfältiger und unübersichtlicher als in den Seifenfabriken.

Herstellungsverfahren. Die ersten und einfachsten Netzmittel, *sulfurierte Fettsäuren*, wurden durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure (oder Anhydrid, Chlorsulfonsäure, Sulfurylchlorid) auf Ricinusöl, Olivenöl, Fettsäuren oder Olein gewonnen. Hierzu gehören das in der Textilindustrie früher allgemein angewandte Türkischrotöl, ferner Monopolbrillantöl, Monopolseife, Prästabitöl, Isoseife, Türkonöl, Avirol. Zur gleichen Gruppe sind auch die *Sulfosäuren cyclischer Kohlenwasserstoffe*, wie α- und β-Naphthalinsulfosäure, zu rechnen. (Bei der Herstellung fällt als Abwasser die Unterlauge an, die sich aus dem Reaktionsgemisch nach Neutralisation der überschüssigen Säure beim Stehen nach unten abscheidet.) – *Fettalkoholsulfonate* (Fewa, Gardinol, Texapon, Sekurit, Onkali u. a.) entstehen durch Hydrierung von Fettsäuren zu Fettalkoholen, deren Veresterung mit konzentrierter Schwefelsäure, Anhydrid usw. zu Fettalkoholschwefelsäureestern und

anschließende Neutralisation. – Durch Kondensation von Fett- bzw. Ölsäurechloriden mit höhermolekularen Aminen und Aminosäuren entstehen Netzmittel vom Typ des Sapamins und Lanepons A. – *Mersol*, ein aliphatisches Sulfochlorid, entsteht durch Einwirkung von Chlor und schwefliger Säure auf Kohlenwasserstoffe der Benzinsynthese bei Kurzwellenbestrahlung. Mit Alkalien, Erdalkalien und Ammoniak ist es verseifbar und bildet mit ihnen die *Mersolatseifen*. – Die *Nekale* sind alkylsubstituierte Naphthalinsulfosäuren, z. B. Isopropyl-, Isobutyl-Benzylnaphthalinsulfosäure usw. – Die bekannten *Igepone* sind Kondensationsprodukte von Fettsäurechloriden mit Isäthionsäure (Igepon A) oder Methyltaurin (Igepon T). – Neuerdings hat auch das *Äthylenoxyd* als Ausgangsmaterial für die Herstellung synthetischer Waschmittel Bedeutung erlangt. Ätherartige Verbindungen mit einem höhermolekularen Polyglykolrest, die unter der Bezeichnung *Igepale* bekannt sind, lassen sich daraus herstellen.

Wie aus dieser kurzen, keineswegs vollständigen Übersicht hervorgeht, führt die Herstellung synthetischer Waschmittel mitten hinein in das Gebiet der organischen Großindustrie. In der Vielzahl der Ausgangsmaterialien und Produktionsverfahren läßt sich eine entfernte Ähnlichkeit mit der Teerfarbenindustrie feststellen.

Als wichtigste *Rohstoffe* kommen in Betracht:

Fette und Öle tierischer und pflanzlicher Herkunft, synthetische Fettsäuren, aliphathische und zyklische Kohlenwasserstoffe, Phenole, Carbid usw.

Die *Arbeitsgänge* umfassen außer den bei der Gewinnung synthetischer Fettsäuren genannten Verfahren (s. oben) u. a. die Sulfonierung, Kondensation, Hydrierung mit den damit verbundenen Nebenprozessen, wie Gewinnung von Wasserstoff in Generatorenanlagen, Gasreinigung usw., Wasch- und Spülvorgänge, Destillationen, Neutralisation, Aussalzen und zahlreiche chemische Umsetzungen.

Die in den Erzeugungsstätten synthetischer Waschmittel anfallenden *Betriebsabwässer* sind daher von Betrieb zu Betrieb, je nach Art der Produktion, der benutzten Rohstoffe und Arbeitsverfahren sehr verschieden. Abgesehen von den *Abwässern der Nebenbetriebe* (u. a. Gaswaschwässer, Kesselhausabwässer usw.), können sie alle Stoffe, die bei der Herstellung benötigt werden oder im Fabrikationsprozeß entstehen, enthalten. Da meistens neben synthetischen Waschmitteln auch Seifen in gewissem Umfange hergestellt und verarbeitet werden, besteht auch die Möglichkeit, daß solche im Abwasser auftreten. Charakteristische Eigenschaffen der Abwässer solcher Betriebe sind:

Ausgesprochene Neigung zur Schaumbildung (infolge Herabsetzung der Oberflächenspannung),

Gehalt an Leichtstoffen, insbesondere Fett und Öl,
plötzliche Veränderungen in der Zusammensetzung und Reaktion infolge stoßweisen Ablassens einzelner Anteile.

Hinsichtlich der *physiologischen Wirkung* der Detergenzien, die grenzflächenaktive Stoffe sind, liegen zahlreiche, einander z. T. widersprechende Veröffentlichungen vor. Das physiologische Verhalten wird weitgehend von der physikalisch-chemischen Natur des Detergens bestimmt. Es ist zwischen anion- bzw. kationaktiven und nichtionogenen Verbindungen zu unterscheiden.

Auf die Alkylsulfate und Alkylarylsulfonate entfällt die bei weitem überwiegende Menge der derzeitigen Produktion.

Physiologisches Verhalten der Detergenzien

Chemische Struktur	phys.-chem. Natur	physiologisches Verhalten
Alkylsulfate	anionaktiv	biologisch leicht abbaubar
Alkylarylsulfonate (m. Seitenketten)	anionaktiv	biologisch schwer abbaubar
tertiäre Ammonium- oder Pyridiniumsalze	kationaktiv	giftig, bakterizid wirkend
Polyglykoläther	nichtionogen	biologisch schwer abbaubar

Der *Kühl- und Kondenswasseranfall* ist meist sehr groß und übertrifft den der eigentlichen Schmutzwässer um ein Vielfaches.

Bei der Einleitung der Abwässer in Vorfluter, die unterhalb zur Wasserversorgung herangezogen werden, ist zu beachten, daß die Gegenwart von Netz- und Dispergiermitteln im Wasser auch in sehr kleinen Mengen die Reinigung des Rohwassers in Absetz- und Flockungsanlagen erschwert. Dies trifft auch für die Reinigung städtischer Abwässer zu, die durch solche Stoffe beeinflußt sind (4 bis 11). Daher ist bei dem Anschluß von Betrieben, die synthetische Waschmittel herstellen, an städtische Kanalisationsanlagen Vorsicht geboten.

Abwasserbehandlung

Für die Reinigung der Abwässer können bei der großen Verschiedenheit der Abwasserverhältnisse in den einzelnen Betrieben nur allgemeine Hinweise gegeben werden.

Die *Trennung der Abwässer* nach Kühl- und Kondenswässern und nach stark verunreinigten Betriebsabläufen dürfte im allgemeinen angebracht sein, da sich dann die Reinigung gewöhnlich viel wirksamer durchführen läßt und die Aufwendungen für Kläranlagen in wesentlich niedrigeren Grenzen gehalten werden können. In Großbetrieben bildet die Trennung der Abwässer häufig den einzig gangbaren Weg zur Lösung der Abwasserfrage überhaupt.

Für die *Behandlung am Orte des Anfalles* kommen alle Betriebsabläufe in Betracht, die durch Fett und Öl verunreinigt sind. Die für diese Zwecke einzubauenden Fett- und Ölabscheider sollen die Verstopfungen der Abflußleitungen verhindern und Verluste an verwertbaren Produkten einschränken, also lediglich eine Teilreinigung des Abwassers bewirken. Die Nachbehandlung erfolgt nach der Zusammenführung mit anderen verschmutzten Betriebsabwässern in einer gemeinsamen Kläranlage.

Die *zentrale Klärung der Abwässer* ist im einfachsten Fall in einer gleichzeitig dem Ausgleich der Abwasserzusammensetzung dienenden Absetzanlage vorzunehmen, die dementsprechend möglichst groß zu bemessen ist. Die gemeinsame Behandlung der verunreinigten Betriebsabläufe bietet u. a. folgende Vorteile: Gegenseitige Neutralisation der alkalischen und sauren Anteile, Spaltung etwa vorhandener Fett- und Ölemulsionen und daher wirksamere Abscheidung der Leichtstoffe, Ausgleich der «Abwasserstöße» und Erzielung eines Endablaufs mehr gleichmäßiger Zusammensetzung. – Erscheint mit Rücksicht auf den Vorfluter eine weitergehende Reinigung der Abwässer notwendig, kann diese durch *Zusätze von Fällmitteln* mit einem etwa 50%igen Reinigungseffekt erreicht werden. Insbesondere können durch eine solche Behandlung die Trübung des Abwassers

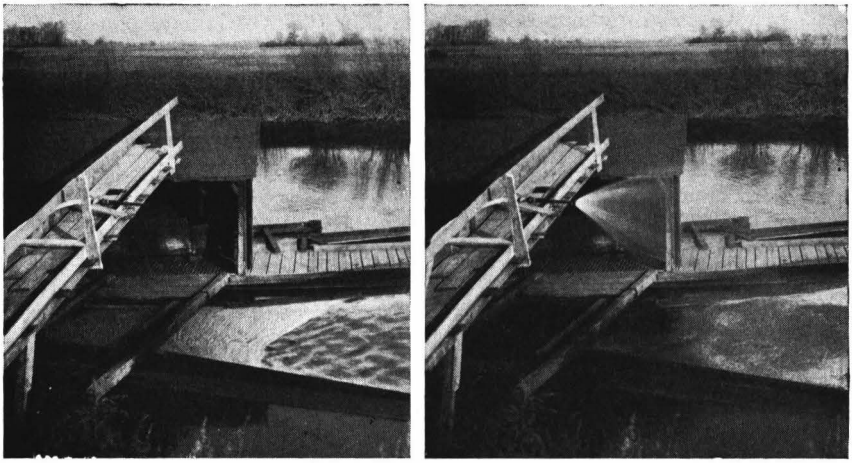


Abb. 95: Anlage zur Schaumvernichtung im Vorfluter durch Besprühen mit Wasser, links außer, rechts in Betrieb

beseitigt und etwa vorhandene feinste Öl- und Fettsuspensionen praktisch vollständig zurückgehalten werden. Die geeigneten Fällmittel, z. B. Eisen-III- oder Aluminiumsalze, und die Dosierungsmenge müssen durch Versuch ermittelt werden.

Bei der *Ableitung in den Vorfluter* muß der oft starken Neigung der Abwässer zur Schaumbildung Rechnung getragen werden. Starke Abstürze, durch die das Schäumen begünstigt wird, sind zu vermeiden. Auf der Wasseroberfläche des Vorfluters vor dem Einlaufbauwerk kann der Schaum durch Schwimmbalken zusammengehalten und durch Sprühwasser niedergeschlagen werden (s. Abb. 95). Zur Schaumbekämpfung können den Abwässern auch Entschäumer (Antischaummittel) zugesetzt werden.

Schrifttum

1. Sierp, Fr., Gewerbliche und industrielle Abwässer 2. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959, Springer-Verlag.
2. Fischer, E. F., Abfallstoffe der organisch-chemischen Industrie und ihre Verwertung. Dresden-Leipzig 1939, Verlag Th. Steinkopff.
3. Nichterlein, A., Die CTP-Seifenfabrik. Seifen, Öle, Fette, Wachse 76 (1950), 485 bis 488, 79 (1953), 182–185.
4. Manganelli, R. und Crosby, E. S., Effect of detergents on sewage microorganisms. Sewage & Industr. Wastes 25 (1953), 262–276.
5. Flett, L. und Hoyt, L. F., Detergent compounds, their composition and behavior. Sewage & Industr. Wastes 25 (1933), 245–254.
6. Finch, J., Synthetic detergents in sewage. Water & Sewage Wrks. 103 (1956), 482–484.
7. McKinney, R. E., Syndets and waste disposal. Sewage & Industr. Wastes 29 (1957), 654–666.
8. Sierp, Fr. und Thiele, H., Der Einfluß von grenzflächenaktiven Substanzen auf die Abwasserreinigung und auf die Selbstreinigung der Flüsse. Jahrb. v. Wasser 21 (1954), 197–246.

9. Dieterich, B., Die synthetischen Netz- und Waschmittel, ihre Eigenschaften und Auswirkungen auf die Abwasserreinigung. GWF 96 (1955), 391–394.
10. Husmann, W., Detergenzien im Abwasser. GWF 97 (1956), 1031.
11. Klotter, H. E., Über die durch Detergentien bewirkte Schaumbildung in einem kanalisierten Fluß, ihre Entstehung und Bedeutung. Jahrb. v. Wasser 24 (1957), 171–202.
12. Christ, W., Untersuchungen über die Reinigung von Fettsäure-Synthese-Abwässern auf vorflutgerechte Beschaffenheit mittels Turmtropfkörper und Belebungsverfahren. Mitt. Inst. f. Wasserwirtschaft 3 (1957), VEB-Verlag Technik, Berlin.

9. Abwässer von Kerzenfabriken

Allgemeines

Als Ausgangsrohstoffe für die Herstellung von Kerzen dienen heute entweder Paraffine oder die aus tierischen und pflanzlichen Abfallfetten durch Spaltung gewonnenen Fettsäuren (1). Die *Fettspaltung* (*Verseifung*) erfolgt in den Kerzenfabriken meistens mit konz. Schwefelsäure als Katalysator, auch unter Zusatz von Zink- oder Magnesiumoxyd, die wasserlösliche Sulfate bilden. Die dabei neben schwefelsäurehaltigen Glycerinwässern (s. Abwässer von Seifen- und Waschmittelfabriken) entstehenden *Rohfettsäuren* werden mit verdünnter Schwefelsäure von den genannten Oxyden befreit, mit Wasser gewaschen, getrocknet, nochmals mit Wasser gekocht und zur Reinigung mit überhitztem Wasserdampf im Vakuum destilliert. Die nach der Destillation geschmolzenen, nochmals mit Schwefelsäure behandelten, abgekühlten und in hydraulischen Kalt- und Warmpressen mehrmals voneinander getrennten Fettsäuren (Palmitin- bzw. Stearinsäure) sind beide oft Haupterzeugnisse der Kerzenfabriken. Auf Kerzen wird größtenteils *feste Stearinsäure* («*Stearin*») in mit Wasserkühlung ausgestatteten Gießmaschinen verarbeitet.

Der bei der erwähnten Destillation der Rohfettsäuren hinterbleibende *teerartige Rückstand* wird mit Säure behandelt, mit Wasser ausgewaschen, durch mehrmalige Destillation gereinigt und z. T. den Kaltpreßfettsäuren zugesetzt. Das bei der Teerdestillation anfallende *Stearinpech*, das die von den Verunreinigungen der Fettsäuren stammenden Stoffe enthält, kann zur Dachpappenfabrikation, Kabelisolierung, Herstellung von Rostschutz-, Anstrich-, Imprägnierungsmitteln u. a. verwendet werden (2).

Die bei der Destillation von Braunkohlenteer in den Mineralölfabriken gewonnenen *Paraffingemische* werden nach chemischer Reinigung mit Schwefelsäure und Natronlauge oder jetzt meistens nach Alkoholbehandlung (sog. Spritwäsche) zwecks Herstellung von Kerzen geschmolzen, heiß in die wenig angewärmten Formen der genannten Gießmaschinen eingefüllt und mit kaltem Wasser rasch gekühlt. Über die in Mineralölfabriken sonst anfallenden phenolhaltigen Abwässer s. Abwässer von brennstoffverarbeitenden Betrieben (IV g 3).

Entstehung, Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer

Die Hauptmenge der in Kerzenfabriken anfallenden Abwässer sind mehr oder weniger reine *Kühlwässer der Gießmaschinen*. Geringer an Menge, jedoch durch Stearin- und Oleinteilchen verunreinigt, sind die *Reinigungs- und Spülwässer* der Arbeitsräume, der Behälter und Apparate. Die am meisten verunreinigten *Betriebsabwässer* kommen einesteils von der Fettspaltung, durch das Waschen der

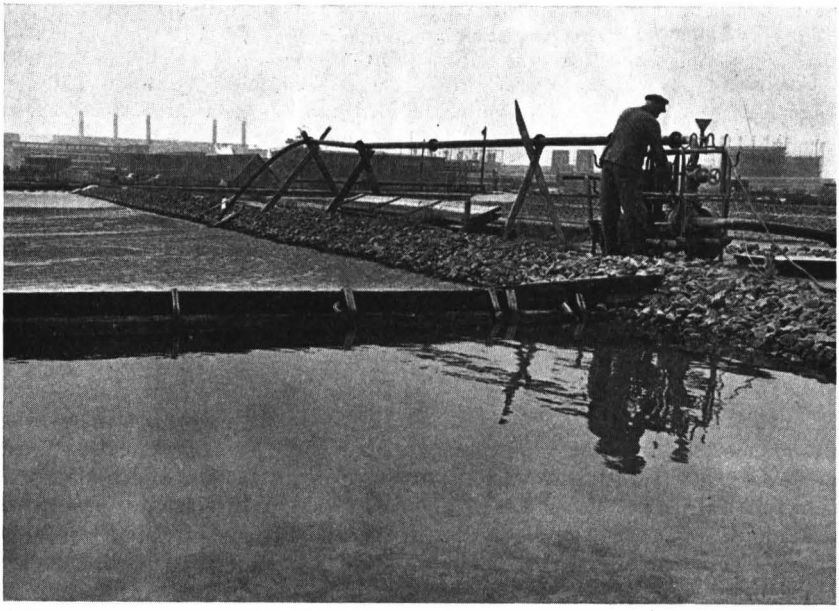


Abb. 96: Absetzbecken einfacher Bauart mit Tauchwand zur Zurückhaltung von Schwimmstoffen aus dem Abwasser

mit Chemikalien behandelten Rohfettsäuren, andernteils als übergehende *Kondenswässer* von der Vakuumdestillation der Rohfettsäuren und der Glycerinwässer. Die Menge dieser Betriebsabwässer kann fast die Hälfte des Gesamtwasseranfalls einer mittelgroßen Kerzenfabrik (etwa 1000–1500 m^3/24 Std.) betragen. Die Abwässer von der Fettspaltung fallen häufig stoßweise an.

Die genannten *Betriebsabwässer* reagieren in der Regel mehr oder weniger stark sauer (pH unter 2 bis etwa 6). Sie enthalten gelöste freie Schwefelsäure, Zinksulfat, organische Säuren u. a. (insgesamt bis fast 5 g/l); ihr Kaliumpermanganatverbrauch schwankt zwischen etwa 130 und 420 mg/l. Ihr Gesamtfettgehalt beträgt etwa 50–100 mg/l. Die Abwässer zeigen häufig einen wachsartigen, auch ranzig-fettartigen Geruch und erweisen sich mitunter durch ihren Gehalt an Eiweißstoffen und ähnlichen Beimengungen als fäulnisfähig.

Durch die Einleitung solcher Abwässer in leistungsschwache oder nicht genügend durchströmte Vorfluter werden – abgesehen von den Schäden durch freie Säuren und Metallsalze – auf der Oberfläche sich ausbreitende Öl- und Fettschichten hervorgerufen, die den Sauerstoffzutritt zum Wasser absperren, die Selbstreinigungsvorgänge stören, den Fischen schaden und den Gemeingebrauch des Wassers, vor allem zum Baden, unmöglich machen. Anwesenheit von Schwefelwasserstoff in den Abwässern beeinflußt den Sauerstoffhaushalt des Vorfluters mit den bekannten Folgeerscheinungen. Ablagerungen größerer Mengen fester bzw. halbfester Fetteilchen an den Uferwänden können durch Aussehen und Geruch belästigend wirken.

Reinigung und Beseitigung der Abwässer

Zur Reinigung der stark verunreinigten Abwässer von Kerzenfabriken ist eine Neutralisation der freien Säuren, eine Entfernung der gelösten Metallsalze und eine Ausflockung der Öl- und Fettstoffe erforderlich. Dies geschieht gewöhnlich durch *Zusatz von Kalk (als Kalkmilch)* zu den durch eine Ausgleichsanlage geführten Abwässern. Der Kalkzusatz soll so geregelt werden, daß der pH-Wert der behandelten Abwässer nicht unter 6 und nicht über 8 beträgt. Zu starke Kalkzugabe veranlaßt Bildung unlöslicher Kalkseifen und damit stärkere Trübung der Abwässer. Die Abscheidung der gebildeten Sink- und Schwimmstoffe muß in genügend großen *Absetzbecken* (für mehrstündigen Aufenthalt der Abwässer) vorgenommen werden, die zum Zurückhalten der Schwimmstoffe Tauchwände besitzen sollen (s. Abb. 96).

Für die weniger verunreinigten Reinigungs- und Spülwässer genügen mit ähnlichen Schwimmstoffangvorrichtungen ausgestattete *Klärteiche* (Erdbecken). Derartige Teiche können auch als Ausgleichsbecken für vorbehandelte Betriebsabwässer benutzt werden.

Die Kühlwässer der Gießmaschinen sind den vorbehandelten Betriebsabwässern vor deren Einleitung in den Vorfluter zwecks Verdünnung beizumischen.

In gleicher Weise müssen die Abwässer von Kerzenfabriken vor Aufnahme in städtische Entwässerungsnetze vorgereinigt bzw. geklärt werden.

Die bei manchen älteren Fabriken ausgeübte *Versickerung* mechanisch oder chemisch vorgereinigter Betriebsabwässer ist wegen der damit stets verbundenen Verschlickung (Verfettung) des Bodens sowie der Gefahr einer Grundwasserverunreinigung keineswegs zu empfehlen.

Schrifttum

1. Henglein, F. A., Grundriß der chemischen Technik, 10. Aufl. (Abschnitt «Kerzen, Seifen und Waschmittel»). Weinheim 1959, Verlag Chemie G.m.b.H.
2. Fischer, E. J., Abfallstoffe der organisch-chemischen Industrie und ihre Verwertung (Abschnitt «Stearinfabrikation»). Dresden-Leipzig 1939, Verlag Th. Steinkopff.

10. Abwässer von Fluorfabriken

Allgemeines

In Fluorfabriken werden hergestellt: Flußsäure (HF), deren Natrium- und Aluminiumsalze, ein Natrium-Aluminium-Doppelsalz (künstlicher Kryolith) sowie «Fluate» (Metallsalze der Kieselfluorwasserstoffsäure) (1). Als Rohstoff dient überwiegend natürlich vorkommender Flußspat (CaF_2), der fein gemahlen und mit konz. Schwefelsäure, auch mit Bisulfat, häufig unter Zuleitung von Dampf und Zugabe von festen indifferenten Stoffen erhitzt wird. Der aus dem Reaktionsgemisch ausgetriebene Fluorwasserstoff wird durch direkte und indirekte Kühlung mit Wasser in Bleivorlagen zu rauchender Flußsäure verdichtet. Diese gibt mit Soda Natriumfluorid, mit Tonerde Aluminiumfluorid, wobei staub- und HF-haltige Abgase (Brüden) entweichen, die vor Austritt in die Atmosphäre durch Wasserberieselung (in Holztürmen mit eingebauten Düsen) von Staub befreit, hinterher auch mit verdünnter Natron- oder Sodalauge gewaschen werden. Künstlicher Kryolith wird, nach Umsetzung von Tonerde mit verdünnter Flußsäure, durch Steinsalzsole als schwerlösliches Doppelfluorid (Na_3AlF_6) ausgefällt,

filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die beim Trocknen entweichenden, von der Fällmutterlauge her salzsäurehaltigen Abgase (Brüden) werden jetzt meistens mit verdünnter Natronlauge gewaschen, wobei gleichzeitig mitgerissener Kryolith niedergeschlagen wird.

Über die bei der Herstellung von Superphosphat aus fluorhaltigen Rohphosphaten entstehenden sauren Abgase, ihre Unschädlichmachung und die Reinigung bzw. Aufarbeitung der dadurch anfallenden Abwässer siehe Abwässer von Kunstdüngerfabriken (IV c 5).

Entstehung, Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der festen und flüssigen Abfallstoffe

Bei den einleitend geschilderten Herstellungs- und Verarbeitungsvorgängen entstehen außer reinen Kühlwässern, deren Menge in mittelgroßen Betrieben bis 1000 m³ und mehr in 24 Std. betragen kann, ebenfalls größere Mengen fester und flüssiger Abfallstoffe.

Die Gewinnung von Flußsäure liefert als Rückstand einen *säurehaltigen Gipsschlamm*, dessen Menge in einem mittelgroßen Betriebe 50 t und mehr täglich erreichen kann. Dieser Schlamm muß, sofern er nicht unmittelbar als Düngemittel Verwendung finden oder auf Ammoniumsulfat verarbeitet werden kann, laufend entfernt werden. Er wird zu diesem Zweck in der Regel mit Wasser unter Zusatz von Kalkwasser zu einer dünnflüssigen Aufschlämmung angerührt und auf Halden gefördert, wo er sich als zähe, allmählich fest erstarrende Masse absetzen kann. Das überschüssige Wasser läßt sich bis zu einer gewissen Anreicherung mit Sulfat im Kreislauf zum erneuten Aufschlämmen des Gipses benutzen. Dann wird es meistens als *säure- und gipshaltiges Abwasser* abgelassen.

Ein solches Abwasser reagiert stark sauer (pH 0,9) und enthält mehrere g/l ungelöster wie gelöster, vorherrschend mineralischer Stoffe. Erstere bestehen fast ausschließlich aus festem Gipsschlamm, der sich nach kurzer Zeit absetzt; letztere sind hauptsächlich freie Schwefelsäure und Sulfate.

Bei der Herstellung der einfachen Fluorsalze fallen geringere Mengen *schwach flußsäurehaltiger Waschwässer* an, die, soweit sie nicht bei der Herstellung von Kryolith als Verdünnungswasser für rauchende Flußsäure dienen, ebenfalls abgelassen werden.

Die *Waschwässer von der Kryolith-Herstellung* fallen in einem mittelgroßen Betrieb meistens in größerer Menge an als die vorher genannten Abwässer (über 100 m³ täglich). Sie reagieren ohne Behandlung ebenfalls stark sauer (pH 2,2) und weisen mehrere g/l gelöster Bestandteile auf. Unter diesen werden besonders freie Salzsäure (neben viel Chloriden) und freie Flußsäure festgestellt.

Durch die Reinigung von Apparaten, die zur Herstellung verschiedener Erzeugnisse benutzt werden, beim Scheuern der Fußböden usw. gelangen geringe Mengen von *Reinigungs- und Spülwässern* zum Abfluß, die teils mehr, teils weniger sauer, aber auch alkalisch reagieren können.

Der *Gesamtabfluß einer mittelgroßen Fluorfabrik* einschließlich ihrer Kühlwässer reagierte noch stark sauer (pH 2,3) und enthielt wenig ungelöste, dagegen viel (rd. 2 g/l) gelöste, überwiegend mineralische Stoffe. Im Gesamtgehalt an freien Säuren waren Schwefel- und Salzsäure mit je rd. 0,15 und 0,16 g/l, Flußsäure mit wesentlich geringerem Betrage, unter den ermittelten Salzen hauptsächlich Sulfate (unter 1 g/l) vertreten.

Durch die *Einleitung* derartiger Abwässer in *leistungsschwache Vorfluter* kann eine starke Verschlammung und Versäuerung, außerdem eine Verhärtung und Versalzung des Wassers hervorgerufen werden, die dessen Brauchbarkeit für viele Wirtschaftszwecke herabsetzen oder gar unmöglich machen. Durch die Säure und den Sulfatgehalt können im Vorfluter Eisen- und Betonbauten angegriffen werden. Das biologische Selbstreinigungsvermögen des Vorfluters wird erheblich beeinträchtigt oder ganz unterbunden. Pflanzliche und tierische Kleinlebewesen, ferner Fische können abgetötet oder vertrieben werden. Bei Überschwemmungen sind Schädigungen des Bodens und auf ihm angebauter Pflanzen, u. U. auch des Grundwassers möglich.

Flußsäure und ihre leicht wasserlöslichen Alkalisalze sind ausgesprochene Zellgifte (5). Sie wirken auch auf niederste calciumfreie Organismen (Bakterien, Hefen u. a.), auf grüne Pflanzen (6) (Wassermoose u. a.), auf Fische (4) in geringen Mengen (etwa 10–50 mg/l), auf höhere Lebewesen (Haustiere, Mensch) (3) durch Beeinflussung des Calciumstoffwechsels schon in geringsten Mengen (von etwa 1 mg/l an) ein.

Reinigung, Beseitigung und Verwertung der Abwässer und der festen Abfallstoffe

Wegen der geschilderten Eigenschaften ist vor allem eine *völlige Abstumpfung der freien Säuren* in den Betriebsabwässern – außer ihrer Verdünnung durch reine Kühlwässer – notwendig. Dies kann bei den *gipsschlammhaltigen Abwässern*, nachdem sie auf der Halde und in einem dahintergeschalteten, für kurzen Aufenthalt und laufende maschinelle Entschlammung eingerichteten Absetzbecken vorgeklärt worden sind, durch ständigen Zusatz von Kalkmilch aus Vorratsbehältern mit geregeltem Abfluß unter Verwendung von Rührwerks- und ähnlichen Umwälzvorrichtungen erreicht werden. Der dadurch neu anfallende lockere Gipsschlamm muß in einem größeren, für mehrstündigen Aufenthalt der Abwässer berechneten Absetzbecken zurückgehalten und am besten ebenfalls während des Betriebes maschinell entfernt werden. Beide Absetzbecken können baulich miteinander verbunden werden, sollten aber getrennt beschickt und entschlammt werden. Eine Verwertung des zuletzt erwähnten stark wasserhaltigen Gipsschlammes lohnt nicht.

Die *überschüssigen, schwach flußsäurehaltigen Waschwässer der Fluorsalzgewinnung* werden am besten gemeinsam mit den *fluß- und salzsäurehaltigen Abwässern der Kryolith-Herstellung*, aus denen vorher die Hauptmenge der löslichen Fluorverbindungen durch Fällung mit Bariumsalzen als unlösliches Kieselfluorbarium entfernt worden ist, mit Kalkmilch unter sorgfältigem Umrühren behandelt und ebenfalls in einem für mehrstündige Aufenthaltsdauer der beiden Abwasserarten ausreichenden Absetzbecken (mit maschineller Entschlammung) geklärt.

Statt Kalkmilch kann auch Trockenkalk, z. B. Abfallkalk von anderen Betrieben, verwendet werden, der weniger wasserhaltigen Schlamm ergibt (2).

Die auf diese Weise neutralisierten, entgifteten und entschlammten Abwässer, die noch mehr oder weniger erhebliche Mengen von leicht löslichem Natrium- und Calciumchlorid sowie etwas schwerer löslichen Sulfaten (Gips) und Fluoriden (Fluorcalcium) enthalten werden, können zusammen mit den oben erwähnten Reinigungs- und Spülwässern, verdünnt durch die reinen Kühlwässer, ohne größere Nachteile auch in leistungsschwache Vorfluter abgeleitet werden.

Eine Aufnahme der Abwässer von Fluorfabriken in städtische Entwässerungsnetze kommt wegen der durch die Abgase bedingten isolierten örtlichen Lage dieser Werke meist nicht in Betracht. Von einer Versickerung oder Versenkung der Abwässer ist wegen der dann unausbleiblichen Grundwasserverunreinigung in jedem Falle abzuraten.

Schrifttum

1. Kausch, O., Flußsäure, Kieselflußsäure und deren Metallsalze. Stuttgart 1936. Verlag F. Enke.
2. Anziferowa, E., Die Abwässer eines Kryolithwerkes und ihre Reinigung. Sanitarja Technika 1934, H. 9, S. 38; bespr. in Ges.-Ing. 59 (1936), 299.
3. Bredemann, G., Biochemie und Physiologie des Fluors und der industriellen Fluor-Rauchschäden, 2. Aufl. Berlin 1956. Akademie-Verlag.
4. Strell, M., Chemisch-biologische Versuche über die Schädlichkeit von Fluorwasserstoffsäure auf Fische. Allg. Fischerei-Ztg. 57 (1931), 197–201.
5. Rost, E., Zur Toxikologie der Fluoride. Arch. f. Gewerbepathol. u. Gewerbehyg. 8 (1937), 256–65.
6. Bursche, E.-M., Beiträge zur Giftwirkung von Fluor auf grüne Pflanzen. Inaug.-Dissert., Marburg 1947.

11. Abwässer von Acetylenerzeugungsanlagen

Allgemeines

Zur technischen Herstellung von Acetylen (1) dient meistens Calciumcarbid, das mit Wasser oder Wasserdampf unter sehr großer Wärmeentwicklung nach der Gleichung

$$CaC_2 + 2H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2 + 30900 \text{ cal.}$$

reagiert. 1 kg Carbid ergibt etwa 300 l Rohacetylen, das in den besonders gebauten und polizeilich überwachten Erzeugungsapparaten durch überschüssiges Wasser (mindestens 10 l je 1 kg Carbid) abgeschlossen, gekühlt und gewaschen wird, bevor es zu Beleuchtungs- und Schweißzwecken, neuerdings im großen zur synthetischen Herstellung zahlreicher organischer Verbindungen, verwendet wird.

Entstehung, Menge, Eigenschaften und Zusammensetzung des die Abwässer liefernden Abfallstoffs

Außer diesem Gas entsteht nach der obigen Gleichung als Abfallstoff in erheblichen Mengen *Kalkhydratschlamm*, der etwa den doppelten Raum des unzersetzten Carbids einnimmt. Er sieht reinweiß, grauweiß oder aschgrau aus, je nach den von der Herstellungsart des Carbids stammenden Verunreinigungen (Schwefel-, Stickstoff-, Phosphor- und auch Arsenverbindungen), die sich z. T. auch im Geruch bemerkbar machen. Nach Angaben von Br. Waeser (2) enthält er etwa 32–35% CaO, die an 10–11% Wasser als Calciumhydroxyd gebunden sind, ferner 34–35% ungebundenes Wasser, 19–21% $CaCO_3$ sowie 1–1,5% Kohlenstoff, Eisenverbindungen, Kieselsäure u. a. Er reagiert also stark alkalisch. Aus den üblichen Acetylenerzeugungsanlagen (mit Naßvergasung von Carbid) fließt er gewöhnlich in breiig-flüssiger Form mit einem Wassergehalt von etwa 80–90% und mehr ab. Er kann aber auch bei der sog. Trockenvergasung von

Carbid (in Telleröfen) als ziemlich trockenes Pulver mit einem Wassergehalt von etwa 35% und weniger gewonnen werden.

Bei der *Trockenvergasung von Calciumcarbid* entstehen kalkschlammhaltige Abwässer, durch die Reinigung des Rohacetylens Gaswaschwässer. Das Waschen erfolgt mit kaltem Wasser. Beide Abwässer ähneln sich sehr, nur ist das Gaswaschwasser weniger schlammhaltig. Das kalkschlammhaltige Abwasser der Trockenvergasung kann im Kreislauf geführt werden.

Beseitigung, Reinigung und Verwertung der festen und flüssigen Abfallstoffe

Für seine Beseitigung und Verwertung muß der *Kalkhydratschlamm* in großen Gruben zum Absetzen gebracht werden. Die überstehende, von Zeit zu Zeit abgelassene Flüssigkeit bildet ein ebenfalls stark alkalisch reagierendes, u. U. noch Reste der oben erwähnten Verunreinigungen enthaltendes *Abwasser*.

Nach Fr. Sierp (3) erfolgt die Behandlung des kalkhydratschlammhaltigen Abwassers am besten durch eine «Stufenreinigung». In der ersten Stufe wird in Absetzbecken, wie sie zur Zurückhaltung ungelöster mineralischer Stoffe bei den Abwässern der Bergwerke und Erzaufbereitungsanlagen beschrieben worden sind, der ungelöste Kalk mit dem größten Teil der mehrfach erwähnten Verunreinigungen als weißlicher bis grauer Schlamm abgeschieden. Hierfür genügt eine etwa 1stündige Absetzdauer. Der Abfluß stellt ein gesättigtes Kalkwasser dar, das durch seine stark alkalische Reaktion (pH über 10) im Vorfluter Ausfällungen von kohlensaurem Kalk und Schlammablagerungen hervorruft. Es hat toxische Eigenschaften, die auf seinen Gehalt an Arsen-, Phosphor- und Schwefelwasserstoff sowie auf organische Derivate dieser Verbindungen, z. B. tertiäres Vinylphosphin, zurückzuführen sind (7). Es wirkt daher bei unzureichender Verdünnung auf Fische und manche Fischnährtiere schädlich. Durch vorsichtige Neutralisation mit Salzsäure, die leicht lösliches Calciumchlorid bildet, jedoch dadurch die Nichtkarbonathärte im Vorfluter erhöht, besser mit kohlensäurehaltigen Rauchgasen, z. B. Verbrennungsgasen aus dem Schornstein, die durch Filterplatten bis zur Bildung von Calciumkarbonat (also nicht im Überschuß, bei noch schwachalkalischer Reaktion) eingeblasen werden, lassen sich die genannten Nachteile vermeiden. Das gebildete Calciumkarbonat muß in einer zweiten Stufe in Absetzbecken (auch Erdbecken) mit mindestens 4stündiger Aufenthaltsdauer abgetrennt werden.

Über Vergiftungsfälle infolge Eindringens von Carbidabwässern in ein zentrales Trinkwasserleitungsnetz berichtet Wüstenberg (5), über die Behandlung von Carbidschlamm-Rückständen und -Abwässern Scheruhn (6).

Bei der Entwässerung von Carbidschlamm in Filterpressen verwendet man mit Vorteil Nylongewebe an Stelle der gebräuchlichen Baumwolltücher. In einem Acetylenwerk wurde bei stündlicher Beschickung der Filterpressen der Schlamm bei einer Temperatur von 32–37° C entwässert. Die Lebensdauer der Nylon-Filtertücher betrug dabei bis zu 1 Jahr, während Baumwolltücher nur etwa 14 Tage vorhielten.

Der aus den Absetzanlagen stammende *Carbidnaßkalk* hat zur Mörtelherstellung für Bauzwecke (an Stelle von Weißkalk), für Putz- und Anstrichzwecke, zur Neutralisation saurer Abwässer, zur Aufarbeitung ammoniakhaltiger Abwässer, zur Enthärtung von Kühlwässern, als Dünge- und Bodenverbesserungsmittel

(nach Trocknung und Vermahlung) u. a. Verwendung gefunden (4). Eisen u. a. Metalle verarbeitende Industriebetriebe, die neben einer Acetylen-Schweißanlage noch eine Beizereianlage haben, können die bei ersterer anfallenden Abwässer auch unmittelbar zur Neutralisation der von letzterer abfließenden Spülwässer benutzen.

Schrifttum

1. WALTER, F., Acetylen in: F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. Aufl., Bd. III, S. 43–65. München-Wien 1953. Verlag Urban & Schwarzenberg.
2. FISCHER, E. J., Abfallstoffe der anorganisch-chemischen Industrie und ihre Verwertung (Abschnitt «Abfälle von der Herstellung von Metallcarbiden und von der Carbidverwertung-Acetylenerzeugung»). Dresden-Leipzig 1936. Verlag Th. Steinkopff.
3. SIERP, FR., Gewerbliche und industrielle Abwässer 2. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959. Springer-Verlag.
4. Deutscher Acetylenverein e. V., Karbidkalk und seine Verwertung. 2. Aufl. Berlin-Friedenau 1941.
5. WÜSTENBERG, J., Über die Notwendigkeit einer betriebssicheren Trennung von werkseigenem Brauch- und zentralem Trinkwasser in Betrieben mit mehrfacher Wasserversorgung. Arch. f. Hyg. 132 (1950), 227–240.
6. SCHERUHN, W., Unfall bei der Beseitigung von Carbidschlamm-Abwässern. Chem. Ing. Techn. 23 (1951), 552.
7. MEINCK, F., Le problème des eaux usées industrielles nuisibles à la santé. Bull. Org. Mond. Santé 14 (1956), 1061–1078.

12. Radioaktive Abwässer

Allgemeines

Der Anfall radioaktiver Abwässer im Uranbergbau, in Kernreaktoren (Atommeilern, Uranbrennern), in Krankenhäusern, in denen Nuklide für strahlentherapeutische Zwecke verwendet werden, sowie in Forschungs- und Untersuchungslaboratorien hat abwasserfachlich neuartige Probleme aufgeworfen. Die üblichen Gradmesser für die Beurteilung der Abwasserbeschaffenheit versagen, ausschlaggebend ist allein die Art und Intensität der Strahlung. Diese muß auf ein für den Menschen und seine Umwelt erträgliches und ungefährliches Maß zurückgeführt werden, um die sonst zu erwartenden, unübersehbaren Schäden zu vermeiden. Für diesen Zweck haben sich eine Reihe von an sich bekannten Verfahren der Wasser- und Abwasserbehandlung in z. T. neuartigen Kombinationen und Modifikationen als geeignet erwiesen.

Entstehung der Abwässer

a) Erzaufbereitung. Ausgangsmaterial für die Kernreaktoren sind die Uranerze. Diese werden in Erzaufbereitungsanlagen zerkleinert und angereichert, daran anschließend chemisch aufgeschlossen. Hierbei ergeben sich als Abfallprodukte Staub und Trüben, ferner Lösungen, Dämpfe und sonstige Rückstände, die wegen ihrer Radioaktivität nach besonderen Gesichtspunkten (s. unten) aufgearbeitet und beseitigt werden müssen. Die Abwässer der Uranerz-Aufbereitungsanlagen können durch ihren Gehalt an radioaktiven Schwebestoffen die Verwendbarkeit des Wassers im Vorfluter für bestimmte Zwecke (Filmindustrie, Herstellung photographischer Papiere) beeinträchtigen. – Der Schlamm, der Uran enthält und Radon abgibt, hat eine niedrige Aktivität und stellt im allgemeinen keine ernste

Gefahr für die Umgebung dar, wenn er wirksam abgeschirmt gespeichert wird. Wegen der langen Halbwertszeit der radioaktiven Schlammbestandteile kommt der richtigen Auswahl der Lagerstelle besondere Bedeutung zu.

b) Radiochemische Trenn- und Aufbereitungsanlagen s. unter e).

c) Kernreaktoren. In den Kernreaktoren wird die beim radioaktiven Zerfall des Urans ausgesandte Strahlung zur Gewinnung von Energie und von durch Bestrahlung radioaktiv gemachtem Material (künstliche Nuklide) benutzt. Auch die Zerfalls- oder Spaltprodukte des Urans sind hochaktiv und bilden ein wichtiges Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Radionukliden.

Bei den Zerfallsreaktionen werden gewaltige Wärmemengen frei, die abgeführt werden müssen. Kernreaktoren können durch Luft, Wasser, flüssige Chemikalien und andere Medien gekühlt werden. Geschieht dies durch Wasserkühlung, so ist zu beachten, daß das Wasser infolge der Bestrahlung ebenfalls radioaktiv wird (induzierte Radioaktivität). Zwar unterliegen die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff, aus denen sich das Wasser zusammensetzt, wegen ihres geringen Wirkungsquerschnittes nicht leicht der Kernumwandlung und die Isotope, die sie bilden, sind kurzlebig, aber die gelösten und ungelösten Bestandteile des Wassers und die vom Wasser aufgenommenen Korrosionsprodukte des Kühlwassersystems können beim Durchgang durch das Kühlsystem im Reaktorinnern durch Neutronenbeschuß Kernumwandlungen erfahren und Isotope von bedenklich langer Halbwertszeit bilden. Aus diesem Grunde wird das für Kühlzwecke benötigte Wasser sorgfältig gefiltert und in einer Ionenaustauscher-Anlage entsalzt sowie im geschlossenen Kreislauf (primärer Kreislauf) verwendet. Seine Wärme wird in einem Wärmeaustauscher von einem zweiten, offenen oder geschlossenen Kühlsystem (sekundäres System) abgeführt. Trotzdem reichert es sich im Laufe der Zeit mit Korrosionsprodukten an, die radioaktiv sind. Um die Aktivität des Kühlwassers im Primärsystem in Grenzen zu halten, wird gewöhnlich ein Teilstrom laufend durch ein Filter und eine Entsalzungsanlage geschickt und dann in den Kreislauf wieder eingeführt. Hierbei werden das Filter und das Austauschmaterial allmählich selbst radioaktiv. Wenn sie «heiß» geworden sind, werden sie durch anderes Material ersetzt und gefahrensicher beseitigt, z. B. durch strahlungssichere Stapelung (s. unten). Das Wasser im sekundären Kühlsystem ist nicht radioaktiv und kann daher unbedenklich in den Vorfluter eingeleitet werden, sofern sich dabei keine unzulässige Erhöhung der Temperatur ergibt.

Die Kühlwassermenge des mit einem Durchlauf-Kühlsystem ausgestatteten Kernreaktors Hanford würde zur Versorgung einer Stadt von 1,5 Mill. Einwohnern ausreichen (2). Bei einem Wasserverbrauch von 250 l je Kopf und Tag entspricht dies einer Wassermenge von 4–5 m^3/sec. Demgegenüber gibt Straub (1) den vornehmlich aus Kühlwässern bestehenden Abwasseranfall des Oak Ridge National Laboratory mit 18750 m^3 in der Woche an.

d) In den *Laboratorien von Kernenergieanlagen* entstehen Abwässer und Abfallflüssigkeiten von teils schwacher, teils stärkerer Radioaktivität in gewöhnlich nur geringer Menge. Die schwach radioaktiven Abwässer können nach geeigneter Behandlung in den Vorfluter abgeleitet werden; stärker radioaktive Abfälle müssen strahlungssicher gelagert werden.

e) Aufarbeitung der Zerfalls- oder Spaltprodukte der Uranstäbe. Die erschöpften Brennelemente der Kernreaktoren werden vor ihrer Überführung in eine radiochemische Trenn- und Aufarbeitungsanlage unter Wasser 8 Monate aufbewahrt, damit der kurzlebige Teil ihrer Radioaktivität abklingen kann. Das Wasser in

diesen «Kühlbecken» kann stark radioaktiv beeinflußt werden, wenn die Hülsen der Brennelemente schadhaft sind. Deshalb läßt man dieses Wasser ständig durch einen Ionenaustauscher zirkulieren, der die vom Wasser aufgenommenen Spaltprodukte zurückhält. – In Trenn- und Aufarbeitungsanlagen werden Erzkonzentrate aufgearbeitet und die für die praktische Verwendung brauchbaren wertvolleren Kernspaltprodukte der Brennelemente durch chemische Lösungs-, Fällungs- und Anreicherungsreaktionen isoliert. Hierbei ergeben sich Rückstände und hochkonzentrierte Abfallflüssigkeiten (bis zu 20 l je g Uran) von z. T. sehr starker Radioaktivität (30 bis 120 Curie/l). Die Aufarbeitung der Produkte und die Behandlung der Abwässer und Klärrückstände (s. unten) muß unter wirksamer Abschirmung gegen die Strahlung durchgeführt werden.

Radioaktive Abwässer entstehen ferner bei der *Wäsche* der mit radioaktivem Material verschmutzten *Arbeitskleidung* der in Kernreaktoren beschäftigten Personen. Auch diese Abwässer können eine starke Radioaktivität besitzen und müssen daher nach den gleichen Gesichtspunkten behandelt werden wie die chemisch verunreinigten Abwässer der Aufarbeitung.

f) Krankenhäuser, Forschungslaboratorien usw. Die dort anfallenden radioaktiven Abwässer ergeben sich durch den Gebrauch von käuflich erhältlichen Radionukliden für bestimmte Zwecke, z. B. für die Strahlentherapie, zur Markierung, für die Materialprüfung usw. In Krankenhäusern können nur solche Radionuklide ins Abwasser gelangen, die eingenommen oder injiziert werden. Zu diesen gehören vor allem Radiojod J^{131}, Radiophosphor P^{32} und Radiogold Au^{198}. Die Mengen, in der diese Nuklide angewandt werden, betragen für J^{131} und P^{32} jeweils 5–10 mc. Bei Schilddrüsenkrebs können aber 100 mc J^{131} verabreicht werden, und bei Anwendung von Au^{198} kommen ähnliche Mengen in Betracht. Jod und Phosphor werden vom Körper allmählich ausgeschieden; bei kleiner Dosis sind es am 1. Tage 10–15%, am 2. Tage noch 5% und in der Folge zunehmend geringere Anteile der verabreichten Menge. Bei starker Dosis können am 1. Tage bis zu 70%, am 2. Tage 10–15% usw. wieder ausgeschieden werden. Radiogold wird nach Gebrauch künstlich aus dem Körper wieder entfernt. – Bei den in Forschungslaboratorien und in der Wirtschaft benutzten Isotopen handelt es sich um Produkte, die sowohl hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung als auch hinsichtlich der Art ihrer Radioaktivität starke Unterschiede aufweisen können. Zum Teil sind es Abfälle von ursprünglich stärkerer Radioaktivität, die durch Lagerung an Strahlungsintensität eingebüßt haben. Bei ihrer Beseitigung dürfen die durch die Gefährlichkeit des Materials gebotenen Vorsichtsmaßnahmen nicht außer Acht gelassen werden. Falls eine direkte Ableitung in einen Vorfluter oder in die Kanalisation nicht zulässig ist, müssen sie entweder aufgearbeitet oder wie Atommüll behandelt werden.

Eigenschaften der Abwässer

Für die Beurteilung der Abwässer ist in erster Linie ihre Radioaktivität maßgebend. Hierbei kommt es nicht nur auf die Strahlungsintensität, sondern auch auf die Art der Strahlung und der vorhandenen Nuklide an.

In *physiologischer* Hinsicht zeigen die Nuklide der einzelnen Elemente ein verschiedenes Verhalten. Bestimmte Nuklide werden vom menschlichen und tierischen Körper aufgenommen und für den Aufbau der Zellen verwendet. Dies ist z. B. für die Isotope des Calciums, Strontiums und Phosphors, die als Baustoffteile der Knochen bzw. des Marks zu den betreffenden Stellen hingeführt

werden und sich dort anreichern. Ähnliches trifft auch für das Jod zu, das zum Aufbau der Schilddrüsensubstanz dient. Nuklide dieser Art sind wegen ihrer über längere Zeiträume sich erstreckenden und daher besonders nachhaltigen Wirkung besonders gefährlich.

Im gleichen Sinne sind die Elemente zu bewerten, die, obwohl sie nicht Bestandteile des menschlichen und tierischen Körpers sind, ebenfalls aufgenommen werden und im Körper verbleiben. Zu diesen gehören das Blei und andere Schwermetalle, ferner das Plutonium und das Barium, die beide im strahlungsempfindlichen Skelett angereichert werden.

Auch solche Radionuklide, die zwar verhältnismäßig schnell aus dem Körper wieder ausgesondert, aber bevorzugt in irgendeinem Organ angereichert werden, sind als besonders gefährlich anzusehen. Als Beispiel mögen die Isotope des Natriums und des Chlors dienen.

Als weitere Gruppe sind in diesem Zusammenhang diejenigen Atomarten zu nennen, die vom Körper überhaupt nicht absorbiert und daher rasch wieder ausgeschieden werden. Hierher gehören z. B. Aluminium und Silizium.

Aus diesen Gründen ergeben sich für die einzelnen Nuklide verschieden hohe maximal zulässige Konzentrationen (MZK) in Wasser und Luft. Für einige wichtigere Nuklide ist die MZK, die ohne Gefahr mit dem Trinkwasser und mit der Luft von der Gesamtbevölkerung ständig aufgenommen werden kann, ferner auch die Art der Strahlung in umstehender Tabelle angegeben. Die Zahlen sind auf Grund der MZK-Werte in den «Richtlinien der Europäischen Atomgemeinschaft zur Festlegung der Grundnormen für den Gesundheitsschutz der Bevölkerung und der Arbeitskräfte gegen die Gefahren ionisierender Strahlung» (24) zusammengestellt.

Die maximal zulässige Konzentration für nicht identifizierte Spaltprodukte im Trinkwasser beträgt für die Gesamtbevölkerung 10^{-8} Mikrocurie/ml.

Unter *Halbwertszeit* versteht man die Zeit, innerhalb der die Radioaktivität eines Nuklids durch natürlichen Zerfall auf den halben Betrag zurückgeht; sie ist eine für das Nuklid charakteristische Größe. Die Halbwertszeiten der einzelnen Nuklide sind sehr verschieden und liegen für die gegenwärtig bekannten etwa 700 Nuklide zwischen 10^{-7} und 10^{17} sec, d. h. zwischen Bruchteilen einer Sekunde und Milliarden von Jahren. In der Tabelle auf S. 222 sind auch die Halbwertszeiten der wichtigeren Radionuklide aufgeführt.

Strahlungsschäden können beim Menschen und bei Tieren sowohl durch von außen wirkende Strahlen als auch durch in den Körper eingedrungene oder aufgenommene radioaktive Stoffe entstehen. Als lebensgefährliche Strahlungsdosis von Röntgen- oder Gamma-Strahlen gilt für

Kleinlebewesen	300000 r[1]),
Insekten	150000 r,
Säugetiere	100–1000 r,
Menschen	400 r.

Pflanzen zeichnen sich durch eine wesentlich geringere Empfindlichkeit aus.

---

[1]) 1 r (Röntgen) ist diejenige Strahlungsdosis von Röntgen- und Gammastrahlen, die in 1 cm^3 Luft unter Normalbedingungen eine Ionenmenge von 1 elektrostatischen Einheit erzeugt. 1 Milligramm Radium = 1 Millicurie (mc) erzeugt in 1 cm Abstand 8 r/h. Eine Strahlungsmenge von 1 Curie entspricht $3{,}7 \cdot 10^{10}$ Zerfallsimpulsen/sec im Geigerzähler.

Halbwertszeiten und maximal zulässige Mengen bestimmter Radioisotope in Trinkwasser und Luft (für die Gesamtbevölkerung)

Atomart	Halbwertszeit	Strahlung			Luft $\mu c/cm^3$	Wasser $\mu c/cm^3$
Uran U^{238}	$4{,}51 \cdot 10^9$ a	α	β	γ	$3 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Uran U^{233}	$163 \cdot 10^3$ a	–	–	–	$3 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-7}$
Radium Ra^{226}	1590 a	α	β	γ	$8 \cdot 10^{-13}$	$4 \cdot 10^{-9}$
Plutonium Pu^{239}	$24 \cdot 10^3$ a	α	–	–	$2 \cdot 10^{-13}$	$3 \cdot 10^{-7}$
Polonium Po^{210}	138 d	α	β	γ	$5 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-7}$
Kohlenstoff C^{14}	5720 a	α	β	γ	10^{-6}	$3 \cdot 10^{-4}$
Wasserstoff H^3	12,46 a	β	–	γ	10^{-6}	$2 \cdot 10^{-2}$
Calcium Ca^{45}	152 d	β	–	γ	$8 \cdot 10^{-10}$	10^{-5}
Phosphor P^{32}	14,3 d	β	–	γ	10^{-8}	$2 \cdot 10^{-5}$
Schwefel S^{35}	87,1 d	β	–	γ	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Kalium K^{42}	12,4 h	β	–	γ	$6 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Natrium Na^{24}	14,9 h	β	–	γ	10^{-7}	$8 \cdot 10^{-4}$
Chlor Cl^{36}	$0{,}4 \cdot 10^6$ a	β	R	–	$6 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-4}$
Eisen Fe^{55}	2,9 a	–	R	γ	$7 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Eisen Fe^{59}	47 d	β	–	γ	$2 \cdot 10^{-9}$	10^{-5}
Mangan Mn^{56}	2,6 h	β	–	γ	$5 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Kupfer Cu^{64}	12,8 h	β	R	γ	$9 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Jod J^{131}	8 d	β	–	γ	$6 \cdot 10^{-10}$	$6 \cdot 10^{-6}$
Strontium Sr^{89}	53 d	β	–	–	$2 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 10^{-6}$
Sr^{90} + Yttrium Y^{90}	25 a	β	–	–	$2 \cdot 10^{-11}$	$8 \cdot 10^{-8}$
Argon Ar^{41}	1,82 h	β	–	γ	$5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Xenon Xe^{133}	5,3 d	–	–	–	$4 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-4}$
Xenon Xe^{135}	13 m	β	–	γ	$2 \cdot 10^{-7}$	10^{-4}
Kobalt CO^{60}	5,3 a	β	R	γ	$8 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Gold Au^{198}	2,69 d	β	–	γ	10^{-8}	$6 \cdot 10^{-5}$
Gold Au^{199}	3 d	β	–	γ	$3 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Chrom Cr^{51}	26 d	β	R	γ	$4 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Nickel Ni^{59}	1,54 d	β	–	–	$7 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-4}$
Molybdän Mo^{99}	68 h	β	–	γ	$5 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-4}$

a = Jahr, d = Tag, h = Stunde, m = Minute,
R = Röntgenstrahlung im Zusammenhang mit Kernumwandlung

Bei anderen ionisierenden Strahlungen dient als entsprechende Einheit der Energiedosis das «Rad». 1 rad = 100 erg pro Gramm bestrahlten Stoffes an der Bestrahlungsstelle. In der biologischen Wirkung auf den Menschen unterscheiden sich die Strahlenarten voneinander. Bezogen auf Röntgen- und Gammastrahlen mit der relativen biologischen Wirkung (RBW) 1 beträgt die RBW anderer ionisierender Strahlenarten:

Strahlenart	relative biologische Wirkung	Biologische Wirkung
Röntgen- und Gammastrahlen	1	Ganzkörperbestrahlung (kritisches
Beta-Strahlen	1	Organ: blutbildendes Gewebe)
schnelle Neutronen sowie Protonen bis zu 10 MeV	10	Ganzkörperbestrahlung (kritische Reaktion: Kataraktbildung)
Alpha-Strahlen, die von natürlichen Radioelementen ausgesandt werden	20	Karzinogenese
schwere Rückstoßkerne	20	Katarakt

Die «biologische Wirkungsdosis», genannt RBW-Dosis, ist das Produkt aus der Energiedosis in Rad und dem RBW-Faktor. Die RBW-Dosis wird in Rem ausgedrückt.

Von außen wirkende α- und β-Strahlen haben ein geringes Durchdringungsvermögen und werden fast unmittelbar an der Hautoberfläche absorbiert. γ-Strahlen und Neutronen hingegen durchdringen den Organismus. Durch die Strahleneinwirkung werden vor allem die blutbildenden Organe sowie das Drüsen- und Hormonsystem geschädigt. Hierbei ist zwischen Frühschäden, Spätschäden und genetischen Einwirkungen zu unterscheiden.

Frühschäden treten auf in Form von Schleimhautentzündungen, Rötungen der Haut, Verschwinden der Hautpigmente, Haarausfall, Knochengeschwülsten und Wachstumshemmungen bei Jugendlichen.

Spätschäden sind Leukämie, Leukopenie, Strahlenkrebs und Trübungen der Augenlinsen (Katarakte).

Genschäden stellen eine Schädigung des Erbgutes dar und sind irreversibel (15). Sie wirken sich durch die Nachkommenschaft auf eine wachsende Zahl von Personen aus. Deshalb muß jede über die natürliche, ohnehin vorhandene hinausgehende Strahlenbelastung so klein wie möglich gehalten werden. Diesem Zweck dient die Aufstellung von höchstzulässigen Dosiswerten für die Gesamtbevölkerung und für bestimmte Bevölkerungsgruppen, wie z. B. Beschäftigte in Strahlenbetrieben, der Personenkreis in der unmittelbaren Umgebung von starken Strahlenquellen usw.

Für die Gesamtbevölkerung ist die bis zum Alter von 30 Jahren kumulierte höchstzulässige Dosis der Strahlung auf 5 rem pro Person festgesetzt worden. Für beschränkte Kreise von Personen, die ionisierenden Strahlungen ausgesezt sind, gelten als höchstzulässige Dosen 0,5 bzw. 1,5 rem pro Jahr (24). Der «natürliche Strahlenpegel», d. i. die radioaktive Strahlung, die auf der Erdoberfläche durch kosmische und terrestrische Einflüsse besteht, bewegt sich je nach dem Standort zwischen 0,03 und 0,3 r im Jahr. Die durchschnittliche Belastung des Menschen mit natürlicher Radioaktivität während eines Zeitraumes von 30 Jahren wird auf 3,4 r geschätzt. Demgegenüber ist die gegenwärtige Belastung durch künstliche Strahlungsquellen (in erster Linie: Röntgendurchleuchtungen) im gleichen Zeitraum etwa 0,9 r.

Abwasserbehandlung (Dekontamination)

Die besonderen Schwierigkeiten, die sich der Lösung der Abwasserfrage entgegenstellen, beruhen darauf, daß

1. Radioaktivität nicht vernichtet werden kann, sondern nur durch Zerfall der vorhandenen Isotope nach Maßgabe ihrer Halbwertszeit (s. Tabelle auf S. 222) verschwindet. Bei Abwässern mit sehr kurzlebigen Nukliden bietet sich in der Speicherung in Rückhaltebecken ein Mittel, um die Radioaktivität vor der Ableitung in den Vorfluter auf einen unschädlichen Wert absinken zu lassen. Den Zeitraum der Speicherung, innerhalb dessen die Radioaktivität auf den hundertsten Teil zurückgeht, kann man mit einiger Annäherung durch Multiplikation der Halbwerstzeit mit 6 bis 7 ermitteln. Bei längerlebigen Radionukliden scheitert dieses Verfahren an der Größe der erforderlichen Anlagen. Die einzige Möglichkeit besteht in diesem Falle in der Anreicherung der Nuklide zu einem Konzentrat, das dann in einer für die Umwelt unschädlichen Weise beseitigt werden muß;

2. die Radionuklide entsprechend ihrer Stellung im periodischen System der Elemente ein verschiedenartiges chemisches Verhalten zeigen. Aus diesem Grunde gibt es kein chemisches Verfahren der Anreicherung der Nuklide, das allgemeiner Anwendung fähig wäre. Die Art der Behandlung muß sich deshalb nach den Eigenschaften der Radionuklide, und zwar nach den chemischen, physikalischen und sonstigen Eigenschaften, richten. Allerdings besteht dabei die Möglichkeit, verschiedene Nuklide, die sich in der einen oder anderen Hinsicht gleichartig verhalten, zu einer Gruppe zusammenzufassen und gemeinsam zu behandeln. Die Versuche auf diesem Gebiet zielen darauf ab, durch Kombination mehrerer Behandlungsverfahren die Reihe der erfaßbaren Nuklide so vollständig als möglich zu gestalten;

3. die Konzentration, in der die Radioisotope in den Abwässern vorliegen, gewichtsmäßig ausgedrückt, überaus gering ist, trotzdem die Strahlungsenergie beträchtlich sein kann. Im Trinkwasser unbedenklich ist z. B. das Radium erst in einer Konzentration unter $4 \cdot 10^{-9}$ Gamma Ra^{226} im ml.

Die Behandlung der Abwässer muß sich in erster Linie nach der Stärke ihrer Radioaktivität richten. Abwässer, deren Aktivität unter 10^{-3} μc/ml liegt, können als schwach radioaktiv bezeichnet werden. Sie erfordern keine besondere Abschirmung der Anlagen zu ihrer Behandlung. – Von einer mittleren Radioaktivität spricht man bei Strahlungswerten bis 1 μc/ml, während die Radioaktivität der konzentrierten Abwässer auf 10^2 mc/ml und darüber ansteigen kann. Die Behandlung dieser sowie auch der mäßig radioaktiven Abwässer gestaltet sich wegen der notwendigen Schutzmaßnahmen schwierig. Die Behandlungsanlagen müssen wirksam abgeschirmt sein und erforderlichenfalls von außen bedient werden können.

Die schwach radioaktiven, α-emittierenden *Abwässer* der *Aufbereitung von Uranerzen* müssen vor ihrer Ableitung in einen Vorfluter durch Sedimentation in Becken, Absetzteichen usw. wirksam geklärt werden, um die in ungelöster Form, aber sehr feiner Aufteilung vorliegenden Schwebestoffe zurückzuhalten.

Die schwache Radioaktivität des *Kühlwassers* von Kernreaktoren mit Durchlaufkühlung (Hanford, USA) ist vornehmlich von kurzer Halbwertszeit. Die Kühlwässer werden daher in Speicherbecken für mehrtägigen Durchfluß solange zurückgehalten, bis ihre Aktivität auf das zulässige Maß abgeklungen ist. Die aus den Speicherbecken des Kernreaktors Hanford in den Columbia-Fluß eingeleiteten Abwässer haben z. B. eine Restaktivität von 3,7 c/Woche und liegen damit unter der von der Aufsichtsbehörde festgelegten Höchstgrenze von 35 c/Woche (zulässiger Höchstwerte eines Tages: 5 c).

Für den Kernreaktor Harwell, England, wo die Abwässer in die Themse eingeleitet werden, hat die zuständige Aufsichtsbehörde mit Rücksicht auf die unterhalb der Abwassereinleitungsstelle gelegene Wasserentnahme der Londoner Wasserwerke wesentlich höhere Anforderungen gestellt. Dort gilt als zulässiger Höchstwert der Radioaktivität 20 c/Monat und nicht mehr als 5 c an einem Tag. Um diesen Anforderungen zu genügen, müssen die schwach radioaktiven Abwässer durch chemische Fällung (s. unten) behandelt werden; die Radioaktivität geht dabei in die Klärrückstände über.

Die Behandlung der radioaktiven Abwässer und Abfallprodukte, die nicht lediglich gespeichert werden, zielt darauf ab, die Radioaktivität in einem möglichst kleinen Rückstand, der dann gefahrensicher beseitigt werden muß (s. unten), anzureichern. Abwässer mit sehr hohen Radioaktivitäten werden zweckmäßigerweise nicht durch Leitungen abgeführt, sondern in strahlengeschützten Stahl-

behältern in die Aufarbeitungsanlage befördert. Bewährte Anreicherungsverfahren sind:

1. Eindampfung. Dieses Verfahren der Anreicherung radioaktiver Stoffe kommt aus wirtschaftlichen Gründen für die Kühlwässer nicht in Betracht. Dagegen wird es für die Einengung der hochaktiven Abwässer und Reaktionslösungen, die bei der Aufarbeitung und Trennung der Zerfallsprodukte des Urans entstehen, angewandt. Die einzudampfende Flüssigkeit wird zur Fixierung etwa vorhandener flüchtiger Nuklide stark alkalisch gemacht; zur Vermeidung des Schäumens und Spuckens bei der Eindampfung, durch welche die Wirksamkeit der Dekontamination stark herabgesetzt werden kann, werden Schaumverhütungsmittel zugesetzt. Des Schäumens wegen müssen Eindampferanlagen ferner mit wirksamen Dephlegmatoren ausgerüstet sein. Das Schema der Eindampfanlage des Kernreaktors Oak Ridge ist in Abb. 97 dargestellt (12).

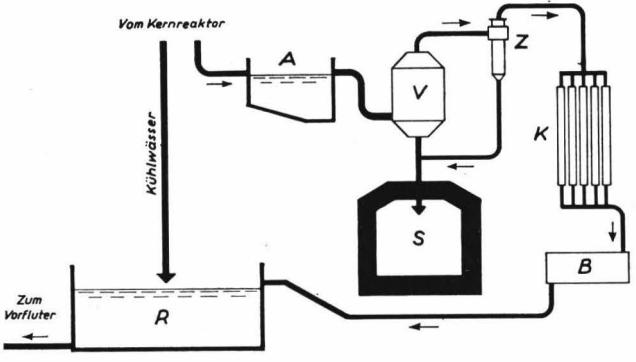


Abb. 97: Schema einer Eindampfanlage für radioaktive Abwässer. A Ausgleichbecken für hochradioaktive Abwässer, V Verdampfer, Z Zyklonabscheider, K Kondensator, B Sammelbehälter für Kondensatorabläufe, R Rückhaltebecken für schwach radioaktive Abwässer von kurzer Halbwertszeit, S Speichertank für hochaktive Konzentrate

Bei der Eindampfung wird praktisch die gesamte Radioaktivität im Destillationsrückstand erfaßt, während das Kondensat eine nur noch geringfügige Strahlung aussendet. In der Eindampfanlage in Oak Ridge wird das radioaktive Material auf 1/60 seines Volumens eingeengt. Diese Anlage arbeitet mit einem Entaktivierungsfaktor von 10^5. Das in den Vorfluter abfließende Kondensat hat eine Radioaktivität von 0,224 c/Woche. Eine andere im Fachschrifttum beschriebene Anlage (9), in der Lösungen von Alpha- sowie Beta- und Gamma-Strahlern aufgearbeitet werden, arbeitet mit einem Entaktivierungsfaktor von 10^7. Die Kosten für die Eindampfung von 500 m^3 Abwässern im Monat werden mit rund 1,55 DM je m^3 angegeben. Bezüglich der Beseitigung der radioaktiven Rückstände s. unten.

2. Chemische Behandlung. Das Verhalten der Nuklide gegenüber Fällungsmitteln und anderen chemisch einwirkenden Stoffen ist naturgemäß verschieden. Im allgemeinen zeigen aber gewöhnlich die zu ein und derselben Gruppe des periodischen Systems gehörigen Elemente in dieser Hinsicht mehr oder weniger gleichartiges Verhalten. Darüber hinaus kann auch ein bestimmtes Fällungsmittel Fällungen mit Elementen verschiedener Gruppen des periodischen Systems ergeben.

Die bei der *Aufarbeitung von Uran-Brennelementen* entstehenden Abwässer mit Aluminium (von den Schutzhüllen stammend) und Nukliden aus dem mittleren Bereich des periodischen Systems (Sr^{90}, Cs^{137}) werden mit Natriumsilikatlösung gefällt. Es bildet sich Aluminiumsilikagel, das die sonstigen radioaktiven Bestandteile entweder durch Adsorption oder chemisch bindet. Nach Entwässerung kann die Masse gebrannt werden; sie wird dabei steinhart und chemisch kaum angreifbar, so daß sie unter gegebenen Voraussetzungen im Boden direkt gelagert werden kann (17). Die Reaktionslösung kann nach 10–15jähriger Lagerung als schwach radioaktives Abwasser weiterbehandelt werden.

Ein anderes, ebenfalls auf die Isolierung von Sr^{90} und Cs^{137} abzielendes Verfahren (18) besteht darin, die hochaktive Abfallflüssigkeit zur Trockne einzudampfen und den Rückstand auf 300° C zu erhitzen, um alle Nitrate bis auf die der Alkalien und Erdalkalien in die unlöslichen Oxyde überzuführen. Der Rückstand wird dann mit Wasser ausgezogen, wobei die Isotopen des Strontiums und Cäsiums in Lösung gehen. Diese Lösung wird zum Zwecke der Lagerung eingeengt, während der Auslaugungsrückstand nach verhältnismäßig kurzer Zeit seine Radioaktivität weitgehend eingebüßt hat.

Auf chemischen und physikalisch-chemischen Vorgängen beruht die Wirkung des von LAUDERDALE und EMMONS (3) erprobten *Stahlwollefilters*, bei welchem die Anreicherung der Radioaktivität im Schlamm durch Zementations- und Flockungsvorgänge bewirkt wird. Ein solches Filter vermag bei einer Belastung von 12 m/h 85,26% der durch β-Strahlung verursachten Radioaktivität zurückzuhalten. Bei den Versuchen der genannten Autoren betrug der Wirkungsgrad eines solchen Filters gegenüber

Ruthenium	95,96%	Zirkon	99,39%
Strontium	69,72%	seltenen Erden . .	86,81%
Cer	97,13%	Cäsium	59,74%
Niob	98,7 %	Tellur.	98,34%

Bei nachlassender Wirkung ist das Stahlwollefilter leicht durch eine Spülung mit Salzsäure zu regenerieren.

Die in der Wasser- und Abwasserreinigung gebräuchlichen *Fällmittel* scheinen für die Behandlung radioaktiver Abwässer nur beschränkt brauchbar zu sein, da sie hinsichtlich der Erfassung der Nuklide einen zu schmalen Wirkungsbereich haben und z. T. auch keine befriedigende Ausflockung bewirken. Nachteilig ist auch der verhältnismäßig große Schlammanfall, der das Problem der endgültigen Beseitigung der Radioaktivität erschwert. Immerhin gelingt es mit Aluminium- oder Eisensalzen unter bestimmten Bedingungen, wie z. B. bei gleichzeitiger Verwendung von Soda, anschließender Filtration usw., die Radioisotope des Cers, Yttriums und Phosphors mit einem Wirkungsgrad von 98% auszuflocken. Unbefriedigend ist aber die Wirkung bei den Isotopen des Strontiums und Jods. Um das Jod mit den genannten Fällmitteln in nennenswerter Menge zu erfassen, bedarf es des Zusatzes von Kupfer- oder Silbersalzen bzw. von Aktivkohle; auch dann kommt man aber über einen Wirkungsgrad von 75% nicht hinaus.

Die radioaktiven Abwässer der Wäscherei eines Kernreaktors haben NEWELL und Mitarbeiter (4) chemisch unter Anwendung folgender Fällmittelzusätze gereinigt: Calciumchlorid: 300 mg/l, Natriumsilikat: 20 mg/l, Eisen(III)chlorid: 60 mg/l Fe, Ätznatronlauge zur pH-Korrektur auf 12,0. Bei einem durchschnittlichen Wirkungsgrad von 85,5% war der Schlammanfall beträchtlich; er betrug je m^3 Abwasser 58,5 l.

Durch *Phosphatfällung* (Na_3PO_4 bzw. KH_2PO_4, $Ca(OH)_2$, pH um 11,5) lassen sich nach LAUDERDALE (5) die Radioisotope des Cers, Strontiums, Yttriums und Zinks mit einem Wirkungsgrad zwischen 97,8 und 99% ausfällen, während beim Antimon-Isotop nur 67,4% und beim Wolfram-Isotop sogar nur 10% der Radioaktivität auf diese Weise beseitigt werden konnten. Bei der Phosphatfällung ist die Form, in der das verwendete Phosphat vorliegt, von Bedeutung. Die besten Ergebnisse wurden mit Trinatriumphosphat erzielt. Ferner spielen auch das Verhältnis $Na_3PO_4 : Ca(OH)_2$ und der pH-Wert eine wichtige Rolle. Bei pH-Werten über 11,3 wird durch eine Verschiebung des Phosphat-Kalk-Mengenverhältnisses nach oben über den Wert 2,2 hinaus keine wesentliche Verbesserung der Flockung mehr erzielt. Bei Verwendung von Aluminiumsulfat und Natriumphosphat als Fällmittel können in einem Gang etwa 70% des radioaktiven Materials ausgeschieden werden (15). Dagegen kann der Erfolg der Behandlung gesteigert werden, wenn die Phosphatfällung mit einer Tonbehandlung (100 mg/l Ton) kombiniert wird. Bei Abwässern, in denen die Zerfallsprodukte des Urans im Gemisch vorlagen, wurden mit diesem Verfahren Wirkungsgrade von über 99% (Entaktivierungsfaktor 10^2) festgestellt. Wahrscheinlich ist dieser günstige Einfluß des natürlichen Tons z. T. auf dessen zeolithische, z. T. auch auf seine die Flockung fördernden Eigenschaften zurückzuführen. – Durch Brennen des Tons nach seiner Verwendung als Adsorbens bei Temperaturen um 1000° C werden die radioaktiven Stoffe fixiert, und die Masse kann nach amerikanischen Erfahrungen dann an sicherer Stelle in der Erde gelagert werden. Es ist vorgeschlagen worden, die Masse bis zur Schmelze zu erhitzen, um ihre Beständigkeit zu erhöhen (1).

Sind die im Abwasser enthaltenen radioaktiven Elemente bekannt, so kann bei Anwendung des FUHRMANN-*Verfahrens* die chemische Behandlung mit wesentlich höherem Wirkungsgrad durchgeführt werden. Bei diesem Verfahren werden die betreffenden Elemente durch Zusätze der nicht radioaktiven Form künstlich angereichert und dann in üblicher Weise ausgefällt. Der Entaktivierungsfaktor ergibt sich aus dem Verhältnis von ausgeschiedenem zu in Lösung verbleibendem Element. Ist dieses beispielsweise 1000 : 1, so ist der Entaktivierungsfaktor 10^3.

Ionenaustausch. Die zeolithischen Eigenschaften natürlicher Bodenarten, z. B. des Tons, Kaolins, Bentonits und Montmorillonits, sind verschiedentlich mit gewissem Erfolg bei der Behandlung radioaktiver Abwässer erprobt worden. Mit Zusätzen von 100 mg/l Bentonit-Ton bei einem pH-Wert von 5,5 gelang es LOVE (6), aus den bei der Aufarbeitung von Zerfallsprodukten des Urans anfallenden Abwässern das Yttrium mit einem Wirkungsgrad von 98,8% zu erfassen. Die entsprechenden Werte für andere Radioisotope waren: Cer 94,3%, Zirkon + Niob 98,5%, Strontium 60,4%, Tellur 30,2%, Plutonium 94,2%. – LAUDERDALE konnte mit allerdings wesentlich größeren Zusätzen von Ton (50 g/l) die Radioaktivität einer Lösung, in der die Isotope zu etwa 95% aus Cäsium und 4,5% aus Ruthenium bestanden, mit einem Wirkungsgrad von 80–85% herabsetzen. Auch STRAUB (1) gelang es mit Tonzusätzen von 900 bis 4400 mg/l zum Rückstand (Konzentrat) einer Eindampfungsanlage für radioaktive Abwässer, die Radioaktivität mit einem Wirkungsgrad von 80–88% an den Ton zu binden. – Vor der Behandlung in Ionenaustauschern müssen die Abwässer von Schwebestoffen befreit werden. Gegebenenfalls ist ein Filter vorzuschalten. – Nuklide in kolloider Lösung werden in Ionenaustauschern nicht zurückgehalten. Einer Vorbehandlung bedürfen auch Abwässer, die Öl, Fett oder Seifen enthalten, da solche Stoffe die Austauschermasse überziehen und unwirksam machen.

Kunstharzaustauscher haben sich sowohl für die Hauptstufe als auch für die Endstufe der Behandlung radioaktiver Abwässer als geeignet erwiesen. Es müssen bei diesem Verfahren Anionen- und Kationenaustauscher nebeneinander oder kombiniert in einem Mischbettfilter verwendet werden, da nicht alle Nuklide im Kationenaustauscher zurückgehalten werden können, z. B. nicht die Isotope des Molybdäns, Tellurs und Rutheniums. Die Entaktivierungswirkung ist im allgemeinen vorzüglich, bei den einzelnen Nukliden aber nicht ganz einheitlich.

Kombinierte Verfahren. Durch Hintereinanderschaltung verschiedener Behandlungsstufen läßt sich die Radioaktivität eines Wassers oder Abwassers sehr weit herabsetzen. So berichten z. B. LAUDERDALE und EMMONS (3) über Versuche mit einem mehrstufigen Filteraggregat, bei dem als Filtermaterialien in der Reihenfolge ihrer Anwendung folgende Stoffe benutzt wurden: Stahlwolle, gebrannter Ton, Aktivkohle und ein Gemisch von Anionen- und Kationenkunstharzaustauschern auf Polystyrolbasis. Bei Filtergeschwindigkeiten von 12 m/h wurden in der Stahlwolle 85,26%, im gebrannten Ton weitere 11,99%, in der Aktivkohle weitere 0,80%, im Kationenaustauscher 1,92% und im Anionenaustauscher 0,21% der Anfangsradioaktivität beseitigt.

Biologische Reinigung. Die Befürchtung, daß die an der biologischen Reinigung von Abwässern beteiligten Organismen durch radioaktive Strahlung in ihrer Lebenstätigkeit gehemmt werden, hat sich nicht bestätigt. GRUNE und ELIASSEN (7) haben vielmehr nachgewiesen, daß eine durch das Phosphorisotop P^{32} bewirkte Radioaktivität von 10 mc/l ohne wesentlichen Einfluß auf die biochemischen Abbauvorgänge ist. Von RUCHHOFT (8) wurde auf Grund von Laborversuchen nachgewiesen, daß 1,4 Gamma Plutonium im Liter Abwasser durch 23 stündige Belebtschlammbehandlung zu 96% vom Schlamm absorbiert werden. Zur Zurückhaltung der im gereinigten Abwasser noch suspendierten feinen Schlammflöckchen ist aber die anschließende Feinreinigung des Abwassers in Sandfiltern notwendig. – In ähnlicher Weise hat STRAUB (1) radioaktives Jod (J^{131}) mit 90%igem Wirkungsgrad in 24–48stündiger Lüftungszeit im Belebtschlamm angereichert und durch 48stündiges Rühren mit abgestandenem Belebtschlamm die Radioaktivität des Rückstandes (Konzentrates) einer Eindampfanlage mit einem Gemisch von verschiedenen Radioisotopen um 60% herabgesetzt.

Im Hinblick auf den damit verbundenen wesentlich kleineren Schlammanfall ist auch dem Tropfkörperverfahren Beachtung geschenkt worden. Mit künstlich bereiteten Abwässern konnte im Versuchstropfkörper die durch Plutonium bewirkte Radioaktivität um Beträge über 75% herabgesetzt werden. Auch das Jodisotop J^{131} kann im Tropfkörper mit einem Wirkungsgrad von mindestens 85% zurückgehalten werden.

Beseitigung der radioaktiven Rückstände. Als Rückstand der Behandlung radioaktiver Abwässer verbleiben hochaktive Schlämme und Konzentrate, deren Beseitigung ein überaus ernstes Problem darstellt. Ihre Menge kann unter Beachtung der notwendigen Vorsichtsmaßnahmen in manchen Fällen durch Verbrennung weiter verringert werden. Dies trifft insbesondere zu, wenn es sich um organisches Abfallmaterial handelt, das mit radioaktiven Stoffen verunreinigt ist, wie z. B. gebrauchtes Filtrierpapier, nicht mehr einwandfrei zu reinigende Schutzkleidung, «heiß» oder unbrauchbar gewordene Füllmasse von Ionenaustauschern, Kunststoffolie, die als Schutzbelag in Laboratorien verwendet und bei Kontamination entfernt werden muß, usw. – Die aus Verbrennungsöfen für Atommüll ent-

weichenden Abgase können ebenfalls radioaktiv sein. STRAUB (1) berichtet über Untersuchungen, denen zufolge vom Nuklid

P^{32}	12% an der Kaminwandung,	2% im Abgas,	86% in der Asche
Sr^{89}	9% „ „ „	1% „ „	90% „ „ „
J^{131}	11% „ „ „	80% „ „	9% „ „ „

wiedergefunden wurden. Aus diesem Grunde ist ein Verfahren der Entaktivierung solcher Abgase entwickelt worden, das auf der Kondensation mit eingeblasenem Dampf beruht. Die Abgase werden durch einen Dampfstrahlsauger abgesaugt, in einer Kondensationskammer z. T. kondensiert, anschließend im Berieselungsturm mit Wasser gewaschen, verdichtet und schließlich durch ein Gasfilter geschickt. Dieses Verfahren arbeitet mit einem Entaktivierungseffekt von 10^3 (18).

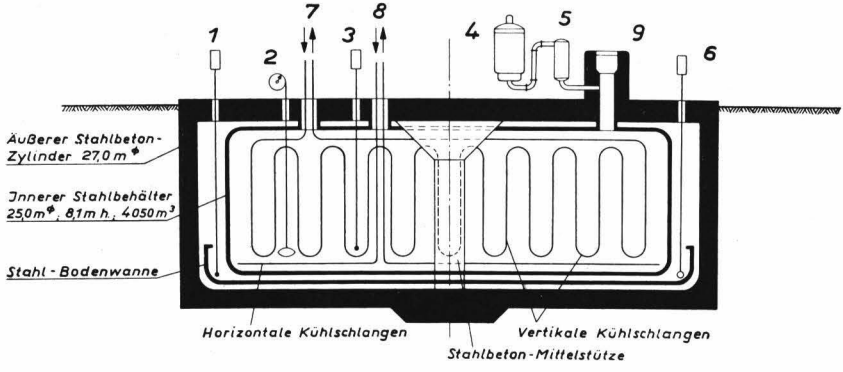


Abb. 98: Behälter zur Speicherung stark strahlender radioaktiver Abfallflüssigkeiten. 1 = Lecksonde, 2 = Flüssigkeitsspiegel-Anzeiger, 3 = Temperaturschreiber, 4 = Abgasfilter, 5 = Kondensator, 6 = Flüssigkeitsspiegel-Anzeiger im äußeren Behälter, 7 = Kühlsystem mit vertikalen Kühlschlangen, 8 = Kühlsystem mit horizontalen Kühlschlangen, 9 = Einfüllschacht

Speicherung. Die Speicherung wird vor allem bei Rückständen von hoher aber kurzlebiger Radioaktivität angewandt. Die Dauer der Speicherung richtet sich nach der Halbwertszeit der betreffenden Nuklide und nach dem geforderten Entaktivierungsgrad. Um einen Entaktivierungsfaktor von 10^6 zu erzielen, muß die Dauer der Speicherung das 20fache der Halbwertszeit betragen. Gewöhnlich geht der Speicherung eine Vorbehandlung der Abwässer voraus, die eine Isolierung der langlebigen Isotope, insbesondere die des Strontiums Sr^{90} und des Cäsiums Cs^{137} zum Ziele hat. Diese werden anderweitig beseitigt (s. unten). – Speichertanks werden aus korrosionsbeständigem Stahl hergestellt. Um bei etwaigen Leckagen das Eindringen von radioaktiven Flüssigkeiten in den Boden zu verhindern, empfiehlt es sich, sie in einen zweiten Tank einzubauen, der notfalls den Inhalt des schadhaften Tanks aufzunehmen vermag. Durch die beim radioaktiven Zerfall frei werdende Wärme erhitzt sich der Inhalt auf Temperaturen von 175° C und darüber. Die Wärme kann durch ein Kühlsystem abgeführt werden.

Bei der zunehmenden Verwendung von Radionukliden in Therapie, Forschung und Wirtschaft dürfte die Einrichtung von zentralen Speicherstellen für Atom-

müll in Großstädten sich als notwendig erweisen. Nach dem heutigen Stande der Technik müssen zur endgültigen Beseitigung der Rückstände diese entweder vergraben oder ins Meer versenkt werden. Bei beiden Verfahren spielt wegen der Langlebigkeit der Isotope die Standortwahl eine wichtige Rolle, und es ist notwendig, dabei auf weite Sicht zu planen. Das Vergraben wird in USA vor allem für Abfallprodukte mit langer Halbwertszeit, für die keine Verwertungsmöglichkeit besteht, angewandt. Bei der Auswahl des Standortes der hierfür bestimmten «Atomfriedhöfe», von denen es in USA 5 gibt, müssen die chemischen Eigenschaften und die Art der radioaktiven Stoffe, die geologischen und hydrologischen Verhältnisse und die Eigenschaften des Bodens, ferner das Klima und die Art der Vegetation schließlich auch die Art der Abschirmung des radioaktiven Materials in Betracht gezogen werden. Im allgemeinen werden, was die geologische Beschaffenheit des Standortes anbetrifft, die festen Gesteinsarten bevorzugt. Geeignete Unterbringungsmöglichkeiten ergeben sich in erschöpften Ölfeldern, verlassenen Bergwerken, nicht mehr benutzten Eisenbahntunnels usw. Nach den Vorschriften der US Atomenergiekommission (1) muß die «Atomgrabstelle» eine Tiefe von mindestens 1,2 m unter Gelände haben. Der Raumbedarf beträgt rd. 30 l je

0,1 mc Sr^{90}, Pu^{239}, Ra^{226}, Po^{210}
10 mc anderer Nuklide mit Halbwertszeiten über 180 Tage,
100 mc sonstiger Nuklide mit Halbwertszeiten unter 180 Tage.

Das durch Laboratoriumsversuche erwiesene große Adsorptionsvermögen des Tons für Radioaktivität wird bei der Wahl des Stapelplatzes nach amerikanischer Auffassung künftig möglicherweise eine erhebliche Rolle spielen. Im großen wird von dieser Möglichkeit der Beseitigung von Abwässern mittlerer Radioaktivität im Kernreaktor Oak Ridge Gebrauch gemacht, wo auf Ton- und Mergelschichten von 75 m Mächtigkeit 3 Sickerteiche für die Unterbringung einer Abwassermenge von 0,6 m^3/h angelegt worden sind. Durch Beobachtungsbrunnen wird das Grundwasser in der Umgebung der Sickerstelle überwacht. Eine gewisse Beeinflussung des Grundwassers durch Ruthenium und Nitrate ist beobachtet worden.

Bei der *Versenkung ins Meer* werden die radioaktiven Konzentrate (bisher nur solche mittlerer Aktivität) zum Anmachen von Beton verwendet, der dann zu Blöcken geformt oder in Fässer abgefüllt wird und dort erhärtet. Zum Teil werden sie auch in vorbereitete Betonzylinder eingefüllt. In dieser Verpackung werden sie schließlich an den hierfür vorgesehenen Stellen abgesetzt. Internationale Vorschriften (Schiffahrtswege, Fischereigebiete, 3 Meilen-Zone) müssen dabei berücksichtigt werden. Die Versenkung muß nach den für USA gültigen Bestimmungen außerhalb der Schiffahrtswege und bei einer Wassertiefe von mindestens 1000 fathoms (= 1800 m) erfolgen. Die britischen Bestimmungen schreiben eine Entfernung von mehreren hundert Seemeilen von der Küste und eine Wassertiefe von mindestens 2000 fathoms (= 3600 m) vor.

Einleitung radioaktiver Abwässer in die Kanalisation. Unter den derzeitigen Verhältnissen ist die Menge der aus Krankenhäusern, Forschungsstätten, Prüfungslaboratorien und anderen Verbrauchsstellen für Isotope stammenden radioaktiven Abfallstoffe so gering, die Verdünnung durch andere Abwässer der betreffenden Anfallstellen und durch die städtischen Abwässer im Kanalnetz meist so beträchtlich, daß die Toleranzdosen der jeweiligen Nuklide für Trinkwasser erheblich unterschritten werden, und daher von einer unmittelbaren Gefährdung der Ge-

sundheit eines größeren Bevölkerungskreises oder auch nur der Kanalarbeiter nicht gesprochen werden kann. Eine Gefahr für die Vorflutergewässer, in welche die städtischen Abwässer schließlich eingeleitet werden, ist ebensowenig gegeben, zumal bei der kurzen Halbwertzeit der meisten in Betracht kommenden Isotope (Au^{198}: 2,7 Tage, J^{131}: 8 Tage, P^{32}: 15 Tage) mit einem merklichen Abklingen der Radioaktivität bis zur Erreichung des Vorfluters gerechnet werden kann und die dort eintretende zusätzliche Verdünnung der Abwässer ihren an sich schon niedrigen Radioaktivitätsspiegel vielfach um mehr als eine Zehnerpotenz herabsetzt. Daher haben sich bisher durch diese Art der Beseitigung solcher Abwässer noch keine Mißstände ergeben. Dies darf aber nicht darüber hinwegtäuschen, daß sich die Verhältnisse sehr rasch ändern können. Im Hinblick auf die ständig wachsende Zahl der Nuklideverbraucher sowie auch der Verbrauchsmengen muß die weitere Entwicklung – am besten an Hand von Aufstellungen der Verbraucher und der ihnen gelieferten Nuklide – aufmerksam verfolgt werden. Alle Verbrauchsstellen sollten über Einrichtungen verfügen, um ihre Abfälle zu speichern, damit die Radioaktivität der in die Kanalisation eingeleiteten Abwässer unter dem 10fachen der Trinkwassertoleranzdosis gehalten werden kann. Weitergehende Anforderungen wird man dort stellen müssen, wo die Verdünnung durch städtische Abwässer nur gering ist. – In Gebieten, in denen die landwirtschaftliche Verwertung der städtischen Abwässer betrieben wird, dürfte es sich empfehlen, die Radioaktivität der landwirtschaftlichen Produkte zu überwachen.

Schrifttum

1. Straub, C. P., Treatment and disposal wastes. New York 1953, Reinhold Publishing Corp. – Recent developments in the treatment of atomic wastes. J. San. Engng. Div. Amer. Soc. Civ. Engrs. 53 (1957), SA 3. – Atomic Energy Commission program for waste disposal. Industr. Wastes 3 (1958), 42–45.
2. Gorman, A. E., Mutual interests between the water-works and atomic energy industries. Journ. New England Water Works Assoc. 64 (1950), 148–163.
3. Lauderdale, R. A. und Emmons, A. H., A method for decontaminating small volumes of radioactive wastes. Journ. Amer. Water Works Assoc. 43 (1951), 327–331.
4. Newell, J. F., Christenson, C. W., Krieger, H. L., Moeller, D. W., Mathews, E. R. und Ruchhoft, C. C., Laboratory studies on removal of plutonium from laundry wastes. Ind. & Engng. Chem. 43 (1951), 1516–1519.
5. Lauderdale, R. A., Treatment of radioactive wastes by phosphate precipitation. Ind. & Engng. Chem. 43 (1951), 1538–1540.
6. Love, S. K., Natural radioactivity of water. Ind. & Engng. Chem. 43 (1951), 1541 bis 1544.
7. Grune, W. N. und Eliassen, R., Studies on the effect of radioactive phosphorous on the biochemical oxidation of sewage. Sewage & Industr. Wastes 23 (1951), 141–154.
8. Ruchhoft, C. C., The possibilities of disposal of radioactive wastes by biological treatment methods. Sewage Works Journ. 21 (1949), 877–883.
9. McCullough, G. E., Concentration of radioactive liquid wastes by evaporation. Ind. & Engng. Chem. 43 (1951), 1505–1509.
10. Hanle, W., Künstliche Radioaktivität. Stuttgart 1952, Gustav Fischer Verlag.
11. Mialki, W., Kernverfahrenstechnik. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958, Springer Verlag.
12. Browder, F. N., Liquid waste disposal at Oak Ridge National Laboratory. Ind. & Engng. Chem. 43 (1951), 1501–1505.

13. Kumpf, W., Dieterich, B. und Kumpf, J., Radioaktive Substanzen und Wasser. Dokumentation d. Internat. Kongr. über Atomenerg. Genf (1955) u. Cleveland (1955). Schriftenr. GWF Wasser-Abwasser Nr. 2 (1956).
14. Biladeau, A. I., Re-use of cooling water in an Atomic Energy Commission installation. Ind. & Engng. Chem. 48 (1956), 2159–2161.
15. Sauter, E., Atomkernenergie-Anlagen und ihre radioaktiven Abfallprodukte. Ber. ATV 8 (1957), 52–77.
16. Gad, G., Beeinflussung des Grundwassers, Oberflächenwassers und der Luft durch radioaktive Abfälle der Kernreaktoren. Städtehygiene 6 (1955), 209–216.
17. Atom-Informationen BMf Atomkernenergie u. Wasserwirtschaft 115 v. 19. 6. 1958.
18. Schauer, F. J., Removal of submicron aerosol from moving gas stream. Ind. Engng. Chem. 48 (1956), 1532–1538.
19. Kenny, A. W., The safe disposal of radioactive wastes. Bull. Org. Mond. Santé 14 (1956), 1006–1060.
20. Jaeger, T., Beseitigung radioaktiver Abfallstoffe. Atomkernenergie 3 (1958), 190 bis 196.
21. Plötze, E., Planung und Aufbau einer Modellanlage zur Reinigung radioaktiver Abwässer. Atomkernenergie 3 (1958), 186–190.
22. Rajewski, B., Wissenschaftliche Grundlagen des Strahlenschutzes. Karlsruhe 1957, Verlag G. Braun.
23. 1. Verordnung zum Atomgesetz (Strahlenschutzverordnung) vom 22. 10. 1958. Gesetz- u. Verordn.-Blatt f. Berlin 14 (1958), Nr. 65.
24. Richtlinien zur Festlegung der Grundnormen für den Gesundheitsschutz der Bevölkerung und der Arbeitskräfte gegen die Gefahren ionisierender Strahlen. Amtsbl. d. Europ. Gemeinschaften 2 (1959), Nr. 11, 221–239.

d) Abwässer von Silikat- und Tonerdeindustrien

Allgemeines über Entstehung, Menge und Beschaffenheit der flüssigen und festen Abfallstoffe

In der Silikatindustrie, welche die Herstellung von Mörtelbindestoffen, keramischen Waren und Glas umfaßt, entstehen *Abwässer* beim Schlämmen der Rohstoffe (Kalkstein, Ton, Mergel, Kaolin, Quarzsand, Feldspat usw.), bei nasser Beseitigung des durch die einzelnen Arbeitsvorgänge hervorgerufenen Staubes sowie bei der weiteren Verarbeitung bzw. Veredelung von Glas durch Schleifen und Ätzen.

Bei der Erzeugung von Tonerde aus Bauxit, die gewöhnlich den ersten Teil der Aluminiumherstellung bildet, aber auch zwecks Gewinnung von Aluminiumsalzen selbständig betrieben werden kann, entstehen *feste und flüssige Abfallstoffe*. Sie geben, wenn sie nicht aufgearbeitet und verwertet werden, häufig zu Abwasserschäden Veranlassung.

Die *Abwassermenge* schwankt je nach der Art und dem Umfang des einzelnen Betriebes; sie kann wenige m^3 bis mehrere 100 oder 1000 m^3 täglich betragen. Meistens fällt sie kontinuierlich, mitunter aber auch periodisch an.

Sämtliche flüssigen und festen Abfallstoffe der genannten Industrien enthalten vorwiegend ungelöste, bei der Verwendung von wasserlöslichen Chemikalien (Säuren, Basen, Salze) auch gelöste anorganische Bestandteile, deren Entfernung eine besondere Behandlung erfordert.

In fast allen mit großem Wärmeverbrauch arbeitenden Betrieben dieser Industrien fallen erhebliche Mengen *reiner Kühlwässer* an, die zurückgenommen oder

auch zur Verdünnung der vorbehandelten sonstigen Abwässer benutzt werden können. Zu letzteren gehören manchmal ölhaltige Kondenswässer, salzhaltige Kesselwässer, ferner häufiger staub- und *phenolhaltige Abwässer* von Braunkohlengeneratoren, die zur Gaserzeugung in solchen Betrieben dienen.

Im besonderen ist über die Abwässer einzelner Industrien folgendes zu sagen:

1. Abwässer von Mörtel-, Kalksandstein- und Zementfabriken

In *Mörtelwerken* fallen beim Einsumpfen des gelöschten Kalks in offenen Gruben alkalische Abwässer periodisch an, deren Menge von der Produktion, dem Grad der Verdunstung (Luftfeuchtigkeit) sowie von etwa hinzukommenden Niederschlägen abhängt. Sie enthalten hauptsächlich freien und gebundenen Kalk; ihr pH-Wert liegt in der Regel über 10. Durch Einleitung in stehende oder langsam fließende Gewässer sind örtlich Trübungen, Ausscheidungen bzw. Schlammablagerungen, bisweilen auch Fischsterben hervorgerufen worden. Für ihre Unschädlichmachung kommen genügend große Absetzanlagen, gegebenenfalls mit Rauchgasbehandlung in Betracht (s. Abwässer von Acetylenerzeugungsanlagen).

Bei *Kalksandsteinwerken*, die aus gelöschtem Kalk und feinkörnigem Quarzsand durch Pressen, Formen und 8–10stündiges Erhitzen mit Dampf unter hohem Druck und mehrwöchiges Lagern an der Luft Bausteine herstellen, bilden schwach ölhaltige Kühlwässer von der Kondensationspumpe der Dampfmaschine (bei einem größeren Betrieb über 60 m³/st) und die Kondensate der Härtungskessel (bei dem gleichen Betrieb bis etwa die Hälfte der Kühlwassermenge) die einzigen Abwässer. Sie fließen gleichmäßig heiß ab, reagieren in der Regel stark alkalisch (pH über 10) und enthalten bis über 1 g/l ungelöster und gelöster Bestandteile (überwiegend Silikate, Karbonate und Hydroxyde der Alkalien bzw. Erdalkalien), bisweilen auch organische Stoffe und u. U. mehr als 50 mg/l Öl. Ihre Ableitung in stehende oder langsam fließende Gewässer verursacht sandigschlammige Ablagerungen und Ölschlieren. Zu ihrer Reinigung reichen einfache Klärgruben nicht aus. Außer einer weitgehenden Abkühlung ist eine sorgfältige Zurückhaltung des Öls (durch Ölabscheider, möglichst nahe den Anfallstellen) und der absetzbaren Stoffe erforderlich.

Zementfabriken, die durch Vermahlen, Mischen und Brennen von kalk- und tonhaltigen Materialien Portland-, Eisenportland-, Hochofenzement u. a. Baustoffe (hydraulische Bindemittel) herstellen, können Abwässer liefern durch die Beseitigung der bei den verschiedenen Arbeitsvorgängen anfallenden Staubarten, ferner der beim Schlämmen der erwähnten Rohstoffe hinterbleibenden Rückstände (1). Diese enthalten meistens viel Sand, Gesteinstrümmer, Feldspatsplitter usw. und werden in der Regel als nutzloser Abfall auf Halden gefahren. Von dort können sie bei stärkeren Regengüssen abgeschwemmt und in die Vorfluter gespült werden, wo sie den Abfluß verhindern, Kleinlebewesen niederschlagen und selbst Fische durch Kiemenverletzung gefährden. Ihre Zurückhaltung durch genügend große Regenwasserbecken erscheint zweckmäßig. – Die Staubbeseitigung in Zementfabriken unter Anwendung von Elektrofiltern (Bauarten Siemens-Lurgi-Cottrell, Oski usw). hat nicht nur zur Wiedergewinnung wertvoller Stoffe geführt, sondern auch die Abgas- und Abluftfrage ohne Wasserverbrauch und damit ohne die Entstehung von schädlichen Abwässern gelöst.

2. Abwässer von Porzellan- u. a. keramischen Fabriken, Ziegeleien

Bei der Herstellung von Porzellan, Steingut, Steinzeug, Töpfergeschirr, glasierten Kacheln, Tonröhren, Ziegeln usw. ergeben sich flüssige und feste Abfallstoffe vom Schlämmen bzw. Waschen der benutzten Rohstoffe, ferner von der weiteren nassen Aufbereitung besonders der Porzellan- und Steingutmasse durch Mischen mit Flußmitteln (Quarz, Feldspat), Feinmahlen und Flitrieren, schließlich von der Beseitigung der durch diese Arbeitsvorgänge sowie durch Brennen, Glasieren, Schleifen und Polieren auftretenden Staubarten (1). – Die weiß-gelblich gefärbten, dickflüssigen Wasch- und Filterpressenwässer einer Porzellanfabrik, deren Menge arbeitstäglich über 200 m³ betrug, enthielten bei schwach alkalischer Reaktion (pH 7–7,5) über 300 g/l Schlamm, der aus reinem Tonerdesilikat mit sehr geringem Eisenoxydgehalt bestand und sich innerhalb 6 Stunden vollständig absetzte. Sie verursachte bei nicht genügender Klärung Rohrverstopfungen und Betriebsstörungen in einer mechanisch-biologischen Reinigungsanlage für die häuslichen Abwässer der Fabrik, der sie mit etwa fünffacher Verdünnung zugeleitet wurden, ferner tonige Trübungen in einem mittelgroßen Vorfluter. Durch Rückgewinnung des Schlammes in mehreren entsprechend großen, oberirdisch angelegten, nebeneinander geschalteten Absetzbecken konnten die Mißstände behoben und bei sorgfältiger Überwachung dieser Becken die unmittelbare Einleitung der geklärten Fabrikabwässer in den Vorfluter gestattet werden. – Die Beseitigung der erwähnten Staubarten kann auf trockenem Wege durch Spülluft- und Saugschlauchfilter oder durch die bei den Zementfabriken genannten Elektrofilter erfolgen, so daß bei der Entstaubung keine Abwässer zu entstehen brauchen.

3. Abwässer der Glasherstellung und -verarbeitung

Bei der eigentlichen Glasherstellung, die aus der Mischung verschiedener Rohstoffe und dem Einschmelzen der Glassätze in großen, jetzt gas- oder ölbeheizten Hafen- und Wannenöfen besteht, fallen mehr oder weniger erhebliche Mengen reiner Kühlwässer, außerdem bei der Verwendung von Braunkohlengeneratoren als Gaserzeuger, wie bereits einleitend erwähnt, phenolhaltige Abwässer an. Diese sind häufig in Glashütten oder -fabriken die einzigen schädlichen Abwässer. – Die weitere Verarbeitung der geschmolzenen Glasmasse durch Blasen, Gießen, Walzen oder Ziehen liefert, wenn überhaupt, nur reine Kühlwässer. – In neuzeitlichen *Spiegelglasfabriken*, bei denen die gegossenen und gewalzten Platten auf beiden Seiten mit Gips, Glassand, Schmirgel (Korund), Polierrot (Eisenoyd) u. a. unter ständigem Wasserzufluß klargeschliffen und poliert werden, kommen zu den reinen Kühlwässern und gegebenenfalls phenolhaltigen Abwässern noch mechanisch verunreinigte Spül- und Reinigungswässer hinzu. Diese enthalten über 1 g/l ungelöste, fast ausschließlich mineralische Bestandteile. Ihre Reinigung in entsprechend großen Klärbecken oder -trichtern (s. Abb. 99) unter Entfernung des abgesetzten, leicht entwässerbaren Schlammes ist notwendig. – Bei der weiteren Verarbeitung (Veredelung) von Glas zu *Kristallglas* oder zu optischen bzw. Kunst- und Gebrauchsgläsern durch Schleifen unter Wasserzugabe oder durch Klar- und Mattätzen mit Säuren entstehen *Schleiferei-* und *säurehaltige Ätzereiabwässer* (2). Erstere enthalten die beim Schleifen verbrauchten mineralischen Zusätze sowie Teilchen der dazu dienenden Schleifgeräte. Sie müssen am Anfallsort vor der Ableitung in Vorfluter oder in städtische Entwässerungsanlagen mechanisch gut geklärt werden, damit keine Schäden oder Betriebsstörungen auftreten.

– Zum *Klarätzen*, d. h. Vertiefen der Oberfläche ohne Mattierung werden geschliffene Glasgegenstände wiederholt kurze Zeit in ein Gemisch von 2–4 Teilen konz. Schwefelsäure und 1 Teil konz. Flußsäure getaucht, wodurch das Glas unter Bildung von Silizium- und anderen Fluoriden angegriffen wird und Hochglanz erhält, ferner die vom Schleifen zurückgebliebenen scharfen Kanten blank werden. Beim *Mattätzen* werden konzentrierte, mit Schwefel- oder Salzsäure angesäuerte Lösungen der Fluoralkalien, unter Zusatz von viel Alkalisulfaten, auf



Abb. 99: Klärtrichter für die Abwässer einer Spiegelglasfabrik (Bauart Pintsch Bamag, Berlin, Butzbach)

die Glasoberfläche aufgetragen, die durch Ausscheidung von Kieselfluoriden fein mattiert wird. In beiden Fällen wird die am Glas noch anhaftende Säure in Waschbottichen mit Wasser mehrmals abgespült. Die Menge der so entstehenden *Wasch- oder Spülwässer* kann in größeren Betrieben (Fabriken) mehrere m^3/h betragen; in kleineren Betrieben (z. T. mit Heimarbeit) fällt sie nicht täglich, sondern häufig nur periodisch an. Die Abwässer enthalten freie Fluß-, Schwefel- oder Salzsäure, ferner Kieselfluorwasserstoffsäure und Kieselsäure bzw. deren Salze und reagieren mehr oder weniger stark sauer (pH unter 3). Während die flußsäurehaltigen Säurebäder nicht beseitigt, sondern von Zeit zu Zeti aufgefrischt werden, hat man früher vielfach die Wasch- oder Spülwässer sofort abgelassen oder auch

in nicht immer dichten Gruben gesammelt bzw. versickert. Hierdurch sind in den Vorflutern, die in manchen Gegenden (z. B. in den schlesischen Gebirgen) nur kleine Bäche darstellen, Fischsterben (3), in Grundwässern, die durch Brunnen gewonnen wurden, chemische Verunreinigungen hervorgerufen worden. Diese machten sich in unangenehmem Geschmack der Brunnenwässer, durch Gerinnen von Milch in mit dem betreffenden Wasser gekochtem Kaffee, bei empfindlichen Personen auch durch Magenerkrankungen bemerkbar. Derartig beeinflußte Brunnenwässer reagierten ziemlich deutlich sauer (pH 4–5) und zeigten neben Spuren bis 0,3 mg/l Fluor keine oder nur sehr wenige Karbonate, dagegen über 0,1 bis 1,8 g/l Sulfate (SO_4) und Gesamthärten bis über 70° d. H. – Für die *Aufspeicherung, Neutralisation und einwandfreie Beseitigung der Ätzflüssigkeiten und der Spülwässer* sind nach Vorschlägen der «Landesanstalt» gewerbepolizeiliche Genehmigungsbedingungen bei Errichtung einer Glasschleiferei mit Ätzerei aufgestellt worden (2). Danach sollen die Abwässer in dichten Behältern aus Holz, die innen mit einem gegen Schwefel- und Flußsäure wiederstandsfähigen Material ausgekleidet sind und deren Sohle 0,5 m über dem Erdboden steht, gesammelt und in diesen sofort mit Kalkmilch unter Verwendung mechanischer Rührwerke neutralisiert werden. Die neutralisierten – besser leicht alkalisch gemachten – Abwässer werden am besten unterhalb der betr. Ortschaft, auf mindestens 10 Stunden verteilt, in den Vorfluter eingeleitet. Bei Vorhandensein einer Ortsentwässerung können sie auch in vorbehandeltem Zustande aus Steinzeugrohren bestehenden Kanälen übergeben werden.

4. Abwässer von Tonerdefabriken

Beim basischen Aufschluß von Bauxit mit Kalk und Soda im Drehrohrofen (Trockenverfahren) oder mit konz. Natronlauge in Druckkesseln mit Rührwerk (jetzt überwiegend angewandtes Naßverfahren von K. I. Bayer) wird der größte Teil der Tonerde in Natriumaluminat verwandelt, das bei der ersten Arbeitsweise heiß in Lösung gebracht werden muß, während es bei der zweiten unmittelbar herausgelöst wird. In beiden Fällen entsteht durch die weitere Verarbeitung der Natriumaluminatlösung (Filtration, Fällung mit Kohlensäure bzw. hydrolytische Spaltung durch Ausrühren unter Zusatz von frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd) als fester Abfallstoff in sehr großen Mengen ein vorherrschend Eisenoxyd, ferner Kiesel-, Titansäure, Aluminiumoxyd, Kalk und Soda bzw. Natriumhydroxyd enthaltender «*Rotschlamm*», der trotz zahlreicher Vorschläge und Verwertungsversuche bisher noch nicht in ausgiebigem Maße eine wirtschaftlich vollbefriedigende Verwendung gefunden hat (4, 5). Nach E. J. Fischer (1) ergeben 100 kg Bauxit (mit 55% Al_2O_3) bei der Verarbeitung neben rd. 49,5 kg reiner Tonerde 83,5 kg frischen Rotschlamm mit 34–35% Wassergehalt. Dieser Abfallstoff wird bei den Tonerdefabriken meistens noch auf Halden gefahren und verursacht dort beim Trocknen nicht nur erhebliche Staubbelästigungen, sondern auch bei Regengüssen schädliche Abschwemmungen in die Vorfluter. – Abwässer in größerer Menge (bis über 2000 m³ täglich) fallen bei Tonerdefabriken der geschilderten Art an, wenn beim Kalzinieren des gewonnenen Tonerdehydrats (ebenfalls im Drehofen) zum Niederschlagen der als Flugstaub fortgeführten feinen Teilchen kaltes Wasser eingespritzt wird. Dieses sog. *Düsenkanalwasser* ist grauweißlich getrübt, reagiert schwach, bisweilen aber stärker alkalisch (pH über 8) und enthält über 460 mg/l ungelöster, fast ausschließlich

mineralischer Stoffe (hauptsächlich Aluminiumoxyd, daneben Kieselsäure, kohlensauren Kalk u. a.), unter den gelösten Stoffen bis über 180 mg/l Natriumhydroxyd und bis rd. 80 mg/l Aluminiumverbindungen. Um Schlammablagerungen im Vorfluter, Niederschlagung von Kleinlebewesen und durch stärker alkalische Reaktion hervorgerufene Fischsterben zu vermeiden, ist eine getrennte Behandlung dieses Abwassers durch 8–10 stündige Klärung in abwechselnd betriebenen Absetzbecken, bei höherem Alkaligehalt außerdem Abstumpfung durch kohlensäurehaltige Rauchgase angebracht. – In geringeren Mengen (bis etwa 50 m³ täglich) sind noch Waschwässer der zur Trennung des Tonerdehydrats von der Soda- bzw. Natronlauge dienenden Filterpressen, Abschlämm- und Reinigungswässer der Druckkessel sowie Kondenswässer der zum Eindicken der Soda- bzw. Natronlauge benutzten Vakuumverdampfapparate (1) zu nennen; sie können zum Verdünnen und Lösen der Alkalien im Kreislauf verwendet werden. – Durch trockene, insbesondere elektrostatische Abscheidung verschiedener, bei der Tonerdeherstellung auftretender Flugstaubarten kann die Entstehung schädlicher Abwässer verhütet werden.

Schrifttum

1. Fischer, E. J., Abfallstoffe der anorganisch-chemischen Industrie und ihre Verwertung (Abschnitte «Abfallstoffe der Silikatindustrien» u. «Abfälle von der Herstellung der Tonerde und von Aluminiumsalzen»). Dresden-Leipzig 1936. Verlag Th. Steinkopff.
2. Böhm, Br., Gewerbliche Abwässer usw., 2. Aufl. neubearb. von E. Banik. Berlin-Leipzig 1944, O. Elsner Verlagsges.
3. Gennerich, J., Die Abwässer der Glasätzereien. Mitteil. d. Fischereivereine f. d. Provinzen Brandenburg, Ostpreußen, Pommern usw. 17 (1925), 182–183; Czensny, R., Dgl. Ebd. 18 (1926), 335–336.
4. Herrmann, E., Nutzbarmachung der Abfälle aus der Tonerde-Herstellung. Chem.-Ztg. 61 (1937), 493–496.
5. Vogel, Fr., Die Grundlagen der wirtschaftlichen Verarbeitung von Rotschlamm. Metall 3 (1949), 223–225, 260–262.

e) Abwässer der Lebensmittelindustrien (Nahrungs- und Genußmittelgewerbe)

Allgemeines

Die Abwässer der Lebensmittelindustrien enthalten wie die häuslichen Abwässer vorwiegend organische Bestandteile. Sie unterscheiden sich jedoch von diesen dadurch, daß sie solche Stoffe in mehr oder weniger unzersetztem, noch nicht durch die menschliche Verdauung verarbeitetem und ausgenutztem, energiereicherem Zustande abführen. Es handelt sich dabei hauptsächlich um hochmolekulare Eiweißkörper, Kohlenhydrate und Fette, zu denen je nach dem Ausgangsrohstoff anorganische Salze, erdige Beimengungen u. a. hinzukommen.

Verschiedenartig wie die Zusammensetzung der Nahrungs- und Genußmittel ist auch die Beschaffenheit der Abwässer der Lebensmittelindustrien. Die Abwassermenge schwankt innerhalb weiter Grenzen, wenn man sie auf die Einheit der verarbeiteten Rohstoff- oder der erzeugten Warenmengen bezieht. Der Anfall ist häufig ungleichmäßig und stoßweise, bei mehreren Betriebsarten ferner auf eine bestimmte Jahreszeit beschränkt (sog. Kampagne- oder Saisonbetriebe).

Die bei der Verarbeitung der einzelnen Lebensmittel angewendeten Verfahren haben teils mechanische, teils thermische, teils mikrobiologische Veränderungen der Rohstoffe zur Folge, die auch einen Einfluß auf die Art und die Zusammensetzung der entstehenden Abwässer ausüben.

Aus allen diesen Gründen kann die Behandlung auch dieser Abwässer nicht immer unter den für die Behandlung häuslicher Abwässer geltenden Gesichtspunkten betrachtet werden.

Die festen Abfallstoffe der meisten Lebensmittelindustrien können technisch oder landwirtschaftlich verwertet werden.

Schrifttum

1. Heiss, R., Lebensmitteltechnologie. München 1950, Verlag J. F. Bergmann.
2. Thomas, E. A., Über Abwasserfragen der Lebensmittelindustrie. Schweiz. Chem.-Ztg. 28 (1945), 416–423.
3. Kar, J., Die Abwasserwirtschaft der Ernährungsbetriebe. Internat. Fachztschr. f. Brau-, Gärungs- u. Kältetechnik 4 (1951), Nr. 1/2.

1. Abwässer der Zuckerfabriken

Vorbemerkungen

In der Kampagne 1955/56 wurden in insgesamt rund 140 deutschen Zuckerfabriken und Raffinerien schätzungsweise 1,52 Mill. t Zucker gewonnen. Die Hauptanbaugebiete der Zuckerrübe liegen für das Bundesgebiet in Niedersachsen, Nordrhein-Westfalen und Bayern, für den übrigen Teil Deutschlands in Sachsen-Anhalt, Mecklenburg-Pommern und Brandenburg (1).

In der Zuckerindustrie unterscheidet man allgemein Rohzuckerfabriken, Zuckerraffinerien und Melasse-Entzuckerungsfabriken. Als Nebenbetriebe sind vielfach den Zuckerfabriken Rübenblatt- und Schnitzeltrocknungsanlagen, ferner auch Rübenkrautfabriken angegliedert.

Die *Herstellung von Zucker aus Zuckerrohr* wird in Deutschland begreiflicherweise nicht betrieben. Sie ist infolgedessen hier nicht berücksichtigt. Es sei aber darauf hingewiesen, daß entsprechend dem gänzlich anderen Arbeitsgang in Rohrzuckerfabriken die Abwässerfrage, die in der Rübenzuckerfabrikation so erhebliche Schwierigkeiten bereitet hat, verhältnismäßig einfach zu lösen ist. In der Hauptsache bestehen die Abwässer der auf Zuckerrohrbasis arbeitenden modernen Fabriken aus den Reinigungswässern der Arbeitsräume und Apparate und den kondensierten Brüden der Verdampfer (28).

Entstehung der Abwässer

A. *Rohzuckerfabrikation.* Die Rohzuckerfabriken nehmen ihren Betrieb mit Beginn der Rübenernte, d. i. meistens Anfang Oktober, auf und verarbeiten die angelieferten Rüben in Tag und Nacht durchlaufendem Betrieb, wodurch die eigentliche Fabrikation, die sog. «Kampagne», auf etwa 7 bis 12 Wochen zusammengedrängt wird. Nur während dieser Zeit fällt Abwasser an.

Im Gang der Fabrikation werden die angelieferten Rüben durch Spritzen mit Druckwasser und Schwemmen in die Fabrik befördert, dort zunächst sorgfältig gewaschen und von den Wurzeln, den sogenannten «Rübenschwänzen», befreit. Bei diesen Arbeitsgängen entstehen die *Rübenschwemm- und Waschwässer.*

Bei der weiteren Verarbeitung werden die Rüben in Schnitzelmaschinen zerkleinert und in Diffusionsgefäßen mit warmem Wasser ausgelaugt. Nach Beendigung der Auslaugung, die den zuckerhaltigen Rohsaft ergibt, werden die Diffuseure geleert und die ausgelaugten Schnitzel in Schnitzelpressen entwässert. Hierbei entstehen in den Fabriken, die mit Diffuseuren ausgestattet sind, die *Diffusionsablauf- und Schnitzelpreßwässer*. In Fabriken mit Turmdiffuseuren (DBP 807918) (Abb. 100, 101) fallen die Diffusionsablaufwässer fort, während die Schnitzelpreßwässer zurückgenommen und für die Auslaugung frischer Schnitzelmasse mitverwendet werden. Die entzuckerten Schnitzel werden vielfach künstlich getrocknet, um als wertvolles Viehfutter Verwendung zu finden.

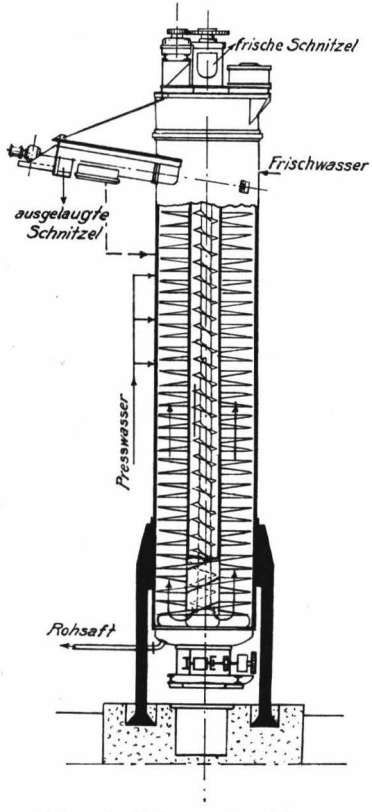


Abb. 100: Schema eines Turmdiffuseurs für die Extraktion von Rübenschnitzeln (Braunschweigische Maschinen-Bauanstalt, Braunschweig)

Der in der Diffusion gewonnene Rohsaft wird zur Reinigung in der Scheidestation mit Kalk geschieden, der dann in Saturationsgefäßen mit zu diesem Zwecke erzeugter Kohlensäure wieder ausgefällt und in Schlammpressen oder Zellenfiltern (s. S. 60) abgetrennt wird, ein Vorgang, der meistens wiederholt wird. Der hierbei entstehende Scheideschlamm wird entweder in Kuchenform abgefahren oder mit Wasser abgeschwemmt (*«Scheideschlammwasser»*). Er kann landwirtschaftlich als Dünger oder zur Neutralisation saurer Abwässer verwendet werden.

Der gereinigte Saft gelangt dann in die Verdampfer, in denen ihm etwa 80% seines Wassers entzogen werden. Der «Dicksaft» wird in Vakuumapparaten zu einem Kristallbrei, der «Füllmasse», eingedickt und dann in den Kristallisatoren unter langsamem Umrühren allmählich abgekühlt. Bei der Verdampfung entstehen durch die Kondensation der Brüden in Einspritzkondensatoren die *Fallwässer*.

Zum Schluß wird die nunmehr zähflüssige Füllmasse warm den Zentrifugen zur Abtrennung der Melasse vom Rohzucker zugeführt und ausgeschleudert.

Das beschriebene Verfahren weist in der Praxis zahlreiche Varianten des Betriebes, aber keine grundsätzlichen Abweichungen auf. Lediglich das *Brühverfahren von* STEFFEN und die Verfahren von W. RAABE (*«Rapidverfahren»*) und der Gebr. FORSTENREUTER beruhen auf anderem Prinzip. Dieses besteht darin, daß die Schnitzel im Gegenstrom mit dem Wasser unter Rücknahme sämtlicher Schnitzelpreßwässer entzuckert werden. Daher fallen auch bei diesen Verfahren keine Diffusionsablauf- und Schnitzelpreßwässer an.

B. *Zuckerraffinerien.* In den Zuckerraffinerien wird die möglichst weitgehende Trennung der den Geschmack beeinträchtigenden Salze und organischen Nichtzuckerstoffe vom Zucker durchgeführt. Hierbei wird der angelieferte Rohzucker

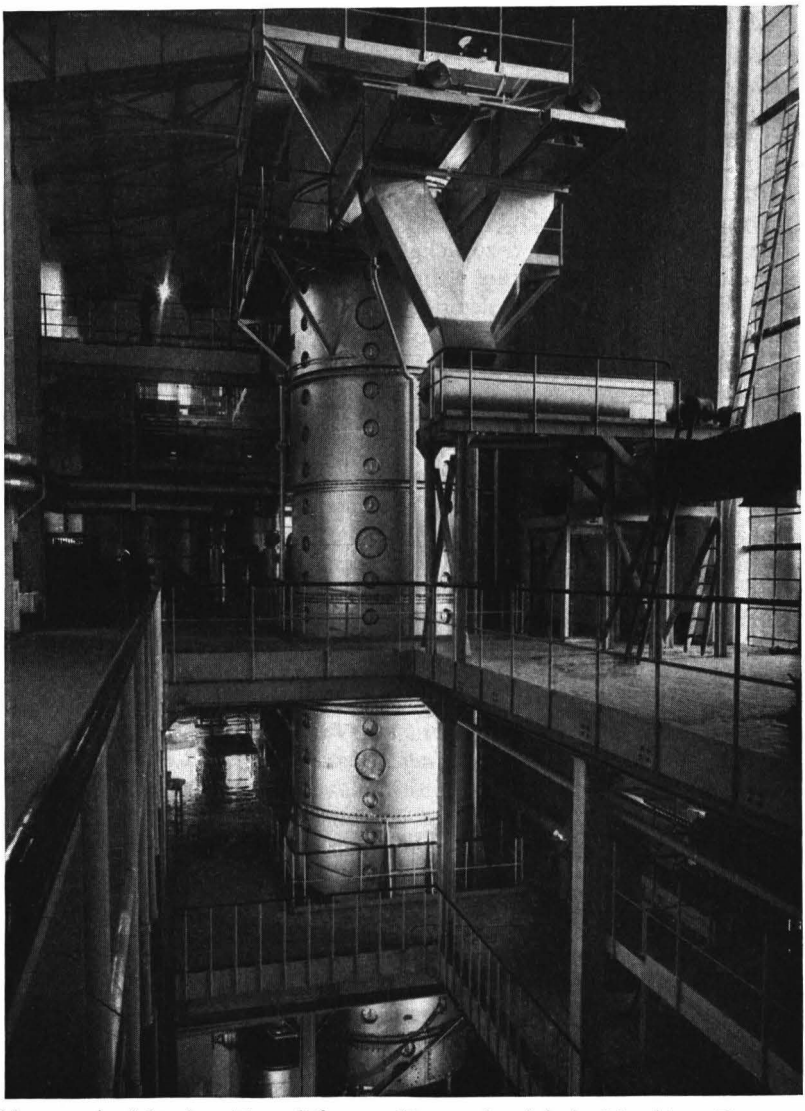


Abb. 101: Ansicht eines Turmdiffuseurs (Braunschweigische Maschinen-Bauanstalt, Braunschweig)

vorgereinigt, in Wasser aufgelöst, durch Aktivkohle entfärbt und dann, wie bei Rohzucker, meistens in Vakuumapparaten eingedampft bzw. entwässert, getrocknet und in die gewünschte From gebracht. Die kostbare Entfärbungskohle wird gewöhnlich zurückgewonnen. Hierbei entstehen *Ablaugen* und *Waschwässer*. Als weiteres Abwasser fallen *Kondensate* aus Einspritzkondensatoren an.

C. *Melasse-Entzuckerungsfabriken.* In diesen Betrieben wird aus angelieferter Melasse Zucker nach verschiedenen Fällverfahren gewonnen. Hierbei wird der in

der Melasse zu etwa 50% enthaltene Zucker durch Kochen mit Ätzstrontian, Barium- oder Calciumhydroxyd in wasserunlösliche Saccharate umgesetzt. Letztere werden von der Ablauge durch Absaugen und Waschen auf Nutschen getrennt und dann unter Ausfällung der Basen mit Kohlensäure zerlegt. Die so erhaltene Zuckerlösung wird nach den in den Raffinerien gebräuchlichen Verfahren auf Raffinade verarbeitet. Die hierbei anfallende Schlempe («braune Lauge») liefert nach entsprechender Eindickung und Destillation neben Kohle und Teer vornehmlich Ammoniak und Blausäure. – Die *Waschwässer* enthalten vielfach Cyanverbindungen in nicht unbedenklicher Menge. Ihre Behandlung und Unschädlichmachung erfolgt mit Chlorkalk oder anderen Oxydationsmitteln (s. Abschnitt IV, b 3).

Außer den genannten Abwässern fallen in den Zuckerfabriken noch die *Sack-, Filtertuchwaschwässer* und sonstige *Betriebs- und Reinigungswässer* an.

Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer

Bei der Verarbeitung von 1 t Rüben ohne Abwasserrücknahme fallen folgende *Abwassermengen* an:

Abwassermengen einer Zuckerfabrik

Abwasserart	Menge in m³	in % des Gesamtanfalls
Rübenschwemm- und -waschwässer . . .	5–7	55
Diffusionsablauf- und Schnitzelpreßwässer	1,4–2,0	15
Fallwässer	4–5	30
Reinigungswässer	0,005–0,01	–

Allen Abwasserarten gemeinsam ist der charakteristische, süßlich-rübenartige Geruch und ein mehr oder weniger hoher Gehalt an Zucker. Im übrigen sind, wie aus nachfolgender Tabelle ersichtlich, Art und Grad der Verschmutzung bei den einzelnen Abwasseranteilen sehr verschieden.

Zusammensetzung von Zuckerfabrikabwässern

	Fallwässer	Schwemmwässer	Diffusions- und Schnitzelpreßwässer
$KMnO_4$-Verbrauch . . .	50–250	90–2000	15000–25000
Gesamtstickstoff	5–10	10–50	30–100
Ammoniakstickstoff . . .	2–9	5–30	5–10
organischer Stickstoff . .	2–5	5–50	25–90
organische Säuren	–	100–2000	–
Zucker	–	–	1500–3000
BSB_5	–	200	1250

(Zahlenangaben in mg/l)

Die *Rübenschwemm- und -waschwässer* sind vornehmlich durch ihren hohen Gehalt an erdigen Stoffen (zwischen 10 und 75% des Rübengewichtes) und Rübenteilen gekennzeichnet. Neben diesen in ungelöster Form vorliegenden Bestandteilen enthalten sie – mengenmäßig mehr zurücktretend – auch gelöste Verunreinigun-

gen, die durch teilweise Auslaugung der Rüben während des Schwemmens und Waschens ins Wasser gelangt sind.

Die Diffusionsablauf- und Schnitzelpreßwässer sind überaus reich an gelösten und kolloiden organischen Stoffen. Ihr Zuckergehalt beträgt im frischen Zustand 0,15 bis 0,3% und liegt um mindestens eine Dezimale höher als bei anderen Abwasserarten. Sie enthalten ferner Eiweiß und eiweißartige Stoffe sowie andere Stickstoffverbindungen, Pentosane, Oxalsäure, Pektin und schließlich auch anorganische Salze, insbesondere Kalium-, Magnesium-, phosphorsaure und salzsaure Salze. Die ungelösten Verunreinigungen, die ebenfalls in großer Menge darin vorkommen, sind in der Hauptsache feine Pülpeteilchen.

Die *Fallwässer* fallen warm an und weisen im allgemeinen eine nur schwache Verunreinigung auf, die von den niedergeschlagenen Brüden herrührt. Durch das Schäumen der einzudampfenden Säfte nehmen sie gelegentlich auch kleine Zuckermengen und andere Verunreinigungen auf. Ihre äußere Beschaffenheit entspricht der eines normalen Kühlwassers.

Die stärkste Verunreinigung haben die in den Raffinerien anfallenden *Melasseendabläufe*. Sie sind als ein von Zucker weitgehend befreites Konzentrat des Pflanzensaftes der Rübe anzusehen. Ihr Verschmutzungsgrad übertrifft den eines normalen städtischen Abwassers um das 40- bis 50fache.

Ein Abwässer liefernder Nebenzweig der Zuckerrübenverarbeitung sind die *Rübenblatt-Trocknungsanlagen*. Ihre Abwässer setzen sich zusammen aus den Waschwässern und den Presswässern (25). Die *Waschwässer* ähneln den Rübenschwemm- und -waschwässern und werden häufig aus deren Kreislauf entnommen und in ihn zurückgeführt. Sie sind mehr oder weniger gelbbraun getrübt und können in der Zusammensetzung stark wechseln. Der Gehalt an erdigen Bestandteilen hängt von der Witterung während der Rübenernte ab. Die organische Verunreinigung ist ziemlich beträchtlich; auch Pflanzennährstoffe treten in größerer Menge auf. Der pH-Wert kann sich leicht nach der sauren Seite verschieben. Von der Gesamtabwassermenge entfallen 85% auf diese Abwässer.

Die *Preßwässer* sind durch Chlorophyll meist grün gefärbt. Sie sind organisch hochgradig verunreinigt und zersetzlich. Ihr Gehalt an Schwebestoffen ist hoch, und diese setzen sich nur langsam ab. Wie die Waschwässer neigen auch die Preßwässer stark zur Säuerung.

Die Blatttrocknung zieht sich von Oktober bis Ende Dezember hin. Ein in drei Schichten arbeitender Betrieb mit einer Rübenverarbeitung von 1500Ztr./Tag hatte einen Abwasseranfall von 156 m³/Tag Waschwässer und 24 m³/Tag Preßwässer (32).

Zusammensetzung von Wasch- und Preßwässern der Rübenblatt-Trocknung

	Waschwässer	Preßwässer
pH-Wert	5,9–7,4	4,0–7,5
absetzbare Stoffe, ml/l	13,0–28,5	12,3–25,3
Faulprobe	positiv	positiv
$KMnO_4$-Verbrauch, mg/l	1580–3073	32900–66360
BSB_5, mg/l	1180–4630	13900–39000
Gesamtstickstoff (N), mg/l	21–70	28–712
Phosphate (P_2O_5), mg/l	6–30	71–629
Kali (K_2O), mg/l	153–252	143–3241

Wegen des saisonbedingten Anfalls dieser Abwässer ist ihre landwirtschaftliche Verwertung nur in Form der Vorratsdüngung möglich.

Bei Trennung der beiden Abwasserarten können die Waschwässer im Kreislauf verwendet werden. In diesem Falle ist die Zwischenschaltung einer Absetzanlage und die Chlorung erforderlich.

NOLTE (3) weist auf ein in Laucha angewandtes Verfahren hin, das ohne Anfall von Preßwässern durchgeführt wird.

Als weiterer Nebenzweig der Zückerrübenverarbeitung sind die *Rübenkrautfabriken* zu nennen. In ihnen werden die Rüben zunächst mit Wasser gewaschen und dann in Autoklaven stundenlang mit Dampf von 2 bis 4 atü gekocht. Abwässer fallen in erheblich geringerer Menge an als in Zuckerfabriken; sie haben jedoch ähnliche Zusammensetzung und ähnliche Eigenschaften wie diese Abwässer (2).

Die Abwässer der Zuckerfabriken enthalten die für Fische giftigen *Saponine* (24) (Schädlichkeitsgrenze etwa 5 mg/l), deren Giftwirkung aber bei einer 5- bis 6-fachen Verdünnung der Diffusionsablauf- und Schnitzelpressenwässer aufhört. Die *Schädlichkeit der Abwässer* beruht in der Hauptsache auf ihrem Gehalt an organischen, leicht zerseztlichen Stoffen. Am meisten macht sich ihre Wirkung im Vorfluter durch überaus starke Wucherungen von *Abwasserpilzen*, wie Leptomitus und Sphaerotilus, mit ihren üblen Begleiterscheinungen bemerkbar (31). Tiefgreifende Veränderungen der Wasserflora und -fauna, Pilztreiben, Verschlammung, durch die Wärme der Abwässer stark beschleunigter Sauerstoffentzug, mittelbare und unmittelbare Schädigungen der Fischerei und eine schwere Beeinträchtigung des Gemeingebrauchs am Wasser sind die üblichen Folgen der Abwassereinleitung.

In welchem Umfang die Abwässer zu einer organischen Belastung der Vorflutergewässer führen können, ist am sinnfälligsten aus ihrem biochemischen Sauerstoffverbrauch bzw. dem Einwohnergleichwert der Fabriken zu ersehen. Die in nachstehender Tabelle zusammengestellten Zahlen sind als Mindestwerte aufzufassen.

Biochemischer Sauerstoffbedarf und Einwohnergleichwert der Abwässer von Zuckerfabriken

Abwasserart	BSB_5 mg/l	Einwohnergleichwert je t Rüben
Rübenschwemm- und -waschwasser	200	22
Diffusionsablauf- und Schnitzelpreßwasser . .	1230	40
Fallwasser	–	7,7
Scheideschlammwasser	1420	4
Melasseendablauf	10000	60

Die Angaben im Schrifttum über den *Einwohnergleichwert der Zuckerfabriken* gehen auseinander. ELDRIDGE gibt für Fabriken ohne Abwasserrücknahme den Einwohnergleichwert mit 125 bis 230, NOLTE (3) mit 280 je t Rübenverarbeitung an. Bei einem Einwohnergleichwett von 200 je t verarbeiteter Rüben entspricht die Belastung des Sauerstoffhaushaltes im Vorfluter durch die Abwässer einer Fabrik mittlerer Größe (1250 t tägl. Rübenverarbeitung) der einer Großstadt von 250000 Einwohnern.

Reinigung der Abwässer

a) *Abscheidung des Ungelösten*

Als Grundregel für die Abscheidung des Ungelösten ist zu beachten, daß diese im Hinblick auf die hochgradige Zersetzlichkeit der Abwässer rasch und weitgehend durchzuführen ist und daß die verschiedenen Abwasserarten für sich behandelt werden müssen.

1. *Die Rübenschwemm- und -waschwässer* müssen zunächst von mitgerissenem Stroh, Kraut und Rübenblättern und sonstigem Sperrgut sowie von Rübenwurzeln, den sog. «Schwänzen», die in der Wäsche abgeschlagen wurden, befreit werden. Die Menge der abzufangenden Kraut- und Rübenblätter beträgt etwa 1,3%, die der Schwänze etwa 1 bis 3% des Rübengewichtes.

Für das Herausfangen dieses sperrigen Materials aus dem Abwasser findet sich eine ganze Anzahl von Sonderkonstruktionen verschiedener Firmen. In manchen Fällen sind mehrere solcher Schwanzfänger mit verschiedener Siebmaschenweite hintereinandergeschaltet. Die abgefangenen Rübenschwänze werden als Viehfutter, in seltenen Fällen auch als Dünger verwendet. In manchen Fabriken wird dieses Material nach entsprechender Vorbehandlung auch dem Entzuckerungsbetriebe zugeführt.

Die *Abscheidung der erdigen Bestandteile*, deren Menge je nach dem Wetter, den Bodenverhältnissen und den Anfuhrbedingungen von einer Kampagne zur anderen stark schwankt, erfolgte früher fast durchweg in mehr oder minder großen Teichanlagen oder Erdbecken. Wegen der starken Geruchsbelästigungen, die von diesen ausgingen, sowie auch, um die Zersetzungsprodukte des faulenden abgesetzten Schlammes vom Wasser fernzuhalten, ist man heute zu modernen Absetzanlagen mit kurzer Verweilzeit übergegangen. Dabei war auch die Erwägung maßgebend, daß die großen Mengen des abgesetzten Schlammes – bei einer mittleren Fabrik etwa 8000 bis 10000 m^3 – nach Schluß der Kampagne bei den alten Anlagen oft auf weite Entfernungen abgefahren werden mußten, wenn nicht besonders günstige Verhältnisse zur Unterbringung vorlagen, z. B. große Ödlandflächen, ausgeziegelte oder ausgesandete Ziegel- oder Sandgruben.

Aus diesen und ähnlichen Gründen sind die meisten Zuckerfabriken in Anlehnung an die bei städtischen Abwässern gemachten Erfahrungen dazu übergegangen, in sandfangartigen Konstruktionen zunächst den Sand als den spezifisch schwersten Bestandteil zurückzuhalten, da dafür in den Fabriken immer Verwertungsmöglichkeiten bestehen. Dies ergibt bereits eine Schlammverminderung um etwa $^1/_3$ des Volumens (2, 4, 5). Häufig wird in den Sandfang ein Becherwerk eingebaut, das den Sand laufend aushebt und in eine Lore befördert. Der Kraftbedarf einer solchen Einrichtung beträgt nur 1 PS. Besonders bewährt für die Abtrennung des Sandes haben sich Klassierer (s. Abb. 102 S. 52) (10).

Die Ausscheidung der nunmehr im Abwasser noch verbliebenen ungelösten erdigen Bestandteile wird in modernen, gemauerten oder aus Beton hergestellten Absetzbecken vorgenommen, aus denen der meist unter geringem Kalkzusatz (6) (etwa 0,01% Kalk) gewonnene Schlamm maschinell entweder während des Absetzbetriebes oder im Wechselbetriebe abgezogen wird. Da bei diesem Verfahren die Berührungsdauer von Wasser und Schlamm kurz ist und der Schlamm auch kaum Zeit hat zu faulen, ist die Beeinflussung des Abwassers durch Zersetzungsvorgänge in einer solchen Anlage nur gering (7) (Abb. 103).

Die Reinigungswirkung moderner Anlagen beträgt bei entsprechender Bemessung über 98%, ist also so hoch, daß an sich eine Wiederverwendung des gereinigten Wassers als Schwemm- und Waschwasser ohne weiteres möglich ist, wenn die Zersetzung durch Chlorung verhindert wird.

Der gewonnene Schlamm ist mit einem Wassergehalt von 40 bis 50% leicht pumpbar und kann somit bequem und laufend aus der Nachbarschaft der Fabrik entfernt werden. Deswegen ist es unzweckmäßig, ihn noch weiter einzudicken. Auf minderwertiges Land gepumpt, ist der Schlamm bis zum nächsten Frühjahr

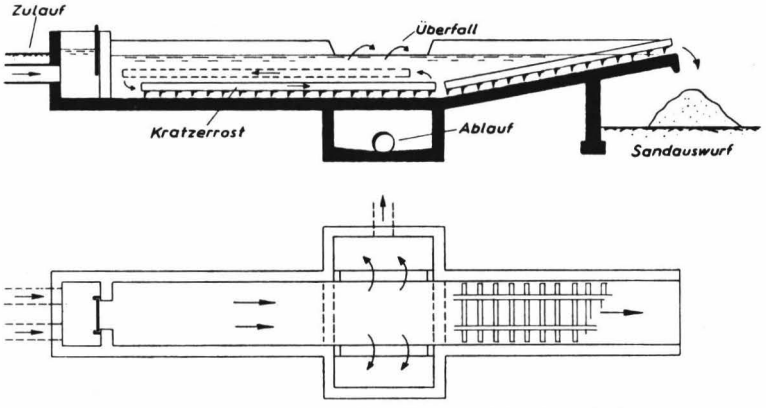


Abb. 102: Schema des Baukörpers eines Sandfanges (Klassierers) für Rübenschwemm- und -waschwässer. Der hin- und hergehende Kratzerrost wird beim Rückgang angehoben. Der Bewegungsmechanismus ist nicht eingezeichnet

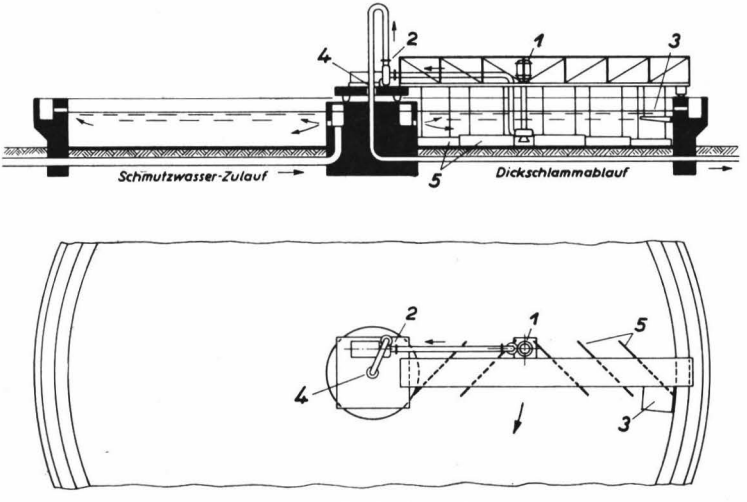


Abb. 103: Schema eines Absetzbeckens für Rübenschwemm- und -waschwässer (Rundbecken mit kontinuierlicher Schlammräumung, Bauart Bruckner)
1 = vertikale Schlammpumpe, 2 = Schlammdruckpumpe, 3 = Schwimmschlammabnehmer, 4 = Königszapfen mit Stopfbuchse, 5 = Schlammschieber

ausreichend entwässert und vererdet, worauf das Feld bestellt werden kann. Es braucht für mehrere Jahre keinen Dünger (8).

Als Hersteller von Sandfang- und Absetzanlagen für Zuckerfabriken seien z. B. erwähnt: Borsig A.-G., Berlin-Tegel (Mammut-Eindicker und -Bagger) (9); Peter Franke, Aquapura K.-G., Berlin-Charlottenburg (Absetzanlage mit Schlammkratzer); Pintsch-Bamag A.-G., Berlin, Butzbach (Absetzanlage mit Schlepprüssel) (s. auch S. 65–70).

2. Aus den *Diffusionsablauf- und Schnitzelpreßwässern* ist die Ausscheidung der feinen Rübenschnitzelreste (Pülpe) eine unbedingte Notwendigkeit für jede weitere Behandlung dieses Abwassers. Die erste mit vollem Erfolge angewandte Konstruktion für diese Zwecke ist u. W. der Pülpefänger System «Babrowski», der in der Textilindustrie als Fasernfänger entwickelt wurde (siehe Abb. 21). Für die Abwasserrücknahme können mehrere Pülpefänger mit abnehmender Siebmaschenweite hintereinandergeschaltet werden. Andere, ebenso befriedigend arbeitende Pülpefänger werden von den Firmen Büttner-Werke, Krefeld-Uerdingen, Braunschweigische Maschinen-Bauanstalt, Braunschweig, Köllmann & Gruhn, Wuppertal-Oberbarmen, Jörning und Sauter, Magdeburg-Buckau, Gottl. Heerbrandt, Raguhn i. Anh., u. a. hergestellt.

3. Die *Fall- und Kondenswässer* bedürfen einer Behandlung hinsichtlich des Ungelösten überhaupt nicht.

4. Die *Sack- und Filtertuchwaschwässer* werden vielfach mit Schwemmwässern behandelt und verschwinden durch die große Verdünnung. Das gleiche gilt von den sonstigen Betriebs- und Reinigungswässern.

b) Die weitergehende Reinigung der Abwässer

Ohne weitergehende Reinigung können Abwässer der Zuckerindustrie nur sehr leistungsfähigen Vorflutern überantwortet werden. Zu beachten ist dabei, daß die Kampagne in eine Jahreszeit fällt, die hinsichtlich der Wasserführung der Gewässer normalerweise ungünstig ist, und in der die Selbstreinigungskraft der Gewässer ihren Höhepunkt bereits überschritten hat. Aber auch in sehr großen Wasserläufen muß mit der Entwicklung von Abwasserpilzen und mit einem über viele Kilometer sich erstreckenden Pilztreiben gerechnet werden. Hiermit ist zwangsläufig eine Schädigung der Fischerei verbunden.

Die größten Schwierigkeiten bei der weitergehenden Reinigung haben stets die Diffusionsablauf- und Schnitzelpreßwässer durch ihre hohe Konzentration und starke Neigung zur sauren Gärung geboten. Mit der Reinigungsmöglichkeit dieser Abwasserart befaßt sich ein wesentlicher Teil des einschlägigen Schrifttums. Unter Vermeidung aller Einzelheiten sei hierzu angeführt (11):

Soweit zahlenmäßig praktisch begründetes Material vorliegt, kann bei mittlerem Boden – weitgehende Vorreinigung der Abwässer vorausgesetzt – die Verrieselung auf einer Fläche von etwa 20 bis 30 ha Wiesen oder Acker je 1000 t täglicher Rübenverarbeitung ein- oder zweistufig durchgeführt werden. Die enge Dränung solcher Rieselflächen ist notwendig. Im Einzelfalle erscheint mitunter vorher die Anwendung chemischer Fällmittel und die Klärung in einer Absetzanlage erforderlich. Die Mehrzahl der deutschen Zuckerfabriken haben Rieselflächen in Betrieb, die in der Hauptsache für die Behandlung der Diffusionsablauf- und Schnitzelpreßwässer verwendet werden. Neuzeitliche Anlagen zur landwirtschaftlichen Verwertung von Zuckerfabrikabwässern beschreiben SCHULZ-FALKENHAIN (27) und K. DÜSING (33).

Entsprechen die zur Verfügung stehenden Flächen hinsichtlich Größe und Bodenbeschaffenheit nicht den vorstehenden Bedingungen, dürfte die beste Lösung in der teilweisen oder völligen Rücknahme der Abwässer zu erblicken sein. Die früher vielfach angewandten biologischen Verfahren (Doppelgär- bzw. Gärfaulverfahren) (12) haben demgegenüber an Bedeutung verloren. Sie stellten im übrigen nur eine Vorreinigung dar.

Mit *künstlichen biologischen Verfahren* mit und ohne Zusatz von Nährsalzen ist zwar eine Reinigung der Zuckerfabrikabwässer nach entsprechender Vorbehandlung an sich durchführbar (21). Die praktische Anwendung solcher Verfahren ist aber mit erheblichem Kostenaufwand verknüpft und scheiterte vor allem an der Schwierigkeit, daß künstliche biologische Anlagen in der kalten Jahreszeit eine im Vergleich zur Dauer der Kampagne zu lange Einarbeitungszeit brauchen.

c) Abwasserrücknahme (22, 23)

Mit der wiederholten Verwendung des Betriebswassers im Kreislauf gehen zunehmende Mengen von Auslaugungsprodukten aus der Rübe in das Wasser über. Da sie bei einer mechanischen Entschlammung nicht ausgeschieden werden,

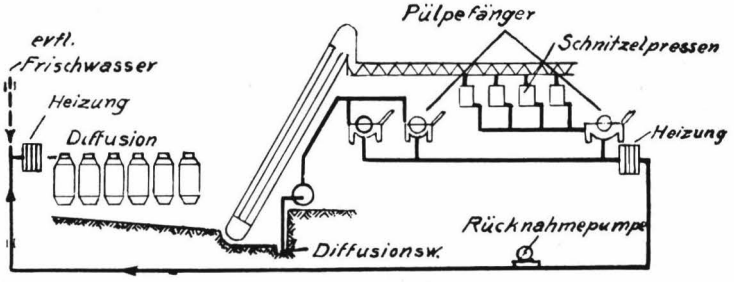


Abb. 104: Schema der Rücknahme der Diffusionsablauf- und Schnitzelpreßwässer unter Anwendung der Hitzesterilisation

reichert sich das Betriebswasser mit ihnen an. Wenn auch erfahrungsgemäß dieses *Anwachsen des Ausgelaugten* eine gewisse Grenze nicht zu übersteigen pflegt, so ist damit doch eine Erhöhung der Konzentration gerade hinsichtlich der leicht zersetzlichen organischen Schmutzstoffe verknüpft. Wird die Rücknahme des Abwassers vollständig durchgeführt, erscheint dieser Umstand für den Vorfluter bedeutungslos; bei nur teilweiser Rücknahme aber ist eine der Konzentrationserhöhung entsprechende weitergehende Abwasserreinigung erforderlich.

Ein Zwang zur Rücknahme ergibt sich dann, wenn einer Fabrik geeignetes Betriebswasser nicht in ausreichendem Maße zur Verfügung steht. Das Rücknahmeverfahren ist auch dann am Platze, wenn die Fabrik nicht über brauchbares Gelände zur Unterbringung ihrer Abwässer verfügt. Schädigungen des Vorfluters werden durch die Einführung des Verfahrens mit einem Schlage gänzlich behoben (13).

Im Jahre 1937 arbeiteten schätzungsweise 50 deutsche Zuckerfabriken mit mehr oder minder völliger Rücknahme der Abwässer. Auch in anderen Ländern hat die Abwasserrücknahme weite Verbreitung gefunden. So wurde in Schweden im Zeitraum 1940–1947 durch Rücknahme hauptsächlich der Diffusions-

ablauf- und Schnitzelpreßwässer die Abwasserlast der dortigen Zuckerfabriken um 76% herabgesetzt (15).

Die restlose Rücknahme der Abwässer in Zuckerfabriken ist nicht nur durchführbar, sondern bietet auch Vorteile, die für manche dieser Betriebe sehr wesentlich sind. Zum Beispiel beträgt allein die Mehrgewinnung an Trockenschnitzeln bei der Rücknahme, je nach dem Salzgehalt des Betriebswassers, mindestens 0,08 Gew.% der verarbeiteten Rübenmenge, die Zunahme des Zuckergehaltes der Trockenschnitzel 6% (16). Allerdings ist eine sehr sorgfältige Betriebsführung- und -beaufsichtigung, besonders in der ersten Zeit nach Einführung der Rücknahme, notwendig.

Für die Führung des Betriebswassers einer Zuckerfabrik im Kreislauf ist eine *scharfe Trennung der Kreisläufe der einzelnen Abwasserarten* Vorbedingung (s. Abb. 104, 105, 106).

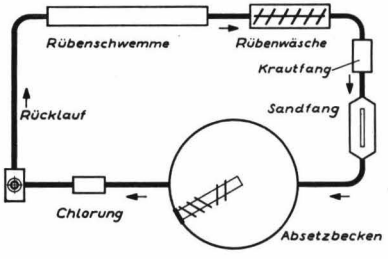


Abb. 105

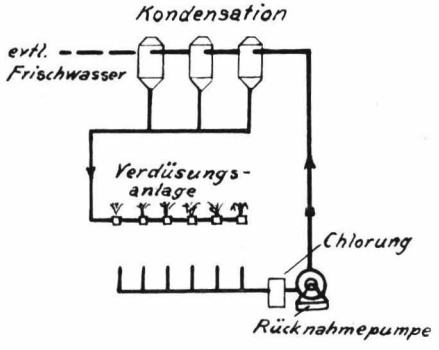


Abb. 106

Abb. 105: Schema der Rücknahme der Rübenschwemm- und -waschwässer unter Anwendung der Chlorung

Abb. 106: Schema der Rücknahme der Fallwässer unter Anwendung der Chlorung

Es liegt in der Natur der Sache, daß das im Kreislauf zirkulierende Betriebswasser infolge der sich vollziehenden Anreicherung mit organischen Rübenbestandteilen zersetzlicher Art in höherem Maße zur Gärung neigt als das nur einmal gebrauchte Wasser. Es wird als Folgeerscheinung der Säuerung Korrosionen, Gasbildung und ähnliche betriebshindernde oder -störende Erscheinungen auslösen, sofern nicht die Möglichkeit der Gärung ausgeschaltet oder zumindest stark eingeschränkt wird. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Gärung ein biologischer Vorgang und nur durch Unterbindung der Lebenstätigkeit der dabei wirksamen Organismen zu verhindern ist.

Unbedingt erforderlich ist die Ausscheidung alles Ungelösten, weil es eine der Hauptursachen von Lochfraß der Rohre bildet und Haftflächen für Bakterien bietet. Ferner muß das Keislaufwasser möglichst sauerstofffrei und steril gehalten werden. Die Sterilisation kann durch Hitze (Diffusionswässet) oder Sterilisationsmittel, wie z. B. Chlor (Fallwässer, Schwemmwässer), erfolgen.

Zum Zwecke der *Hitzesterilisation* muß das Wasser während des gesamten Kreislaufes auf einer die Sterilität sicherstellenden Temperatur gehalten werden,

was – auch wärmewirtschaftlich – ein rasches und sauberes Arbeiten unter Vermeidung jeder Wasseraufspeicherung verlangt. In Wasserspeichern sinkt nicht nur die Temperatur ab, sondern es kommt auch zur Ablagerung von Schlamm, von dem dann fortdauernd Infektionen mit ihren Folgeerscheinungen ausgehen.

Die Hitzesterilisation ist – allgemein gesprochen – zwar etwas teurer als die durch Chemikalien; sie ist bei Zuckerfabriken aber zweckmäßiger und dem Werksbetrieb mehr angepaßt, weil genügend Abwärme zur Verfügung steht, und die Verwendung von Chemikalien leicht die Bildung eines höheren Prozentsatzes an Melasse bewirken kann (26).

Für die Sterilisation mit Chemikalien eignet sich Chlor. Die erforderliche Chlormenge richtet sich nach der Art und Beschaffenheit der Abwässer. Bei den Schwemm- und Waschwässern kann sie 5–6 g/m³, bei den Diffusionswässern 10 bis 20 g/m³ betragen, während für die Fallwässer im allgemeinen 1 g/m³ genügt. Durch Chlorung können ferner auch Geruchsbelästigungen, die in Zuckerfabriken recht lästig sein können, vermieden werden. Bei frischen Abwässern verhindert die Chlorung die Zersetzung der Rübenbestandteile durch Gärung oder Fäulnis; die Entstehung melassebildender Fremdstoffe, wie Salze der bei der Gärung gebildeten Säuren, wird unterdrückt.

Bei richtiger Anwendung der Chlorung ist also an der Nützlichkeit in geeigneten Fällen nicht zu zweifeln (17). In einem Falle (18) konnte durch die Chlorung das Rübenschwemmwasser die gesamte Kampagne hindurch im Kreislauf geführt werden; es war am letzten Arbeitstage nach etwa 160 Kreisläufen noch in durchaus brauchbarem Zustand.

Nähere Angaben über die Chlorung finden sich im klärtechnischen Teil S. 76ff.

Korrosionserscheinungen sind bei Beachtung des oben Gesagten und bei Einhaltung eines pH-Wertes um 6 in einem über das Normale hinausgehenden Umfange nicht zu erwarten. Wo Neuanschaffungen für die Diffusionsstation erforderlich sind, empfiehlt es sich, Pumpen und Rohre aus Bronze oder Messing zu verwenden, um so jeder Anfressung von vornherein vorzubeugen. Zur Herabsetzung des Säuregrades des Wassers kann in der Diffusion ein Teil des stark ammoniakhaltigen Kondenswassers der letzten Verdampferstufe schon im Schnitzelkanal als Zusatzwasser zugegeben werden,

Die *Schaumbildung* in der Diffusion läßt sich bei heißer Arbeit, wie es das Rücknahmeverfahren verlangt, nach vorliegenden Erfahrungen in erträglichen Grenzen halten. Jede innige oder länger dauernde Berührung der Schnitzel mit der Luft ist einzuschränken. Das gleiche gilt hinsichtlich des Saftes. Daher empfiehlt sich an Stelle von Elevatoren die Verwendung von Schnitzelpumpen, an deren guter und sicherer Arbeit bei Verwendung geeigneter Modelle und richtiger Bemessung nach praktischen Erfahrungen nicht zu zweifeln ist (19).

Zum Schaumniederschlagen in der Rübenschwemme kommt von den schaumverhindernden Mitteln «Antispumin» (Chemische Fabrik Stockhausen, Krefeld) am meisten zur Anwendung, außerdem das Saturationsfett «Gärolin» (Fa. G. R. Heinrich, Hannover), welches vor der Zugabe in heißem Wasser verteilt werden muß. Zum Schaumniederschlagen in Diffusions- und Zirkulationssäften der Brühfabriken ist bei tiefen und hohen Temperaturen «Antispumin» neben «Gärolin» besonders brauchbar.

Es hat sich vielfach als vorteilhaft erwiesen, schon bei Beginn der Kampagne, also bevor Schaum auftritt, dem Wasser etwas «Antispumin» zutropfen zu lassen. Die so von Anfang an in die Wege geleitete Schaumbekämpfung ist bei

später plötzlich auftretender Schaumbildung leichter zu bekämpfen und in erträglichen Grenzen zu halten.

Die vielfach der Verwendung des Betriebswassers im Kreislauf zugeschriebene Entstehung von Gas in der Diffusion und an anderen Stellen ist in erster Linie auf die bei der Fabrikation leicht auftretende Buttersäuregärung zurückzuführen, wie aus der Zusammensetzung der in solchen Fällen aufgefangenen Gase (kleine Mengen Sauerstoff, große Mengen Kohlensäure und Wasserstoff) hervorgeht. Durch Sterilhaltung des Wassers wird die Gasbildung vermieden.

Bei der Verarbeitung von faulen und in Gärung befindlichen Rüben kann es, ebenso wie bei der Verwendung von heißem Wasser bei der Rübenwäsche zur Bildung von freiem *Schwefelwasserstoff* kommen (20). Auch in diesem Falle kann durch Zusatz von Chlor (1 bis 3 g/m³ Cl_2) Abhilfe geschaffen werden. Im übrigen ist zu beachten, daß Fallwasser zum Schwemmen und Waschen der Rüben nur dann verwendet werden sollte, wenn seine Temperatur 20° nicht übersteigt.

Zusammenfassung der bei der Abwasserrücknahme zu beachtenden Gesichtspunkte

I. *Allgemeine Vorbedingung:* Scharfe Trennung der Kreisläufe der einzelnen Abwasserarten.

II. *Kreislauf der Rübenschwemm- und -waschwässer:*
1. Temperatur des Wassers möglichst niedrig halten.
2. Rasche Abtrennung der ungelösten Bestandteile durch kurz dauernde Klärung des Abwassers in Absetzanlagen mit Schlammräumvorrichtungen. Frischwasserzusatz nach Maßgabe des Abstoßes von Schlammwasser.
3. Unterbindung der bakteriellen Zersetzung der gelösten organischen Verunreinigungen durch Chlorung oder Kalkung des Abwassers. Die Chlorung ist *nach*, die Kalkung *vor* der Klärung vorzunehmen.

III. *Kreislauf der Diffusionsablauf- und Schnitzelpreßwässer:*
1. Heißhalten des Rücknahmewassers der Diffusion und Pressen auf mindestens 65°C.
2. kurzer Aufenthalt der Schnitzel im Schnitzelkanal,
3. weitgehende Entpülpung,
4. Führung des Kreislaufwassers auf engstem Kreise,
5. Vermeidung von Speicherbehältern für die Kreislaufwässer,
6. Vergrößerung der freien Siebfläche in den Diffuseuren (Einbau von Wellsieben usw.) (26).

IV. *Kreislauf der Fallwässer:*
1. Kühlung der Abwässer in Gradierwerken oder Verdüsungsanlagen. (Letztere sind wirksamer, erfordern aber mehr Platz.)
2. Unterbindung der bakteriellen Zersetzung und der Entwicklung von Abwasserpilzen durch Chlorung. Zusatz des Chlors hinter der Rückkühlanlage.

Einführung von Frischwasser in die Kreisläufe. Bei allen Bemühungen zur restlosen Führung der Betriebswässer im Kreislauf hat die Praxis vielfach ergeben, daß hin und wieder für kurze Zeit Frischwasser in den Betrieb eingeführt werden muß. Dabei ist es dann unvermeidlich, Abwasser abzustoßen. Aus diesem Grunde ist

unter allen Umständen bei jedem Rücknahmeverfahren die *Bereithaltung eines Aufenthaltsteiches*, der gegen den Vorfluter sicher abgesperrt sein muß, unbedingt erforderlich. Der Größe nach muß dieser Teich für die ganze zirkulierende Betriebswassermenge ausreichen. Die durch die Einführung des Rücknahmeverfahrens frei gewordenen Teichanlagen und Landflächen können hier eine zweckmäßige Verwendung finden.

Derartige Teiche sind auch deshalb zweckmäßig, um Abwässer, die zwar nur in verhältnismäßig geringer Menge anfallen, aber das Rücknahmeverfahren nachteilig zu beeinflussen imstande sind, laufend beseitigen zu können, so z. B. die *Reinigungsgewässer*, die infolge ihres Chemikaliengehaltes störend wirken können, oder die oben bereits charakterisierten *Abwässer der Rübenblatttrocknerei* (Rübenblattpreßwässer) und der *Rübenkrautfabriken*, endlich die mit Schluß der Kampagne zu beseitigenden *Betriebswässer bei Überführung der Fabrik in den Ruhestand.* Das Ablassen der aufgespeicherten Abwässer, deren Menge bis zur Frühjahrszeit durch Versickerung und Verdunstung sich verringert, und deren Beschaffenheit durch den in dieser Zeit vor sich gehenden Abbau verbessert wird, kann dann in Anpassung an die Wasserführung des Vorfluters, ohne Schaden anzurichten, durchgeführt werden.

Schlußbemerkungen

Ob der Zeitpunkt für einen allgemeinen durch die Aufsichtsbehörden den Fabriken aufzuerlegenden Zwang zur Rücknahme der Abwässer bereits gekommen ist, bleibe dahingestellt. Dennoch erscheint es für alle Betriebe, die mit Abwasserschäden im Vorfluter und allen damit zusammenhängenden Unzuträglichkeiten, Klagen und oft auch nicht geringen finanziellen Belastungen zu kämpfen haben, angebracht, die Betriebswasserrücknahme ins Auge zu fassen. Je vollständiger diese Maßnahme durchgeführt wird, desto unabhängiger wird die Fabrik von den Sorgen der Wasserversorgung und der Abwasserbeseitigung. Die derzeitige Entwicklung der Zuckerindustrie, bei der an Stelle der bisher üblichen Diffuseure der Auslaugeturm in zunehmendem Maße Anwendung findet, wirkt sich in dieser Hinsicht günstig aus. – Schließlich ergibt sich durch die Abwasserrrücknahme infolge der besseren Reinhaltung des Vorfluters ein für die allgemeine Wasserwirtschaft bedeutsamer Gewinn.

Lassen landwirtschaftliche Erfordernisse die Verwendung der Abwässer für Bewässerungszwecke erwünscht erscheinen, kann auch diese Art der Abwasserbeseitigung mit oder ohne Anwendung des Doppelgär- oder des Gärfaulverfahrens als Vorreinigung verwendet werden.

In Ausnahmefällen kann auch durch die weitgehende mechanische Reinigung der Abwässer eine für die Aufnahme in ein Gewässer ausreichende Wirkung erreicht werden. Voraussetzung hierfür ist aber stets ein genügend leistungsfähiger Vorfluter.

Schrifttum

1. Rogge, K., Strukturwandel in der deutschen Zuckerwirtschaft 1937–1956. Z. f. Zuckerindustrie 7 (1957), 122, 161, 230.
2. Sierp, Fr., Gewerbliche und industrielle Abwässer 2. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959. Springer-Verlag.
3. Nolte, E., Drei Jahrzehnte Erfahrungen mit Zuckerfabrikabwässern. Beiträge zur Wasser-, Abwasser- und Fischereichemie des Flußwasser-Untersuchungsamtes Magdeburg, H. 1, 1946, 24–33.

4. Black, H. H. und McDermott, G. N., Industrial waste guide – beet sugar. Sewage & Industr. Wastes 24 (1952), 181–193.
5. Thielepape, E., Entsandung der Rübenwaschwässer mittels Sandhubrad. Deutsche Zuckerindustrie 56 (1931), 899–901.
6. Claassen, H., Kenntnis der physikalischen Vorgänge bei der Schwemmwasserklärung. Deutsche Zuckerindustrie 57 (1932), 363–365.
7. Breyer, O., Neue Gesichtspunkte zum Frischhalten der Schwemmwässer. Deutsche Zuckerindustrie 64 (1939), 346–348, 368.
8. Stark, U. und Müller, P., Umbau bei der Klär- und Schlammtransportanlage der Zuckerfabrik Stöbnitz. Deutsche Zuckerindustrie 56 (1931), 455–458.
9. Nahr, E., Mechanische Klärung der Schwemm- und Waschwässer und Transport des Schlammes in Zuckerfabriken. Z. f. d. Zuckerindustrie 6 (1956), 40–41.
10. Brukner, Die Wasserwirtschaft der Zuckerfabrik. Ber. ATV 8 (1957), 138–145.
11. Pritzkow, A. und Zahn, C., Die Behandlung der Zuckerfabrikabwässer. Kl. Mitt. Ver. f. Wasser-, Boden u. Lufthyg. 12 (1936), 295–313.
12. Nolte, E., Das Gärfaulverfahren. Jahrbuch vom Wasser 2 (1928), 272–279.
13. Claassen, H., Die Ursachen der Störungen in der Diffusion bei der Rücknahme dieser Wässer. Deutsche Zuckerindustrie 65 (1940), 77–78, 134/135.
14. Kramer, D., Untersuchungen über das Abbwasser von Zuckerfabriken und über die landwirtschaftliche Verwertung von Abwässern. Mitt. Inst. f. Wasserwirtschaft, Berlin 1959, Nr. 7.
15. Wennström, M., Das Abwasserproblem des schwedischen Zuckerverbandes und Vorschläge zur Reinigung des Abwassers usw. Socker, Handlinger 4 (1948), 159 bis 183.
16. Nitsche, M., Der pH-Wert des Rücknahmewassers und sein Einfluß auf die Abpressung der Diffusionsschnitzel. Deutsche Zuckerindustrie 66 (1941), 811–12, 823–24.
17. Nolte, E., Zur Frage der Behandlung von Zuckerfabrikabwässern mit Chlor. Ztschr. Ver. Deutsche Zuckerindustrie, Techn. Teil, 79 (1929), 463–469; 81 (1931), 595.
18. Wilsing, Abwasserfragen in der Zuckerindustrie. Deutsche Zuckerindustrie 54 (1929), 1314.
19. Spengler, C., Böttcher und Werner, Über die Wirksamkeit von schaumniederschlagenden Mitteln im Zuckerfabrikbetrieb. Ztschr. Ver. Deutsche Zuckerindustrie, Techn. Teil, 85 (1935), Augustheft.
20. Grevemeyer, M., Über Schwefelwasserstoffbildungen und deren Beseitigung durch zweckmäßige Wasserwirtschaft und Abwasserreinigung. Zentralbl. f. d. Deutsche Zuckerindustrie 39 (1931), 743–744.
21. Nolte, E., Meyer, H.-J. und Fromke, E., Versuche zur Durchführung des Belebtschlammverfahrens bei gewerblichen Abwässern. Jahrb. vom Wasser 8 (1934). Teil I, 126–147.
22. Mück, G., Übersicht über die Rücknahme der verschiedenen Zuckerfabrikabwässer usw. Deutsche Zuckerindustrie 64 (1939), 1041–42.
23. Hrudka, G., Technisches über Wasserrücknahme. Deutsche Zuckerindustrie 55 (1930), 866–68, 890–92.
24. Ebeling, G., Fischereischädigungen durch Zuckerfabrikabwässer. Ztschr. f. Fischerei 29 (1931), 53–95.
25. Bandt, H.-J., Rübenblattwäschen als neue Abwasserquellen. Fischerei-Ztg. 41 (1938), 43.
26. Böttger, St., Betrachtungen über den Einfluß von salzhaltigem Betriebswasser bei der Zuckerfabrikation. Ztschr. f. d. Zuckerindustrie (1951), 61–63.
27. Schulz-Falkenhain, H., Reinigung des Abwassers der Zuckerfabrik Euskirchen. Zucker 4 (1951), 389–390.
28. Stone, R., Sugar cane process waste waters. Sewage & Industr. Wastes 23 (1951), 1025–1028.

29. Langen, E., Extraktionsturm für zerkleinerte Pflanzenstoffe, insbesondere Zuckerrübenschnitzel. Ztschr. f. d. Zuckerind. 2 (1952), 61–64.
30. Böttger, St., Entwicklung und Stand der kontinuierlichen Entzuckerung im Diffusionsturm. Zeitschr. f. d. Zuckerind. 4 (1954), 93–95.
31. Popp, L. und Bahr, H., Die Massenentwicklung von Sphaerotilus und ihre Auswirkung im Flußsystem der Oker während der Zuckerkampagne 1952. Die Wasserwirtschaft 45 (1954), 29–32.
32. Husmann, W., Die Abwässer der Rübenblattrocknung. Wasser u. Boden 8 (1956), 381–382.
33. Düsing, K., Landbehandlung der Abwässer der Stadt Düren und der Zuckerfabrik Düren. Wasser u. Boden 9 (1957), 461–465.

2. Abwässer der Stärkeindustrie

Allgemeines

Vor 1945 wurde in Deutschland der Bedarf an Stärke und Stärkeerzeugnissen aus der eigenen Erzeugung von rund 200 Fabriken gedeckt, die im Wirtschaftsjahr 1942/43 rund 400000 t herstellten. Die meisten Fabriken, von denen etwa 90% landwirtshaftliche Nebenbetriebe und nur etwa 10% gewerbliche Betriebe waren, befanden sich in den östlichen Teilen des alten Reiches; sie verarbeiteten vorwiegend Kartoffeln. Getreidearten wurden nur in wenigen gewerblichen Betrieben als Rohstoffe benutzt.

Abgesehen von den östlich der Elbe gelegenen Fabriken, über deren Anzahl (etwa 30) und Erzeugung genauere Angaben fehlen, verarbeiteten im Gebiet der jetzigen Bundesrepublik im Wirtschaftsjahr 1949/50 etwa 12 meist kleinere Betriebe rund 109000 t Kartoffeln, etwa 10 Betriebe rund 85000 t Mais, Reis und Milo (Hirseart) und etwa 6 Betriebe rund 19000 t Weizen. Da im Westen ein Mangel an stärkereichen Fabrikkartoffeln besteht, muß dort der Bedarf an Stärke und Stärkeerzeugnissen (mindestens etwa 115000 t) durch Einfuhr von Kartoffelstärke (aus Holland, Ostdeutschland u. a.), ferner von Maisstärke u. a. aus Amerika ergänzt werden.

Diese veränderten wirtschaftlichen Verhältnisse der deutschen Stärkeindustrie (11, 12) haben Rückwirkungen auf die Abwasserfrage, namentlich im Gebiet der jetzigen Bundesrepublik, gehabt.

Entstehung der Abwässer

A. Kartoffelstärkefabriken

Die Kartoffelverarbeitung und -trocknung findet sich in Deutschland vorwiegend in den Ländern Brandenburg, Mecklenburg-Pommern, Niedersachsen und Sachsen-Anhalt.

Die Verarbeitung der Kartoffel schließt sich sofort an die Ernte an, da dies für die Haltbarkeit der Fabrikationsprodukte wesentlich ist, und weil bei der Lagerung durch natürlichen Schwund, Erfrieren und Fäulnis Verluste entstehen, die 5 bis 10% der Jahresernte betragen können. Bemerkt sei, daß die Stärkeindustrie in der Lage ist, auch durch Frost geschädigtes, also für die menschliche Ernährung nicht mehr brauchbares Material zu verarbeiten. Ferner hat sie Verfahren entwickelt, die Stärkeerzeugung über die eigentliche Kampagne (September bis Januar) hinaus auszuweiten. Beispielsweise werden nach einem Patent

der Maizena AG. die Kartoffeln zu Reibsel zermahlen und dieses dann als dicker Brei in Bassins gestapelt. Chemische Zusätze verhindern die Zersetzung und die Verzuckerung der Stärke. Die Aufarbeitung dieses Reibsels ist mit gutem Erfolg bis in den Monat Mai hinein durchgeführt worden.

Der Arbeitsgang ist bei allen Stärkegewinnungsbetrieben im wesentlichen der gleiche. Nach trockener Vorreinigung auf Schüttelsieben werden die Kartoffeln in einem Schwemmkanal durch Wasser in die Fabrik befördert. Hier durchlaufen sie mehrere hintereinandergeschaltete Knüppel- oder Trommelwäscher, in denen sie unter gegenseitiger Reibung vorwärts getrieben und unter reichlicher Verwendung von Wasser – gegebenenfalls unter Druck – vom anhaftenden Schmutz befreit werden. Dabei entstehen die *Schwemm-* und *Waschwässer*.

Die Kartoffeln werden dann durch schnell rotierende, mit Sägezähnen besetzte Zylinder unter reichlicher Wasserspülung zerrieben. Das gewonnene Reibsel erfährt meist eine Nachzerkleinerung durch Bürstenmaschinen oder Breimühlen. Aus der wässerigen Aufschlämmung des Reibsels wird dann durch Siebung das zerkleinerte Fruchtfleisch der Kartoffel, die Pülpe, abgetrennt, während die Stärkemilch nach nochmaliger Absiebung in Rinnen (Fluten) und Absatzbecken geleitet wird, wo sich die spezifisch schwereren Stärkekörner aus dem Wasser absetzen. Die bei diesen Arbeitsgängen anfallenden Abwässer werden als *Fruchtwässer* bezeichnet.

Durch weiteres gründliches Waschen wird die Stärke vollständig gereinigt; hierbei sowie bei der dann folgenden Entwässerung in Zentrifugen entstehen die *Stärkewaschwässer*, deren Gehalt an Stärke bis zu 2500 mg/l betragen, bei Anwendung von Hochleistungszentrifugen aber auf Beträge unter 25 mg/l herabgesetzt werden kann (17). Durch Trocknung des Schleudergutes erhält man das Fertigprodukt. – Neuerdings wird an Stelle der Fluten mit Hydrozyklonen (s. Abb. 129) gearbeitet, da diese eine sehr schnelle und fast verlustlose Gewinnung der Kartoffelstärke gestatten. Bei diesem Verfahren wird die Wäsche in einem Arbeitsgang durchgeführt und die Stärke so eingedickt, daß man auf Zentrifugen gänzlich verzichten und sofort zur Trocknung übergehen kann.

Die in den Auswaschbetrieben anfallende Pülpe wird nach mechanischer Entwässerung getrocknet und meistens als Viehfutter verwendet. Die Menge beträgt etwa 12 bis 20% des zur Verarbeitung kommenden Kartoffelgewichtes. Der Nährwert der Pülpe kann durch Zumischung und Mitverarbeitung von eingedicktem Fruchtwasser oder von aus dem Fruchtwasser durch Hitzekoagulation gefälltem Eiweiß verbessert werden. Beide Verfahren wurden im letzten Kriege unter Benutzung der konzentrierten Anteile des Fruchtwassers angewandt. Die Eindampfung und vollständige Aufarbeitung dieser Abwasseranteile führt begreiflicherweise zu einer merklichen Herabsetzung der Abwasserlast der Fabrik; die Hitzekoagulation ist dagegen nur von geringfügigem Einfluß auf das Gesamtwasser der Fabrik.

Die Betriebszeit der Kartoffelstärkefabriken (sog. «Kampagne») kann im Durchschnitt mit 120 Tagen angenommen werden.

B. Weizen-, Mais- und Reisstärkefabriken

Die Stärkegewinnung aus Weizen, Mais und Reis erfolgt nach ähnlichen mechanischen Abscheidungsverfahren wie bei der Kartoffelstärke, nur erfordert sie, abgesehen von der andersartigen Vorbehandlung durch einen Aufquell-

prozeß wegen des Klebergehaltes, auch eine chemische Behandlung, bei Mais durch schweflige Säure, bei Reis durch Ätznatron.

Beim Einmaischungsvorgang entstehen gehaltvolle saure oder auch alkalische Abwässer, die als *Einweich- oder Quellwässer* bezeichnet werden.

C. Stärkezucker- und -sirupfabriken

Diese Produkte werden hauptsächlich in Verbindung mit der Mais- bzw. Kartoffelstärkegewinnung hergestellt. Dabei wird die Stärke durch Inversion mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure zunächst in Dextrin und später in Stärkezucker verwandelt. Die verwendete Säure wird meistens im Betriebe mit Kalk oder Soda neutralisiert, und der bei Verwendung von Schwefelsäure und Kalk ausgeschiedene Gips durch Abpressen entfernt. Die Zuckerlösung wird mit A-Kohle entfärbt und dann eingedampft.

Abwässer entstehen in dieser Fabrikation

a) bei dem mit Salzsäure oder Soda vorgenommenen Auswaschen der Aktivkohle
b) durch die Niederschlagung der beim Verdampfen der Zuckersäfte entweichenden Brüden in Einspritzkondensatoren.

D. Kartoffeltrocknungserzeugnisse

(Flocken, Gries, Walzmehl) (10)

Die Kartoffeln werden für die Trocknung nach sorgfältiger Wäsche unter Druck im Dampffaß gedämpft. Hierbei entstehen in geringer Menge hochkonzentrierte *Kondens- und Kochwässer*. Der entstandene Brei wird zwischen erhitzten Walzen zu einem dünnen Kuchen ausgewalzt, getrocknet und zerkleinert. Soll lediglich Viehfutter erzeugt werden, wird die Kartoffel ohne vorherige Dämpfung geschnitzelt und in Heizungstrommeln getrocknet.

Bei Herstellung von Kartoffelkonserven für menschliche Ernährung werden die geschälten Kartoffeln in Horden gestapelt und in einem Trocknungskanal oder einer Drehtrommel einem erwärmten Luftstrome entgegengeführt.

Der Hauptmenge nach sind die in diesen Betrieben anfallenden Abwässer *Waschwässer*, deren Reinigung nach den für die Kartoffelstärkefabriken geltenden Gesichtspunkten erfolgen kann (Rieselfelder, Verregnung).

Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer (1, 2)

A. Kartoffelstärkefabriken

1. Die *Kartoffelwaschwässer* enthalten neben sandigem und erdigem Material, dessen Menge 5 bis 20% des Kartoffelgewichtes betragen kann, Kartoffelteile und in gewissem Maße – abhängig von dem Zustand der angelieferten Ware – auch gelöste Auslaugungsstoffe. Im allgemeinen sind die Abwässer nach mechanischer Ausscheidung des Ungelösten verhältnismäßig harmlos. Sie können aber bei schlechter Beschaffenheit der angelieferten Kartoffeln auch stärker verunreinigt sein. Ihre Menge beträgt 6 bis 8 m^3, bei Verwendung der Waschwässer zum Schwemmen 5 m^3 je t durchgesetzter Kartoffeln.
2. Die *Fruchtwässer* fallen in einer Menge von 7 bis 12 m^3 je t verarbeiteter Kartoffeln an. Sie enthalten größere Mengen organischer, gär- und fäulnisfähiger, gelöster und ungelöster Auslaugungsstoffe, außerdem in mehr zurücktretender Menge anorganische Salze, insbesondere Kali- und Phosphorsäureverbindun-

gen. Kennzeichnend für diese Abwässer ist ihre ausgesprochene Neigung, in saure Gärung überzugehen, wobei Milch- und Buttersäure entstehen, welch letztere häufig zu starken Geruchsbelästigungen führt. Nach ihrem Abklingen wird die Gärung durch Fäulnis abgelöst, in deren Verlauf meistens starke Schwefelwasserstoffbildung eintritt.

3. Die *Stärkewaschwässer* entstehen in einer Menge von etwa 1 bis 3 m^3 je t verarbeiteter Kartoffeln. Sie enthalten lösliche Bestandteile der Kartoffel in starker Verdünnung und – ebenfalls in verhältnismäßig geringer Menge – feine Pülpeteilchen und Stärkekörner.
4. Die im Fabrikationsvorgang anfallende Pülpe wird abgepreßt, wobei das *Pülpepreßwasser* in einer Menge von 0,4 bis 0,6 m^3 je t Kartoffeln entsteht. Dieses ist seiner Zusammensetzung nach ein Abwasser ähnlicher Art wie das Fruchtwasser.

Die *durchschnittliche Zusammensetzung der Frucht- und Stärkewaschwässer* nach mechanischer Ausscheidung des Ungelösten in Absetzanlagen beträgt 0,3 kg Stickstoff, 0,5 kg Kali (K_2O) und 0,1 kg Phosphorsäure (P_2O_5) je m^3; sie enthalten ferner je m^3 2,4 kg Zucker; der Stickstoff liegt als Eiweiß vor.

Die Abwässer einer Stärkefabrik führen selbst bei guter mechanischer Vorreinigung zu starken *Schädigungen des Vorfluters* (Störung des Sauerstoffhaushaltes, Pilzwucherungen und Pilztreiben, Fäulnis mit intensiver Schwefelwasserstoffentwicklung, also Geruchsbelästigungen, fischereiliche Schäden und Beeinträchtigungen des Gemeingebrauchs am Wasser).

Analysenbefunde des *Abwassergemisches einer Kartoffelstärkefabrik* (ohne Schwemm- und Waschwässer) nach Behandlung in Absetzbecken sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengesetellt:

Ungelöstes	
Gesamtmenge	591–823 mg/l
davon Glühverlust	509–706 mg/l
Abdampfrückstand	
Gesamtmenge	1587–2705 mg/l
davon Glühverlust	644–1520 mg/l
$KMnO_4$-Verbrauch	885–2623 mg/l
BSB_5	3120 mg/l
Kali (K_2O)	44– 110 mg/l

Stickstoff (*N*)	
Gesamt-N	89–186 mg/l
Ammoniak-N	9– 82 mg/l
Nitrat-N	–
Nitrit-N	–
Eisen (Fe_2O_3)	1,2–8,3 mg/l
Phosphorsäure (P_2O_5)	63–184 mg/l
Kalk (CaO)	16– 46 mg/l
Magnesia (MgO)	16– 39 mg/l

Der *Einwohnergleichwert* wird für Kartoffel- und Getreidestärkefabriken auf etwa 500 je t Kartoffel- bzw. Getreideverarbeitung geschätzt. Für Kartoffelflockenfabriken gilt die gleiche Zahl. Eine Fabrik mittlerer Größe mit 100 t täglicher Verarbeitung entspricht demnach hinsichtlich der Belastung des Sauerstoffhaushaltes im Vorfluter einer Stadt von 50000 Einwohnern.

B. Mais-, Weizen- und Reisstärkefabriken

Eine Fabrik mit 50 bis 70 t täglicher Maisstärkeerzeugung entläßt 1400 bis 1700 m^3 Abwasser täglich. In dieser Zahl ist die Menge der Quell- und Einweichwässer nicht enthalten, da diese in modernen Betrieben in Vakuumapparaten eingedampft und mit anderen Rückständen als Viehfutter, neuerdings auch als Nährboden bei der Penicillinherstellung (13) verwertet werden.

Die *Quell-* oder *Einweichwässer* sind sehr reich an gelösten organischen Stoffen; ihr Abdampfrückstand beträgt etwa 20 g/l und besteht zu etwa 14 g/l aus verbrennlicher Substanz mit einem Kaliumpermanganatverbrauch von etwa 20 g/l. Sie sind gär- und fäulnisfähig. Ihr Gehalt an Gesamtstickstoff beträgt 0,7 g/l, an Phosphorsäure 1,1 g/l P_2O_5. Die Reaktion ist stark sauer, der Geruch säuerlich.

Die schwach sauer reagierenden *Stärkewaschwässer* (Gluten-Abflußwässer) enthalten viel Ungelöstes (0,4 g/l), vorwiegend Stärke, und ebenfalls viel gelöste Stoffe. Zur näheren Kennzeichnung mögen folgende Zahlen dienen: Abdampfrückstand 6,0 g/l, $KMnO_4$-Verbrauch 5,7 g/l, Gesamt-N (vorwiegend in organ. Bindung) 0,3 g/l, Phosphorsäure (P_2O_5) 0,3 g/l, schweflige Säure in Spuren.

Demgegenüber haben die in der letzten Phase des Waschens anfallenden *Stärkewaschwässer* wesentlich geringere Konzentration. Ihr Gehalt an gelösten Bestandteilen beträgt etwa 30 bis 40 %von dem des Gluten-Abflußwassers. In der qualitativen Zusammensetzung ähneln sich aber die beiden.

Wird in Maisstärkefabriken die Stärke auf Zucker oder Sirup weiter verarbeitet, so entstehen ferner Kondenswässer von der Niederschlagung der Quellwasserbrüden und der Brüden der Zucker- und Sirupverdampfer, die im Charakter den oben genannten ähnlich, jedoch wesentlich dünner sind. Auch die schwach zuckerhaltigen *Kohlewaschwässer* gehören hierher.

In *Reisstärkefabriken* werden aus den *Einweichwässern* (sog. «Quellstockwässer») durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die Eiweißstoffe ausgefällt; sie finden als Viehfutter Verwertung.

Behandlung der Abwässer (1, 6, 7, 14, 15, 16)

Im Gegensatz zu den Zuckerfabriken, deren Abwässer in getrennten Kreisläufen wieder verwendet werden können, ist in Kartoffelstärkefabriken das *Rücknahmeverfahren* nur bei den Schwemm- und Waschwässern, und auch bei diesen nur bedingt durchführbar. Bei den Fruchtwässern, deren Anteil an der Gesamtabwassermenge etwa 50 bis 60% beträgt, ist man auf die Anwendung natürlicher oder künstlicher Reinigungsverfahren angewiesen, sofern man sie nicht, wie oben erwähnt, aufarbeitet und verwertet. Für die Rücknahme der Schwemm- und Waschwässer gelten im übrigen die gleichen Grundsätze wie in Zuckerfabriken für die Kreislaufführung der Rübenschwemm- und -waschwässer (s. dort) mit der Einschränkung, daß nach praktischen Erfahrungen ständig etwa 30% Frischwasser zugesetzt werden muß.

In Maisstärkefabriken können die Abwässer nach entsprechender Zwischenreinigung zu 87% im Kreislauf geführt (5) werden.

Für die *Reinigung der Abwässer* ist schon mit Rücksicht auf den hohen Gehalt an Pflanzennährstoffen die Verrieselung bzw. Verregnung angebracht (2, 3, 8, 9, 16). Die große Zahl landwirtschaftlicher, meistens kleinerer Stärkefabriken wird die erforderlichen Flächen hierfür geeigneten Landes wohl in der Mehrzahl besitzen, so daß dort die natürlichste, wirksamste und zugleich wirtschaftlich richtigste Verwertung des Abwassers durchgeführt werden kann. Im allgemeinen reicht bei Anwendung des Rieselverfahrens 1 ha Land für die Unterbringung von 12000–15000 m^3 Abwasser während der Dauer der Kampagne (etwa 120 Tage) aus. Für Stärkefabriken mittlerer Größe errechnet sich somit die erforderliche Landfläche zu mindestens 2 bis 5 ha. Je größer die verfügbare Landfläche, desto besser die Ausnutzung der Dungstoffe des Abwassers, um so besser auch die Rei-

nigungswirkung der Rieselfelder. Unter Umständen muß der Boden dräniert werden.

Die Abwässer müssen vor ihrer Verrieselung möglichst weitgehend vorgereinigt werden: nur dann kann der Rieselbetrieb mit den genannten Flächen auskommen und der Boden vor rascher Verschlammung bewahrt werden. Für die Klärung der gegebenenfalls mit Kalk zu neutralisierenden Abwässer kommen Absetzanlagen in Betracht, doch sollten zu deren Entlastung alle gröberen ungelösten Stoffe durch besondere Abfangvorrichtungen, wie Krautfänger, Siebe, Pülpefänger u. ä., bereits in der Fabrik abgefangen werden.

Bei der *Wiesenberieselung* nach dem Stauverfahren kann bei *normalem Kampagnebetrieb* von üblicher Dauer mit einer täglichen Belastung der Rieselfläche von rund 100 m^3 sorgfältig vorgereinigtem Abwasser je ha gerechnet werden. Bei *Fabriken mit Dauerbetrieb* beträgt die benötigte Landfläche 1 ha je 20 bis 30 m^3 Abwasser täglich.

Für Stärkefabriken, die über werkseigene Landflächen in ausreichender Größe nicht verfügen, empfiehlt WOLFF (4) die Bildung von *Beregnungsgenossenschaften* mit den an der Ausnutzung der Abwasserdungstoffe interessierten benachbarten landwirtschaftlichen Betrieben. Bei einem Beitrag der Genossen von 80 bis 100 DM jährlich je ha werden die Unkosten für die Unterhaltung und Wartung der Beregnungsanlagen annähernd gedeckt. Die Regenhöhe soll 40 bis 60 mm je Kampagne betragen. Zur besseren Ausnutzung des Kaliumgehaltes der Abwässer ist eine vorherige Kalkung des Bodens zu empfehlen.

Die *biologische Reinigung* in mehrstufiger, dem Wesen der Abwässer von Stärkefabriken mehr angepaßter Betriebsart zeitigte teilweise nicht ungünstige Ergebnisse. Der Einführung solcher Verfahren steht allerdings entgegen, daß sie eine gewisse Einarbeitungszeit benötigen und daher für Fabriken mit Kampagnebetrieb nicht geeignet sind.

Auch Versuche mit *chemischen Fällungsmitteln* als Vorbehandlung für künstliche biologische Verfahren sind z. T. nicht ergebnislos verlaufen. Als selbständiges Verfahren ist die chemische Fällung, außer bei sehr günstigen Vorfluterverhältnissen, wenig geeignet, da ihre Wirkung sich lediglich auf die ungelösten und kolloiden Stoffe des Abwassers erstreckt, die in großer Menge vorliegenden gelösten organischen Bestandteile hingegen kaum beeinflußt. – SCHOLZ (17) berichtet, daß durch chemische Behandlung von Stärkewaschwässern mit Aluminiumsulfat ein rein weißer Schlamm entsteht, der als minderwertige Stärke sogar verkaufsfähig sein kann.

Das *Doppelgär-* und das *Gärfaulverfahren* sind nach NOLTE (2) für die Reinigung von Stärkefabrikabwässern nicht geeignet, obwohl die Anwendung der anaeroben Zersetzung als erste Stufe der Reinigung im Prinzip bei allen konzentrierten Abwässern der Nahrungsmittelindustrie Erfolg verspricht. Im *Bihugasverfahren*, das für die Verwertung des Fruchtwassers von Kartoffelstärkefabriken vorgeschlagen worden ist, wird dieses Prinzip angewandt (15).

Für die *Behandlung von Abwässern der Mais-, Weizen- und Reis*stärkefabriken gilt grundsätzlich das gleiche wie für die Reinigung der Kartoffelstärkefabrikabwässer. Mais- und Weizenstärkefabrikabwässer müssen zunächst allerdings neutralisiert werden.

Ableitung der Abwässer in städtische Kanalisationsanlagen

Im allgemeinen wird sich die Ableitung der Stärkefabrikabwässer in städtische Entwässerungsnetze mit Rücksicht auf die verhältnismäßig große Menge und andersartige Beschaffenheit der Abwässer sowie auch darauf, daß sie nur während der Kampagnezeit anfallen, nicht als zweckmäßig erweisen. In Sonderfällen ist aber von dieser Möglichkeit der Beseitigung Gebrauch gemacht worden.

Schrifttum

1. Sierp, F., Gewerbliche und industrielle Abwässer 2. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959, Springer-Verlag.
2. Nolte, E., Zusammensetzung und Reinigung von Abwässern aus Kartoffelstärkefabriken. Die Stärke 1 (1949), 39–41.
3. Meyer, H.-J., Stand der landwirtschaftlichen Verwertung gewerblicher Abwässer. Jahrb. v. Wasser 13 (1938), 110.
4. Wolff, O., Die Verwertung der Abwässer der Stärkefabriken. Deutsche Bauerntechnik 1 (1947), H. 11, 17–18.
5. Haupt, H., Abfallverwertung in der Stärkeindustrie. Jahrb. v. Wasser 9 (1935), 61–63.
6. Husmann, W., Beitrag zur Reinigung von Abwässern aus Stärkefabriken. Ges.-Ing. 56 (1933), 332–334.
7. Husmann, W., Reinigung der Abwässer aus Stärkefabriken. Jahrb. v. Wasser 8 (1934), 148–162.
8. Nolte, W., Ein neuer Weg zur Beseitigung organischer Abwässer. Fischerei-Ztg. 58 (1935), 342–343.
9. Rheinwald, H., Versuche über die Verregnung von Stärkefabrikabwasser. Kulturtechniker 41 (1938), 146–167, 175–190.
10. Bandt, H.-J., Abwässer von Kartoffeldämpfern. Beiträge z. Wasser-, Abwasser- u. Fischereichemie d. Flua. Magdeburg H. 3 (1948), 50.
11. Kniep, W., Die westdeutsche Stärkeindustrie. Produktionsbedingungen und Versorgungsmöglichkeiten. Die Stärke 1 (1949), 20–23. – Zur Produktions- und Marktlage der Kartoffelstärkeindustrie in Westdeutschland. Ebd. 127/28.
12. Götze, W., Die westdeutsche Stärkewirtschaft in Vergangenheit und Gegenwart. Die Stärke 2 (1950), 17–21.
13. Reiff, F. und Weiss, H., Chemische Verarbeitung von Körnerfruchtabfällen. Chem.-Ing.-Technik 23 (1951), 73–75.
14. Müller-Mangold, D., Beobachtungen bei der Reinigung von Weizenstärkefabrik-Abwässern mit einer Versuchstropfkörperanlage. Jahrb. v. Wasser 19 (1953), 231–254.
15. Heydt, G., Die Problematik der Kartoffelfruchtwasserverwertung. Stärke 8 (1956), 168–175.
16. Bertelmann, A. und Röttger, F., Landbehandlung der Abwässer der Weizenstärkefabrik Hermann Kröner in Bocketal, Kr. Tecklenburg. Wasser u. Boden 9 (1957), 476–477.
17. Scholz, H., Einige Beobachtungen an organisch verschmutzten Industrieabwässern. Ber. ATV 8 (1957), 88–99.

3. Abwässer der Molkereien und Käsereien

Allgemeine Vorbemerkungen

Im allgemeinen sind die Molkereien für eine durchschnittliche Verarbeitung von 10000 bis 40000 l Milch je Tag eingerichtet. Daneben gibt es in geringerer Anzahl in Viehzuchtgebieten Großmolkereien, die bis zu 100000 l Milch je Tag

verarbeiten; ferner sind kleine Gutsmolkereien bis zu 500 l täglicher Milchverarbeitung erhalten geblieben. In Großstädten finden sich Milchzentralen, die die Verteilung der angelieferten Milch übernehmen und teilweise Molkereibetrieb haben. Ihre Abwässer ähneln denen der Molkereien. Es gibt im Gebiet der Deutschen Bundesrepublik etwa 500 Molkereien.

Man unterscheidet *Frischmilchmolkereien* und *Molkereien mit Verarbeitung* der Milch zu Milcherzeugnissen. In den Frischmilchmolkereien wird die Milch lediglich für die Verteilung an den Verbraucher zubereitet durch Entschmutzung, Erhitzung, Abkühlung und Abfüllung. In den verarbeitenden Molkereien wird die Milch nach Anlieferung gewöhnlich zunächst entkeimt. Die weitere Verarbeitung besteht in der Entrahmung der Milch durch Separatoren, Verbutterung des Rahms, Herstellung von Käse aus Voll- und Magermilch, Verarbeitung der Molke auf Milchzucker und Molkeneiweiß oder zu Molkenkleie, Herstellung von Kondensmilch, Trockenmilch und anderen Nebenprodukten.

Entstehung der Abwässer

In Molkereien fallen drei verschiedene Arten von Abwässern an:

1. verschmutzte Betriebsabwässer,
2. häusliche Abwässer aus Wasch- und Abortanlagen,
3. nicht verunreinigte Kühl- und Kondenswässer.

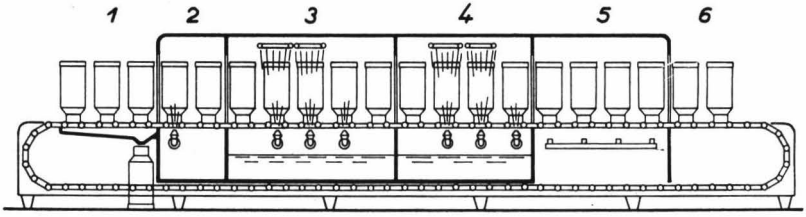


Abb. 107: Kannenwascher (Stundenleistung 200–1200 Kannen) (Enzinger-Union-Werke, Mannheim), Abwasseranfallstellen bei 2, 3 und 4. 1. Aufgabe und Abtropfstrecke, 2. Vorspritzung (kalt oder lauwarm), 3. Außen- und Innenspritzung mit Lauge von 65°, 4. Nachspritzung mit Heißwasser von 90°, 5. Heißlufttrocknung, 6. Abgabe

Im eigentlichen Verarbeitungsgang entstehen an *Betriebsabwässern* zunächst die *Butterwaschwässer*. Von diesen werden jedoch im allgemeinen die ersten Butterwaschwässer abgetrennt; sie stellen infolge ihres Gehaltes an Fett und Nährsalzen ein gut verwertbares Futtermittel dar. Die kontinuierlich arbeitenden Buttermaschinen liefern keine Butterwaschwässer.

Vielfach sind, besonders bei kleineren Molkereien, die in der Käserei anfallenden *Molken* mit dem Abwasser abgeführt worden. Sie haben von den verschiedenen Abwasserarten den weitaus stärksten Anteil an der Verschmutzung der Gesamtabwässer. Sie sollten als wertvolles Futtermittel grundsätzlich an landwirtschaftliche Betriebe zurückgeliefert oder auf Molkensirup oder Molkenkleie verarbeitet werden. Weitere Verwertungsmöglichkeiten, die namentlich während des Krieges und in der Nachkriegszeit gewisse Bedeutung erlangt haben, bestehen in der Gewinnung von Fettmycel aus Molke, Herstellung von Kindernährmitteln unter Molkenzusatz, Molkenpaste, Trockenmolke, Milchzucker,

Molkeneiweiß, ferner in der Herstellung von flüssigen Molkenprodukten und Getränken, pharmazeutischen Produkten, Molkensuppen (Molken-Mehl- oder Graupenerzeugnissen) und Molkentunke (1). Hierzu benutzte Eindampfanlagen werden von den Firmen Wiegand (Karlsruhe), Körting (Hannover-Linden), Lurgi (Frankfurt a. M.), und anderen gebaut.

Im übrigen setzen sich in einer Molkerei die Betriebswässer fast ausschließlich aus den *Spül- und Reinigungswässern* der Apparate und Gefäße sowie der Betriebsräume zusammen. In hygienischer Hinsicht beachtenswert sind die Spülwässer des Milchanlieferungsraumes und der Milchkannnen sowie der bei der Entrahmung der Milch abgesonderte Zentrifugenschlamm. Sie können die Krankheitserreger der Maul- und Klauenseuche sowie der Tuberkulose enthalten. Die ständige Desinfektion dieser Abwässer in *allen* Molkerreien ist zwar vorgeschlagen, bisher aber nur in vereinzelten Fällen durchgeführt worden.

Die *häuslichen Abwässer* aus Wasch- und Abortanlagen bieten keine Besonderheiten, sind aber für die biologische Behandlung der Gesamtabwässer nicht ohne Bedeutung. Die Vermehrung dieser Abwässer durch Anschluß von Betriebswohnungen ist in *diesem* Falle angezeigt.

Die *Kühl- und Kondenswässer* sind unverschmutzt; sie erscheinen zum Teil in den Betriebsabwässern, da sie zur Ausnutzung ihrer Wärme als Spül- und Reinigungswasser verwendet werden. Sie sind im übrigen als Verdünnungswasser wertvoll.

Diese drei genannten Abwasserarten sind grundsätzlich getrennt aus dem Molkereigebäude zu führen.

Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer

Der *Anfall an verschmutztem Betriebsabwasser* richtet sich nach Art und Größe der Molkerei. Die Abwassermenge ist in Molkereien mit reinem Kühlbetrieb am kleinsten, in Molkereien mit Butterei- und Käsereibetrieb am größten. Durch die Verwendung von Warmwasser kann die Spülwassermenge zum Reinigen der Räume verringert werden. Man kann im Durchschnitt die 0,5- bis 3fache Menge der verarbeiteten Milch als anfallende Schmutzwassermenge rechnen.

Die *Kühlwassermenge* beträgt, je nach der Art der Milchverarbeitung, das zwei- bis vierfache der Milchanlieferung.

Der Molkereibetrieb spielt sich hauptsächlich in den Morgenstunden ab; infolgedessen fallen die Schmutzwässer in der ersten Tageshälfte zwischen 7 und 14 Uhr an. Die Hauptmenge aber entsteht gegen Schluß der Milchverarbeitung beim Säubern der Maschinen, Rohrleitungen, Behälter und Arbeitsräume. Der Betrieb wird auch am Sonntag in gleicher Weise durchgeführt. Die jahreszeitlichen Schwankungen in der Milchanlieferung, die bis zu 30% ausmachen, bedingen eine entsprechende Erhöhung des Abwasseranfalles im Sommer; doch wird von der Produzentenseite her ein allmählicher Ausgleich durch Verteilung der Kälberaufzucht auf das Jahr und Verbesserung der Fütterung in den Wintermonaten angestrebt.

Das Betriebsabwasser einer Molkerei kann, seiner Entstehung entsprechend, praktisch genommen als stark verdünnte Vollmilch bezeichnet werden. Es enthält im wesentlichen nur die Bestandteile der Milch, vorwiegend ungelöste Eiweißflocken und Fetteilchen sowie gelösten Milchzucker und gelöste Eiweißstoffe, und zwar etwa im gleichen Verhältnis zueinander wie in der Milch. Außer geringen Beimengungen von Staub, Sand und ähnlichen Schmutzteilchen, Desinfektionsmitteln und Reinigungschemikalien und gegebenenfalls von Kochsalz

sind Fremdstoffe, die die Beschaffenheit verändern, im Abwasser nicht enthalten. Die qualitative Zusammensetzung der Abwässer ergibt sich daher mit einiger Annäherung aus der Milchanalyse, die quantitative aus der Höhe der Milchverluste und der Abwassermenge. Die Bestandteile der Milch zeigen folgende Durchschnittswerte:

Durchschnittliche Zusammensetzung der Milch

Wasser	88,0 %
Kasein u. a. Eiweißstoffe	3,2 %
Fett	3,5 %
Milchzucker	4,5 %
Asche	0,8 %

Der biochemische Sauerstoffbedarf der Vollmilch beträgt etwa 110000 bis 115000 mg/l BSB_5.

Die Milchverluste betragen etwa 0,2 bis 2% der verarbeiteten Milch.

Die Schwankungen im Betriebswasserverbrauch und in den Milchverlusten spiegeln sich in den Abwasseranalysen wieder, die für die Konzentration des Abwassers entsprechende Streuungen – bis zum 10- bis 20fachen der kleinsten Werte – aufweisen. Diese Streuungen sind z. T. auch darauf zurückzuführen, daß die Betriebsweise in den einzelnen Molkereien recht erhebliche Unterschiede zeigt. Stellenweise werden, wie schon erwähnt, die Molke ebenso wie auch die Butterwaschwässer mit den Abwässern abgestoßen, wobei sich verständlicherweise starke Veränderungen der Abwasserbeschaffenheit während des z. T. stoßweisen Anfalls ergeben.

Die nachfolgenden Angaben von Kieferle über die Zusammensetzung der verschiedenen Abwasserarten einer Molkerei sind einer Veröffentlichung von Tewes (18) entnommen:

Zusammensetzung von Molkereiabwässern

Abwasserart	Abdampfrückstand		Eiweiß	Fett	Milchzucker	pH	$KMnO_4$-Verbrauch
	Gesamtmenge	Glührückstand					
a. d. Milchannahme	1,5– 4,6	0,5–1,7	0,2 –1,0	0,3 –1,1	0,2 –1,4	8,3–10,1	2,0 – 7,2
a. d. Butterei	0,4– 7,5	0,3–2,1	0,02–2,9	0,1 –0,6	0,02–1,6	6,5– 9,7	0,08–13,5
a. d. Käserei	1,2–16,2	0,4–2,9	0,4 –2,0	0,3 –0,5	0,1 –9,4	4,3– 7,9	4,0 –20,1
Gesamtabwasser	1,2– 3,1	0,7–1,8	0,34–0,38	0,24–0,35	0,35–0,92	7,4– 9,4	1,3 – 3,7

Angaben in g/l

An *Pflanzennährstoffen* enthalten Molkereiabwässer im Mittel 30 mg/l Stickstoff (N), 2 bis 3 mg/l Phosphorsäure (P_2O_5) und 3 bis 4 mg/l Kali (K_2O), außerdem Kalk nach Maßgabe der Härte des Betriebswassers.

Der biochemische Sauerstoffbedarf bewegt sich je nach der Höhe der Milchverluste und dem zum Ablauf gelangenden Molkenanteil zwischen 200 und 6000 mg/l BSB_5. Der *Einwohnergleichwert* beträgt für je 1000 l verarbeiteter Milch 5 bis 50 Einwohner und darüber; Mittelwert etwa 40 bis 50 Einwohner.

In biochemischer Hinsicht nimmt das Molkereiabwasser eine Sonderstellung ein; es geht infolge seines Gehaltes an Milchzucker außerordentlich schnell in *saure Gärung* über. Hierbei wird der Milchzucker abgebaut; es entstehen Milchsäure, Buttersäure, an Gasen vor allem Kohlensäure. Das Abwasser wird sauer, wobei der pH-Wert auf 3 und sogar 2 herabgeht. Die Faulung wird damit unterbunden, das Milcheiweiß ausgeflockt. Der Säuerungsvorgang wird durch die Wärme des Abwassers beschleunigt, da er im Gegensatz zur Faulung bei Temperaturen von 28° bis 35°C an Stärke zunimmt. – Das stärkere Hervortreten organischer Säuren in den Molkereiabwässern hat zur Folge, daß sich für das Verhältnis BSB_5:$KMnO_4$-Verbrauch Werte ergeben, die von denen der häuslichen oder städtischen Abwässer stark abweichen. Die Verhältniszahlen betragen für

Molkereiabwasser . . . . . 1 : 1,8
Molke . . . . . 1 : 0,6
häusliches Abwasser . . . . . 1 : 4,0 (18)

Diese Eigenschaften des Abwasssers bedingen besondere Maßnahmen bei der Anwendung der bekannten Reinigungsverfahren.

Für die *Zusammensetzung von Molke* werden von ELDRIDGE (2) folgende Zahlen angegeben:

Zusammensetzung von Molke

Abdampfrückstand		Fette	Zucker	Eiweißstoffe	biochem. O_2-Bedarf	Oxydierbarkeit
Gesamtmenge	Glühverlust					
72,0	64,0	4,0	44	8,0	32,0	25,9

Angaben in g/l

Die *Wirkung der Molkereiabwässer auf die Vorflutergewässer* hat vielfach zu unhaltbaren Zuständen geführt. Die verstreute Lage der zahlreichen Molkereien auf dem Lande bringt es mit sich, daß für die Beseitigung der Abwässer nur in Ausnahmefällen ausreichende Vorfluter vorhanden sind. Daher läßt die Abwasserbeseitigung der Molkereien in Deutschland noch vielfach zu wünschen übrig.

Verbesserung der Abwasserbeschaffenheit durch Einschränkung der Milchverluste

Den Bemühungen um die Verbesserung der Abwasserverhältnisse in Molkereien kommt zugute, daß in den Betrieben das Bestreben dahin geht, durch Verwendung neuzeitlicher Apparate (s. Abb. 107) und andere *innerbetriebliche* Maßnahmen die Verlustanteile der verarbeiteten Milch soweit wie möglich herabzudrücken. Damit wird gleichzeitig die Verminderung der Konzentration der anfallenden Abwässer erreicht (32).

Milchverluste (3) entstehen durch versehentliches Vergießen, durch das Fehlen ausreichender Abtropfeinrichtungen für entleerte Milchkannen und durch undichte Abfüllhähne der Vollmilch-, Molke- und Magermilchbehälter. Sie vermeiden, bedeutet eine Herabsetzung der Abwasserkonzentration, die in extremen Fällen einer 90%igen Abwasserreinigung gleichkommen kann. Eine Verminderung der Abwasserkonzentration läßt sich in Molkereien mit Käsereien ferner erreichen durch Abtropfbänke oder Abtropftische für Quargbeutel sowie durch Aufstellung der Quargwannen auf Podesten mit Kantenumrandung und die

Entwässerung dieser Einrichtungen in einen Molkensammeltank. Voraussetzung für den Erfolg solcher Maßnahmen ist natürlich, daß die Molke aufgearbeitet oder an die Milchlieferanten zurückgegeben wird. – In diesem Zusammenhang sei auch auf die Einführung fest installierter, nicht demontierbarer Rohrleitungen aus nicht rostendem Stahl oder Glas für die Molkereieinrichtungen hingewiesen (30). Das Rohrsystem bildet einen geschlossenen Kreis und ist mit Entleerungshähnen ausgestattet, so daß die nach Beendigung der Arbeit im System verbleibenden Milchreste zwecks Verwertung in einen Sammelbehälter abgelassen werden können. Der besondere Vorteil dieser Neuerung ist die Leichtigkeit und Geschwindigkeit, mit der die Reinigung vorgenommen werden kann. Sie geschieht in der Weise, daß Reinigungslösungen bzw. Spülwässer mittels einer Pumpe durch das System hindurchgedrückt werden, bis es sauber ist.

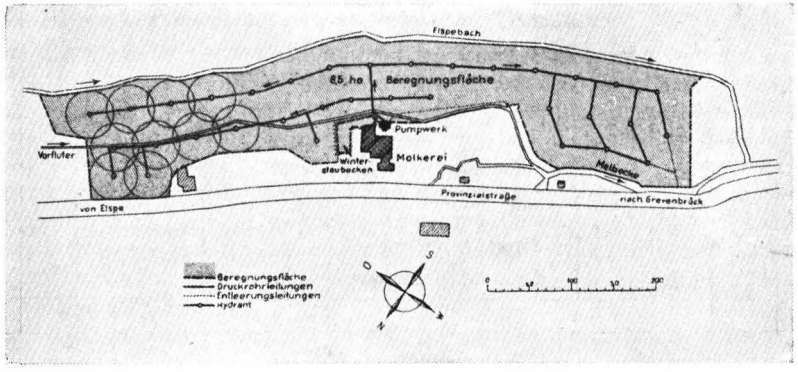


Abb. 108: Plan der Verregnungsanlage der Molkerei Grevenbrück (19)

Durch Maßnahmen dieser Art können die Kosten der Abwasserbehandlung wesentlich gesenkt werden; die Abwasserfrage einer Molkerei läßt sich aber hierdurch allein nicht lösen.

Behandlung der Abwässerr

A. Landwirtschaftliche Verwertung

Als zweckmäßigste und beste Lösung der Abwasserfrage ist dort, wo die Verhältnisse sie zulassen, die landwirtschaftliche Verwertung durch Verregnung oder Verrieselung anzusehen (s. Abb. 108). Für diese Beseitigungsart sind von der früheren Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, der Hauptstelle für landwirtschaftliche Abwasserverwertung, dem Reichskuratorium für Technik in der Landwirtschaft und der Hauptvereinigung der Deutschen Milch- und Fettwirtschaft im Jahre 1942 *Richtlinien* (4) aufgestellt worden, die hier im Auszug wiedergegeben seien.

Richtlinien für die landwirtschaftliche Verwertung, insbesondere Verregnung von Molkereiabwässern

1. Die landwirtschaftliche Verwertung der Abwässer ist dort anzustreben, wo die gesamten Verhältnisse dazu drängen, d. h. Lage der Molkerei auf dem Lande inmitten oder angrenzend an landwirtschaftliche Nutzflächen, günstige Beschaffenheit des Unter-

grundes, geeignetes Klima und entsprechende Niederschlagsverhältnisse. Weiterhin müssen die betriebswirtschaftlichen Verhältnisse der zu beteiligenden Bauern oder Landwirte für die Abwasserverwertung geeignet sein.

2. *Kühlwässer.* Die Kühlwässer sind bei der landwirtschaftlichen Verwertung der Abwässer hin und wieder erwünscht, um bei Bedarf eine zusätzliche Frischwasserversorgung der Flächen durchzuführen, und zum Teil notwendig zur täglichen Säuberung des Abwassersammelbehälters. Im übrigen können sie ohne weiteres jedem Graben oder Wasserlauf übergeben werden.

3. *Speicherung und Vorreinigung der Abwässer.* Die Verwertung der Abwässer durch Verregnung und Verrieselung muß täglich erfolgen, und zwar sofort nach Beendigung der Milchverarbeitung. Die Speicherung hat deshalb nicht länger als 5–6 Stunden zu dauern. Die Mitverwertung der häuslichen Abwässer ist erwünscht; diese sind jedoch zuvor in geeigneter Weise, z. B. in Mehrkammerfaulgruben, vorzubehandeln.

Die *Vorbehandlung* der Betriebsabwässer ist auf den Durchgang durch einen Stabrechen zu beschränken. Der Stababstand darf dabei höchstens das Ausmaß des Durch-

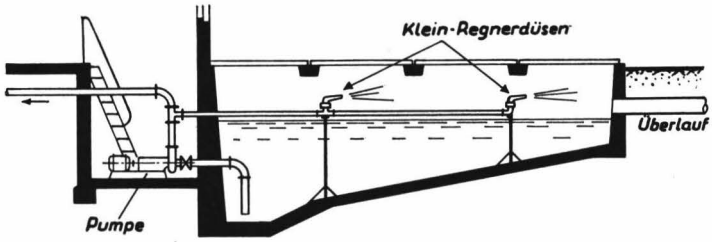


Abb. 109: Schema des Speicherbeckens einer Verregnungsanlage für Molkereiabwässer. Während des Beregnungsbetriebes wird durch Spritzwasser aus den eingebauten Klein-Regnerdüsen die Wandung des Beckens sauber gehalten

ganges der verwendeten Pumpe und der Lichtweite etwa verwendeter Regnerdüsen haben. Im allgemeinen darf ein Abstand von 10 mm nicht überschritten werden.

Das *Sammelbecken* muß zur Aufnahme des gesamten Tagesanfalles an Schmutzwasser ausreichen. Bei der Projektierung des Beckens sind Ecken und Winkel, in welchen Abwasserreste Fäulnisherde bilden könnten, zu vermeiden. Zum Aufrühren des Abwassers und zum Nachspülen des Beckens mit Frischwasser sind entsprechende Spüleinrichtungen in das Becken einzubauen. Die Pumpe soll tief gesetzt werden oder selbstansaugend sein; sie muß wahlweise auf die Rückspülung des Beckens oder auf den Verregnungs- oder Verrieselungsbetrieb geschaltet werden können. Das Becken erhält Sohlengefälle nach dem Pumpensumpf und wird der besseren Reinhaltung wegen zweckmäßigerweise ausgekachelt (s. Abb. 109, 110) (21).

4. *Verwertungsfläche und Beschickungshöhe.* Das Verwertungsgelände (Wiese oder Weide) muß im allgemeinen in nächster Nähe der Molkerei liegen und grundsätzlich für die Abwasserverwertung geeignet sein. Um den angestrebten Erfolg zu sichern, muß das Abwasser durch den Boden sickern; eine Überrieselung genügt bei Molkereiabwasser nicht. Wenn die Verwertung durch Verregnung der Abwässer erfolgt, ist eine Dränung nicht erforderlich, sofern nicht die Bodenverhältnisse an sich eine Dränung notwendig machen.

Die jährliche Beschickungshöhe kann nicht allgemein festgelegt werden. Als Näherungswerte seien genannt bei der Verrieselung des Abwassers 400–800 mm/Jahr, bei der Verregnung 150–400 mm/Jahr. Für die Verwertung von 20 m^3 Abwasser täglich müssen also Flächen von 1–5 ha zur Verfügung stehen. (Bei Mitverregnung der Molke fällt die erforderliche Bewässerungsfläche etwas größer aus als bei Molkereiabwässern ohne Molke.)

5. *Leistung der Anlage.* Bei *Verrieselung* der Abwässer ist die Beschickungszeit auf eine halbe Stunde je Tag zu beschränken, um mit einer genügend großen Abwassermenge die jeweils zur Bewässerung vorgesehene Fläche stoßartig beschicken zu können. In der Praxis wird die kurze Beschickungszeit keine Schwierigkeiten bereiten, weil in der überwiegenden Zahl der Fälle das Abwasser aus dem Sammelbecken herausgepumpt werden muß und eine entsprechend leistungsfähige Pumpe von vornherein vorgesehen werden kann. Bei dem Ausbau der Rieselanlage ist auf eine Auskleidung der Zuleitungs- und Verteilungsgräben mit Tonschalen oder säurefest gestrichenen Zementschalen Wert zu legen, damit von der geringen Wassermenge nicht zuviel verloren geht und fäulnisfähige Stoffe nicht an der rauhen Grabenwand oder in toten Winkeln haften bleiben.

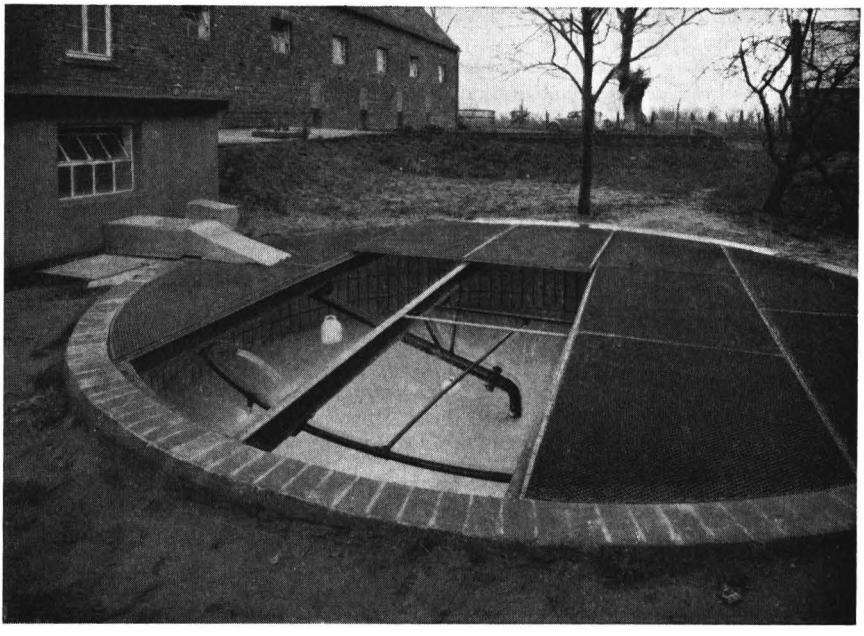


Abb. 110: Sammelbecken der Molkerei Millingen, Kr. Rees

Die Form der Rieselanlage richtet sich nach den gegebenen örtlichen Verhältnissen. Ist genügend gleichmäßiges Gefälle vorhanden, d. h. wenigstens 0,5 %, so wird auf Dauergrünland die Hangverrieselung durchzuführen sein. Fehlt es an Gefälle, so wird der Verregnung der Vorrang zu geben sein.

Bei der *Verregnung* ist die Verteilung der Tagesabwassermenge auf die Verwertungsflächen in 1 bis höchstens 2 Stunden täglich durchzuführen. Die stündliche Leistung der Druckpumpe und der Regner wird deshalb unter Zugrundelegung der oben genannten Abwasseranfallzahlen für eine mittlere Molkerei auf etwa 15 m^3 bemessen.

6. *Betrieb der Anlage.* Der Betrieb beginnt grundsätzlich mit dem Durchrühren des Beckeninhaltes (durch Rückspülung), damit die gelösten und ungelösten Stoffe sich gleichmäßig im Abwasser verteilen. Nach der Verrieselung oder Verregnung des Abwassers ist aus einem vorhandenen oder zu erbauenden Lauwasserbehälter eine zur Nachspülung ausreichende Wassermenge in den Abwasserbehälter einzuspritzen und anschließend sofort auf den mit dem Abwasser beschickten Flächen zu verrieseln oder zu verregnen. Als sicher ausreichende Frischwassermenge kann $^1/_3$ der täglichen Abwassermenge angesehen werden. Durch das Spülwasser wird eine einwandfreie Reinigung des

Speicherbehälters und gleichzeitig eine Abspülung der Gräser auf den bewässerten Flächen erreicht.

Nach Beendigung der Wassergabe ist für den nächsten Tag die neue Regneraufstellung vorzunehmen.

7. *Entlastung der Anlage.* Bei Einrichtung jeder Molkereiabwasserverwertungsanlage ist eine Entlastungsfläche in Form einer kleinen Staurieselanlage vorzusehen. Die Belastung soll 100 mm/Tag nicht überschreiten. Für eine mittelgroße Molkerei mit einem täglichen Abwasseranfall von 20 m^3 muß also die Staufläche mindestens 200 m^2 betragen. Die Fläche ist eng zu dränieren (6–8 m Strangentfernung), um den Abfluß bei allen Witterungsverhältnissen zu sichern. Die Entlastungsfläche soll nur ausnahmsweise mit Abwasser beschickt werden, z. B. an Tagen starken Frostes, wenn aus irgendwelchen Gründen eine Bewässerung der landwirtschaftlich genutzten Flächen sich verbietet, und in besonderen Fällen, z. B. an Feiertagen.

8. *Vertragliche Regelung.* Zwischen der Molkerei und den Abwasserabnehmern empfiehlt es sich, einen Vertrag über die beiderseitigen Rechte und Pflichten zu schließen.

Gut arbeitende Verregnungsanlagen befinden sich u. a. in Grevenbrück (Westfalen), Reichertshausen (Bayern) und Bör (Schleswig-Holstein).

Die Kosten für die Abwasserbeseitigung durch Verregnung betragen etwa 12 bis 16 Dpf je m^3.

Auf die Gefahr einer Verseuchung der Weideflächen durch tuberkelinfizierte Abwässer ist verschiedentlich hingewiesen worden. Wo tuberkulöse Rinderbestände sind, müssen zumindest die für die Verregnung von städtischem Abwasser geltenden Schutzfristen (DIN 19520) eingehalten werden.

Scheidet die landwirtschaftliche Verwertung aus, so kann für die Reinigung der Abwässer, je nach den örtlichen Gegebenheiten, eines der folgenden Verfahren in Betracht gezogen werden:

Abscheidung der Fette in Fettabscheidern,
Gärfaulverfahren,
anaerobe Zersetzung mit Faulschlamm,
chemische Behandlung,
} als selbständige Reinigungsverfahren nur bedingt brauchbar

künstliche biologische Reinigung auf Tropfkörpern,
künstliche biologische Reinigung in Belebtschlammanlagen,
Reinigung durch Bodenfiltration,
Reinigung in Fischteichen.

Unter diesen Verfahren kommt der Behandlung in Tropfkörpern oder Belebtschlammanalgen die größte Bedeutung zu.

Der geringeren Kosten halber ist die Behandlung der Abwässer auf solche Betriebsabläufe zu beschränken, die einer Reinigung bedürfen, und die nicht, wie die Molke -und Butterwaschwässer, als Futtermittel verwertbar sind. Kühlwässer können, da sie rein sind, für sich abgeführt und unbedenklich in jeden Vorfluter eingeleitet werden.

Die Klärung von Molkereiabwässern in Absetzanlagen ist als Reinigungsverfahren praktisch wertlos, da hierbei außer der Sand- und Fettabscheidung, die besser und wirtschaftlicher in als Fettabscheider ausgebildeten Sandfängen vorgenommen wird, keine ins Gewicht fallende Verbesserung der Abwasserbeschaffenheit erreicht wird. Dies hängt mit der Art der Verunreinigung zusammen, die vornehmlich durch gelöste oder kolloide Stoffe verursacht wird und daher durch den Absetzvorgang nicht erfaßt werden kann.

B. Fettabscheider

Fettabscheider kommen als alleiniges Reinigungsverfahren nur dort in Betracht, wo ein leistungsfähiger Vorfluter für die Aufnahme der Abwässer vorhanden ist. Diese Voraussetzung ist, wie schon gesagt, im allgemeinen nicht gegeben. – Für die Ausbildung der Fettabscheider gelten die auf S. 63 ff. aufgeführten Gesichtspunkte.

C. Gärfaulverfahren

Beim Gärfaulverfahren (16) wird die schon erwähnte Neigung der Molkereiabwässer zur Säuerung in wirksamer Weise für deren Reinigung ausgenutzt. Das Verfahren beruht darauf, daß durch Gärung, welche die erste Stufe der Behandlung darstellt, der Milchzucker durch Säurebakterien zu Milch- und Buttersäure abgebaut wird. Mit der Säuerung des Abwassers tritt die Ausflockung eines Teiles der Eiweißstoffe ein. Durch die saure Reaktion und das Vorherrschen der Milchsäurebakterien wird aber die Entwicklung der den weiteren Abbau des Abwassers bewirkenden Fäulnisbakterien gehemmt. Erst nach Abstumpfung der gebildeten Säuren kann das Abwasser in Fäulnis übergehen. – Für Erhaltung der Wärme des Abwassers ist durch geeignete Abdeckung und eine Schutzdecke im Winter zu sorgen.

Für diese Vorgänge sind besondere *Gärfaulkammern* entwickelt worden. Die Dauer der Gärung soll 2 bis 3 Tage, die der Faulung 5 bis 7 Tage betragen.

D. Anaerobe Zersetzung mit Faulschlamm (5, 6)

Durch anaerobe Zersetzung mit Faulschlamm in Anlagen ausreichender Größe kann ein etwa 90%iger Abbau der organischen Stoffe in Molkereiabwässern erzielt werden. Der Abbau wird durch Methanbakterien bewirkt und verläuft bei annähernd neutraler Reaktion. Er muß durch Faulschlamm aus gut eingearbeiteten Schlammfaulräumen von städtischen oder Grundstückskläranlagen eingeleitet werden, was vorsichtiger Lenkung und einer Umstellungs- oder Anpassungszeit von etwa vier Wochen bedarf. Einmal in Gang gekommen, verläuft der Abbau aber glatt und ohne weitere Zusätze.

Anlagen dieser Art können 2stufig gebaut und sollen für mindestens 4tägigen Aufenthalt des Abwassers berechnet werden. Ihr Inhalt muß durch Pumpen oder Rührwerk umgewälzt werden. Die Temperatur soll 25 bis 30°C betragen. Der Faulschlamm ist vor der Inbetriebnahme der Anlage in die Zersetzungsräume einzubringen und soll etwa 30% des Inhaltes einnehmen. Bei diesem Verfahren werden die ausflockbaren organischen Stoffe des Abwassers praktisch vollständig abgebaut, so daß die Schlammenge kaum zunimmt. Aus diesem Grunde, und weil der Schlamm als Impfschlamm dient, muß besonderes Gewicht auf die Vermeidung von Schlammverlusten infolge Abschleppens mit dem Abwasser gelegt werden. Praktisch ist dies durch Rückpumpen des Schlammes aus einem nachgeschalteten Schlammfang oder durch entsprechende bauliche Gestaltung der Anlage (Einbau eines Beruhigungs- und Absetzraumes) zu erreichen.

E. Chemische Behandlung

Für die chemische Behandlung kommt die Zugabe von Kalk als Fällungsmittel, allein oder in Verbindung mit Eisen- oder Aluminiumsalzen, in Betracht. Die Kalkzugabe richtet sich nach dem Säuerungsgrad; sie schwankt zwischen 100

und 1000 mg/l CaO; an Eisen- oder Aluminiumsalzen werden 50–400 mg/l zugegeben. Es kann durch die chemische Fällung eine Abnahme des biochemischen Sauerstoffbedarfs um 50–70% erreicht werden.

Auf der chemischen Fällung mit Kalk beruht ein vom Institut für Biochemie, Technologie und Lebensmittelchemie in Graz empfohlenes Verfahren der Vorreinigung, bei dem der anfallende Schlamm als Düngemittel verwertet wird (7).

Die chemische Klärung mit Kupfersulfat und nachfolgende Filtration durch ein rückspülbares Magnofilter (8) dürfte im Hinblick auf die Kosten des Fällmittelzusatzes (130 mg/l $CuSO_4$) und die Giftigkeit des Kupfers nicht allgemein anwendbar sein.

F. Biologische Reinigung auf Tropfkörpern

1. *Schwach belastete Tropfkörper.* Die biologische Reinigung von Molkereiabwässern mit Molkenanteilen auf normal belasteten Tropfkörpern üblicher Bau- und Betriebsart ist nur dann mit Erfolg durchführbar, wenn den Abwässern der störende Zuckergehalt bzw. die aus Zucker gebildeten organischen Säuren vorher entzogen werden. Im anderen Falle tritt infolge starker Pilzentwicklung (Sphaerotilus, Mucor) rasche Verschlammung des Materials ein, die zu einem Versagen der Anlage führt. Die Vorbehandlung muß demzufolge nach dem Gärfaulverfahren oder durch anaerobe Zersetzung mit Faulschlamm durchgeführt werden. Die gleichzeitige Benutzung dieser Anlagen als Speicherbecken ermöglicht eine gleichmäßigere Belastung des Tropfkörpers. Emscherbrunnen und andere Absetzanlagen sowie die chemische Fällung sind als Vorstufe der Reinigung in normal belasteten Tropfkörpern nicht geeignet.

Für die Größenbemessung der Vorreinigungsanlagen gelten die unter C. und D. gegebenen Richtlinien. Das vorbehandelte Abwasser ähnelt in seiner Beschaffenheit und Konzentration einem durch Faulung gereinigten häuslichen Abwasser. Die Dimensionierung des Tropfkörpers kann demnach wie bei städtischen Abwässern erfolgen. Je m^3 Abwasseranfall am Tag sind 1,5 bis 2 m^3 Tropfkörpermaterial vorzusehen.

2. *Zweistufige Wechseltropfkörper* (9, 11). Das unbefriedigende Arbeiten normal belasteter Tropfkörper in Verbindung mit Absetzbecken als Vorreinigung hat in England zur Entwicklung der «double alternating filtration» geführt, die heute dort allgemein angewandt wird und auch in Deutschland Eingang gefunden hat. Bei diesem Verfahren wird das Abwasser in einem für mehrstündigen Aufenthalt berechneten, belüfteten Speicherbecken gesammelt und dann über zwei hintereinandergeschaltete Tropfkörper mit dazwischen angeordnetem Absetzbecken geschickt (s. Abb. 50). Die Reihenfolge der Tropfkörper kann beliebig gewechselt werden. Ergeben sich beim ersten Tropfkörper Anzeichen der Verschlammung, so wird umgeschaltet, und es rückt in der Beschickungsfolge der zweite Tropfkörper an die erste Stelle, so daß der verschlammte erste Tropfkörper nunmehr mit einem biologisch bereits teilweise gereinigten Abwasser betrieben wird. Infolge Fehlens der spezifischen Nährstoffe (die in der ersten Stufe abgebaut werden) verkümmern die verschlammenden Organismen und werden aus dem Tropfkörper ausgespült. Nach kurzer Zeit ist das Material schlammfrei und der Körper kann wieder in erster Stufe arbeiten, während der inzwischen verschlammte zweite Tropfkörper zur Regeneration in zweiter Stufe betrieben wird.

Der Tropfkörperinhalt beträgt bei diesem Verfahren rd. 1 m^3 und weniger je m^3 tägl. Abwasseranfall bei einem biochemischen Sauerstoffverbrauch des Zu-

laufs von 200–300 mg/l BSB_5. Der Ablauf der Anlage entspricht in seiner Beschaffenheit einem vollbiologisch gereinigten Abwasser. Das Verfahren gilt als betriebszuverlässig, hat aber den Nachteil, daß das Abwasser zweimal gepumpt werden muß.

3. *Tropfkörper mit Abwasserrücklauf* (s. Abb. 49). Bei diesem Verfahren ist eine Vorbehandlung des Abwassers in Gärfaul- oder gleichwertigen Anlagen nicht erforderlich. Die Säuerung des Abwassers und die nachteilige Wirkung des Milchzuckers werden durch biologische Umstimmung des Zulaufes, die man durch mehrfache Verdünnung mit bereits gereinigtem Abwasser herbeiführt, unterbunden (10).

Die Vorreinigung des Abwassers wird in diesem Falle in Absetzbecken mit einer $3^1/_2$stündigen Aufenthaltsdauer vorgenommen. Die tatsächliche Durchflußzeit mit dem Rücklaufwasser beträgt rd. 45 Minuten. Die Pumpenleistung ist für den 4,6fachen Stundenanfall berechnet; der Pumpbetrieb wird auch nachts ununterbrochen fortgesetzt. Die Rücklaufmenge beträgt das 3,6fache der Rohabwassermenge. Beim Tropfkörper ergibt sich eine Oberflächenbelastung von 0,7 m/h, eine Raumbelastung von 300 g BSB_5/m^3/Tag. Das Verfahren arbeitet mit einer etwa 90%igen Reinigungswirkung. – Mit Hochlasttropfkörpern sind bei Molkereiabwässern Abläufe von immer noch befriedigender Beschaffenheit mit der doppelten bis 6fachen Belastung erzielt worden (13).

Eine Variante dieses Verfahrens ist das in Harbarnsen sowie in Lauterbach (Hessen) angewandte *Ferrobion*-Verfahren. Die dortige Anlage besteht aus Sammelbehälter, Tropfkörper und Nachbecken und arbeitet mit gleichbleibender Belastung. Im Sammelbehälter wird das Abwasser einschließlich der Kühlwässer ununterbrochen umgepumpt und außerdem mit Eisensulfat in beträchtlicher Menge versetzt. Der größere Teil des Tropfkörperablaufes wird in den Sammelbehälter zurückgenommen und wieder über den Tropfkörper geschickt, während der Rest in den Vorfluter abgeleitet wird, so daß der Sammelbehälter bis zum nächsten Morgen geleert ist und für die Aufnahme von frischem Abwasser bereit steht (24). Der Wert dieses Eisensulfatzusatzes müßte durch vergleichende Untersuchungen festgestellt werden.

G. Biologische Reinigung nach dem Belebtschlammverfahren

Das auf den Zuckergehalt zurückzuführende besondere Verhalten der Abwässer bei der biologischen Reinigung muß auch bei Anwendung des Belebtschlammverfahrens berücksichtigt werden. Abwasserstöße, die mit einer stark vermehrten Zuführung leicht abbaubarer Nährstoffe in die Belebtschlammbecken verbunden sind, führen gewöhnlich zu einem Versagen der Anlage infolge zeitweiliger Überbelastung. Ferner wird durch den Milchzucker auch die Bildung von Blähschlamm sehr begünstigt. Diese Erscheinung, die äußerlich an der leichtflockigen Beschaffenheit und schlechten Sedimentierfähigkeit des Schlammes, betrieblich an der mangelhaften Leistung des Nachklärbeckens zu erkennen ist, wird durch das Vorherrschen von Abwasserpilzen (Sphaerotilus) in der Organismenwelt des Schlammes ausgelöst.

Für das einwandfreie Arbeiten von Belebtschlammanlagen ist die Stetigkeit der Belastung wichtige Voraussetzung. Dies kann durch Vorschalten eines belüfteten Ausgleich- und Sammelbehälters, der das 4- bis 5fache des maximalen Stundenanfalls an Abwasser aufzunehmen vermag, erreicht werden (13). Zum gleichen Zweck kann man Ausgleich- und Lüftungsbecken kombinieren, indem man das

Lüftungsbecken mit einem Abflußregler ausstattet, der für einen über die 24 Stunden des Tages gleichmäßig verteilten Ablauf des gereinigten Abwassers sorgt (23). Die Bildung von Blähschlamm kann durch verhältnismäßig lange Belüftungsdauer vermieden werden. In einer von KESSENER (14) projektierten Anlage waren die Lüftungsbecken für einen 24stündigen bis 3tägigen Aufenthalt des Abwassers

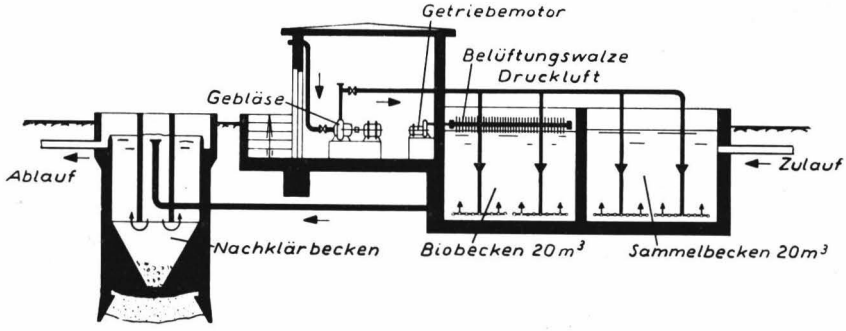


Abb. 111: Schema einer Belebtschlammanlage für Molkereiabwässer (Bauart Aquapura, Berlin-Charlottenburg)

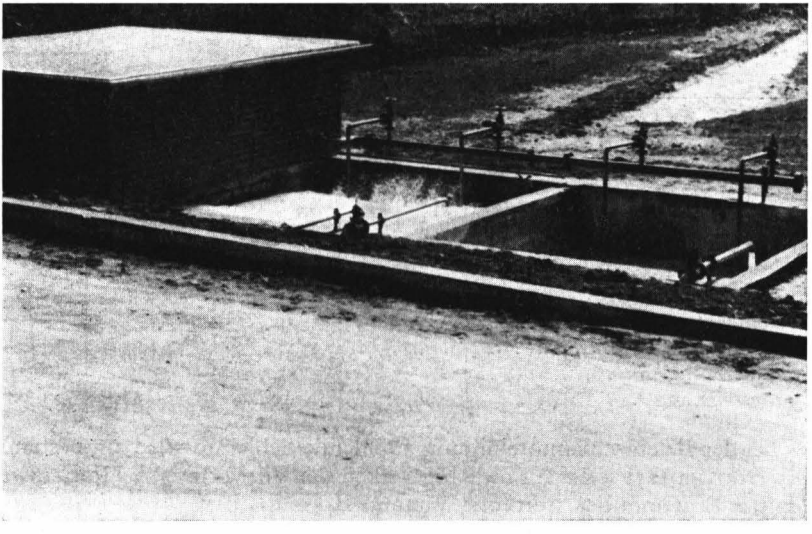


Abb. 112: Belebtschlammanlage für die Abwässer der Molkerei Loccum (Aquapura, Berlin-Charlottenburg)

berechnet. Allerdings kann eine Teilreinigung des Abwassers mit nur 4stündiger Belüftungszeit erzielt werden (15). (BSB_5 des Ablaufs: im Mittel 51, im Höchstfall 156 mg/l.) Zwei ausländische Belebtschlammanlagen beschreibt SCHÄRFF (22). – Die Betriebsdaten einiger amerikanischer Anlagen sind in nachfolgender Tabelle nach Angaben von THAYER (23) zusammengestellt (Tabelle auf S. 272). Neuere Anlagen arbeiten mit erheblich verkürzter Belüftungszeit, so daß der Raum-

bedarf von Belebtschlammbecken nicht größer, sondern eher kleiner als der von Tropfkörpern ist (13).

Das Schema einer Belebtschlammanlage für Molkereiabwässer zeigt Abb. 111; eine ausgeführte Anlage zeigt Abb. 112.

Eine Belebtschlammanlage mit Belüftung nach dem Vogelbusch-Prinzip für eine Molkerei mit 22 500 l Milchverarbeitung und einem Schmutzwasseranfall von 25 bis 35 m³/Tag beschreibt SCHULZE (33). Bei diesem Belüftungsverfahren wird die Luft durch die Hohlwelle umlaufender Propellerflügel eingezogen und durch Löcher in der Propellorwand in das Abwasser eingeführt. Die Anlage bestand aus einem Sammelbecken (11 m³), einer zweistufigen Lüftungsanlage mit Becken von je 11 m³ und einem Nachklärbecken von 4 m³ Inhalt. Das Abwasser wurde mit gleichbleibender Förderleistung von 1,4 m³/h in das erste Lüftungsaggregat gepumpt. Die Lüftungszeit betrug demnach insgesamt 15,7 Stunden. Es wurden Abbauleistungen von 90 bis 98% erzielt. Die Wartung beschränkte sich auf das tägliche einmalige Ablassen des Überschußschlammes aus dem Nachklärbecken. Schwierigkeiten durch Schaumbildung hat es nicht gegeben; der sich bildende Schaum wurde in die Hohlwelle hineingezogen und auf diese Weise immer wieder entfernt. – Die biologische Reinigung von Molkereiabwässern in einer Aero-Accelator-Anlage (Lurgi) (Abb. 40) beschreibt KANNEMEYER (34).

Die Temperatur des Abwassers ist beim Belebtschlammverfahren von großer Bedeutung. Bei Temperaturen um 25–30° C ist die Reinigungswirkung im allgemeinen erheblich besser als bei niedrigerer Temperatur.

Betriebsdaten amerikanischer Belebtschlammanlagen

	I	II	III	IV
Abwassermenge, m³/Tag	–	114	17	30
Aufenthaltszeit[1]) (h) im Mischbecken für Kalkzusatz	3–4	–	–	–
im belüfteten Sammelbecken	–	6–8	–	6–8
„ Absetzbecken	4	–	–	–
„ Lüftungsbecken	41	19	33	36
„ Nachklärbecken	4	19	2,5	2,9
eingeführte Luftmengen m³/min	7,5	21	2,4	2,8
Schlammfaulraum, m³	–[2])	43,5	–[2])	–[2])
Reinigungswirkung	98,9%	97–99%	97–98%	97–98%

Der bei der Belebtschlammreinigung anfallende Schlamm wird am besten ausgefault. HOOVER (25) weist auf die Möglichkeit der Verwertung für Futterzwecke hin, da der Schlamm das wertvolle Vitamin B_{12} enthält.

Nach vom Water Pollution Research Board (9) durchgeführten Vergleichsversuchen mit Molkereiabwässern sind 2stufige Wechseltropfkörper betriebszuverlässiger als Belebtschlammanlagen. Der BSB_5 des auf Tropfkörpern gereinigten Abwassers bewegte sich je nach der Temperatur und Konzentration des Abwassers zwischen 3 und 10 mg/l, der des Ablaufs der Belebtschlammanlage zwischen 6 und 34 mg/l.

[1]) Bezogen auf den durchschnittlichen Abwasseranfall.

[2]) Der Schlammrücklauf beträgt das 4–7fache der täglichen Abwassermenge; Überschußschlamm fällt nicht an.

In seinem gegenwärtigen Entwicklungsstadium ist das Belebtschlammverfahren noch verbesserungsfähig, so daß kleine Nachteile, die ihm heute noch anhaften, mit der Zeit verschwinden dürften. Günstigere Beckenformen und vollkommenere Ausnutzung des verfügbaren Beckeninhaltes, Einschränkung des Kraftbedarfs, wirksamerer Sauerstoffeintrag und düngende Zusätze (16) sind gegenwärtig die Ansatzpunkte, von denen aus eine Steigerung der Leistung des Belebtschlammverfahrens erfolgversprechend erscheint. Belebtschlammanlagen können in nächster Nähe des Molkereigebäudes oder von Wohnsiedlungen betrieben werden, ohne daß Geruchsbelästigungen eintreten. Schwierigkeiten durch Schaumbildung lassen sich durch die Art der Belüftung vermeiden.

H. Biologische Lüftung (27, 28)

Versuche, die biologische Reinigung von Molkereiabwässern zu vereinfachen, haben zur Entwicklung der auf bakterieller Grundlage beruhenden biologischen Lüftung (s. S. 93) geführt. Bei diesem Verfahren wird die Reinigung des Abwassers in einfachen Belüftungsbecken *ohne* Belebtschlamm und *ohne* Vor- oder Nachbehandlung des Abwassers durchgeführt. Es bildet sich hierbei von selbst eine Bakterienflora aus, die etwa die Hälfte der im Abwasser vorhandenen organischen Substanz für den Aufbau der eigenen Zellsubstanz verwertet, während die andere Hälfte dem aeroben Abbau unterliegt und dabei die erforderliche Energie liefert. Durch Rücknahme von bereits gereinigtem Abwasser im Verhältnis 1:1 wird dafür gesorgt, daß diese Bakterienflora erhalten bleibt und das der Anlage frisch zufließende Abwasser mit ihr angereichert wird. Mit dem Ablauf der Anlage werden die Bakterien in den Vorfluter getragen.

Die Reinigungswirkung bei diesem Verfahren beruht darauf, daß der endogene Sauerstoffverbrauch der Bakterienzellen nur einen Bruchteil des biochemischen Sauerstoffbedarfs der organischen Verunreinigungen des Abwassers ausmacht. Verglichen mit den anderen künstlichen biologischen Verfahren wird bei der biologischen Lüftung in 5- bis 6stündiger Behandlungsdauer nur eine Teilreinigung des Abwassers bewirkt. Es kann auf diese Weise ein etwa 60- bis 70%iger Abbau des BSB erzielt werden.

Nach diesem Verfahren arbeiten in USA mehrere Molkereikläranlagen; auch in Belgien wird das Verfahren angewandt.

J. Fischteiche

Fischteiche sind für die Reinigung von Molkereiabwässern nur vereinzelt benutzt worden. Bei einer im Jahre 1942 in Fütig i. Lippe für eine Molkerei mit 12000 Litern täglicher Milchverarbeitung errichteten Anlage (12) (Abb. 113) werden die verunreinigten Abwässer (30 m^3 täglich) in zwei hintereinanderliegenden Teichen von insgesamt 0,713 ha Oberfläche und 0,8–1,0 m Tiefe und mit einem ständigen Frischwasserzufluß von durchschnittlich 4 l/s gereinigt. Die Vorbehandlung des Abwassers erstreckt sich auf eine kurz bemessene mechanische Klärung in einem 1 m^3 fassenden Absetzbecken mit 15 Min. Durchflußzeit, aus welchem der Schwimm- und Sinkschlamm täglich entfernt wird. Der Nettoertrag solcher Teiche beträgt im allgemeinen etwa 350 kg Fische je ha.

In der Reinigungswirkung sind Fischteichanlagen einer vollbiologischen Behandlung gleichzusetzen.

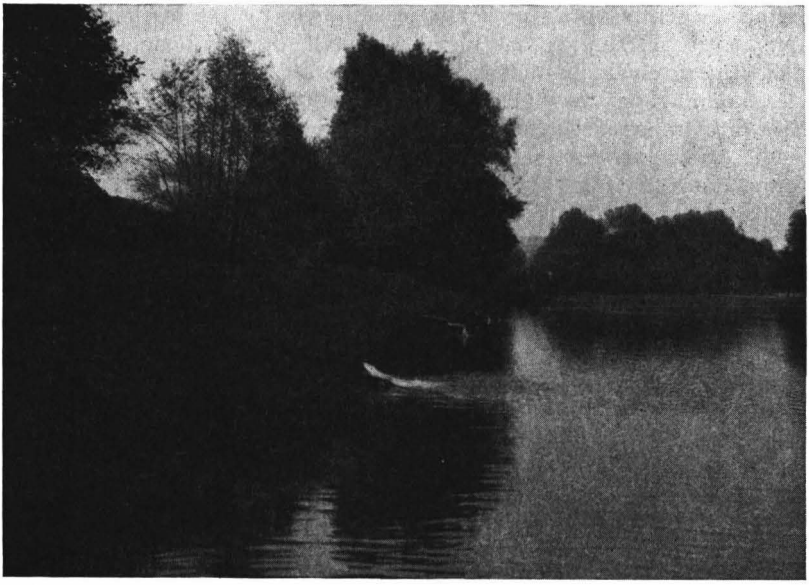


Abb. 113: Fischteichanlage der Molkerei Fütig (Lippe)

K. Bodenfilter

Bodenfilter sind als selbständige Anlagen für die Reinigung von Molkereiabwasser wenig geeignet, da sie in der wärmeren Jahreszeit häufig zu Geruchsbelästigungen führen. Als Ergänzung zu Verrieselungs- und Verregnungsanlagen (s. o.) sind sie hingegen nicht zu entbehren.

Ableitung in die Kanalisation

Bei der Ableitung von Molkereiabwässern in die Kanalisation kleinerer Städte (17), deren Abwasser biologisch gereinigt wird, ist eine Vorbehandlung erforderlich, um die Schlammfaulung und die biologische Reinigung in der städtischen Kläranlage nicht zu stören. Hierfür käme eine Klärung in einer Gärkammer mit mindestens 2tägigem Aufenthalt und nachfolgende Kalkung in Betracht. Auch im Kanalisationsbetrieb können durch Molkereiabwässer Störungen durch Ausscheidungen entstehen.

Im übrigen spielt bei der Ableitung in städtische Kanalisationsanlagen das Verdünnungsverhältnis mit dem häuslichen Abwasser eine ausschlaggebende Rolle. Wird das Verdünnungsverhältnis 1:10 jederzeit unterschritten, so erübrigen sich besondere Maßnahmen zur Vorbehandlung der Molkereiabwässer. Liegt eine Molkerei am Endstrang der Kanalisation, so empfiehlt es sich, nach Betriebsschluß einen Säuberungsschub von Kühlwässern zum Schutze der Kanäle gegen saure Gärungsprodukte nachzuschicken.

Schrifttum

1. Süddeutsche Molkerei-Zeitung (Kempten), 1947, H. 8.
2. Eldridge, E. F., Disposal studies for milk-products wastes. Engin. News Record 106 (1931), 520–521.

3. Bandt, H.-J., Zur Abwasserfrage in Molkereien. Beiträge zur Wasser-, Abwasser- und Fischereichemie, Magdeburg, H. 3 (1948), 3–8.
4. Richtlinien für die landwirtschaftliche Verwertung, insbesondere Verregnung von Molkereiabwässern. Gemeinsam bearbeitet in der Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, der Hauptstelle für landwirtschaftliche Abwasserverwertung, dem Reichskuratorium für Technik in der Landwirtschaft und der Hauptvereinigung der Deutschen Milch- und Fettwirtschaft. Kl. Mitt. d. Ver. f. Wasser-, Boden- und Lufthygiene 18 (1942), 142–146.
5. Spaulding, R. A., Vortrag auf der 4. Industrieabwasser-Tagung Purdue University, USA, ref. i. Water & Sewage Works 96 (1949), 21–28.
6. Meinck, F. und Schlichting, H., Reinigung von Molkereiabwässern durch anaerobe Zersetzung mit Faulschlamm. Ges.-Ing. 71 (1950), 180–184.
7. Stundl, K., The treatment of milk trade waste waters and the possibility of their utilization. Proc. 12th Internat. Dairy Congr. 3 (1949), Sect. 3, 678–687.
8. Finzenhagen, H., Damm, G. und Bock, Cl., Hildesheimer Molkerei-Zeitg. 50 (1936), 1279–82.
9. Southgate, B. A., Treatment and Disposal of Industrial Wastes. London 1948.
10. Imhoff, K., Tropfkörper mit Wasserrücklauf für Molkereien. Ges.-Ing. 64 (1941), 367–370.
11. Rumpf, A., Wechseltropfkörper in England. Ges.-Ing. 74 (1953), 281–285.
12. Schulz-Falkenhain, H., Abwässer milchwirtschaftlicher Betriebe. Hildesheim 1956. Milchwirtschaftlicher Verlag Th. Mann K.G.
13. Trebler, H. A. und Harding, H. G., Fundamentals of the control and treatment of dairy wastes. Sewage & Industr. Wastes 27 (1955), 1369–1382.
14. Kessener, H. und Rudolfs, W., Activated sludge for dairy wastes. Sewage Works Journ. 6 (1934), 318–327.
15. Eldridge, E. F., A further study of milk wastes treatment process. Michigan Engng. Experim. Station Bull. Nr. 77. 1937.
16. Nolte, E., Biologische Reinigung von Molkereiabwässern. Beiträge zur Wasser-, Abwasser- u. Fischerei-Chemie, H. 3 (1948), 9–25; Ges.-Ing. 72 (1951), 291.
17. Haase, L. W., Über den Einfluß von Molkereiabwasser auf die Behandlung von Abwässern kleiner Städte. Kl. Mitt. d. Verf. f. Wasser-, Boden- und Lufthyg. 11 (1935), 37–42.
18. Tewes, G., Molkereiabwässer. Südd. Molkerei-Zeitung 70 (1949), 1286, 1317, 1355, 1385.
19. Schulz-Falkenhain, H., Reinigung des Abwassers der Molkerei in Grevenbrück, Westf. Deutsche Molkerei-Zeitung, Folge 19 vom 11. 5. 1951, Kempten (Allgäu).
20. Tewes, G., Verwertung von Molkereiabwässern für die Landwirtschaft. Süddeutsche Molkerei-Zeitung, Folge 37 vom 15. 9. 1950. Kempten (Allgäu).
21. Hess, F. und v. Meer, F., Die Behandlung der Molkereiabwässer. Wasser u. Boden 4 (1952), 4–10.
22. Schärff, E., Reinigung von Molkereiabwässern in Belgien und Frankreich. Wasser u. Boden 4 (1952), 10–11.
23. Thayer, P. M., Activated sludge treatment of milk wastes. Sewage & Industr. Wastes 23 (1951), 1537–1539.
24. Preuss, F., Unschädlichmachung von Molkereiabwasser auf künstlichem biologischem Wege. Molkerei- und Käserei-Ztg. Hildesheim 4 (1953), 968–1025.
25. Hoover, S. R., Jasewicz, L. und Porges, N., Vitamin B_{12} in activated sludge. Science 114 (1951), 2976.
26. Horton, J. P. und Trebler, H. A., Recent developments in design of small milk waste disposal plants. Sewage & Industr. Wastes 25 (1953), 941–949.
27. Hoover, S. R., Jasewicz, L. und Porges, N., Biochemical oxidation of dairy wastes. – IV. Sewage & Industr. Wastes 24 (1952), 1144–1149.

28. dieselben, Aeration as a partial treatment for dairy wastes. Proc. 6th Industr. Waste Confer., Purdue Engng. Exp. Stat. 1951, 313ff.
29. SANDER, P., Molkereiabwässer und die Möglichkeiten ihrer Reinigung. Ber. ATV 8 (1957), 146–155.
30. MCKEE, F. J., New items in milk waste saving and treatment. Proc. 8th Industr. Waste Confer., Purdue 1953. Engng. Ext. Dept. Ext. Series Nr. 83 (1955), 132–135.
31. SCHELLER, H., Untersuchungen über die Gefährdung der Rinder auf Tuberkelbakterien-infizierten Weiden. Bayer. Landwirtschaftl. Jahrb. 33 (1956), 284–292.
32. FLEER, J. M. und BALTJES, J., Officieel Orgaan van de Koningl. Nederlandse Zuivelbond F. N. Z. 49 (1957), 613–616.
33. SCHULZE, K. J., New developments in dairy waste treatment. Proc. 9th Industr. Waste Conf., Purdue 1954. Engng. Ext. Dept., Ext. Series Nr. 87 (1955), 231–238.
34. KANNEMEYER, A., Einwandfreie Reinigung von Molkerei-Abwässern nach dem Belebtschlammverfahren. Molk.- u. Käserei-Ztg. 9 (1958), 187–190.

4. Abwässer von Margarine-, Speisefett- und -ölfabriken sowie von Talgschmelzen

Allgemeine Vorbemerkungen

Als Ausgangsstoffe dienen in den oben genannten Betrieben (1) feste Fette und fette Öle des Tier- und Pflanzenreiches. Sie sind hauptsächlich Gemenge bzw. Gemische von Glyceriden höherer Fettsäuren, enthalten aber daneben oft noch freie Fettsäuren und geringe Mengen von Schleim-, Farb-, Geschmack-, Riech-, Wirkstoffen u. a. Die aus diesen Rohstoffen durch Ausschmelzen, Pressen, Schlagen oder Extrahieren gewonnenen Fette und Öle werden einer *Raffination* mit 0,5–1%iger Schwefelsäure (zur Entfernung stickstoffhaltiger Beimengungen) oder mit berechneten Mengen starker Natronlauge (zur Bindung freier Fettsäuren), und mit Aktivkohle oder Bleicherden (zur Entfärbung) unterzogen. Nach diesen Arbeitsvorgängen wird mehrmals mit Wasser oder Dampf und Sodalösung neutral gewaschen. Zur Beseitigung flüchtiger, unangenehm riechender Ketone werden pflanzliche Fette und Öle außerdem in besonderen Vakuumapparaten mit gespanntem Dampf (etwa 250°) abgeblasen. Die hierbei abfallende fetthaltige Lauge wird gesammelt und unter Zusatz von Schwefelsäure auf Fettsäuren verarbeitet, die an Seifenfabriken abgegeben werden (2); s. auch Abschnitt IV c 8.

Bei der gewöhnlich in Großbetrieben vorgenommenen *Fetthärtung* werden die ungesättigten Pflanzenöle und Fischtrane durch Hydrierung (Wasserstoffanlagerung in Gegenwart von Katalysatoren) in gesättigte, festere Körper übergeführt. Der hierzu benötigte Wasserstoff wird meistens durch Umsetzung von Wasser mit Wassergas und Herauswaschen der gleichzeitig entstehenden Kohlensäure hergestellt.

Für die *Bereitung von Margarine* werden gereinigte pflanzliche Öle sowie tierische, neuerdings vielfach gehärtete Fette (u. a. Waltran) zusammengeschmolzen und mit pasteurisierter, nach Kühlung mit Milchsäurebakterien beimpfter Milch (meistens Magermilch) in besonderen Rührwerksmaschinen emulgiert («gekirnt»). Die dabei erhaltene schlagsahneähnliche Masse wird durch unmittelbare Berührung mit Eiswasser oder durch Überleitung über innen gekühlte Trommeln zum Erstarren gebracht. Beim darauf folgenden Walzen und Kneten (zur Entfernung von überschüssigem Wasser) werden Farbstoffe und andere Zusätze, ferner Konservierungsmittel zugegeben.

Entstehung der Abwässer

Bei der Reinigung der Rohöle und -fette fallen teils saure, teils alkalische fetthaltige *Waschwässer* an. Hierzu kommen die von der Vakuumdestillation pflanzlicher Fette und Öle durch Niederschlagung der entweichenden Brüden in Einspritzkondensatoren abfließenden schwach fettsäurehaltigen, riechenden *Kondenswässer*. Eine weitere Abwasserart entsteht durch die *Rückgewinnung von Fettsäuren* aus den fetthaltigen Abfallaugen. Bei der *Fetthärtung* ergibt die Reinigung des hergestellten Wasserstoffs heiße *Gaswaschwässer*.

In *Margarinefabriken* fallen außerdem *Spül- und Reinigungswässer der Milchsammelstelle* an, die den Abwässern von Frischmilchmolkereien (Abschnitt IV e 3) gleichen. Das beim Abbrausen der Milch-Fett-Emulsion gebildete kalte *Abschreckwasser* entfällt beim indirekten Kühlverfahren. Es kann übrigens nach vorheriger Klärung mehrmals im Kreislauf in der Rohölraffinerie benutzt werden, bevor es zum Abfluß gelangt.

Das durch den *Walz- und Knetvorgang* aus der erstarrten Emulsion herausgepreßte überschüssige Wasser stellt ein durch Milchreste u. a. getrübtes, säuerlich riechendes Abwasser dar.

In allen genannten Betrieben kommen schließlich *von der Reinigung und Spülung* der Räume, Maschinen und sonstigen Geräte *herrührende Abwässer* sowie mehr oder weniger reine *Kühlwässer* zum Abfluß.

Talgschmelzen liefern in der Hauptsache Abwässer vom Reinigen der Gefäße und Arbeitsräume. Wird eine besondere Reinigung des Rohtalges, z. B. Rohkernwäsche, vorgenommen, so entstehen ähnliche Abwässer wie bei der Rohölraffination.

Aus synthetischen Fettsäuren hergestellte Speisefette sind während des Krieges für die menschliche Ernährung verwendet worden. Bezüglich der bei der Fettsäuresynthese anfallenden Abwässer siehe IV c 8 (Abwässer der Seifen- und Waschmittelfabriken).

Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer

Über die *Mengen* der anfallenden Abwasserarten können allgemein gültige Angaben nicht gemacht werden. Nach bei einzelnen Fabriken gemachten Beobachtungen fallen beim Waschen von täglich 1 t Pflanzenöl etwa 0,9 m^3 Waschwässer und etwa 0,17 m^3 schwefelsäurehaltige Abfallwässer an. Bei Herstellung von täglich 1 t Speisefett (Margarine) entstehen Abwässer in der Raffinerie von etwa 0,06 m^3 und in der Kirnerei von etwa 0,02 m^3. Die Mengen der Spül- und Reinigungswässer der verschiedenen Fabrikräume sowie der Kühlwässer wechseln mit der Art und Größe des Betriebes. Alles in allem kann der gesamte Abwasseranfall je t täglich hergestellten Speisefettes (Margarine) zu mindestens 20 m^3 angenommen werden.

Von den genannten Abwasserarten sind die *Abwässer der Raffination* und die *beim Kirnen, Walzen und Kneten von Margarine* entstehenden Abwässer als am meisten verunreinigt zu bezeichnen. Sie enthalten viel ungelöste und gelöste Bestandteile der verwendeten Rohöle und -fette sowie Anteile der in der Kirnerei zugesetzten Magermilch. Ihr Stickstoffgehalt ist gewöhnlich gering (unter 10 mg/l) Der Kaliumpermanganatverbrauch kann auf Werte über 1000 mg/l ansteigen. Der biochemische Sauerstoffbedarf (BSB_5) kommt den bei Molkereiabwässern angegebenen Zahlen nahe. Im unfiltrierten Abwasser bestimmtes Gesamtfett

(Ätherextrakt) bewegt sich zwischen 1 und 4 g/l. Bei neutraler oder auch schwach saurer Reaktion (pH 6,5–7) gehen die Abwässer sehr bald in saure Gärung und dann in faulige Zersetzung über.

Die *schwefelsäurehaltigen Abfallwässer der Fettsäurerückgewinnung* können außer Fett größere Mengen von freier und gebundener Schwefelsäure enthalten. Sie riechen oft stark ranzig und reagieren stark sauer (pH unter 4).

Für die *Gaswaschwässer der Fetthärtung* ist neben ihrer hohen Temperatur (meistens über 80°) der Gehalt an gelösten Gasen (Kohlensäure u. a.) kennzeichnend.

Die *Kondenswässer der Vakuumdestillation* zeigen ebenfalls höhere Temperatur und häufig geringe Mengen freier Fettsäuren.

Die *Spül- und Reinigungswässer* einer mittelgroßen Margarinefabrik (mit Molkerei) enthielten rd. 230 mg ungelöste (hauptsächlich organische) und 6,4 g je Liter gelöste (vorwiegend mineralische) Stoffe, unter letzteren 1,5 g Chloride (Cl'). Der Kaliumpermanganatverbrauch betrug rd. 1,8 g, das Gesamtfett (Ätherextrakt) 130 mg, der Stickstoffgehalt nur 7 mg je Liter. Bei schwach saurer Reaktion (pH 5–6) befanden sich die Abwässer bereits zur Zeit der Entnahme in saurer Gärung, die nach mehrtägiger Aufbewahrung durch Fäulnis abgelöst wurde.

Die genannten Abwässer begünstigen das Wachstum von Abwasserpilezn und rufen ferner Sauerstoffschwund sowie Schlammablagerungen usw. hervor. Fett- und ölhaltige Beimengungen verursachen noch weit unterhalb der Einleitung sichtbare, durch ihren oft ranzigen Geruch auffällige Ausscheidungen und Ablagerungen, die den Sauerstoffzutritt zum Wasser verhindern, die biologischen Selbstreinigungsvorgänge nachteilig beeinflussen, auch den Fischen schaden und den Gemeingebrauch des Wassers, vor allem zum Baden, mitunter unmöglich machen können. Wegen ihrer größeren Menge und höheren Temperatur wirken solche Abwässer auf leistungsschwache Vorfluter in der Regel stärker und nachhaltiger ein als die von Molkereien. Aber auch leistungsfähigen Vorflutern sollen sie nicht ungereinigt übergeben werden.

Behandlung der Abwässer

Für die in den geschilderten Betrieben entstehenden Abwasserarten ist vor allem eine *getrennte* Behandlung der fetthaltigen und der fettfreien Abwässer notwendig. Erstere müssen möglichst nahe der Anfallstelle durch *Fettfänger* geeigneter Bauart und genügender Größe entfettet werden. Da es sich zum Teil um emulgierte Fette handelt, ist die Anwendung von Flockungsmitteln (Kalk, Chlorkalk, Aluminium- und Eisensalze), am besten in Verbindung mit der Flotation, angebracht (Abb. 114). Zur Entfernung der letzten Fettreste haben sich auch von unten nach oben durchflossene Holzwollefilter bewährt.

Nach der Entfettung der Abwässer müssen die in ihnen enthaltenen gelösten Mineral- und Fettsäuren erforderlichenfalls mit Kalkmilch abgestumpft werden. Ferner ist eine Abscheidung der ungelösten Bestandteile notwendig, wenn die Vorbehandlung nicht mittels Flotation vorgenommen wurde. Für kleinere Betriebe genügen hierzu oft Erdbecken bzw. -teiche; bei größeren sind massive Becken mit räumlich getrennter Schlammbehandlung zu empfehlen. Die Aufenthaltsdauer der Abwässer soll in jedem Falle 1,5 bis 2 Stunden betragen. Bei der Bemessung eines besonderen Schlammfaulraumes ist der Fettgehalt des abgeschiedenen Schlammes zu berücksichtigen, da durch Fett die Ausfaulzeit verlängert und die Gasbildung erhöht wird. – Für die Behandlung der bei der Reinigung von

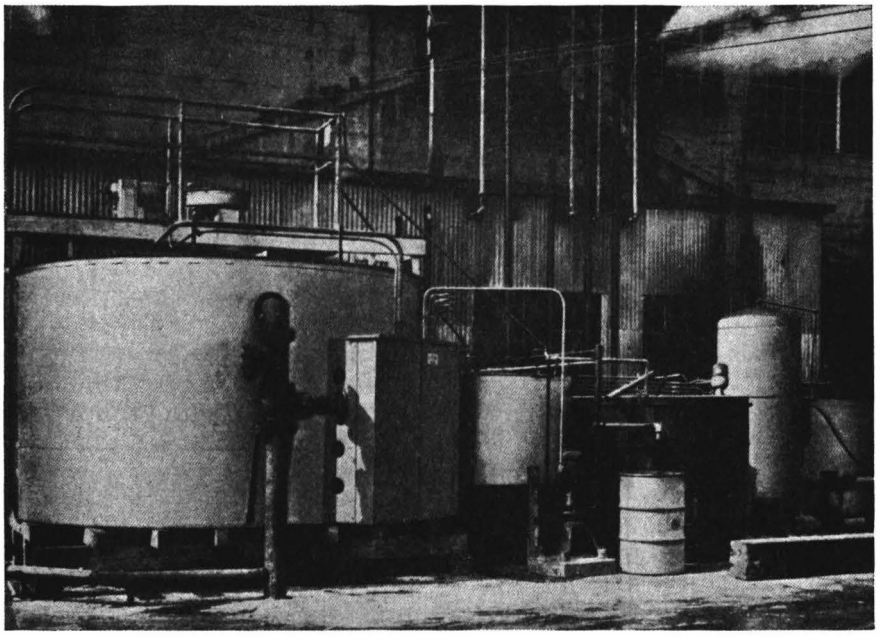


Abb. 114: Flotationsanlage für die fetthaltigen Abwässer einer amerikanischen Talgschmelze (aus Water & Sewage Works) (6)

Speiseölbunkern auf Tankschiffen anfallenden stark alkalischen (pH 9–10) und einen hohen Gesamtfettgehalt (5 g/l Ätherextrakt) aufweisenden Abwässer haben JAEGERS und HASCHKE (8) ihre Sammlung an Land in mehrere 1000 m³ fassenden Erdbecken und, zwecks Fettspaltung und Emulsionsbrechung, den Zusatz von aktivem Faulschlamm aus städtischen Kläranlagen (mengenmäßig etwa 5 : 1000) vorgeschlagen.

Zur weitergehenden Behandlung der zersetzungs- und fäulnisfähigen Abwässer ist die bei den Molkereiabwässern als bestes Verfahren empfohlene *landwirtschaftliche Verwertung* nur selten durchgeführt worden. Über ihren Erfolg liegen aber günstige Ergebnisse vor.

Von den *künstlichen biologischen Verfahren* sind belüftete *Tauchkörper* (mit Preßluftzuführung durch Filterplatten, Umwälzung durch Mammutglocken und Nachklärung) in zweistufiger Ausführung bei einer größeren Margarinefabrik angewandt worden (3). Sie haben anfänglich befriedigend gearbeitet, sich aber auf die Dauer nicht bewährt. – Auf Grund neuerer Versuche (7) wird jetzt die Reinigung der betreffenden Fabrikabwässer mit den häuslichen Abwässern der Gemeinde (1000 bzw. 200 m³/Tag) in einer gemeinsamen biologischen Anlage mit Belebtschlammbecken nach Passavant – TNO in der ersten und Tropfkörpern in der zweiten Stufe durchgeführt. Es beträgt die

Abwasserraumbelastung	1. Stufe	12 m³/m³ Tag
	2. Stufe	12 m³/m³ Tag
BSB_5-Raumbelastung	1. Stufe	4,8 kg/m³ Tag
	2. Stufe	0,5 kg/m³ Tag

Belebtschlamm (Trockensubstanz)		8 kg/m³
Rücklaufschlamm	125 %	d. Abwassermenge
BSB_5-Zulauf		400 mg/l
BSB_5-Ablauf	unter	20 mg/l
Energie/m³ Abwasser		250 Watt

Das *Magdeburger P-Verfahren* hat sich bei einer anderen Margarinefabrik ebenfalls als brauchbar erwiesen (5). – Bei Behandlung auf *Tropfkörpern* sollte nicht zu feinkörniges Material und nur schwache Belastung (2:1), gegebenenfalls zweistufige Anordnung mit Wechselbetrieb (s. Molkereiabwässer, IV e 3) gewählt werden. – Die Beimischung häuslicher Abwässer von Betriebswohnungen, Massenspülaborten usw. ist bei allen biologischen Verfahren vorteilhaft.

Die heißen Gaswaschwässer der Fetthärtung und die Kondenswässer der Vakuumdestillation müssen vor der Ableitung durch Gradierwerke, Kühltürme, -teiche, u. a. abgekühlt werden. Sofern sie dann nicht in den Betrieb zurückgenommen werden, können sie zur Verdünnung der gereinigten konzentrierten Abwässer beitragen. Das gleiche gilt für warme reinere Kühlwässer.

Durch *Einleitung* von Margarinefabrikabwässern in *städtische Kanalisationen* sind Zerstörungen von Zementrohren und -fugen, Gasbildungen (Schwefelwasserstoff) beim Zusammentreffen mit häuslichen Abwässern hervorgerufen worden (4). Sie lassen sich durch Neutralisation und Abkühlungsmaßnahmen vermeiden.

Schrifttum

1. Schönfeld, H., Chemie u. Technologie der Fette und Fettprodukte, Bd. 2 (Verarbeitung und Anwendung der Fette). Wien 1937, Verlag J. Springer.
2. Fischer, E. J., Abfallstoffe der organisch-chemischen Industrie und ihre Verwertung (Abschnitt «Abfallstoffe von der Gewinnung und Verarbeitung der Fette, fetten Öle u. Wachse»). Dresden-Leipzig 1939, Verlag Th. Steinkopff.
3. Delkeskamp, Cl., Die Abwasserreinigungsanlage der Margarine-Werke Fritz Homann A.-G. in Dissen am Teutoburger Wald. Städtereinigung 26 (1934), 361 bis 364, 387–90.
4. Glaser, Erfahrungen mit Abwässern der Margarine-Industrie. Gesundh.-Ing. 58 (1935), 254–56.
5. Nolte, E. und Bandt, H.-J., Versuche zur Reinigung verschiedener industrieller Abwässer und Abfallstoffe mittels des Magdeburger P-Verfahrens (Abschnitt «Molkerei- u. Margarinefabrikabwässer»). Beiträge z. Wasser-, Abwasser- u. Fischereichemie a. d. Flußwasser-Untersuchungsamt in Magdeburg, 1947, H. 2, 33/34.
6. Farrell, L. S., The why and how of treating rendering wastes. Water & Sewage Works 100 (1953), 172–175.
7. v. d. Emde, W., Versuche zur biologischen Reinigung von häuslichen und gewerblichen Abwässern. Verbd. Schweiz. Abw.-Fachleute, Verb. Bericht 4, Zürich 1957.
8. Jaegers, K. und Haschke, J., Ein neues Verfahren für die Aufbereitung der bei der Reinigung von Speiseölbunkern auf Tankern anfallenden Abwässer. Städtehyg. 7 (1956), 280–282.

5. Abwässer von Gemüse- und Obstkonserven- sowie Sauerkraut- und Marinadenfabriken

Allgemeine Vorbemerkungen

Da die Herstellung der Konserven nach der Gemüse- und Obsternte erfolgt, handelt es sich bei diesen Unternehmen um Saisonbetriebe, deren Rohstoffe ent-

sprechend der Anlieferung wechseln bzw. zu verschiedenen Zeiten verarbeitet werden. Demzufolge wechselt auch das Abwasser dieser Fabriken in seiner Zusammensetzung und Menge, und zwar nicht zuletzt auch deshalb, weil außer den verarbeiteten Rohstoffen auch die Art der Verarbeitung bestimmenden Einfluß hat. Die Unterschiede können sehr groß sein. Zu den flüssigen Abgängen kommen zahlreiche, wegen ihrer oft bedeutenden Mengen in irgendeiner Form verwertbare feste Abfallstoffe (16).

Entstehung der Abwässer

Die Rohstoffe werden im allgemeinen zunächst gereinigt, insbesondere mit Wasser gewaschen, und in manchen Fällen zerkleinert. Dann werden sie gebrüht (blanchiert) oder in Kesseln gedämpft. Es folgt gewöhnlich eine Trocknung bei 80 bis 90°C. Abwässer entstehen

a) beim Waschen der frisch gelieferten Rohstoffe,
b) bei der darauf folgenden Zerkleinerung und weiteren Bearbeitung der Ware. Diese Abwässer werden als *Frucht- oder Blanchierwässer* bezeichnet (13, 14).

Die eigentliche Konservierung von Gemüse und Obst besteht in der Sterilisierung unter Luftabschluß (Weck). Spargel, Blumenkohl und Früchte werden nach guter Reinigung unmittelbar in Gläser oder Büchsen mit Wasser eingelegt und auf etwa 100°C erhitzt. – Gurken, rote Rüben und Bohnen macht man oft durch Einlagern in Essig mit oder ohne Zusatz von Kochsalz haltbar. Dann entsteht nur bei der Vorbereitung und Reinigung der Rohstoffe sowie bei der Reinigung der Arbeitsräume und Einrichtungen Abwasser (17).

Bei der *Konservierung durch Tiefkühlung* (bis etwa —40°C) entstehen bei der Reinigung und Vorbehandlung der Rohstoffe im wesentlichen die gleichen Abwässer wie bei der Hitzekonservierung. Auch bei der Marmeladenherstellung beschränkt sich der Abwasseranfall auf die bei der Reinigung und Vorkochung entstehenden Wasch- und Blanchierwässer sowie Kondenswässer.

In den Sauerkraut- (oder Filderkraut-)Fabriken, die ebenfalls als Betriebe der Gemüsekonservenindustrie anzusehen sind, wird der Kohl zunächst gereinigt und von schlechten Blättern und Stellen befreit. Das Material wird dann fein geschnitten und in großen Behältern unter lagenweiser Einstreuung von Kochsalz eingestampft. Nach kurzer Zeit setzt Milchsäuregärung ein, und es scheidet sich das Fruchtwasser ab, welches von Zeit zu Zeit – besonders aber vor dem Verpacken des Sauerkrautes in die Versandfässer sowie beim Leeren und Waschen der Behälter – abgelassen wird. An Abwässern fallen demnach in diesen Betrieben die *Reinigungswässer* und die *Fruchtwässer* an.

Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer

Die Wassermengen für die Reinigung der Rohprodukte sind im allgemeinen sehr groß. Die Angaben in der Literatur über den Abwasseranfall weichen z. T. voneinander ab; im allgemeinen kann dieser aber mit 1 bis 2 m^3 je t Rohprodukt, in besonderen Fällen sogar mit bis zu 3,6 m^3 je t Rohprodukt veranschlagt werden. Im einzelnen gibt ELDRIDGE (1) für eine Produktion von 1000 Büchsen (570 g Inhalt) folgende Gesamtwassermengen an:

grüne Bohnen	rund 6,6 m³	Tomaten[1])	rund 2,4 m³
rote Beete	rund 3,9 m³	Tomatenmark	rund 1,2 m³
Karotten	rund 3,6 m³	Kirschen	rund 6,2 m³
Erbsen	rund 3,9 m³	Aprikosen	rund 8,6 m³
Spinat	rund 3,1 m³	Birnen	rund 8,0 m³

An *verunreinigenden Bestandteilen* enthalten die Abwässer erdige Stoffe, Schalen, Obst- und Gemüsereste. Sie sind außerdem durch einen hohen biochemischen Sauerstoffbedarf gekennzeichnet. Je nach der Art des verarbeiteten Rohprodukts und nach der Betriebsweise unterliegt die Zusammensetzung der Abwässer beträchtlichem Wechsel. Die nachfolgende Aufstellung gibt einen Überblick bei den wichtigeren Rohprodukten. Die Zahlen sind eine Arbeit von RYAN (2) entnommen.

Zusammensetzung des Gesamtabwassers von Konservenfabriken

Fruchtart	Suspend. Stoffe mg/l	Glührückstand mg/l	gelöste Bestandteile mg/l	Glührückstand mg/l	pH	$KMnO_4$-Verbr. mg/l	BSB_5 mg/l
Tomaten . . .	450	80	2500	580	4,9	1100	1150
Erbsen	300	25	6000	3360	4,7	2150	2710
Wachsbohnen .	60	10	1670	970	7,6	–	240
Spinat	580	150	1700	950	7,0	40	280
Karotten . . .	1830	170	5800	1900	7,1	–	1110
rote Rüben . .	1600	220	5000	800	6,0	2700	1500
Sauerkraut . .	60	5	3300	1600	5,6	800	1400
Kirschen . . .	20	4	4100	1700	6,2	–	750

Daß sich aber auch bei ein und derselben Fruchtart voneinander erheblich abweichende Abwasserbefunde ergeben können, zeigt – ebenfalls nach RYAN – in Gegenüberstellung mit obigen Zahlen die folgende Analyse eines Abwassers der Erbsenkonservierung:

Schwebestoffe	2700 mg/l
Glühverlust	2410 mg/l
Glührückstand	290 mg/l
Gelöste Stoffe	16000 mg/l
Glühverlust	13900 mg/l
Glührückstand	2100 mg/l
pH-Wert	4,4
Chloride (Cl)	400 mg/l
Bioch. Sauerstoffbedarf (BSB_5) . . .	7800 mg/l

GREGORY und KIMBALL (3) machen über die Zusammensetzung von Abwässern der Konservenindustrie folgende Angaben:

Fruchtart	suspend. Stoffe mg/l	biochem. O_2-Bedarf mg/l BSB_5	$KMnO_4$-Verbrauch mg/l	pH	Temperatur °C
Pfirsiche	600	1400	2000	7,6	31
Aprikosen . . .	260	200	700	7,6	30
Tomaten	270	1000	1160	6,6	32

[1]) Ganze Früchte

Die *Blanchierwässer der* Erbsenverarbeitung machen nur etwa 7% der Abwassermenge aus, doch entfallen auf sie etwa 68,6% der Abwasserlast der Konservenfabrik. Sie sind fäulnisfähig. Beim Vergleich mit den sonstigen Abwässern der Erbsenkonservierung ergibt sich folgendes Bild:

Abwassermenge und -zusammensetzung bei der Verarbeitung von Erbsen

	Menge m³/min	BSB_5, mg/l
Gesamtabwassermenge . . .	3,10	1900
Blanchierwässer	0,068	35000
Spritzwasser des Blanchierbetriebes	0,146	11150
sonstige Abwässer	2,888	640

Das *Kondenswasser* von der *Marmeladenherstellung* aus Äpfeln ist leicht getrübt, dunkelgelblich gefärbt und riecht schwach nach Äpfeln. Bei schwach saurer Reaktion (pH 6,9), mäßigem Gehalt an ungelösten Stoffen (72 mg/l, davon 52 mg/l Glühverlust), einem Kaliumpermanganatverbrauch von 129 mg/l und einem biochem. Sauerstoffbedarf von 64 mg/l BSB_5 erweist es sich als fäulnisunfähig.

Der Abwasseranfall in *Sauerkrautfabriken* ist zwar verhältnismäßig gering, doch besitzen die Abwässer einen hohen Säure- und Chloridgehalt und enthalten übelriechende Stoffe. Dies gilt insbesondere für das graugelbe, milchig trübe Fruchtwasser, für das folgende Analysenwerte mitgeteilt werden (22):

Zusammensetzung von Fruchtwasser der Sauerkrautherstellung

pH-Wert	4,1	$KMnO_4$-Verbrauch, g/l . .	132,0
Chloride mg Cl/l . .	9840	absetzb. Stoffe, ml/l. . . .	1,0

Der üble, oft zu Belästigungen der Anwohnerschaft führende Geruch verschwindet, wenn das Fruchtwasser neutralisiert wird. Zur Neutralisation waren in einem Fall mehr als 6 kg Kalk je m³ erforderlich.

Allen Abwässern der Konservenindustrie gemein ist die auf den Gehalt an Zucker und anderen Kohlenhydraten zurückzuführende ausgesprochene Neigung zur Säuerung. Hierdurch wird die Reinigung erheblich erschwert; dies ist auch der Grund, weshalb sich für die Behandlung solcher Abwässer besondere Verfahren herausgebildet haben.

Infolge ihres hohen Gehaltes an zersetzlichen Stoffen machen sich die Abwässer der Konservenindustrie, die oft stoßweise anfallen, vielfach sehr unangenehm bemerkbar, sei es, daß sie in kleinen Vorflutern Schlammablagerungen, starke Sauerstoffzehrung und Pilzwucherungen mit ihren üblen Begleiterscheinungen oder im Kanalnetz städtischer Entwässerungsanlagen Mißstände, wie Geruchsbelästigungen, Korrosionen usw. hervorrufen.

Abwässer von Marinadenfabriken (17, 18). Bei der Marinadenherstellung werden in einem Arbeitsgang Kopf, Flossen, Eingeweide, Hauptgräte und Schuppen der Fische entfernt, der Bauchraum gesäubert und die Bauchlappen abgeschnitten. Die durch die Entgrätungsmaschine teilweise zu kleinen Fleischschnitzeln zerriebenen Abfälle werden mit Wasser fortgeschwemmt. Die gröberen Anteile

davon werden zwar durch mehr oder weniger geeignete Vorfangeinrichtungen zurückgehalten und für die Abfallverwertung gesammelt, jedoch verbleibt eine erhebliche Menge im Abwasser.

Für die Marinadenherstellung muß das Fischfleisch einem besonderen Gareprozeß unterworfen werden. Dies geschieht durch mehrwöchiges Lagern in hölzernen oder ausgekachelten Garebottichen in einem Essig-Salz-Bad. In diesen Garebädern setzen sich schwerere Fleischteilchen am Boden ab, das ausgeflockte Eiweiß bildet eine Schwimmschicht. Die Garebäder werden in den seltensten Fällen regeneriert; sie werden abgelassen und fließen über Fettabscheider ab. Sind diese, wie es oft der Fall ist, zu klein bemessen, so ist nicht nur die Abscheidung mangelhaft, sondern es kann durch die stoßweise Belastung auch das im Abscheider ausgeschiedene Gut fortgespült werden.

Zusammensetzung von Abwässern aus Marinadenfabriken

	bei Verarbeitung von	
	Fischen	Gemüse
Reaktion	stark sauer	stark sauer
Fäulnisfähigkeit	fault nicht	fault nicht
$KMnO_4$-Verbrauch, mg/l	17813	7571
Schwebestoffe, mg/l	1145	2090
davon mineralisch	193	1375
davon organisch	952	715
Chloride (Cl), mg/l	26000	1696
Essigsäure, mg/l	17709	720
Absetzbare Stoffe, cm^3/l	13,5	17,0

Die Abwässer zeichnen sich durch einen hohen Gehalt an Kochsalz und Essigsäure sowie durch hohen $KMnO_4$-Verbrauch aus. Im übrigen weisen sie, je nach den verarbeiteten Rohstoffen, starke Unterschiede der Zusammensetzung auf. Die vorstehende Tabelle zeigt Analysenwerte der Abwässer bei Verarbeitung von Fisch und Gemüse.

In der Fischindustrie, insbesondere bei der Marinadenherstellung, betragen die Gesamtabfälle 30% des verarbeiteten Rohfischgewichtes. Über die Abwässer der mit Fischmarinadefabriken in Küstenstädten häufig verbundenen Fischmehlfabriken s. IV f 5.

Als *Einwohnergleichwert* für die Abwässer von Gemüse- und Obstkonservenfabriken, Sauerkraut- und Gurkeneinlegereien sowie Obstmostereien gibt WAGNER (15) 50 je 100 kg verarbeiteter Rohprodukte an.

Behandlung der Abwässer

Zunächst ist eine sorgfältige *Trennung der stärker verunreinigten Wasch- und Blanchierwässer von den weniger verschmutzten Kühl- und Kondenswässern* notwendig (14). Die letzteren können in der Regel ohne Behandlung abgeleitet oder zur Verdünnung der gereinigten Schmutzwässer verwendet werden.

Für die Reinigung der Abwässer von Gemüsekonserven ist von größter Bedeutung, daß sie frisch erhalten werden. Darum sollte der größte Teil der ungelösten Bestandteile möglichst schnell vom Abwasser abgetrennt werden. Die Feststoffe können in frischem Zustande verfüttert, sonst nach Kompostierung

mit Kalk oder Torf als Dünger benutzt werden. In gleicher Weise können auch bei Obstkonservenfabriken das Abfallobst und die sonstigen Abfallstoffe für Futterzwecke oder als Dünger abgegeben werden.

Reinigungsverfahren. Die Grobreinigung wird von Rechen oder Sieben besorgt. Bewährt haben sich *Trommel-* und *Rüttelsiebe* (s. S. 56ff); letztere sind betriebszuverlässiger, da sie nicht so leicht verstopfen und ein Gut liefern, das verhältnismäßig wasserarm ist. Die Maschenweite solcher Siebe soll 0,6 mm betragen; größere Maschenweiten (0,9 mm) sind zulässig, wenn die Reinigung der Abwässer unter Zuhilfenahme von chemischen Fällmitteln durchgeführt wird. Für rasche Beseitigung des Siebgutes muß Sorge getragen werden (1).

Die *Zurückhaltung der feineren Schwebestoffe* läßt sich durch einfache Sedimentation nur selten mit der erforderlichen Vollständigkeit durchführen und muß daher gewöhnlich durch chemische Behandlung gefördert werden. Als geeignetes Fällmittel kommt vornehmlich Kalk in Verbindung mit den Salzen des Eisens oder Aluminiums in Betracht. HOLMES und FINK (4) benutzten mit sehr gutem Erfolg außer Kalk (80 mg/l) Natriumaluminat (300 mg/l) für die Abwässer einer Tomatenkonservenfabrik. MILLER (11) verwendete je m^3 Abwasser 0,6 kg Kalk und 90 g Eisen-II-Sulfat und erreichte damit eine wesentliche Verbesserung der Wirkung einer Absetzanlage. WARRICK und BEATTY (12) behandelten die Abwässer bei der Verarbeitung von Erbsen mit rund 400 g Eisen-II-Sulfat und 1 kg Kalk je m^3. Bei Abwässern von Sauerkrautfabriken verwendeten sie Kalk in Verbindung mit Aluminiumverbindungen.

Durch die Behandlung des Abwassers mit chemischen Fällmitteln und nachfolgende mechanische Klärung vermindert sich der biochemische Sauerstoffbedarf des Abwassers um etwa 40 bis 50%.

Die chemische Behandlung kann entweder intermittierend oder im Durchlaufbecken erfolgen. Bei *intermittierender* Klärung sind mindestens zwei Becken erforderlich, die wechselweise beschickt und betrieben werden und den Abwasser-

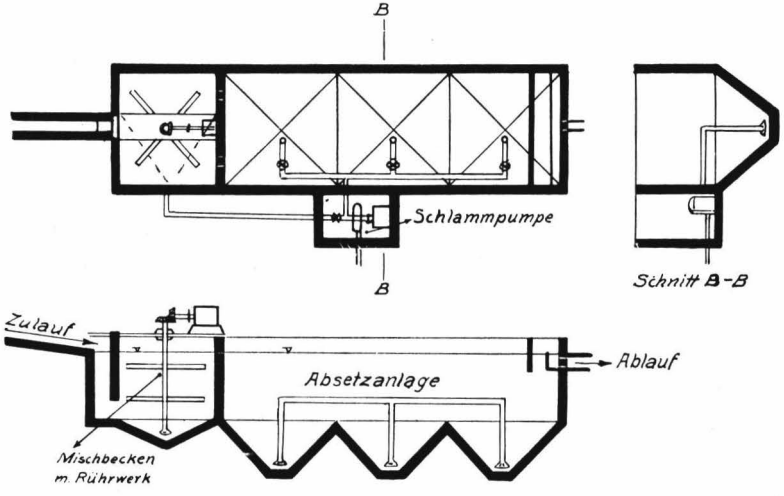


Abb. 115: Anlage für kontinuierlichen Betrieb der chemischen Behandlung von Abwässern der Konservenindustrie (nach ELDRIDGE)

anfall eines halben Arbeitstages aufzunehmen vermögen. Ein besonderes Mischbecken ist nicht erforderlich, da das Mischen und die spätere Klärung in ein und demselben Raum vorgenommen werden. Jedes Becken ist mit einem Rührwerk ausgestattet. Als zweckmäßigste Bauform für die intermittierende Behandlung gilt das Rundbecken mit trichterförmiger Sohle. Die Entleerung des Beckens erfolgt am besten durch ein Schwenkrohr, der Schlammabzug durch ein Schlammablaßrohr mit schnell schließendem Schieber. Für die Schlammentwässerung sind Schlammbeete üblicher Bauart vorzusehen.

Der Betrieb intermittierend arbeitender Anlagen muß so geführt werden, daß die Ausfällung und Klärung des Abwassers und die Entleerung des ersten Beckens beendet ist, bevor das zweite Becken sich gefüllt hat. Zunächst wird bei langsam umlaufendem Rührwerk der Kalk (am besten in Form von Kalkmilch oder Kalkhydratpulver) und dann – in mehreren Anteilen – das zweite Fällmittel zugesetzt. Zur Erzielung eines gut sedimentierenden, grobflockigen Niederschlages muß nach beendetem Fällmittelzusatz das Rührwerk noch mehrere Minuten umlaufen.

Für die *Klärung in Durchlaufbecken* wird von der Vereinigung amerikanischer Konservenfabriken die in Abb. 115 gezeigte Anlage empfohlen. Das Abwasser gelangt zunächst in ein mit Rührwerk ausgestattetes Mischbecken für viertelstündigen Aufenthalt und erhält dort durch ein Dosiergerät die erforderlichen Zuschläge. Es fließt dann in das Klärbecken und setzt dort in $1^1/_2$stündiger Verweilzeit den Flockenschlamm ab, um dann gereinigt über einen Überlauf abzufließen. Die Sohle des Beckens ist in drei Trichter aufgelöst.

Abwasserteiche. Der Betrieb von Abwasserteichen ist mit erheblichen Geruchsbelästigungen verbunden, wenn ohne Zusätze zum Abwasser gearbeitet wird, und ist auch durch Kalkung oder Zusätze von Soda bzw. Ätznatron nicht restlos zu beseitigen. Mit *Natriumnitrat* als Zusatzmittel läßt sich aber ein geruchloser Abbau durchführen, wenn mit dem zugesetzten Nitratsauerstoff 20% des BSB_5 des Abwassers gedeckt werden. Zu diesem Zweck sind Natriumnitratzusätze von etwa 0,5 bis 0,6 kg/m³ erforderlich (6). – *Trockendosiergeräte* müssen aus nichtrostendem Stahl bestehen. Anpassung der Zusatzmenge an den ständig wechselnden Abwasseranfall ist nicht erforderlich, da im Teich ein wirkungsvoller Ausgleich ohnehin eintritt.

Der *Abwasserteich* soll dem Abwasser einen etwa fünf -bis sechsmonatigen Aufenthalt gewähren. – Zur Vorbehandlung des Abwassers genügt das Abfangen der gröberen Schwebestoffe durch Absiebung etwa auf Rüttelsieben (s. oben). – Das Verhältnis Kohlenstoff: Stickstoff bedarf bei Anwendung von Nitraten keiner Korrektur (6).

Neuerdings ist in den USA versucht worden, die Reinigung in Abwasserteichen mit der vorherigen anaeroben Zersetzung in Faulteichen zu kombinieren, um Nitratzusätze zum Abwasser zu ersparen. Der Erfolg war nur mäßig; im Faulteich trat eine Abnahme des BSB um 39,8% ein (19).

Künstliche biologische Reinigung. In Mischung mit häuslichem Abwasser sind die mechanisch vorgeklärten Betriebsabwässer der Obst- und Gemüsekonservenindustrie der biologischen Reinigung auf Tropfkörpern im allgemeinen gut zugänglich, sofern ein günstiges Mischungsverhältnis der beiden Abwasserarten eingehalten werden kann. So darf beispielsweise nach amerikanischen Angaben (7) bei der Verarbeitung von Birnen nicht mehr als ein Teil gewerbliches auf fünf Teile häusliches Abwasser entfallen. Auch hierbei ist sehr wesentlich, daß

die Betriebsabwässer möglichst frisch in die Kläranlage gelangen, da sie in angegorenem Zustande bedeutend schwieriger zu reinigen sind. Außerdem empfiehlt sich in jedem Falle die Absiebung der gröberen Bestandteile im Werk (s. oben), bevor sie dem Kanalnetz überantwortet werden.

Ohne Beimischung von häuslichem Abwasser läßt sich nach englischen Angaben (8) die Reinigung auf Spültropfkörpern durchführen, wenn durch Umpumpen für eine Verdünnung des frischen mit dem biologisch bereits gereinigten Abwasser gesorgt wird. In einer solchen Anlage konnte während der Verarbeitung von roten Rüben der biochemische Sauerstoffbedarf des Abwassers (383 bis 1568 mg/l BSB_5) auf 11 bis 17 mg/l herabgesetzt werden. Die Mischung mit dem Rücknahmewasser ergab einen Tropfkörperzulauf mit 84 bis 191 mg/l BSB_5. Schwierigkeiten durch übermäßige Wucherungen von Abwasserpilzen konnten durch die Besiedlung des Tropfkörpers mit schlammfressenden Insektenlarven, insbesondere mit der Springschwanzlarve (*Achorutes subviaticus*) behoben werden. – Auch Sauerkrautabwässer und Pökellaugen können in gleicher Weise mit 85%iger Reinigungswirkung biologisch behandelt werden, wenn durch das Rücknahmewasser der pH-Wert nicht unter 6,6 fällt. Der Salzgehalt übt nur einen geringen Einfluß aus (20).

Auch *mehrstufige Tropfkörper* mit zwischengeschalteter Absetzanlage haben sich für die Reinigung von Konservenfabrikabwasser als geeignet erwiesen (9). Durch die Abscheidung der Auswaschungen des ersten Tropfkörpers wird der zweite Tropfkörper entlastet. Abwässer mit einem biochemischen Sauerstoffbedarf von 3000 mg/l BSB_5 konnten auf diese Weise wirksam behandelt werden.

Belebtschlammanlagen sind für die Reinigung solcher Abwässer nur vereinzelt angewandt worden, sie sind aber ebenso wie Tropfkörperanlagen grundsätzlich für diesen Zweck geeignet. Die chemische Zusammensetzung der Abwässer bedarf zur Erreichung optimaler Erfolge bei der Reinigung einer Korrektur durch den Zusatz von Ammoniumsalzen.

Eine früher mit gutem Erfolg betriebene Belebtschlammanlage wird von RADERMACHER (10) beschrieben. Der Abwasseranfall im betreffenden Werk betrug im Durchschnitt 1200 m^3 und erreichte während der Gemüsekampagne Spitzen von 2700 m^3 täglich. Die Belebtschlammanlage bestand aus zwei parallel geschalteten Lüftungsbecken für vierstündige Belüftung des Abwassers. Die Luftzuführung erfolgte durch Umwälzen des Abwassers mittels einer Mammutpumpe sowie durch Einblasen von Druckluft durch Filterplatten. Der gesamte Kraftbedarf der Anlage schwankte zwischen 100 und 120 kWh/Tag. Der Überschußschlamm der Anlage wurde in die mechanische Vorklärung zurückgeführt und schied sich mit den absetzbaren Stoffen des Rohabwassers aus. Die Faulung dieses Schlammgemisches bereitete keine Schwierigkeiten und lieferte einen brauchbaren Dünger.

RADERMACHER weist darauf hin, daß die *Farbe des Belebtschlammes* mit der Färbung des zufließenden Abwassers wechselt. Sie ist beispielsweise bei grün gefärbten Abwässern grünlich, während der Gemüsekampagne meist hellbraun und während der kalten Jahreszeit schwärzlich. Unterschiede in der Struktur sind dabei aber mikroskopisch nicht erkennbar. – Die *im Abwasser enthaltenen Farbstoffe*, die besonders bei der Verarbeitung von roten Rüben oder von Mohrrüben sowie bei der künstlichen Färbung von Gemüse- und Fruchtarten in Erscheinung treten, werden durch die Behandlung des Abwassers mit Chlorkalk oder auch mit Chlorgas entfernt.

Das *Faulverfahren* ist versuchsweise für die Behandlung der konzentrierten Abwässer (Blanchierwässer) von Konservenfabriken erprobt worden. Bei 9-tägiger Faulung in zweistufiger Anlage gelang ein BSB-Abbau von 95%. Die Raumbelastung betrug dabei 2,1 kg/m³ (23).

Landbehandlung. Steht genügend Gelände von geeigneter Bodenbeschaffenheit zur Verfügung, so ist die Verrieselung oder Verregnung des Abwassers in Mischung mit Bachwasser, Frischwasser oder auch häuslichem Abwasser ein geeignetes Verfahren der Beseitigung. Das Abwasser kann nach Absiebung der gröberen Bestandteile auch in unverdünntem Zustand auf Grünland verregnet werden (21). In manchen Fällen kann aber vor der Anwendung dieses Verfahrens die Neutralisation der Abwässer zweckmäßig sein.

In den *Fischmarinadenfabriken* sind im Hinblick auf die wasserreichen Vorfluter als einzige Einrichtung zur Behandlung der Abwässer gewöhnlich nur Fettabscheider eingebaut. Deshalb und wegen der hochgradigen Zersetzlichkeit des Schlammes sollte besonderes Gewicht auf die Verwendung von Abscheidertypen gelegt werden, aus denen der Sinkschlamm fortlaufend selbsttätig ausgespült wird. – Die Haltbarkeit der Fettabscheiderabläufe kann durch Chlorung erhöht werden. Hierbei braucht das Abwasser nicht bis zur vollen Deckung des Chlorbedarfs oder mit einem Chlorüberschuß gechlort zu werden; es bilden sich mit dem Eiweiß nämlich Chlorproteine bzw. Chloramine, die im Gegensatz zum ungechlorten Eiweiß schwer abbaubar sind (18).

Einleitung der Abwässer in städtische Kanalisationsanlagen

Im allgemeinen sollten Abwässer der Konservenindustrie, wenn irgend möglich, durch *Einleiten in ein städtisches Kanalnetz* beseitigt werden, nachdem sie soweit gereinigt worden sind, daß Schäden in der Kanalisation und auf den städtischen Kläranlagen nicht eintreten können. Dabei ist zu bemerken, daß die Abwässer von Sauerkraut- und Marinadenfabriken sowie andere säurehaltige Abwässer der Konservenindustrie aus den schon vorher genannten Gründen sorgfältig vorbehandelt sein müssen, um Einwirkungen auf das Kanalnetz und auf die Kläranlagen und um Geruchsbelästigungen zu vermeiden. Da Konservenfabriken aber oft auf dem Lande liegen, ist diese Art der Abwasserbeseitigung selten gegeben.

Schrifttum

1. Eldridge, E. F., Industrial Wastes. – Canning Industry. Ind. Eng. Chem. 39 (1947), 619–624.
2. Ryan, W. A., Sewage Works J. 12 (1940), 99–107.
3. Gregory, T. R. und Kimball, J. N., Cannery waste at Palo Alto. Sewage Works J. 9 (1937), 607–614.
4. Holmes, J. A. und Fink, G. J., Sodium aluminate as a coagulant in chemical treatment of cannery waste waters. Ind. Eng. Chem. 21 (1929), 150–151.
5. Eldridge, E. F., Industrial Waste Treatment Practice. New York und London 1942.
6. Ryan, W. A., Industrial waste lagoons. Sewage & Industr. Wastes 22 (1950). 71–76.
7. Committee on Research, Federation of Sewage Works Associations. Research in sewage chemistry, sewage treatment and stream pollution. Sewage Works J. 9 (1937), 165.
8. Dickinson, D., Performance of recirculating plant for the purification of cannery wastes in biological filters. Journ. & Proc. Inst. Sewage Purification 1949, I, 54–57.

9. Levine, M., The role of the trickling filter in sewage purification. Sewage Works J. 12 (1940), 1062.
10. Radermacher, W., Abwasserreinigungsanlage mit Schlammbelebung für ein Werk der Nahrungsmittelindustrie im Ausland. Städtereinigung 1936, 357–359.
11. Miller, L., Canner 83 (1936), 7–8.
12. Warrick, L. F. und Beatty, J. J., The treatment of industrial wastes in connection with domestic sewage. Sewage Works J. 8 (1936), 122–132.
13. Haupt, H., Kriegswirtschaft und Abwasserfragen. Wasser und Gas 8 (1918), 215 bis 219.
14. Biegler, P., Zur Beseitigung der Abwässer in der Konservenindustrie. Konserven-Ind. 1920, 104–105.
15. Wagner, H., Die Bewertung von Abwassereinleitungen. Ges.-Ing. 71 (1950), 73 bis 78.
16. Fischer, E. J., Abfallstoffe der organischen chemischen Industrie und ihre Verwertung, S. 151ff. («Abfälle der Konservenindustrie, Früchteverarbeitung usw.»). Dresden-Leipzig 1939. Verlag Th. Steinkopff.
17. Husmann, W., Abwässer aus Marinadenfabriken. Ges.-Ing. 70 (1949), 301–302.
18. Tetsch, B., Die Reinigung der Abwässer von fischverarbeitenden Betrieben. Städtehyg. 4 (1953), 241–245.
19. Canham, R. A., Anaerobie treatment of food canning wastes. Eng. Bull. 34 (1950), 145.
20. Haseltine, T. R., Biological filtration of kraut and pickle wastes. Water & Sewage Works 99 (1952), 161–165.
21. Dennis, J. M., Spray irrigation of food processing wastes. Sewage & Industr. Wastes 25 (1953), 591–595.
22. Hubele, Einige Erfahrungen mit Reinigungsmethoden für gewerbliches Abwasser. Ber. ATV 8 (1957), 274–290.
23. Olivier, G. E. und Dunstan, G. H., Anaerobic digestion of pea blancher waste. Sewage & Industr. Wastes 27 (1955), 1171–1177.

6. Abwässer der Gärungsgewerbe

Allgemeine Vorbemerkungen

Das Gärungsgewerbe, das die Herstellung von Wein, Bier, Spiritus, Essig, Hefe u. a. umfaßt, benutzt durch Auswahl besonders gezüchtete Mikroorganismen, vor allem Hefe-, Spalt- und Schimmelpilze, um Stärke, Zucker, sowie auch Eiweißstoffe zunächst durch enzymatische Wirkung wasserlöslich zu machen und dann zu vergären.

Von diesen an bestimmte Temperaturen und pH-Werte gebundenen Arbeitsvorgängen ist die *alkoholische Gärung*, die Zerlegung sechswertiger Zuckerarten durch Hefepilze in Äthylalkohol und Kohlensäure, ferner in kleinen Mengen Glycerin, Ester, höhere Alkohole (Fuselöle) und andere Nebenprodukte am meisten angewendet. Für das Wachstum der Hefepilze sind Stickstoffverbindungen (Aminosäuren, Ammoniak) und Salze (Phosphate, Sulfate des Kaliums und Magnesiums) erforderlich, die sich im natürlichen Traubensaft und in der Bierwürze finden; außerdem muß Sauerstoff anwesend sein. Die Kulturhefen werden als Brauerei- und Brennereihefen (eigentliche Gärhefen), ferner als Preßhefen (Wuchshefen) gezüchtet; sie sind nur für den bestimmten Zweck geeignet. Zur Weinbereitung nimmt man gewöhnlich die auf den Trauben lebenden wilden Hefen, gelegentlich auch besonders gezüchtete «Edelhefen». Aus Zucker, Ammonium- u. a. Mineralsalzen gezüchtete «Mineralhefen» wachsen ohne nennenswerte Alkoholbildung.

Die *Essigsäuregärung*, d. h. die biochemische Oxydation verdünnten Alkohols zu Essigsäure durch verschiedene Essigbakterien in Gegenwart von Luft und von organischen und mineralischen Nährstoffen, wird technisch zur Herstellung von Wein- und Spritessig benutzt. – *Milchsäuregärung*, d. h. die Spaltung von Zuckerarten in Milchsäure, wird durch zahlreiche Milchsäurebakterien verursacht. Diese Gärungsart, die bekanntlich in gestandener Milch, im Käse (s. Abschnitt IV e 3), im Sauerkraut und in eingemachten Gurken (s. Abschnitt IV e 5) u. a. auftritt,wird technisch zur Gewinnung von Milchsäure aus Zucker- und Stärkeflüssigkeiten (s. Abschnitt IV e 1/2) verwendet.

Bei allen Gärungsprozessen entstehen *feste und flüssige Abfallstoffe*, die sich zum Teil gut verwerten lassen, zum Teil aber auch als Abwässer und Rückstände bzw. Schlämme abgestoßen und beseitigt werden. Sie sind mengenmäßig am geringsten bei der *Weinbereitung* und bei der Erzeugung des Gärungsessigs. Erstere liefert außer Faß- und Flaschenreinigungs- und -spülwässern die vielseitig verwendbaren Weintrester oder -treber und die Heferückstände, aus welchen beiden hauptsächlich Weinsäure über Calciumtartrat gewonnen wird. Hierbei entstehen schwefelsäurehaltige Endlaugen, Gipsschlamm und organische, leicht in Fäulnis übergehende Abwässer. Ferner fallen nicht nutzbare Filterpressenrückstände vom Klären und Filtern des Weines an. – Bei der in Deutschland noch heute üblichen *Schnellessigfabrikation*, die häufig mit der Herstellung *von Mostrich* verbunden ist, fallen die in Holzfässern oder Kammern eingefüllten, zur Aufnahme der Essigbakterien benutzten, verbrauchten Buchenholzhobelspäne, ferner Schrot- und Mahlabfälle vom Senf sowie essigsaure und senfölhaltige Abgase bzw. ihre Kondenswässer, schließlich allgemeine Reinigungs- und Spülwässer an.

Die Abwässer (und festen Abfallstoffe) der mit großem Wasserverbrauch arbeitenden Mälzereien, Brauereien, Brennereien, Hefe- und Holzzuckerfabriken sollen in den nachfolgenden Unterbaschnitten besonders betrachtet werden.

Schrifttum

1. Kretzschmar, H., Hefe und Alkohol. Berlin, Göttingen, Heidelberg 1955, Verlag Springer.
2. Fischer, E. J., Abfallstoffe der organisch-chemischen Industrie und ihre Verwertung (Abschnitt «Abfälle aus der Gärungsindustrie»). Dresden-Leipzig 1939, Verlag Th. Steinkopff.

1. Abwässer von Malzfabriken (Mälzereien)

Zur Malzherstellung wird meistens stärkereiche Sommergerste durch Keimung unter Einwirkung der dabei gebildeten Enzyme (Diastase u. a.) in Grünmalz umgewandelt. Das Getreide wird vorher mechanisch entstaubt, mit Wasser gewaschen, sortiert und dann in «Weich-» oder «Quellstöcken», d. s. eiserne oder gemauerte Behälter, mit etwa 15 bis 20°C warmem Wasser übergossen. Nach Abschöpfen der schwimmenden Bestandteile wird das Wasser von unten belüftet und, mit Unterbrechungen, mehrmals erneuert («Luftwasserweiche»). Die Gerste nimmt dabei unter Quellen etwa 40–50% Wasser auf. Sie kommt dann auf die ebenfalls gut durchlüftete Malztenne zum Keimen, wodurch die Stärke in Zucker (Maltose) und Dextrine aufgelöst wird. Während des Keimens wird sie mit Wasser besprengt und öfters gewendet und ausgebreitet, um eine Erwärmung

über 20° zu verhindern. Nach einer Keimdauer von etwa 8 bis 20 Tagen, innerhalb deren, je nach der Länge der Blattkeime, «Kurzmalz» für Brauereien bzw. «Langmalz» für Brennereien gebildet wird, sind die Körner filzig untereinander verwachsen, Dieses Verfahren ist auf die kälteren Monate (Oktober–April) beschränkt.

Nach einem anderen, auch im Sommer anwendbaren Verfahren, der *pneumatischen Mälzerei*, wird die Keimung der vorher eingeweichten Gerste unter Regelung der Temperatur und der Belüftung mittels feuchter Luft herbeigeführt, wobei die keimende Gerste mechanisch in langen Kästen mit Schnecken oder in sich langsam drehenden Trommeln gemischt wird.

Bei der weiteren Behandlung des nach einem dieser Verfahren gewonnenen Keimgutes wird im allgemeinen kein Wasser verbraucht. In manchen Betrieben wird allerdings das fertige Grünmalz noch in lauwarmem Wasser kurzfristig eingeteigt und dann unter Umrühren mit kaltem Wasser so lange abgespült, bis das Waschwasser klar abläuft.

Die *Hauptmenge* der in Malzfabriken anfallenden Abwässer entsteht beim stoßweisen Ablassen der Weich- oder Quellstockbehälter. Sie ist je nach der Betriebsführung sehr verschieden und beträgt – nach Angaben des Institutes für Gärungsgewerbe (Berlin) – bei deutschen Mälzereien zwischen 5 und 18, im Mittel etwa 10 m^3 je t verarbeiteter Gerste. Im amerikanischen Schrifttum (2) werden etwas niedrigere Durchschnittsmengen (beim pneumatischen Verfahren) angegeben. Zu diesen mehr oder weniger stark verunreinigten Abwässern kommen die Waschwässer der Vor- und gegebenenfalls der Nachbehandlung, die Reinigungs- und Spülwässer der Arbeitsräume, Behälter, Apparate usw., ferner Kühl- und Kondenswässer von wechselnder Menge und Beschaffenheit hinzu.

Ihrer *Zusammensetzung* nach stellen die frischen Mälzereiabwässer verdünnte Lösungen von Zucker-, Gummiarten, löslich gemachten Eiweißstoffen und anorganischen Salzen (besonders Phosphaten der Alkalien und Erdalkalien) dar, in welchen erdige Bestandteile, Staub, einzelne Getreidekörner und Spelzen suspendiert sind. Bei einer in Berlin-Lichtenrade (1) gelegenen Malzfabrik betrugen der Gesamtstickstoffgehalt zwischen 15 und 40, der Gehalt an anorganischem Stickstoff zwischen 10 und 25 und der Kaliumpermanganatverbrauch zwischen 280 und 680 mg/l. Die Abwässer gingen bei der Aufbewahrung rasch in saure Gärung unter Bildung von Milch-, Butter- und Ameisensäure und später in Fäulnis über. Amerikanische Forscher haben einen mit der Erneuerung des Weichwassers abnehmenden Verunreinigungsgrad festgestellt; sie geben als Durchschnittswert einen BSB_5 von 390 mg/l an. – Eine Abnahme der Konzentration der Abwässer mit fortschreitendem Weichvorgang konnte bei eigenen Untersuchungen hingegen nicht festgestellt werden. Die Analyse einer Mischprobe der Weich- und Quellwässer einer größeren Berliner Brauerei ergab folgende Werte:

pH	7,7	Gesamtstickstoff	29 mg/l
Abdampfrückstand	1804 mg/l	Nitratstickstoff	Spuren
davon Glühverlust	899 mg/l	Nitritstickstoff	n. n.
Schwebestoffe	220 mg/l	Ammoniakstickstoff	n. n.
davon Glühverlust	184 mg/l	organ. Stickstoff	29 mg/l
$KMnO_4$-Verbrauch	1156 mg/l	Phosphorsäure	30 mg/l
BSB_5	1621 mg/l	Faulprobe	positiv

Die Weichwassermenge betrug in diesem Falle 3,6 m^3 je t Gerste.

Analysen der verschiedenen Abwässer, hauptsächlich Weichwässer einer belgischen Mälzerei, sind von BEECKMANS und Mitarbeitern (3) veröffentlicht worden.

Wegen ihrer organischen Verunreinigung und Zersetzlichkeit können die Mälzereiabwässer bei der Einleitung in einen leistungsschwachen *Vorfluter* starke Sauerstoffzehrung, Schwefelwasserstoffbildung, Pilzwachstum u. a. Mißstände hervorrufen. Für leistungsfähige Vorfluter müssen sie vor der Ableitung mindestens mechanisch gereinigt und durch die reineren Kühl- und sonstigen Wässer verdünnt werden.

Der Einwohnergleichwert von Mälzereien beträgt nach eigenen Feststellungen 110 je t verarbeiteter Gerste.

Zur *Behandlung* der Wasch-, Einweich- und Quellwässer von Malzfabriken kommt zunächst eine Absiebung der gröberen Schwimmstoffe, darauf eine Ausscheidung der feineren Schwebe- und Sinkstoffe in Absetzbecken mit kürzerem Aufenthalt wegen der leichten Zersetzbarkeit in Betracht. – Versuche, diese Abwässer durch Faulung einer nachfolgenden biologischen Reinigung zugänglich zu machen, haben sich im allgemeinen nicht bewährt.

Mit und ohne Beimischung von Abortwässern konnten mechanisch vorgereinigte Mälzereiabwässer (1) durch biologische Tropfkörper von 1,75 m Höhe bei einer Belastung (in 10 Stunden) von rund 1,4 m^3 Abwasser auf 1 m^3 Material fäulnisfrei gemacht werden. Hierbei wurde eine Reinigungswirkung von rund 60% erzielt. In einer amerikanischen Versuchsanlage (2) mit Tropfkörpern aus groben Kalksteinen von 2,4 m Höhe und einer Belastung von 1,5 m^3 mechanisch vorgeklärtem Mälzereiabwasser je 1 m^3 Material (in 24 Stunden) ergab sich eine 90prozentige Abnahme der organischen Stoffe (BSB_5); der pH-Wert stieg dabei von 6,7 auf 7,7 bis 7,9 im Abfluß. – Verrieselung auf Land (Wiesen) nach mechanischer, durch Zugabe von Kalk unterstützter Vorklärung ist gelegentlich angewendet, von der Reinigung in Fischteichen dagegen in der Regel abgeraten worden. – Für die Aufnahme in städtische Kanalisationen genügt gewöhnlich die Abscheidung der gröberen Sperrstoffe und die Verhütung von Zersetzungserscheinungen zur Zeit der Einleitung.

Schrifttum

1. EMMERLING, O., Versuche über die biologische Reinigung von Mälzereiabwässern. Mitt. a. d. Landesanst. f. Wasserhyg. 21 (1916), 194–205.
2. RUF, H. W., WARRICK, L. F. und NICHOLS, M. ST., Malt house treatment studies in Wisconsin. Sewage Works Journ. 7 (1935), 564–74.
3. BEECKMANS, J., LECLERC, E. u. andere, Etude des eaux résiduaires des malteries. Bull. Centre Belge d'Etude et de Docum. des Eaux 1954/II, 216–225.

2. Abwässer von Brauereien

Das häufig ganz oder teilweise von Malzfabriken bezogene zerkleinerte Malz wird in Vormaischapparaten mit Wasser angefeuchtet und zur Gewinnung von maltosereichem, aber noch dextrinhaltigem Extrakt mit warmem Wasser vermischt («gemaischt»). Man arbeitet hierbei in eisernen, mit Rührwerken versehenen Bottichen entweder durch Kochen oder nach dem Aufgußverfahren mittels heißen Wassers. Das Maischgut wird im Läuterbottich oder durch Filter-

pressen von den beim Maischen ungelöst bleibenden Malzrückständen («Biertreber») und von den auf letzteren abgelagerten schmierigen Eiweiß-, Zellfaser- und Mineralstoffresten («Oberteig») getrennt; es heißt dann Würze. – Die erwähnten Rückstände, deren Menge infolge Wasseraufnahme die des verarbeiteten Malzes übersteigt, finden in nassem oder getrocknetem Zustand Verwendung als wertvolles Viehfutter oder als Düngemittel. – Die klare Würze nebst Waschwässern (Nachwürzen) wird dann im Würzkessel mit Hopfen versetzt und zur Vernichtung der Enzyme sowie zur Ausfällung der Eiweißstoffe gekocht. Die ausgelaugten Hopfenrückstände («Hopfentreber») werden durch Hopfenseiher abgetrennt und dienen teils als Düngemittel, teils als zusätzlicher Rohstoff in der Papier- und Pappenindustrie; in vielen Betrieben werden sie auch fein gemahlen und mit den Abwässern abgelassen (1). Die heiße Würze bringt man im Abkühlraum erst auf Eisenblechschalen («Kühlschiffe»), wo sich der aus geronnenem Eiweiß, Gerbstoffen, Hopfenresten u. a. bestehende, zu verschiedenen Zwecken nutzbare «Kühlschifftrub» absetzt; dann wird sie auf Flächenberieselungskühlern weiter gekühlt. Die abgekühlte Würze wird im Gärraum in offenen Bottichen mit Reinzuchthefe zur Hauptgärung angestellt, deren Dauer und Erscheinungsformen («Ober-, Kern-, Unterhefe») sich nach der Art des zu gewinnenden Bieres richten. Nach dieser Gärung kommt das Jungbier zur Nachgärung in den Lagerkeller.

In Brauereien ohne Mälzerei entstehen bei der Herstellung der Würze durch die *Abläufe der Treber- und Hopfenrückstände* die ersten konzentrierten Abwässer. Werden diese Rückstände durch Trocknung haltbar gemacht, so kommen weniger gehaltreiche Kondenswässer hinzu. Die Reinigung der bei der Gärung gebildeten Hefe durch Waschen mit Wasser, Abpressen usw., liefert konzentrierte *Hefewaschwässer*. Die Aufarbeitung der Hefe zu Hefetrockenpräparaten, -extrakten, -suppenwürzen u. a. ergibt schwächer verunreinigte Kondenswässer. – Außer diesen eigentlichen Betriebsabwässern fallen sehr große Mengen mehr oder weniger verunreinigter *Wasch- und Spülwässer* vom Reinigen der verschiedenen Bottiche, Behälter, Fässer, Flaschen und Geräte sowie der Arbeits- und Lagerräume an. – Schließlich sind noch die ebenfalls großen Mengen reiner (schwach ölhaltiger) Kühl- und Kondenswässer von Eis- und sonstigen Maschinen sowie die bei Vorhandensein einer Brauchwasser-Enthärtungsanlage zeitweise abgelassenen kalkschlammhaltigen Abwässer zu nennen.

Über die *Mengen* der bei der Bierbereitung anfallenden Abwässer gehen die Angaben sehr weit auseinander. Sie bewegen sich zwischen dem 3-bis 5fachen und dem 40- bis 60fachen Betrag des gewöhnlich in hl angegebenen Bierausstoßes. Dabei sind sowohl Brauereien ohne als auch solche mit Mälzerei einbegriffen, deren Abwassermengen natürlich verschieden sein müssen. Diese richten sich ferner danach, ob solche Betriebe ihr Brauchwasser aus eigenen Brunnen oder aus einer städtischen Wasserleitung beziehen, ob sie es aufbereiten (enthärten) müssen oder nicht usw. – Sierp (2) rechnet von dem Gesamtwasserverbrauch einer mittelgroßen Brauerei (ohne Mälzerei) in Höhe von rund 800 m^3/Tag nur 23,25% als verschmutzte Abwässer (vom Sudhaus, Gär-, Lager-, Abfüllkeller und von der Schwankhalle), dagegen 65,5% als reine Kühlwässer und den Rest als zur Würzebereitung und zur Eisherstellung im Betriebe bleibend sowie durch Verdampfung verlorengehend. In einer Berliner Brauerei (ebenfalls ohne Mälzerei) bewegte sich die tägliche Gesamtabwassermenge zwischen 17 und 24 hl je hl Biererzeugung. – Stecher (6) gibt von neun Münchener Großbrauereien (mit

Malzfabrikation) und einigen kleineren Brauereibetrieben mit einem jährlichen Gesamtbierausstoß von rund 2,11 Millionen hl einen jährlichen Abwasseranfall von rund 7 Millionen m³ (entsprechend rund 33 hl Abwasser je hl erzeugten Bieres) an. – Amerikanische Veröffentlichungen (7, 9) teilen von Brauereien ohne Mälzerei niedrigere Verhältniszahlen (je hl Bier 13,3 bzw. 16,6 hl Gesamtabwasser) mit.

Durch ihren hohen Gehalt an abbaufähigen organischen Stoffen sowie wegen der von ihnen mitgeführten Gärungserreger unterliegen namentlich die konzen-

Zusammensetzung von Brauereiabwässern

	Absetzbare Stoffe cm³/l	pH	BSB_5 mg/l	$KMnO_4$-Verbrauch mg/l		Schwebestoffe		Abdampfrückstand	
				Rohwasser	filtr. Wasser	insgesamt mg/l	Glühverlust mg/l	insgesamt mg/l	Glühverlust mg/l
Mittelwerte	4,56	7,3	611,4	340	189	303,6	253,8	913,7	591,8
Höchstwerte . .	88,0	über 9,0	8830	4480	2880	5885	5630	13020	12532
Kleinstwerte . .	0	5,1	1	21,6	12,8	0	0	280,0	44,8

trierten Betriebsabwässer, aber auch die stärker verunreinigten Wasch- und Spülwässer einer raschen, mit Säuerung und dann mit Geruchsbelästigung (durch Fäulnis) verbundenen Zersetzung. Aus 80 Untersuchungen über die *Zusammensetzung* der Gesamtabwässer der Münchener Brauereien sind die Werte in der obigen Tabelle entnommen (6).

Der bei diesen Untersuchungen ermittelte Gehalt an Pflanzennährstoffen in sieben stärker verschmutzten Proben ist in der nachfolgenden Tabelle den von KAESS (14) mitgeteilten Werten von Düsseldorfer Brauereiabwässern gegenübergestellt:

Gehalt an Pflanzennährstoffen in Brauereiabwässern

	nach STECHER	nach KAESS maximal	nach KAESS minimal
Gesamtstickstoff (N), mg/l	156,4	263	7,7
Phosphorsäure (P_2O_5), mg/l	46,5	177	10
Kalk (CaO), mg/l	131,5	–	–
Kali (K_2O), mg/l	64,3	94	13

Über die Zusammensetzung der wichtigsten Abwasserarten einer belgischen Brauerei machen LECLERC und Mitarbeiter folgende Angaben (8):

Zusammensetzung von Brauereiabwässern

Abwasserart	pH	Abdampfrückstand mg/l	Schwebestoffe Gesamt mg/l	Schwebestoffe Asche mg/l	BSB_5 mg/l	Abwassermenge m^3/100 hl
Faßreinigung						
a) Stahlfässer	7,1	980	250	–	21	1
b) Holzfässer	7,3	–	–	–	62	3
Flaschenreinigung						
a) Waschlauge (Bier) .	11,5	7170	310	–	870	3
b) Spülwasser (Bier) . .	7,2	940	95	–	16	32
c) Waschlauge (Limon.)	11,4	7900	1010	–	854	1
d) Spülwasser (Limon.).	8,1	1050	34	–	44	10
Filtertuchwäsche						
a) Maischefilter	6,7	1070	1846	96	325	9,5
b) Trubfilter	6,7	1290	456	32	694	4,2
Reinigungswässer						
a) Gärbottich o. Hefe .	5,3	2060	3944	332	3550	1,7
b) Gärbottich m. Hefe .	5,0	–	–	–	70250	–
c) Lagerbottich o. Hefe	6,8	1010	164	28	502	1,4
d) Lagerbottich m. Hefe	5,2	–	10900	–	84500	–
e) Bierfilter	5,9	1940	37835	36400	2000	2

Der Einwohnergleichwert der Brauereien beträgt nach Angaben von IMHOFF (11) 30–200 je hl Bierausstoß. WAGNER (12) gibt für Brauereien ohne Mälzereien 100 je hl an, während STECHER (6) auf Grund der erwähnten umfangreichen Untersuchungen diesen Wert mit 32 je hl berechnet.

Die Einwirkung von Brauereiabwässern auf leistungsschwache *Vorfluter* äußert sich in Schlammablagerungen, Pilzwucherungen, starker Sauerstoffzehrung, Schwefelwasserstoffentwicklung und den damit zusammenhängenden Belästigungen und Schädigungen.

Die für eine wirksame *Reinigung* notwendige Trennung der einzelnen Abwasserarten wird, mit Ausnahme der besonderen Ableitung der reinen Kühlwässer, im allgemeinen in den Brauereien nicht vorgenommen. In jedem Falle sollten aber Malz- und Hopfenrückstände, Hefeteilchen, eiweißhaltiger Trub und sonstige feste Stoffe bereits in den verschiedenen Arbeitsräumen durch Absiebung und Absetzen soweit als irgend möglich zurückgehalten werden, um sie für Futtermittel- und Düngezwecke nutzbar zu machen und so gleichzeitig die Beschaffenheit des Gesamtabwassers zu verbessern (5). – Zur weitergehenden Behandlung ist die Verwertung der Abwässer für Bewässerungszwecke durch Verrieselung und Verregnung zu empfehlen; sie setzt frische Abwässer voraus, deren oben erwähnter Nährstoffgehalt das Pflanzenwachstum fördert. – Eine Anlage zur Verregnung von Brauereiabwässern ist in Beilengries, Kr. Landshut, in Betrieb. Die Brauerei Hohenfelde G.m.b.H. in Langenberg, Kr. Wiedenbrück, Reg.Bez. Detmold, wendet bei der Unterbringung von 100 m^3 Abwasser/Tag auf Land das Berieselungs- und Beregnungsverfahren an. Sie verfügt über 13,5 ha eigene Wiesen und Weiden. Die Rieselflächen sind dräniert, die Beregnungsflächen (10 ha) hingegen undräniert. Die zusätzliche Regenhöhe beträgt 120 mm, die Rieselhöhe 400 bis 600 mm/Jahr. Durch einen Sammelbrunnen von 35 m^3 Inhalt wird eine für die Landbehandlung des Abwassers ausreichende Speicherung ermög-

licht (15). – Fischteiche, ebenso Faulanlagen (Gasbildung: 500–600 l je kg Trockensubstanz) (10) haben sich für Brauereiabwässer im großen nicht bewährt. – Nach mechanischer Vorklärung unter Zusatz häuslicher Abwässer (3) konnten Brauereiabwässer (einschl. Mälzereiabwässern in den Wintermonaten) auf 2,5 m hohen Tropfkörpern (Koks von Faustgröße, mit geringer Deckschicht) bei schwacher Belastung (0,5–0,62 m^3 Abwasser je m^3 Material) einwandfrei gereinigt werden. Ebenso hatten zweistufige Tropfkörper (7), die fast 2 m hoch und aus 2,5–5 cm großen Kieselsteinen aufgebaut waren und denen Absetzbecken vor- und nachgeschaltet waren, ohne jeden Zusatz bei wechselnder Belastung (2,3 bis 6,0 m^3/Tag/m^3) ausreichenden bzw. guten Erfolg; die Abnahme des biochemischen Sauerstoffbedarfs (BSB_{24h}) schwankte zwischen 47,5 und 94,9%. Auch die neueste Entwicklungsform des Tropfkörperverfahrens, der Hochlasttropfkörper mit Umpumpen des Abwassers, ist mit Erfolg in USA versucht worden (13). – Nach Versuchen von Muhiddin (4) lassen sich Brauereiabwässer, in jedem beliebigen Verhältnis mit Hausabwasser gemischt und auch für sich allein, durch belebten Schlamm reinigen. Kalkwasserzusatz und ein gut eingearbeiteter Schlamm schaffen durch Alkalisierung günstigere Bedingungen für die Entwicklung höherer Kleinlebewesen. Dieses Verfahren eignet sich wegen der Anforderungen an die Betriebsüberwachung nur für große Brauereien. – Einleitung der frischen, von gröberen Stoffen befreiten, nötigenfalls abgekühlten Brauereiabwässer in ein städtisches Kanalisationssystem und gemeinsame Behandlung mit den übrigen städtischen Abwässern ist namentlich in größeren Städten die beste Beseitigungsart.

Schrifttum

1. Fischer, E. J., Abfallstoffe der organisch-chemischen Industrie und ihre Verwertung (Abschnitt «Bierbrauerei»). Dresden-Leipzig 1939, Verlag Th. Steinkopff.
2. Sierp, Fr., Gewerbliche und industrielle Abwässer, 2. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959. Springer-Verlag.
3. Pritzkow, A., Beitrag zur Frage der Reinigung von Brauereiabwässern durch das künstliche biologische Verfahren. Mitt. a. d. Landesanst. f. Wasserhyg. 25 (1919), 108–26.
4. Muhiddin, A., Über die Reinigung von Brauereiabwasser durch das Belebtschlammverfahren. Techn. Gemeindebl. 33 (1930), 291–95, 309–12.
5. Haupt, H., Die Abfallverwertung im Brauereigewerbe. Jahrb. vom Wasser 9 (1935), 63.
6. Stecher, E., Der Einfluß der Brauereiabwässer auf das städtische Abwasser in München. Ges.-Ing. 62 (1939), 394–398.
7. Bushee, R. J., Treatment of brewery wastes. Sewage Works Journ. 11 (1939), 295 bis 307.
8. Leclerc, E., Beeckmans de West-Meerbeeck, I. und Lehaen, J., Etude des eaux résiduaires de brasseries. Bull. C. B. D. E. 17 (1952), 203–208 und 21 (1953), 164 bis 181.
9. Boruff, C., Recovery of fermentation residues as feeds. Ind. Engng. Chem. 39 (1947), 602–607.
10. Buswell, A. M., The treatment of «beer slop» and similar wastes. State Water Division. Illinois. Circular 16.
11. Imhoff, K., Taschenbuch der Stadtentwässerung, 17. Aufl., München 1958, Verlag R. Oldenbourg.
12. Wagner, H., Die Bewertung von Abwassereinleitungen. Ges.-Ing. 71 (1950), 73 bis 78.

13. Schneider, R., Waste disposal at a modern brewery. Sewage and Industr. Wastes 22 (1950), 1307–1313.
14. Kaess, A., Brauereiabwässer und ihre Reinigung. Brauwelt 96 (1956), Ausg. D, 913–918.
15. Bosse, W., Abwasserlandbehandlung der Brauerei Hohenfelde G.m.b.H. in Langenberg, Kr. Wiedenbrück, Reg.Bez. Detmold. Wasser u. Boden 9 (1957), 475–476.

3. Abwässer von Brennereien und Preßhefefabriken

Die Brennerei und die Preßhefefabrikation sind verwandte Prozesse und finden sich vielfach in einem Betriebe vereinigt. Gerade für die kleineren Unternehmen ist es von großer wirtschaftlicher Bedeutung, wahlweise, je nach der Marktlage, mehr Hefe oder mehr Alkohol erzeugen zu können. Auch in den landwirtschaftlichen Kartoffelbrennereien arbeitet man auf Hefe, beläßt diese aber in der Schlempe und verwendet das Ganze als Futtermittel (Eiweißschlempe-Verfahren).

Als Futtermittelerzeuger arbeiten die Holzverzuckerungsbetriebe mit angeschlossener Hefefabrik (Scholler-Tornesch-Verfahren), obwohl auch sie selbstverständlich Alhohol herstellen können. Im Gegensatz dazu erzeugten bis zum Kriege die Sulfitspritfabriken (Nebenbetriebe der nach dem Sulfitverfahren arbeitenden Zellstoffabriken) ausschließlich Alkohol, und zwar meist wasserfreien Sprit für Motoren- und Mischtreibstoffe. Erst seit etwa 1939 wurde, den Eigentümlichkeiten der Ablaugen des Buchenholzaufschlusses Rechnung tragend, auch die Erzeugung von Nähr- und Futterhefe aus Sulfitablaugen praktisch in Angriff genommen.

Die wirtschaftliche Bedeutung der aufgeführten Industrien lassen die folgenden Zahlen erkennen. An Preßhefe wurden in Deutschland in Jahre 1937/38 in 48 Hefefabriken rd. 71000 t hergestellt und daneben rd. 342000 hl Alkohol gewonnen Im gleichen Jahre wurden über die Holzverzuckerung rd. 100000 hl Alkohol und durch Aufarbeitung der Sulfitablaugen weitere 700000 hl Sprit gewonnen. Die landwirtschaftlichen Kartoffelbrennereien stellten in diesem Jahre gegen 2600000 hl Spiritus her, und sonstige kleinere Betriebe die an der Gesamterzeugung des Jahres 1937/38 von 4170000 hl fehlende Menge. – Nach dem Kriege betrug die Spirituserzeugung in Ostdeutschland im Jahr 1947 unter 1 Mio. hl (davon etwa die Hälfte aus Kartoffeln), in der Bundesrepublik im Geschäftsjahr 1949/50 über 1,5 Mio. hl (aus Getreide, Melasse, Obst und Wein, Sulfitablaugen, ferner durch Holzverzuckerung und schließlich in geringem Umfange aus Kartoffeln).

a) Abwässer der Kartoffelbrennereien

Rohstoff der Kartoffelbrennereien ist die Kartoffel, insonderheit die in ihr enthaltene Stärke. Diese muß vor der Vergärung verzuckert werden. Nach beendetem Gärvorgang wird der Rohspiritus abdestilliert und schließlich raffiniert. In der Brennerei sind demzufolge nachstehende fünf Arbeitsstufen zu unterscheiden:

1. Malzbereitung,
2. Maische, d. h. Dämpfen der Kartoffeln und Verzuckern der Stärke durch Zusatz von Malz,
3. Vergärung der Maische und Hefezucht,
4. Destillation des Rohspiritus,
5. Fraktionierte Destillation auf Feinsprit.

Bezüglich der *Herstellung des Malzes* und der dabei anfallenden Abwasserarten s. Abwässer von Mälzereien. Auch bei bedeutenderen Kartoffelbrennereien ergeben sich nur kleine Abwassermengen, da für 1 t verarbeiteter Kartoffeln nur 50 bis 60 kg Grünmalz, entsprechend 40 kg Gerste, erforderlich sind. Zum Waschen und Weichen dieser Menge genügen 100 l Wasser.

Maische und Vergärung. Die zum Brennen verwendeten Kartoffeln müssen zunächst von Sand und Erde befreit werden. Die dabei anfallenden Abwässer sind reich an diesen Stoffen und durch Aufnahme von Kartoffelsaft usw. auch zersetzungsfähig. Man hat aber gerade bei Brennereien verstanden, die Menge der Kartoffelwaschwässer durch Verwendung von Elevatorwäschern sehr gering zu halten. Ein solcher Wäscher (s. Abb. 116) verarbeitet 2,0 t Kartoffeln in der Stunde und verbraucht dabei nur 8 m³ Wasser. Kartoffelschwemmwässer pflegen in Brennereien nicht vorzukommen, da die Kartoffeln zumeist trokken bis zur Wäsche befördert werden (Förderband, Elevator). Zum Dämpfen der Kartoffeln wird meistens noch der Henzedämpfer benutzt, doch werden in Brennereien die Dampfwässer nicht wie bei den Flockenfabriken abgelassen, sondern möglichst in den Maischbottich gegeben, in den dann später die fertig gedämpften Kartoffeln geblasen werden. Nach Zusatz der Malzmilch und ausreichender Verdünnung mit Wasser geht bei kräftigem Rühren die Verzuckerung vor sich. Anschließend wird die Maische von etwa 60° auf 17 bis 20°C heruntergekühlt. Das Kühlwasser kommt dabei mit der Maische nicht in Berührung, bleibt demzufolge unverschmutzt und kann als warmes Frischwasser wieder verwendet werden. Das gleiche gilt für das Kühlwasser während der Gärung, die im allgemeinen 2 bis 3 Tage dauert und bei 20 bis 30°C verläuft.

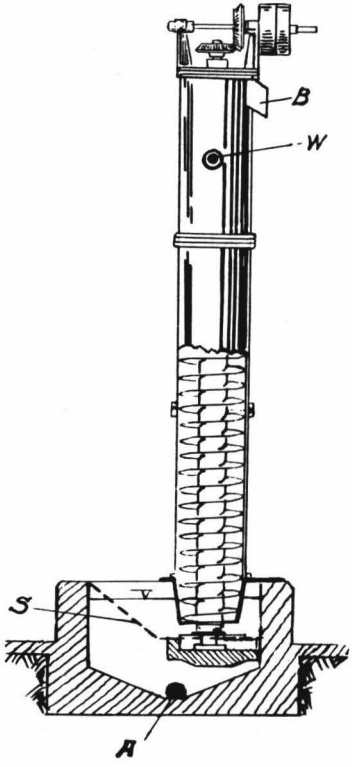


Abb. 116: Kartoffel-Spiral-Elevator mit Wäsche (R. Przillas, Brieg). W Wassereintritt, A Abwasserabfluß, S Siebboden, B Kartoffelauswurf

Destillation und Rektifikation. An die Gärung schließt sich das Abdestillieren des Spiritus an, wobei große Mengen an Kühlwasser benötigt werden; diese können als Frischwasser wieder verwendet werden. Der Rückstand der Destillation, die *Schlempe*, ist bei Kartoffelbrennereien ein sehr gesuchtes Futtermittel, um dessentwillen derartige Brennereien in Kartoffelüberschußgebieten auf leichten Böden häufig nur gebaut und betrieben werden. – Der wäßrige Rückstand der Rektifikation des Rohsprits, das *Lutterwasser*, ist dagegen nicht verwertbar.

An Schmutzwässern fallen in Kartoffelbrennereien demnach an:
die Kartoffelwaschwässer,
etwaige Vorläufe beim Dämpfen der Kartoffeln,
die Wasch- und Einweichwässer aus der Mälzerei,

die Säuberungswässer der Brennereigeräte und -räume,
die Abwässer aus der Hefereinzucht,
die Lutterwässer bei der Rektifikation des Rohsprits,
sowie verhältnismäßig große Kühlwassermengen.

Die *Abwassermenge* einschließlich der Kühlwässer beträgt je 1 t Kartoffeln 25 m^3 und ist demnach auch bei großen Brennereien gering. Zudem fallen die Abwassermengen ziemlich gleichmäßig und überwiegend nur im Spätherbst und Winter an, so daß sie stets auf Land untergebracht werden können.

b) Abwässer von Kornbrennereien

Die Arbeitsweise von Getreide- (und Mais-)brennereien stimmt mit der von Kartoffelbrennereien praktisch völlig überein, nur werden an Stelle der Kartoffeln Roggen-, Weizen- und Maiskörner verwendet. Die Schlempe ist auch in diesem Falle ein gesuchtes Futtermittel. Die Abwässer ähneln, abgesehen von den Waschwässern, denen der Kartoffelbrennereien, pflegen in der Menge aber geringer zu sein. Sie enthalten kaum Erde oder Sand.

c) Abwässer von Melassebrennereien

Die Melasse, ein Nebenprodukt der Zuckergewinnung, enthält die gesamten nicht kristallisierbaren löslichen Rübenbestandteile neben rd. 50 v. H. Zucker. Sie wird als billiger Rohstoff für die Spirituserzeugung im Gärungsgewerbe mehr und mehr benutzt. Sie muß vor der Gärung mit mindestens 300% Wasser verdünnt werden. Die Gärung dauert zwischen 48 und 72 Stunden und bedarf der Kühlung, wobei nicht verschmutzte Kühlwässer anfallen. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Verfahren ist aber bei Melassebrennereien die Schlempe als solche nicht als Futtermittel verwendbar, es sei denn, daß sie in kleinen Anteilen dem Viehfutter beigemischt wird (1). Als stickstoff- und kalireiches Abwasser ist sie aber landwirtschaftlich als Düngemittel zu gebrauchen. Durch Eindampfen und Verarbeiten auf Schlempekohle, Pottasche, Cyanverbindungen und andere Chemikalien wurde sie früher industriell verwertet. Über ihre Eigenschaften und Beseitigung s. Abwässer der Preßhefefabriken. An sonstigen Abwässern sind die Säuberungswässer der Geräte und Räume zu nennen sowie das Lutterwasser bei der Rektifikation des Rohspiritus.

Melassebrennereien erzeugen vornehmlich Feinsprit.

In den Weinbaugebieten Kaliforniens haben die Abwässer der *Weinbrennereien* eine gewisse Bedeutung erlangt. Bei einem Schlempeanfall von rd. 750 Litern je t verarbeiteter Trauben und einer Verarbeitungsmenge von etwa 1,5 Mio. t Trauben sind die Abwassermengen, die in den 90 Tagen der Kampagne entstehen, sehr beträchtlich. Folgende Analysenwerte sind für die entgeistete Schlempe kennzeichnend (25):

Zusammensetzung der Abwässer einer Weinbrennerei

pH-Wert	3,5–4,1	Abdampfrückstand, mg/l	20000
K-Bitartrat, g/l	1,25–7,25	Glühverlust, mg/l	16000
BSB_5, mg/l	20000		

d) Abwässer der Sulfitspiritusgewinnung und Holzverzuckerung

Die Aufschlußlaugen der Gewinnung von Zellstoff nach dem Sulfitverfahren betragen für 1 t Cellulose etwa 9–10 m^3; sie enthalten im Durchschnitt 1,5 v. H. Zucker, den man unter Verwendung der schwedischen Verfahren seit 1920 auch

in Deutschland zu Alkohol vergärt. Die Vergärung wird heute mit guter Ausbeute kontinuierlich durchgeführt. Das sog. Fesselhefeverfahren – Fixieren der Hefe auf in die Gärbottiche eingebrachten Zweigen usw. – gestattet eine Verkürzung der Gärzeit auf 6 bis 8 Stunden und ein Arbeiten ohne Anstellhefe. Eine Kühlung ist – wenn auch nur in geringem Ausmaße – auch bei diesem Verfahren erforderlich. Die Kühlwässer bleiben aber unverschmutzt. Ein Vorteil des kontinuierlichen Verfahrens ist ferner der sehr geringe Anfall an Säuberungswässern und an sonstigen Abwässern. Aus der Beseitigung der erheblichen Schlempemenge mit ihrem hohen Gehalt an zersetzlichen organischen Stoffen ergeben sich im Vorfluter ernste Mißstände (s. Zellstoffabwässer).

Die *Holzverzuckerung*, die im Laufe der letzten Jahrzehnte als Verfahren zur Gewinnung von Alkohol und Hefe gewisse Bedeutung erlangt hat, ist eine Umwandlung der Cellulose des Holzes durch Hydrolyse mit Mineralsäuren. Diese wird entweder nach dem Rheinau- (oder Bergius-)Verfahren im Anschluß an eine Vorhydrolyse des Holzes mit 1%iger Salzsäure zur Entfernung der leicht hydrolysierbaren Hemicellulosen drucklos mit überkonzentrierter Salzsäure oder nach dem SCHOLLER-Verfahren durchgeführt. Ein drittes Verfahren, das Mad'son-Verfahren (2), arbeitet kontinuierlich unter Verwendung von 0,5 bis 0,6%iger Schwefelsäure bei 150–180° C. Das Hydrolysat kann auf Holzzucker aufgearbeitet werden, in welchem Falle Abwässer lediglich beim Eindampfen der etwa 5% Zucker enthaltenden Lösung in Form von Kondensaten und Kühlwässern entstehen. Wird hingegen die Lösung zur Gewinnung von Alkohol oder Hefe vergoren, so ergeben sich ähnliche Abwässer wie bei der Vergärung von Sulfitablauge. Wegen ihres geringen Gehaltes an Pflanzennährstoffen ist die Schlempe für die landwirtschaftliche Verwertung wenig geeignet. Die Alkohol-Ausbeute beträgt beim Scholler-Verfahren 240 l, beim Madison-Verfahren 184 l je t lufttrockenen Holzes. Die Abwassermenge beträgt beim Scholler-Verfahren bei einer Jahresproduktion von 10000 t Futterhefe täglich 2000–3000 m^3 (7). Das Madison-Verfahren liefert je t verarbeiteten Holzes etwa 6 m^3 Abwässer. – Das auf Hefe vergorene Hydrolysat kann nach Abtrennung der Hefe zum Ansetzen frischer Aufschlußsäure verwendet werden. Dies hat den Vorteil, daß die Abwasserlast erheblich eingeschränkt, die Nährsalze im vergorenen Hydrolysat noch ausgenutzt und die Hefeausbeute verbessert wird. Darin noch enthaltene Eiweißstoffe werden während des nachfolgenden Kochprozesses in Aminosäuren übergeführt.

Die im großen versuchsweise eingeführte *Vorhydrolyse von Holz oder Stroh* als Vorstufe der Cellulosegewinnung verfolgt den Zweck, den Gehalt an alkalilöslicher Cellulose (Hemicellulosen) herabzusetzen und Hexosen sowie Pentosen aus dem Holze herauszulösen. Ein der Vorhydrolyse unterzogenes Holz oder Stroh soll einen Zellstoff liefern, der sich für die Zellwolle- und Kunstseidenfabrikation besonders gut eignet. Das Hydrolysat wird in einer der Zellstoffabrik angegliederten Hefegewinnungsanlage verwertet und liefert 0,3 t Hefe je t erzeugten Zellstoffs.

Die Vorhydrolyse besteht in einer Kochung des zerkleinerten Holzes mit verdünnter, 0,2 bis 0,5%iger Schwefelsäure oder 0,4%iger Salzsäure. Bei Verwendung von Salzsäure wird drucklos, also schonender, gearbeitet. Die Ankochzeit beträgt 2–3 Stunden, die Kochzeit ebenfalls 2–3 Stunden.

Das Flottenverhältnis ist für Stroh 1:8, für Kiefernholz 1:4,5.

Bei dieser Behandlung gehen, je nach dem verwendeten Material, 18 bis 30% der Trockensubstanz des Ausgangsstoffes in Lösung. Neben Pentosen und Hexo-

sen werden auch Wachs, Terpene und bestimmte Aschenbestandteile herausgelöst. Stroh enthält etwa 28%, Kiefernholz etwa 14% Pentosen.

Nach der Kochung wird das Kochgut einer Stufenwäsche unterzogen, wobei das erste Waschwasser zum Ansetzen der Säurelösung für die nächste Kochung, das zweite Waschwasser in der ersten Waschstufe wieder verwendet wird. Die Kocherlauge wird neutralisiert, mit Nährsalzen versetzt und schließlich auf Hefe vergoren. Diese wird in Zentrifugen eingedickt und zweimal gewaschen, darauf entwässert und auf Walzentrocknern in Flockenform gebracht.

Bei der Vorhydrolyse fallen lediglich *Reinigungswässer* an. – In der *Hefefabrik* beträgt der Abwasseranfall bei einer Produktion von 4 t Trockenhefe:

bei der Neutralisation	2 m³/h
1 mal gebrauchtes Kühlwasser	4 m³/h
2 mal gebrauchtes Kühlwasser	11 m³/h
Schlempe	16 m³/h
1. Hefewaschwasser	15 m³/h
2. Hefewaschwasser	7 m³/h
Reinigungswasser	3 m³/h
Abwasseranfall insgesamt	58 m³/h

e) Abwässer von Preßhefefabriken

Die Preßhefefabriken gewinnen Hefe als Hauptprodukt und Alkohol als Nebenprodukt. Gearbeitet wird jetzt praktisch nur noch nach dem sog. Lufthefeverfahren, das neuerdings zum Zulaufverfahren weiterentwickelt worden ist. Als Ausgangsstoff wird Melasse unter Zusatz von Ammoniumsalzen und Phosphaten benutzt. Für die auch hier anfallende Schlempe bestehen, wie bei der Alkoholgewinnung aus Melasse, nur geringe Verwendungsmöglichkeiten als Futtermittel. Sie wird gewöhnlich entweder eingedampft und auf Chemikalien verarbeitet (s. oben) oder landwirtschaftlich als Dünger verwertet. Als weitere Abwasserart fallen in diesen Betrieben noch Hefewaschwässer sowie, bei etwaiger Spiritusgewinnung, die entsprechenden Abwässer an (s. oben). Schließlich sind noch die allgemeinen Reinigungswässer zu erwähnen.

Die Abwassermenge bewegt sich zwischen 15 und 80 m³ je t Verarbeitung.

Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer

Kartoffel- und Kornbrennereien. Für die mittlere Zusammensetzung der Abwässer von Kartoffelbrennereien haben sich in zahlreichen Untersuchungen folgende Werte ergeben:

Klarheit: stark trübe	organischer Stickstoff (N):	400 mg/l
Farbe: graugelblich	Ammoniak-Stickstoff (N):	10 mg/l
Geruch: hefig, würzig	Chloride (Cl'):	150 mg/l
Bodensatz: viel, grau	$KMnO_4$-Verbrauch:	7000–10000 mg/l
Reaktion: deutl. sauer	Phosphorsäure (P_2O_5):	200 mg/l

Für die Abwässer einer Kornbrennerei, in der die Schlempe in Mehrfachverdampfern eingedickt und dann zu Viehfutter aufgearbeitet wird, gibt DAVIDSON (3) folgende Werte an:

Abwasserart	pH	Abdampf-rückstand mg/l	Schwebe-stoffe mg/l	BSB_5 mg/l
Kondensationsabläufe	3,9	130	12	600
Reinigungsabwässer	6,0	1050	400	1000
entgeisteter Vorlauf	5,0	240	40	1000

Der *Einwohnergleichwert* beträgt nach WAGNER (4) für Kartoffelbrennereien 1500 je t Kartoffeln, für Kornbrennereien 2000 je t Getreide.

Melassespiritusfabriken. Für das Gesamtabwasser (in der Hauptsache aus Melasseschlempe bestehend) gibt BODE (5) folgende Analysendaten an:

Herkunft der Abwässer	Trocken-rückstand mg/l	Glüh-rückstand mg/l	Glüh-verlust mg/l	$KMnO_4$-Verbrauch mg/l
Spiritusfabrik Königszelt	62500	19200	43300	26500
	104800	27200	77600	79900
	62680	17500	45180	33460
	94870	27600	67270	81000

Der biochemische Sauerstoffbedarf der Melasseschlempe beträgt nach BORUFF (1) 22000 mg/l, der des Gesamtabwassers einer Melassespiritusfabrik bewegt sich nach RUDOLFS und TRUBNIK (6) zwischen 2000 und 15000 mg/l. SIERP (7) gibt für das Gesamtabwasser Werte zwischen 5000 und 10000 mg/l an.

An Pflanzennährstoffen enthält das Abwasser nach FURKERT (8)

Kali 450–500 mg/l (K_2O),

Phosphorsäure rd. 100 mg/l (P_2O_5).

Der *Einwohnergleichwert* beträgt nach WAGNER (4) für Melassespiritusfabriken 600 je hl Melasse.

Sulfitspritanlagen und Holzverzuckerungsbetriebe. Nach Angaben LIEDTKES (9) ergeben sich als Mittelwerte der Zusammensetzung von *Sulfitschlempe* folgende Zahlen:

Farbe	rötl. braun	Gesamt-SO_2	2,11 g/l
spez. Gewicht (15°) . .	1,044	gebundenes SO_2 . . .	1,92 g/l
pH	4,5	freies SO_2	0,19 g/l
Abdampfrückstand . .	8,56%	BSB_5	8,0 g/l
Glührückstand	1,36%	$KMnO_4$-Verbrauch . .	250,0 g/l
Calcium (Ca)	0,395%	Gesamtschwefel . . .	5,5 g/l

In der Sulfitschlempe ist demnach der biochemische Sauerstoffbedarf im Vergleich mit dem außerordentlich hohen Kaliumpermanganatverbrauch verhältnismäßig gering. Dies ist auf die große Menge der in ihr enthaltenen Ligninsulfosäure zurückzuführen.

Die Sulfitschlempe wird im allgemeinen nicht als Abwasser der Brennerei angesehen, sondern als Abwasser der Cellulosefabrikation, da die Spritabteilung eines Zellstoffwerkes niemals als Unternehmen für sich betrieben wird (s. Abwässer der Zellstoffindustrie, IV h 2).

Die *Holzverzuckerung* liefert nach BODE (5) Abwässer folgender Zusammensetzung:

Herkunft des Abwassers	Trockenrückstand mg/l	Glührückstand mg/l	Glühverlust mg/l	NH_3-N mg/l	organ. N mg/l	$KMnO_4$-Verbrauch mg/l
Tornesch Spiritusfabrik	15092	4540	10552	0	33,7	30427
Tornesch Spiritusfabrik	11220	4848	6372	17,3	38,9	23074
Tornesch Hefefabrik	13072	6848	6224	256	49,4	23850
Dessau Spiritusfabrik	16252	6408	9844	3,6	31,0	31677
Dessau Spiritusfabrik	16484	6520	9964	13,0	39,0	32851
Dessau Spiritusfabrik	13364	4268	9096	7,2	38,9	26112

Für das in der Tabelle aufgeführte Abwasser der Tornescher (Hefe-) Spiritusfabrik ist ein biochemischer Sauerstoffbedarf von 7733 mg/l ermittelt worden. Die Abwässer enthalten u. a. Furfurol, Harze und Gerbstoffe sowie deren Zersetzungsprodukte und wirken in Verdünnungen unter 1:140 auf Fische giftig (19).

Der *Einwohnergleichwert* für Holzverzuckerungsbetriebe mit Alkohol- oder Hefegewinnung beträgt nach WAGNER (4) 700 je hl Alkohol.

Die Zusammensetzung der bei der Vergärung des *Vorhydrolysats* von Holz entstehenden Abwässer geht aus nachfolgender Zusammenstellung hervor:

	Schlempe	1. Hefewaschwasser	2. Hefewaschwasser
Hefe	0,5 g/l	0,05 g/l	0,01 g/l
Trockenrückstand	12 g/l	4 g/l	1,5 g/l
organische Substanz	30–50%	etwa 50%	etwa 50%
anorganische Substanz	50–70%	etwa 50%	etwa 50%
$KMnO_4$-Verbrauch	30 g/l	6 g/l	0,8 g/l

Einwirkung auf den Vorfluter. Bei der Ableitung von Brennerei- und Hefefabrikabwässern in offenen Gräben machen sich, namentlich durch die Zersetzung der in ihnen enthaltenen organischen und Schwefelverbindungen, starke Geruchsbelästigungen bemerkbar. In leistungsschwachen Vorflutern treten Sauerstoffschwund, Fäulnis sowie Fischsterben ein. Selbst in wasserreichen Gewässern ist mit der Entwicklung von Abwasserpilzen und sekundärer Verschlammung mit den bekannten üblen Begleiterscheinungen zu rechnen. – Ähnlich wirken die Abwässer der Holzzuckerindustrie (19).

Beseitigung bzw. Reinigung der Abwässer

a) Kartoffel- und Kornbrennereien. Die in diesen Betrieben anfallende *Schlempe* bildet ein wertvolles und gesuchtes Futtermittel, dessen Absatz, namentlich bei kleineren Betrieben, keinerlei Schwierigkeiten macht, da die Schlempe in frischem Zustande verfüttert werden kann. Sonst ist ihre Eindampfung und Verarbeitung auf ein Trockenfuttermittel mit Gewinn durchführbar. Als Nährsubstrat für die Gewinnung von Antibiotika findet Kornschlempe neuerdings ebenfalls Verwendung (22).

Die *eigentlichen Abwässer der Kartoffelbrennerei* sind zwar an Menge gering, aber hochgradig verunreinigt, und zwar teils mit erdigen Stoffen (Kartoffelwaschwässer), teils mit zersetzlicher organischer Substanz (Reinigungswässer, Fruchtwässer von Dämpfen der Kartoffeln). Sie können daher nicht ohne weiteres in öffentliche Gewässer abgelassen werden. Kartoffelwaschwässer müssen mindestens von ihren ungelösten Bestandteilen befreit werden, was im einfachsten Falle in Erdbecken geschehen kann. Die Reinigungs- und Fruchtwässer bedürfen einer weiterhenden Reinigung; diese besteht gewöhnlich in der Verrieselung oder intermittierenden Bodenfiltration.

Die *Getreidewaschwässer* der Kornbrennereien sind nach Abtrennung der ungelösten Bestandteile (Schalenreste, Kornteilchen, kleine Steine, Staub und Schmutz) durch Absiebung und chemische Fällung ein Abwasser von mäßiger Konzentration und können, so vorbehandelt, ohne Schaden anzurichten, in den Vorfluter abgelassen werden.

b) *Melassespiritus- und Preßhefefabriken.* Die Schlempe dieser Betriebe galt bisher wegen ihrer laxativen Wirkung als ungeeignet für Verfütterung an Vieh. Neuerdings wird sie in den USA wegen ihres Vitamin- und Stickstoffgehaltes in steigendem Maße zur Trockne eingedampft und in kleinen Anteilen anderem Viehfutter zugemischt (1). Die Eindampfung erfolgt bis zu einem Gehalt von 50 bis 60% in Mehrfachverdampfern, die weitere Trocknung auf Trockenwalzen. Die Ausbeute an Trockenprodukt beträgt dabei 41 kg je hl Melasse. – Durch anaerobe und aerobe Vergärung der Melasseschlempe können eiweißreiche Trockenfuttermittel mit Vitamin-B_{12}-Gehalt (etwa 100 mg je 100 l Schlempe) gewonnen werden; hierbei fallen nur Brüdenkondensate mit etwa 1000 mg/l biochemischem Sauerstoffbedarf (22) an.

Eine heute kaum noch geübte Art der Verwertung der Schlempe war die bereits erwähnte Eindampfung und Verarbeitung auf Pottasche, Cyanverbindungen u. a. Chemikalien.

Die *landwirtschaftliche Verwertung* der Schlempe und sonstigen Abwässer der Preßhefefabrikation und Melassespiritusgewinnung hat sich bewährt, wenn auch anfänglich Schwierigkeiten und Mißstände dabei aufgetreten sind. Die hohe Konzentration dieser Abwässer läßt nur eine schwache Belastung der bewässerten Flächen zu. Außerdem muß man dabei mit starken Geruchsbelästigungen rechnen. Diese Schwierigkeiten können aber vermieden werden, wenn man die mit Kalkmilch neutralisierten Abwässer mehrfach mit reinem Wasser verdünnt und verregnet (18). Die Verregnungsanlage einer Brennerei und Hefefabrik beschreibt F. Röttger (26).

Wo geeignete Flächen für die landwirtschaftliche Verwertung der Abwässer nicht in ausreichender Größe zur Verfügung stehen, aber gut durchlässiger Sandboden vorhanden ist, kann die *Reinigung auf Bodenfiltern* durchgeführt werden. Ein solches Staubeet soll stets den Tagesanfall an Abwasser aufnehmen können, die Beschickungshöhe dabei nicht mehr als 15 cm betragen. Ferner muß dafür gesorgt werden, daß nach dreimaliger Beschickung die auf der Beetfläche sich bildende undurchlässige Haut abgehoben wird.

Die *Reinigung in Abwasserteichen* ist aerob wegen der hochgradigen Zersetzlichkeit der Abwässer schwer durchführbar. Bode (11) hat diese Schwierigkeiten dadurch überwunden, daß er dem Wasser eine große Oberfläche bei geringer Tiefe (0,50 m) erteilte und durch Überfälle und durch die Art der Abwasserzuführung für eine gute Durchlüftung sorgte. Er benutzte drei nacheinander

durchflossene Becken von je 7 m Breite und 50 m Länge und erzielte einen Abbau des $KMnO_4$-Verbrauchs des Abwassers um 27 bis 72%.

Künstliche biologische Reinigung. Die Reinigung nicht vorbehandelter Abwässer von Melassespiritus- und Preßhefefabriken in Emscherfiltern ist von BACH mehrfach versucht worden. SANDER (12) hat eingehende Versuche an einem Tropfkörper, einer Belebtschlammanlage und einem Emscherfilter durchgeführt. FURKERT (8) wandte das Belebtschlammverfahren an. An der grundsätzlichen Eignung dieser Verfahren für die Reinigung der nicht vorbehandelten Abwässer besteht nach den gewonnenen Erfahrungen kein Zweifel. Die Abbauvorgänge sind aber, sofern nicht mit sehr weitgehender Verdünnung des Abwassers gearbeitet wird, schwer lenkbar, da sich leicht eine Organismenwelt anomaler Zusammensetzung in den Anlagen herausbildet (Blähschlamm, Verpilzungen), die zu betrieblichen Störungen führt. Die erforderliche Verdünnung des Abwassers bedingt aber umfangreiche und daher kostspielige Anlagen. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, die Schwierigkeiten der biologischen Reinigung durch geeignete Vorbehandlung der Abwässer zu beheben.

Als geeignetes Verfahren der Vorbehandlung hat sich nach mehr als 20jähriger Praxis die *anaerobe Zersetzung durch Faulung* erwiesen. die von BUSWELL (13), ferner von der Dänischen Gärungsindustrie AG. (20) mit Erfolg angewandt wurde. Dieses Verfahren ist von RUDOLFS und TRUBNICK (6) in sehr umfangreichen und gründlichen Versuchen erforscht und unter wechselnden Bedingungen erprobt worden. Die Faulung (Methangärung) wird durch verhältnismäßig große Mengen von gut eingearbeitetem Impfschlamm, der vor Inbetriebnahme der Faulanlage in Form von Faulschlamm aus städtischem Abwasser in diese einmalig eingebracht werden muß, in die gewünschte Richtung gelenkt. Da der Schlamm seine Wirksamkeit nicht einbüßt, bedarf es später keiner weiteren Zusätze. Die Faulung wird am besten in zweistufiger Anlage durchgeführt und erreicht ein Optimum an Reinigungswirkung bei Temperaturen um 30° und gleichmäßiger Belastung von 1,6 kg BSB_5 je m^3 und Tag. Die Leistung der Anlage, an der RUDOLFS und TRUBNICK ihre Versuche durchführten, ist aus nachstehenden Durchschnittswerten von Betriebsanalysen ersichtlich:

	Rohabwasser	Faulraumablauf
pH	5,0	7,0
Trockenrückstand, mg/l	11630	5340
davon Glühverlust, mg/l	8510	2720
Ammoniakstickstoff, mg/l	243	733
organischer Stickstoff, mg/l	615	106
Gesamtstickstoff, mg/l	858	841
BSB_5, mg/l	3042	391
organischer Kohlenstoff (C), mg/l	3373	883
Sulfate (SO_4), mg/l	2045	444

Die Gasausbeute betrug bei diesen Versuchen 0,465 m^3 je kg organischer Substanz. Die Abbauleistung der Anlage nimmt mit der Belastung zu, jedoch sinkt dabei die Reinigungswirkung ab.

Nach der Vorbehandlung durch Faulung läßt sich das Abwasser auf Tropfkörpern ohne Schwierigkeiten gut reinigen. Die Kombination beider Verfahren gestattet es, einen Ablauf von jedem gewünschten Reinheitsgrad zu erzielen.

Das Faulverfahren für die Abwässer von Brennereien und Preßhefefabriken hat in der Fachliteratur eine durchaus günstige Beurteilung gefunden. JENSEN (14) erzielte damit einen 85prozentigen Abbau des biochemischen Sauerstoffverbrauchs. SCHLENZ (15) spricht von einem 90prozentigen Abbau. SYMES (16) stellt fest, daß das Faulgas zur Kraftgewinnung benutzt werden kann und bei einer kleinen Brennerei mit 7500 l Tageserzeugung an Sprit 175 kWh liefert. Die Betriebsdaten von fünf amerikanischen Anlagen sind in nachfolgender Tabelle nach Angaben BUSWELLS (21) zusammengestellt:

	1.	2.	3.	4.	5.
Abwassermenge, m^3/Tag . . .	835	1000	600	7,5	1,9
Faulrauminhalt, m^3	8250	10000	2340	150	27
Gehalt des Abwassers an organischer Substanz, % . .	1,05	3,0	0,7	3,5	3
BSB_5, Rohabwasser, mg/l . . .	10000	17000	5000	–	16000
Ablauf, mg/l	2000	2420	1500	–	1600
Abbau, %	80	69,8	70	–	90
Belastg. d. Anlage, kg organ. Substanz/m^3/Tag	1,73	1,83	1,68	1,6	2,3
Gasentwicklg. in m^3/kg organ. Substanz	0,313	0,581	0,266	0,575	0,688
dgl. je m^3 Faulrauminhalt . . .	0,525	1,06	0,43	1,0	1,5

Auch in Deutschland hat das Verfahren Eingang gefunden (17).

In betrieblicher Hinsicht ist zu beachten, daß der Schlamm als Haftfläche für die den Abbau bewirkenden Organismen dient und optimale Leistungen vollbringt, wenn er umgewälzt und so in innige Berührung mit den Nährstoffen im Abwasser gebracht wird (s. Abb. 117). Da die Schlammenge praktisch nicht zunimmt, müssen Schlammverluste – etwa mit dem abfließenden Abwasser – sorgfältig vermieden werden. Dies kann durch die konstruktive Ausbildung der Faulanlage oder durch Nachschaltung eines Schlammfanges und Rückführung des Schlammes erreicht werden. – Als störende Begleiterscheinung der Faulung von Melasseschlempe ergeben sich bisweilen Geruchsbelästigungen durch Schwefelwasserstoff, der aus Sulfaten der Schlempe durch biologische Reduktion gebildet wird. Der Schwefelwasserstoffgehalt der ausgefaulten Schlempe kann dann auf Beträge von 100 bis 140 mg/l ansteigen. Durch Belüftung der Schlempe kann er auf nicht mehr störende Werte reduziert werden. Die Abluft muß aber zum Schutz der Anwohnerschaft schwefelwasserstofffrei gemacht werden. Dies kann durch Verbrennung des abgetriebenen H_2S durch Einführung der Abluft in den Unterwind einer Feuerungsanlage oder durch Abfackeln mit dem Faulgas, ferner mit Hilfe von Gasreinigungsmasse oder durch Wäsche mit Natronlauge, Chlorwasser usw. geschehen (23). Der Sulfatgehalt der Schlempe kann aber auf einen unbedenklichen Betrag herabgesetzt werden, wenn in der Hefefabrik sulfatfreie Nährsalze zur Förderung des Gärvorgänge verwendet werden (24).

c) Sulfitspritanlagen und Holzverzuckerungsbetriebe. Die an organischen Stoffen überaus reiche *Sulfitschlempe* ist weder landwirtschaftlich verwertbar noch mit vertretbarem Aufwand biologisch abbaubar. Alle Versuche, sie in wirksamer Weise zu reinigen, sind bisher fehlgeschlagen. In den meisten Fällen wird sie

mit den übrigen Abwässern der Zellstoffabrik in den Vorfluter abgelassen und richtet dort große Verheerungen (Verpilzung, Sauerstoffschwund, Fischsterben, sekundäre Verschlammung usw.) an. Mißstände dieser Art sind nur durch die Aufarbeitung und Verwertung der Schlempe zu vermeiden. Die Verfahren, die für diesen Zweck benutzt werden, sind die gleichen wie bei der Aufarbeitung der Sulfitablauge (s. Abwässer der Zellstoffabriken, IV h 2).



Abb. 117: Inneres einer Faulanlage
für die Abwässer einer Preßhefefabrik (Ruhrverband)

Die Möglichkeiten der Reinigung von *Abwässern der Holzverzuckerungsbetriebe* sind bisher wenig erforscht. Wegen ihrer sauren Reaktion und ihres geringen Gehaltes an Pflanzennährstoffen sind sie für die landwirtschaftliche Verwertung nicht ohne weiteres geeignet. In neutralisiertem Zustand dürften sie in Mischung mit der vielfachen Menge Reinwasser in dieser Weise unterzubringen sein, sofern die dafür benötigten Landflächen vorhanden sind. – Ihrer Zusammensetzung nach ist anzunehmen, daß die organischen Verunreinigungen, auf denen die Schädlichkeit dieser Abwässer beruht, durch biologische Vorgänge abgebaut werden können. Hierbei dürften sowohl aerobe als auch anaerobe Verfahren brauchbar sein, sofern nur dafür gesorgt wird, daß das Verhältnis Kohlenstoff: Stickstoff und Phosphorsäure durch künstliche Düngung korrigiert wird. Ohne Zusatz von Nährsalzen verläuft der Abbau unvollständig; darauf dürfte auch der geringe Erfolg, den Bode (5) bei seinen Versuchen zu verzeichnen hatte, zurückzuführen sein. Er empfiehlt, die Abwässer einem oxydativen Abbau in Abwasserteichen (Flachbecken) mit großer Wasseroberfläche bei geringer Tiefe in ähnlicher Weise zu unterziehen, wie dies bei Brennereiabwässern u. a, durchgeführt wird (11).

Was für die Abwässer der Holzverzuckerungsbetriebe gilt, trifft auch für die vergorenen Vorhydrolysate der Zellstoffabrikation zu. Da durch die Vorhydrolyse der Zellstoff nur wenig angegriffen wird, sind die Abwässer von wesentlich geringerer Konzentration, enthalten aber im übrigen die gleichen Bestandteile wie die Abwässer der Holzverzuckerungsbetriebe in anderem Mengenverhältnis. In der Literatur finden sich über diese Abwässer keine Angaben.

Schrifttum

1. Boruff, C. S., Recovery of fermentation residues as feeds. Ind. Engng. Chem. 39 (1947), 602–607.
2. Harris, E. E. und Beglinger, E., Madison wood sugar process. Ind. Engng. Chem. 38 (1946), 890–895.
3. Davidson, A. B., Treatment of distillery wastes. Sewage & Industr. Wastes 22 (1950), 654–665.
4. Wagner, H., Die Bewertung von Abwassereinleitungen. Ges.-Ing. 71 (1950), 73 bis 78.
5. Bode, G., Über das Abwasser der Holzzucker verarbeitenden Betriebe. Jahrb. vom Wasser 12 (1937), 260–267.
6. Rudolfs, W. und Trubnick, E. H., Compressed yeast wastes treatment. I–VI. Sewage Works Journ. 20 (1948), 1084–1090, 21 (1949), 100ff., 294ff., 491ff., 700ff., 1008ff. u. 1100ff.
7. Sierp, F., Gewerbliche und industrielle Abwässer, 2. Aufl. Berlin-Heidelberg-Göttingen 1959, Springer-Verlag.
8. Furkert, H., Zur Frage der Reinigung von Brennereiabwasser. Jahrb. vom Wasser 11 (1936), 167–174.
9. Liedtke, Inaug.-Dissertation, Königsberg 1936.
10. Boruff, C. S. und Blaine, R. H., Grain distillery feeds and wastes. Sewage & Industr. Wastes 25 (1953), 1179–1186.
11. Bode, G., Erfahrungen bei der Reinigung gärungsgewerblicher Abwässer. Jahrb. vom Wasser 7 (1933), 259–271.
12. Sander, P., Ein Beitrag zur Frage der Reinigung von Abwässern aus Preßhefefabriken. Kl. Mitt. Ver. f. Wasser-, Boden- u. Lufthyg. 9 (1933), 56–71.
13. Buswell, A. M. und Boruff, C. S., US-Pat. 1990523 (1935) und US-Pat. 2029702 (1936).
14. Jensen, K. E., Purification of waste water from yeast factories. Trans. Chem. Engr. Congr. of World Power Conf. 3 (1937), 253.
15. Schlenz, H. E., Controlled digestion. Sewage Works Journ. 16 (1944), 514.
16. Symes, E. L., Biological treatment of distillery slops. Mem. Conf. Anual. Asoc. Technicos Azucar, Cuba 19 (1945), 373–388.
17. Reinhold, F. in Ges.-Ing. 70 (1949), 309–311.
18. Zwinkau, Bau einer Groß-Feldberegnungsanlage zur landwirtschaftlichen Verwertung gewerblicher Abwässer in Konstadt. Bautechnik 15 (1937), 601–605.
19. Liebmann, H., Der Einfluß von Abwässern der Holzverzuckerungsindustrie auf Fische. Ztschr. f. Fischerei 39 (1941), 285–291.
20. Kiby, W., Reinigung von Abwasser der Preßhefe-Fabrikation. Chemiker-Ztg. 58 (1934), 600–603.
21. Buswell, A. M., Operation of anaerobic fermentation plants. Industr. & Engng. Chem. 42 (1950), 605–607.
22. Dietrich, K. R., Die Kornschlempe als Nährsubstrat bei der Biosynthese. Chem.-Ztg. 77 (1953), 13–15. – Melasseschlempe und mikrobieller Zellinhalt als Nährsubstrate. Chem.-Ztg. 81 (1957), 325–328.

23. MERKEL, W., Betriebserfahrungen bei der Abwasserreinigung einer Preßhefefabrik. Wasser, Luft, Betrieb 2 (1958), 121–124.
24. BUCKSTEEG, W., Schäden an Kanalisationen und Störungen in gemeindlichen Kläranlagen durch unerlaubte Einleitung industrieller Abwässer. Fachheft «Industrieabwässer» Dtsch. Kommunal Verlag G.m.b.H. Düsseldorf 1958.
25. VAUGHN, R. H. und MARSH, G. L., Disposal of California winery wastes. Ind. Engng. Chem. 45 (1953), 2686–2688.
26. RÖTTGER, F., Landbehandlung der Abwässer der Brauerei und Hefefabrik Langemeyer und des Ortes Mettingen Kr. Tecklenburg. Wasser u. Boden 9 (1957), 472 bis 474.
27. KRETZSCHMAR, H., Hefe und Alkohol. Berlin, Heidelberg-Göttingen 1955. Springer-Verlag.

7. Abwässer von Schlachthöfen und Fleischwarenfabriken

Allgemeines

Bei den Betriebsarten der Schlachthöfe (Schlachthäuser) ist zu unterscheiden zwischen den kleinen, handwerklich betriebenen Anlagen einzelner Besitzer, wie sie sich in kleineren Gemeinden ohne Schlachthäusern finden, und den größeren, meistens von den Gemeinden errichteten Schlachthöfen, in denen der Schlachtbetrieb für die ganze Gemeinde zwangsweise zusammengefaßt ist. Er wird dort häufig von Großschlächtern durchgeführt. Diese Schlachthöfe bestehen im allgemeinen aus der Schlachthalle, in der die Tiere geschlachtet, enthäutet und zerlegt werden. der Darmschleimerei zur Aufarbeitung der Kaldaunen (Kuttelei), der Dunghalle zur Entleerung und Reinigung der Pansen, einer Gefrier- und Kühlhalle, aus Stallungen und einem Wagenwaschplatz, wo die Wagen mit Desinfektionsmitteln gewaschen werden. Häufig ist mit dem Schlachthaus auch ein Viehhof (Viehmarkt) verbunden. Die Weiterverarbeitung der Schlachtteile erfolgt dann in den handwerklichen Schlächtereien oder in besonderen Wurst -und Fleischwarenfabriken. – Der Betrieb beschränkt sich in den Einzelschlächtereien und kleinen Schlachthäusern auf einen bis zwei oder drei Wochentage. Die größeren Schlachthöfe sowie die Fleischwarenbetriebe arbeiten an allen Wochentagen, doch ist auch hier die Anzahl der täglichen Schlachtungen Schwankungen unterworfen. – Allen größeren Schlachthöfen ist ein Seuchenschlachthaus (Polizeischlachthaus) für die unschädliche Beseitigung seuchenerkrankten oder seuchenverdächtigen Schlachtviehs oder deren Teile (Konfiskate) angegliedert. Hierzu gehören ein Schlachtraum, ferner ein Verbrennungsofen oder eine Apparatur zur Verwertung der Tierkörper. Dieses Seuchenschlachthaus einschließlich Hof und Stall muß, durch eine Mauer abgeschlossen, getrennt von den übrigen Betriebshallen liegen. Es arbeitet stoßweise. Die dort anfallenden Abwässer sind unter hygienischen Gesichtpunkten zu betrachten und zu desinfizieren (s. Abschnitt Tierkörperbeseitigungsanstalten). In seuchengefährdeten Gebieten werden, z. B. zur Bekämpfung der Schweinelähme, für erkranktes und verdächtiges Vieh besondere Seuchenschlachthäuser, die ebenfalls nur stoßweise arbeiten, errichtet. – Wie neuere Untersuchungen (6) ergeben haben, sind die Abwässer von Schlachthöfen durchweg als infektiös anzusehen. SCHAAL (17) stellte bei umfangreichen Untersuchungen fest, daß 70% aller Abwasserproben Salmonellen enthielten; in den Abwässern der Kuttelei wurden sogar in 90% aller Proben Salmonellen gefunden. Von 50 auf Tbc-Bakterien untersuchten Proben erwiesen sich 28% als positiv; Milzbrandkeime und Brucellen wurden

aber nicht gefunden, dagegen Rotlauf in 20%, andere Corynebakterien in 13% und Anaerobier in 10% aller Proben nachgewiesen.

Die Abwässer der Fleischwarenfabriken (13) ähneln denen der Schlachthäuser; sie sind jedoch weniger konzentriert, falls kein Schlachtbetrieb mit ihnen verbunden ist.

Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer

Die Schlachthofabwässer setzen sich zusammen aus den Abflüssen der Schlachthallen, der Darmschleimerei, der Dunghalle und der Stallungen. Dazu kommen die Spülwässer von den Höfen, Straßen und Wagenwaschplätzen, sowie die häuslichen Abwässer der Belegschaft. Die Menge des Abwassers, die auf die Anzahl der Schlachtungen bezogen wird, schwankt in erheblichen Grenzen. Sie hängt von der Größe des Schlachthofes, der Betriebsart und vor allem der Art des geschlachteten Viehs ab. Nach SIERP kann man für jede Schlachtung mit einem Anfall von 300 bis 2000 l rechnen. Das Mittel beträgt bei einem normalen Verhältnis zwischen Groß- und Kleinvieh 1 m^3 je Schlachtung, wobei etwa 0,5 m^3 auf die eigentliche Schlachtung und 0,5 m^3 auf die anderen Betriebe und Spülwasser der Außenflächen entfällt. Nach STECHER und RUPPRECHT (2) ist in München bei einer Gesamtzahl von fast 500000 Schlachtungen der durchschnittliche Abwasseranfall je Schlachtung auf die bedeutend größere Menge von rd. 4 m^3 errechnet worden.

Die Abflüsse aus den Schlachthäusern enthalten Fleischteilchen, Blut und viel Fett. (Rinder- und Hammelblut wird zur menschlichen Nahrung nicht verwendet und gelangt zum Abfluß oder wird für technische oder Futterzwecke verarbeitet.) Die Menge der Abfallstoffe und ihr Verhältnis zueinander ist verschieden und hängt von den geschlachteten Tierarten und dem Mästungszustand ab. Die Zurückhaltung der für Futter- und Düngezwecke verwertbaren Abfälle – besonders des Blutes – steht bei der Reinigung der Abwässer im Vordergrund. Außer Fett, Blut- und Fleischteilchen sind in den Schlachthofabwässern Harn, Kot, Futterreste und in geringerem Umfange Stroh, Borsten und Haare enthalten.

Als Beispiel für die Zusammensetzung der Abwässer seien die aus 117 Untersuchungen errechneten Analysenwerte des Schlachthofabwassers der Stadt München (2) angeführt; sie sind infolge des hohen Wasserverbrauchs als untere Grenzwerte anzusehen.

Zusammensetzung von Schlachthofabwässern
(nach STECHER und RUPPRECHT)

Absetzbare Stoffe, cm^3/l	10,75	Alkalität, cm^3 n-Säure/l	7,2
pH	7,4	Fett, mg/l	108,0
ungelöste Stoffe, mg/l	580,0	Stickstoff (N), mg/l	145,0
Glührückstand, mg/l	81,6	Phosphorsäure (P_2O_5), mg/l	18,7
Glühverlust, mg/l	498,4	Kali (K_2O), mg/l	28,7
gelöste Stoffe, mg/l	1206,1	Kalk (CaO), mg/l	131,0
Glührückstand, mg/l	272,4	$KMnO_4$-Verbrauch, mg/l	153,6
Glühverlust, mg/l	933,7	biochem. Sauerstoffbedarf, BSB_5, mg/l	838,0

Nach amerikanischen Angaben (3) ergeben sich für die Abwässer von Schlachthäusern und Fleischwarenfabriken folgende Werte:

Zusammensetzung von Schlachthofabwässern
(nach amerikanischen Angaben)

	Schlachthäuser		Fleischwarenfabriken
	Rinder	Schweine	
Abwassermenge in m³/Stück	1,5	0,54	2,77
Trockenrückstand, mg/l	4100	3590	–
davon Glühverlust	2050	1800	–
Ungelöstes, mg/l	820	720	650
Ges.-Stickstoff (N), mg/l	154	122	137
BSB_5, mg/l	1000	1050	910
Einwohnergleichwert, je Stück	45	18	24

Das Mengenverhältnis der Pflanzenkernnährstoffe N, P_2O_5 und K_2O entspricht, abgesehen von dem etwas höheren N-Gehalt, dem der häuslichen Abwässer. Das Abwasser ist also für die landwirtschaftliche Verwertung besonders geeignet. Der gegenüber dem Kaliumpermanganatverbrauch hohe biochemische Sauerstoffbedarf (s. die Angaben von STECHER und RUPPRECHT) ist für die Schlachthofabwässer kennzeichnend. Er beträgt auch bei höher konzentrierten Abwässern das Mehrfache des $KMnO_4$-Verbrauchs und dürfte auf den Gehalt an Eiweißstoffen und anderen organischen Stickstoffverbindungen zurückzuführen sein. Nach weiteren Angaben im Schrifttum bewegt sich der $KMnO_4$-Verbrauch zwischen 500 und 1500 mg/l; der BSB_5 erreicht Werte bis zu 5000 mg/l.

Der *Einwohnergleichwert* beträgt nach STECHER und RUPPRECHT für 1 Schlachtung im Durchschnitt 63, nach IMHOFF für 1 Rind (= 2,5 Schweine) 70–200. WAGNER (4) nennt als Einwohnergleichwert (Schmutzbeiwert) für 1 Stück Kleinvieh 100, für 1 Stück Großvieh etwa 200.

Fleischfabriken, die gepökelte Ware herstellen, liefern Abwässer mit stark erhöhtem Chloridgehalt. Die Cl'-Werte können in solchen Fällen 1 g/l übersteigen.

Die Abwässer gehen infolge ihres hohen Gehaltes an gelösten und ungelösten, vor allem eiweißhaltigen Stoffen, sehr schnell in Fäulnis über. Hierbei entstehen charakteristische, sehr übelriechende Gase (Schlachthofgeruch). Sie können in der Umgebung der Betriebe starke Geruchsbelästigungen und Fliegenplage hervorrufen; das nicht daran gewöhnte Vieh ist außerordentlich empfindlich dagegen. – In der Kanalisation können die Abwässer durch ihren Fettgehalt zu Verstopfungen und in Betonröhren infolge Zersetzung der an den Rohrwandungen haftenden Fettschlammschicht zu Zerstörungen führen. – Der hohe biochemische Sauerstoffbedarf führt in Vorflutern mit nicht genügender Verdünnung und schwachem Gefälle zur Vernichtung des normalen biologischen Lebens, zu Schlamm- und Fettablagerungen, Verpilzung und starken Geruchsbelästigungen.

Abfallverwertung

Im Schlachthausbetrieb ist die Abfallverwertung vor der Abwasserbeseitigung durchzuführen. Die *Rückgewinnung* der *Fette* erfolgt in Fettfängern (s. S. 63 ff.). Das zurückgewonnene Gut dient zur Herstellung technischer Fette oder zur Seifenfabrikation usw. Nur solche Abwässer sind den Fettfängern zuzuführen, die fetthaltige Stoffe enthalten, also die Abläufe des Schlachtraumes und der Kuttelei,

in Fleischwarenfabriken die Abläufe der Verarbeitungsräume. Nicht anzuschließen sind die Abwässer der Dunglege, der Viehställe und Viehrampen sowie der Aborte und Waschräume.

Für die Bemessung von Fettfängern ist die ihnen in der Zeiteinheit zufließende größte Abwassermenge maßgebend (DIN 4040). Diese Abwassermenge bzw. die ihr entsprechende Fettfängergröße setzt BERGOLD (5) zur Zahl der wächentlichen Schlachtungen in Beziehung, und zwar entspricht nach seinen Angaben einem Wochenkontingent von

5–20 Schweinen – Größe 3 l/s,
20–45 Schweinen – Größe 5 l/s,
45–70 Schweinen – Größe 7 l/s,
über 70 Schweinen – Größe 9 l/s.

In richtig geleiteten Schlachthausbetrieben soll der Fettgehalt des Rohabwassers 1% des Lebendgewichtes der Schlachtungen nicht übersteigen.

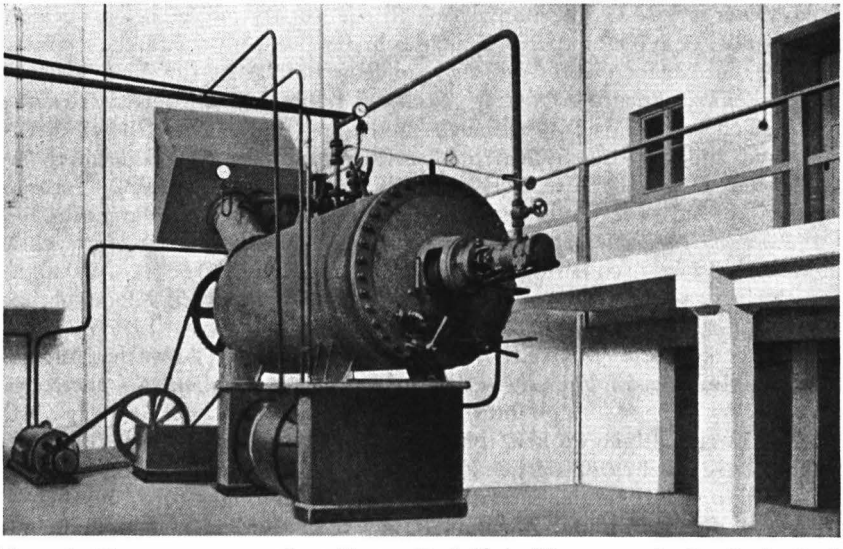


Abb. 118: Blutverwertungsanlage Bauart Rudolf A. Hartmann A. G., Berlin-Rudow

Blutverwertung. Blut kann auf Albumin, Trockenblut oder Blutmehl, letzteres oft in Verbindung mit der Herstellung von Fleischmehl, ferner auf Fibrin und Blutserum sowie Blutkohle verarbeitet werden. Für die Herstellung von Blutmehl, das als Düngemittel verwendet wird, ist u. a. ein Vakuumtrockner (s. Abb. 118) entwickelt worden. Die Bluttrocknung wird bei einer Verdampfungstemperatur von 60 bis 65 °C im Vakuum vorgenommen. Vor dem Einfüllen in den Apparat wird das Blut mittels direkten Dampfes koaguliert. Hierdurch wird ein störendes Schäumen während der Trocknung verhindert. Blutmehl ist ein hochwertiges Futtermittel mit einem Rohproteingehalt von 84%. Vollständige Blutverwertungsanlagen werden u. a. von den Firmen Rudolf A. Hartmann A. G., Berlin-Rudow, Gebr. Herrmann, Köln-Ehrenfeld, Lurgi-Ges. f. Chemotechnik, Frankfurt a. M., Westfalia-Separator AG., Oelde i. W., gebaut.

Über die Verwertung von Knochen, Klauen, Schaf- und Rinderköpfen sowie Eingeweiden und ihre Verarbeitung zu Reinfett, Knochenschrot und Fleischmehl berichtet Böhm (18).

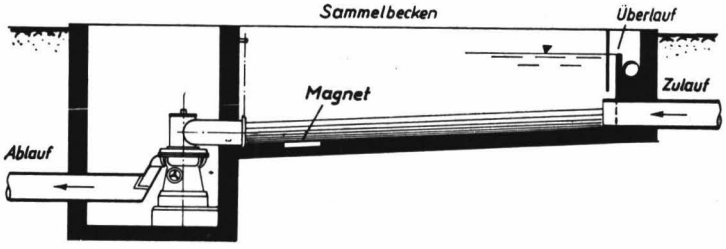


Abb. 119: Schema einer Zerkleinerungsanlage für Schlachthofabfälle (Condux-Werke, Wolfgang b. Hanau)

Reinigung und Beseitigung der Abwässer

Wo die Möglichkeit dazu besteht, sollten Schlachthausabwässer in die Kanalisation abgeleitet und mit den städtischen Abwässern zusammen gereinigt wetden. Um Rohrverstopfungen zu vermeiden, werden die Schlachthofabfälle aber besser vorher zerkleinert. Hierfür werden die in der Klärtechnik für die Zerkleinerung von Rechengut bewährten Maschinen benutzt (s. S. 51). Speziell für Schlachthofabfälle wurde die Zerkleinerungsmaschine der Condux-Werke, Wolfgang b. Hanau, entwickelt (Abb. 119 und 120). Die Betriebskosten einer solchen mit

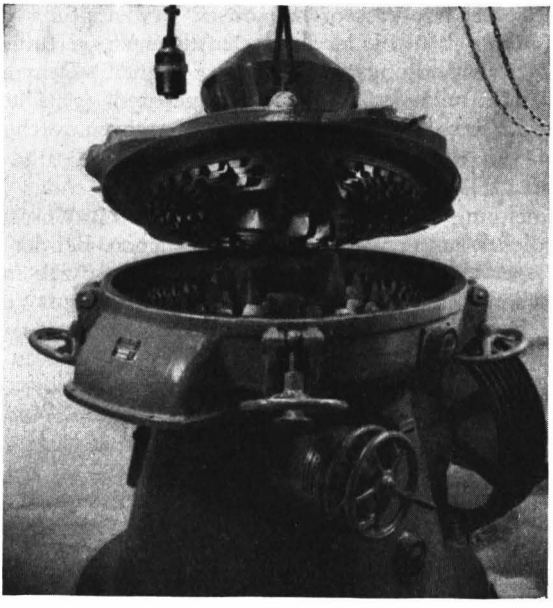


Abb. 120: Zerkleinerungsmaschine für Schlachthofabfälle (Condux-Werke, Wolfgang b. Hanau)

einem 15-PS-Motor angetriebenen Anlage betragen nur einen Bruchteil der sonst für die Abfuhr der Abfälle entstehenden Aufwendungen. Abgesehen von den hygienischen Vorteilen (gullylose Raumentwässerung, geruchsfreie Abfallbeseitigung) ist die Zerkleinerung der Abfälle also auch wirtschaftlich lohnend.

Bei der Ableitung in die Kanalisation ist zu beachten, daß warme Abwässer vorher zu kühlen sind, da sie das Einsetzen der Fäulnis stark beschleunigen. – Die aus den Seuchenschlachthäusern stammenden Abwässer und festen Abfallstoffe müssen vor der Ableitung desinfiziert werden. Dies kann auf thermischem und auf chemischem Wege mittels Chlor oder Chlorpräparaten durchgeführt werden.

Ist der Anschluß an die Kanalisation nicht möglich, so müssen die Abwässer in jedem Falle einer Reinigung unterzogen werden. Auch diese setzt die übliche Abscheidung der Fette voraus. Die Zerkleinerung der Schlachthofabfälle führt in diesem Falle zu einer nicht unerheblichen Belastung der Abwasserreinigungsanlage, wenn das zerkleinerte Gut den Abwässern beigemischt wird. Es kann aber auch für sich erfaßt und mit dem Mist aus den Stallungen, dem Schlamm aus Fettabscheidern und den Abwasserkläreinrichtungen in einer *Biogasanlage* ausgefault werden. Hierbei können in 25tägiger Faulzeit bei 30°C je t Panseninhalt etwa 45 m³, je t Stallmist etwa 33 m³ Faulgas gewonnen werden. Wichtiger als die Gasausbeute sind aber die hygienischen Vorteile dieses Verfahrens, das unter Vermeidung von Geruchsbelästigungen die Umwandlung der höchst lästigen Abfallprodukte in einen stickstoffreichen Dung gestattet (16).

Eine weitere Möglichkeit der Verwertung der Schlachthofabfälle besteht in der *Komposterzeugung*. Die Kompostierung kann aber mit Geruchsbelästigungen verbunden sein und zu einer Fliegenplage führen; deshalb bedarf sie einer sorgfältigen Standortwahl. – Ein anderes Verfahren besteht in der Zugabe von gebranntem Kalk, wobei der Wassergehalt durch Verdampfung weitgehend vermindert und das Material für die landwirtschaftliche Verwertung aufgeschlossen wird. Diese Art der Behandlung, die unter dem Namen «Dehydratationsverfahren» bekannt ist, wird u. a. in Hagen i. W. angewandt (7). Die Reinigung der Abwässer selbst kann nach einem der folgenden Verfahren durchgeführt werden:

Faulung. a) Mehrkammerfaulverfahren. Dieses eignet sich im allgemeinen nur für Einzelschlächtereien. Die zur Sammel- und Faulgrube führenden Abflußleitungen müssen zur Vermeidung von Geruchsbelästigungen mit Wasserverschluß versehen sein. Als solcher kann auch ein Fettfänger dienen. Bei der Bemessung der Grube sind für jedes am Tage geschlachtete Stück Großvieh mindestens 5 m³ Nutzraum vorzusehen. Sohle und Wände der Grube müssen zur Vermeidung einer Verseuchung des Untergrundes wasserdicht gemauert sein. Wegen der Fliegen- und Geruchsplage ist auf gute Abdichtung besonderer Wert zu legen. Der anfallende Schlamm ist als Düngemittel gut verwertbar.

b) Für *Schlachthöfe* geeigneter ist die häufig auch als *Schnellfaulung* bezeichnete *anaerobe Zersetzung mit Faulschlamm* (s. S. 104ff.) in beheizter Anlage. Nach vorliegenden Versuchsergebnissen und Erfahrungen (9,10, 13) muß ein bei 22°C arbeitender Faulraum dem Abwasser einen 2- bis 3tägigen Aufenthalt gewähren. Der BSB-Abbau beläuft sich dann auf 90 bis 95%. Bei einer Faultemperatur von 37°C läßt sich die gleiche Reinigungswirkung in 27stündiger Faulzeit erzielen. Wichtig ist, daß das Abwasser in innige Berührung mit dem Faulschlamm gebracht wird, was sich entweder durch Umwälzen des Faulrauminhaltes oder durch zweckentsprechende bauliche Gestaltung der Anlage bewirken läßt. Die Gasausbeute

beträgt 0,5 bis 0,6 m^3/kg organischer Substanz; das entwickelte Gas soll einen nur sehr geringen Anteil an Kohlensäure (4–7% CO_2) aufweisen. – Eine Großanlage für die Schnellfaulung ist für eine Firma in Albert Lea, Minnesota, USA, ausgeführt worden. Die Anlage besteht aus einem Ausgleichsbehälter, der 27% des Tagesanfalls zu fassen vermag, und einen völligen Mengenausgleich herbeiführt, zwei Anwärmeaggregaten, durch welche die Abwassertemperatur auf 35°C gebracht wird, zwei Faulräumen für eine Belastung von 2,4 kg BSB_5/m^3 und Tag, zwei Entgasern, die mit einem Vakuum von 512 mm betrieben werden, und die rasche Trennung von Faulschlamm und Gasbläschen bewirken sollen, zwei Absetzanlagen mit Schlammrücklauf zum Faulraum, einem Tropfkörper für eine Belastung von rd. 1 kg BSB_5/m^3 und Tag und zwei Nachklärbecken für eine Belastung von 23 m^3 je m^2 und Tag. Die Entgasungsanlage besteht aus zwei zylinderförmigen Behältern von je 3,3 m Durchmesser und 2,7 m Tiefe mit kaskadenförmigen Einbauten; der dort herrschende Unterdruck wird durch Vakuumpumpen erzeugt. Die Entgaser erwiesen sich als notwendig, da sonst eine Trennung des Faulschlammes vom Faulwasser durch Sedimentation nicht gelingt. Der Tropfkörper wird als Spültropfkörper ohne Abwasserrücklauf betrieben. *Das durch Schnellfaulung verbehandelte Abwasser läßt sich gut in Tropfkörpern oder Belebtschlammanlagen vollbiologisch reinigen* (19).

Abwasserteiche arbeiten bei Schlachthausabwässern nur befriedigend, wenn dem Abwasser genug Salpeter zugesetzt wird, um mindestens 20% des BSB_5 zu decken. Ferner soll durch möglichst große Teichoberfläche bzw. geringe Wassertiefe die Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft begünstigt werden. Die Teichgröße soll einen mehrmonatigen Aufenthalt des Abwassers ermöglichen. Wo diese Voraussetzungen nicht hinreichend beachtet werden, verbreiten die Abwasserteiche einen unerträglichen Gestank. Dieser kann selbst in größerer Entfernung vom Teich noch als starke Belästigung empfunden werden.

Absetzanlagen üben auf Schlachthausabwässer wegen des verhältnismäßig hohen Gehaltes an gelösten kolloiden Verunreinigungen, den diese Abwässer aufweisen, eine nur geringe Reinigungswirkung aus. Sie sind daher als selbständige Reinigungsanlagen für diese Abwässer im allgemeinen nicht geeignet. Meistens werden sie in Verbindung mit der chemischen Fällung oder biologischen Reinigung auf Tropfkörpern oder in Belebtschlammanlagen gebraucht. An ihrer Stelle ist mit Erfolg auch die Flotation versucht worden (20).

Chemische Fällung. Chemische Fällungsmittel bewirken eine weitgehende Flokkung der kolloiden sowie eines Teiles der gelösten Verunreinigungen. Sie werden deshalb vielfach für die Behandlung von Schlachthausabwässern verwendet. Als Fällmittel dienen gewöhnlich Eisen- oder Aluminiumsalze, meist in Verbindung mit Kalk. An Eisen- oder Aluminiumsulfat werden im allgemeinen 0,1 bis 0,2 kg je m^3, an Kalk 0,5 bis 1,0 kg je m^3 benötigt. Durch vorherige Zugabe von Chlor, welches die Fettabscheidung begünstigt und Fäulnisvorgänge hemmt, läßt sich die Ausflockung beschleunigen und vervollständigen. Damit wird auch eine Desinfektion erreicht. Zusätze von über 150 mg/l Eisen-III-chlorid *ohne* gleichzeitigen Zusatz von Kalk bewirken eine 61 bis 78%ige Herabsetzung des biochemischen Sauerstoffbedarfs und Fettgehaltes (11). – Auf Flockung der Abwässer beruht auch das PISTA-Eisenungsverfahren, bei dem in ähnlicher Weise wie beim Verfahren des Niersverbandes durch intensive Umwälzung von Eisenspänen im Abwasser in Gegenwart von Luft eine Eisenhydroxydfällung erzeugt wird, die auf die Schwebestoffe und Kolloide niederschlagend wirkt (14).

Biologische Reinigung. Für diesen Zweck kommen in erster Linie Tropfkörper in Betracht. Die geschlossene und mit Druckluft von oben belüftete Ausführungsart als Hochlasttropfkörper ist mit Rücksicht auf die sonst zu erwartenden Geruchsbelästigungen und die Fliegenplage in diesem Falle angebracht. Die Bemessung des Tropfkörperinhaltes wird nach dem biochemischen Sauerstoffbedarf des Abwassers berechnet und richtet sich demzufolge nach dem Grad der Vorbehandlung des Abwassers. – Die Reinigungswirkung von Tropfkörperanlagen beträgt etwa 90%. Biologisch gereinigtes Schlachthausabwasser zeigt eine eigentümliche, vermutlich von Abbauprodukten des Blutfarbstoffs herrührende bernsteingelbe bis intensiv gelbbraune Färbung.

Für kleinere Schlachthäuser mit unregelmäßigem Schlachtbetrieb erscheint das *Belebtschlammverfahren* nicht geeignet. KESSENER (12) hat aber in verschiedenen Fällen das Belebtschlammverfahren mit Erfolg angewandt. In Anlagen der nach ihm benannten Ausführungsart betrug die Lüftungszeit des Abwassers 54, der Aufenthalt in den Nachklärbecken 8 Stunden. Der Überschußschlamm wurde mit dem Schlamm aus der Vorreinigung alle 14 Tage einem getrennten Faulraum von 20 m³ Inhalt zugeführt. Mit dem Rücklaufschlamm wurden verhältnismäßig große Wassermengen in das Lüftungsbecken zurückbefördert, so daß schätzungsweise eine 3- bis 4fache Verdünnung des frisch zufließenden mit bereits gereinigtem Abwasser herbeigeführt wurde. Die Betriebssicherheit und der geringe Kraftbedarf der Anlagen werden hervorgehoben. – Auch bei Anwendung anderer Belüftungsarten hat sich das Belebtschlammverfahren mehrfach bewährt. UHLMANN (19) beschreibt eine Belebtschlammanlage für einen Schlachthof, in dem täglich etwa 1000 Schweine verarbeitet werden. Die anfallenden Schlämme werden ausgefault. Der BSB-Abbau beläuft sich auf 96%. – Die Reinigungswirkung von Belebtschlammanlagen ist trotz der hohen Konzentration der Abwässer vorzüglich, sofern der Betrieb sachgemäß durchgeführt wird.

Bodenfilter. Nicht landwirtschaftlich genutzte Bodenfilter sind als Reinigungsanlage für Schlachthausabwässer unempfindlich und sehr betriebssicher. Sie sind deshalb besonders auch für kleine Schlachthöfe, in denen die Schlachtungen häufig nur tageweise stattfinden, zu empfehlen. Sie setzen aber Sandboden voraus. Die Belastung kann bis zu 50 m³/ha/Tag betragen.

Landwirtschaftliche Verwertung. Nach der chemischen Zusammensetzung der Abwässer erscheint deren landwirtschaftliche Verwertung bei geeigneten örtlichen Verhältnissen mit gutem Erfolg durchführbar. Sie setzt außer der üblichen Vorbehandlung gute mechanische Reinigung der Abwässer voraus. Dabei muß besonderes Gewicht auf die wirksame Entfettung gelegt werden. Bei gutem Sandboden rechnet man nach SIERP mit einer Rieselfläche von 1 ha für eine Abwassermenge von 3 m³ täglich bzw. je Schlachttag. Auch mit höheren Belastungen (5–20 m³/ha) dürften aber befriedigende Erfolge zu erzielen sein. – In einer Nährmittelfabrik mit eigenem Schlachtbetrieb in Oettenreuth b. Erlangen werden die Abwässer verregnet.

Schrifttum

1. STOLL, L., Zeitschrift f. d. ges. Hyg. u. Grenzgebiete 2 (1956), 382–387.
2. STECHER, E. und RUPPRECHT, G., Die Münchener Schlachthofabwässer und ihr Einfluß auf das städtische Abwasser. Ges.-Ing. 63 (1940), 151–155.
3. Industrial waste guides. Suppl. D to Final Report of the Ohio River Pollution Survey. U.S. Publ. Health Service, Cincinnati, Ohio, 1942.

4. WAGNER, H., Die Bewertung von Abwasserleitungen, Ges.-Ing. 71 (1950), 73–78.
5. BERGOLD, F., Fettrückgewinnung. Ges.-Ing. 64 (1941), 500–501.
6. SIERP, F., Gewerbliche und industrielle Abwässer, 2. Aufl. Berlin, Göttingen, Heidelberg 1959. Springer Verlag.
7. FRANK, H., Ein Dehydratationsverfahren zur Beseitigung und Verwertung von Schlachthausabfällen. Ges.-Ing. 57 (1934), 262–266.
8. WAGNER, G., Zerkleinerung von Schlachthofabfällen. Fleischwirtschaft 5 (1953), H. 12.
9. RUDOLFS, W. und DEL QUERCIO, V., Slaughterhouse waste digestion. Water & Sewage Works 100 (1953), 60–64.
10. STEFFEN, A. J., Full-scale modified digestion of meat packing wastes. Sewage & Industr. Wastes 27 (1955), 1364–1368.
11. KLASSEN, C. W. und HASFURTHER, W. A., Treatment of wastes from small packinghouses. Sewage Works. Engng. 20 (1949), 136–138.
12. KESSENER, H., Commissie inzake waterverontreining en Eijksinstituut voor Zuivering van Afvalwater. s'Gravenhage 1936. Sewage Works Jorn. 5 (1933), 346–51.
13. MOHLMAN, F. W., Industrial wastes from packing house industry. Ind. Engin. Chem. 39 (1947), 637ff.
14. BENDEL, H. L., Das PISTA-Eisenungsverfahren zur Wasser- und Abwasserreinigung. Ges.-Ing. 72 (1951), 231–234.
15. BRADNEY, L., NELSON, W. und BRAGSTAD, R. E., Treatment of meat packing wastes. Sewage and Industr. Wastes 22 (1950), 807–816.
16. REINHOLD, F., Neue Wege zur Beseitigung und Verwertung von Schlachthofabfällen. Fleischwirtschaft 6 (1954), 405–409.
17. SCHAAL, Vortrag v. d. Tagg. d. Arbeitsgebietes Lebensmittelhygiene d. Dtsch. Veterinärmed. Gesellsch., Bad Pyrmont, 21.–23. 10. 1958.
18. BÖHM, J., Schlachthof-Abfallverwertung in Südafrika. Seifen, Fette, Öle, Wachse 84 (1958), 461.
19. UHLMANN, P. A., Packinghouse wastes treated by activated sludge. Industr. Wastes 1 (1955), 72.
20. HIRLINGER, K. A. und GROSS, C. E., Packinghouse waste trickling filter efficiency following air flotation. Sewage & Industr. Wastes 29 (1955), 165.

f) Abwässer von Pflanzen- und Tierabfälle verarbeitenden Betrieben

Bei der mannigfaltigen Verwendung pflanzlicher und tierischer Produkte als Rohstoffe für die Bedürfnisse des Menschen ergeben sich Abfälle, die in besonderen Fabriken und Anstalten zu Wirtschaftserzeugnissen verarbeitet werden. Dabei entstehen Abwässer mit vorwiegend organischen Verunreinigungen.

1. Abwässer von Pektinfabriken

Allgemeines

Pektin, das vor allem in der Lebensmittelindustrie für die Herstellung von Marmeladen, Gelees, Bonbons usw. sowie in der Textilindustrie in zunehmendem Maße Verwendung findet, wird in Deutschland hauptsächlich aus Apfeltrestern und ausgelaugten Zuckerrübenschnitzeln gewonnen. Erstere enthalten 8–16%, Rübenschnitzel etwa 27% Pektin in der Trockensubstanz. Die Pektingewinnung ist vielfach mit der Herstellung von Marmeladen in einem Betrieb verbunden.

Entstehung der Abwässer (1)

Aus dem Rohmaterial wird das Pektin durch Hydrolyse in einem Kochvorgang mit angesäuertem Wasser in Lösung gebracht. Der Hydrolyse geht ein Waschvorgang mit auf 35–40°C angewärmtem Wasser voraus, bei welchem lösliche Extraktstoffe, wie Zucker, Salze, Gerb- und Farbstoffe, sowie bereits abgebaute, nicht mehr gelierfähige Pektine in das Wasser übergehen. Der wäßrige Auszug wird als Abwasser abgeleitet oder – bei Äpfeln – u. U. eingedampft und zu Apfelkraut mitverarbeitet. Das in Filterpressen entwässerte Material wird in der etwa 10fachen Menge warmen Wassers aufgenommen, mit Säure (Milch-, Zitronen- oder schwefliger Säure) versetzt und bei Temperaturen zwischen 50 und 100°C bis zu 18 Stunden lang hydrolysiert. Hierbei müssen Erhitzungszeit, Temperatur und pH-Wert sorgfältig aufeinander abgestimmt sein. Der gewonnene Absud wird entlüftet, zentrifugiert, mit A-Kohle oder Kieselgel entfärbt, mit stärkeabbauenden Enzymen behandelt und schließlich filtriert. Die Filterrückstände werden gewöhnlich kompostiert. Sie können gegebenenfalls aber auch zur Gasgewinnung in Schlammfaulräumen städtischer Kläranlagen verwertet werden. Aus dem Filtrat wird durch Eindampfung in Mehrfachverdampfern ein Konzentrat mit 8–10% Trockengehalt, aus diesem entweder unter Zusatz von Weinsäure und Zucker in Zerstäubungs- oder Walzentrocknern oder durch Eintragung in Methyl- oder Äthylalkohol ein Trockenpektin gewonnen. Rübenpektin kann aus dem Dünnsaft auch mit Ammoniak und Aluminiumsulfat ausgeflockt und nach Waschen und Entwässerung mit Zitronensäure wieder in Lösung gebracht werden.

An *Abwässern* entstehen demnach in Pektinfabriken: 1. Waschwässer, 2. Kondensate, 3. beim Fällungsverfahren pektinfreier Absud und Waschwässer.

Die Abwassermengen sind verhältnismäßig gering und betragen, von den Kondensaten abgesehen, bei mittelgroßen Fabriken nur wenige m^3 am Tage.

Die *Waschwässer* enthalten, wie bereits gesagt, lösliche Extraktstoffe, wie Zucker, Salze, Gerb- und Farbstoffe sowie nicht gelierfähige Pektine. Sie sind demnach vorwiegend organisch verunreinigt und neigen zur sauren Gärung.

Die beim Fällungsverfahren entstehenden Abwässer (*Absud* und *Waschwässer*) sind durch die gleichen Stoffe verunreinigt, weisen aber höhere Konzentration auf.

Die *Kondensate* sind Kühlwässer, die durch die Brüden aus den Verdampfern, insbesondere durch darin enthaltene flüchtige Bestandteile, wie Aromastoffe, flüchtige Säuren usw., eine leichte Beeinflussung der chemischen Zusammensetzung erfahren haben. Sie können gewöhnlich ohne besonder Reinigung abgeleitet werden.

Für die *Behandlung der stärker verunreinigten Abwässer* kommen die gleichen Verfahren wie bei den Abwässern der Obst- und Gemüsekonservenindustrie (s. IV e 5) in Betracht. Unter Umständen können mittels Ionenaustausch Pektin u. a. Stoffe zurückgewonnen werden (2).

Gegen die Einleitung der Abwässer in städtische Kanalisationsanlagen ist bei der gewöhnlich geringen Menge im allgemeinen nichts einzuwenden.

Schrifttum

1. Hottenroth, B., Vergleich der Pektin-Gewinnungsverfahren. Chemie-Ingenieur-Technik 21 (1949), 142–145.
2. Beohner, H. L. und Mindler, A. B., Ion-exchange in waste treatment, Ind. Engin. Chem. 41 (1949), 448–452.

2. Abwässer von Darmsaitenfabriken und Darmzubereitungsanstalten

Zur Herstellung von Darmsaiten werden die Därme von Schafen, Hunden, Katzen u. a. kleineren Tieren durch Einlegen in Wasser unter Zusatz von Ätzalkalien, Soda oder Pottasche einen Tag lang geweicht, von dem äußeren Gewebe durch mehrfaches Walzen getrennt und zu Saiten zusammengedreht. Dann werden sie in der Regel noch mit Schwefeldioxyddämpfen entkeimt und gebleicht, schließlich mit Bimsstein und Öl geglättet. Bei der Verarbeitung feinster Schaf- oder Ziegendärme auf Catgut (Wundnähfäden) findet außerdem eine Behandlung in Desinfektionslösungen statt. – Därme größerer Tiere (Schweine, Kälber usw.), die zum Stopfen von Würsten u. a. dienen, werden in ähnlicher Weise mit Wasser gereinigt.

Die bei diesen Arbeitsvorgängen anfallenden Abwässer sind an Menge meistens gering. Sie ähneln in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften den Schlachthofabwässern. Nach mechanischer Reinigung (Rechen, Siebe, Absetzbecken) werden sie am besten in städtische Entwässerungskanäle abgelassen oder, falls dies nicht möglich ist, auf Landflächen verrieselt.

Bei der Verarbeitung ausländischer Därme können die Abwässer unter Umständen mit Milzbrandsporen infiziert sein; aus diesem Grunde sind die für Gerbereibetriebe maßgebenden seuchenhygienischen Gesichtspunkte zu beachten.

3. Abwässer von Zubereitungsanstalten für Tierhaare, -borsten und -federn

Die Zubereitung von Tierhaaren (außer Schafwolle), Tierborsten und -federn zwecks weiterer Verarbeitung durch Pelz-, Polster-, Matratzen-, Filz-, Teppich-, Hut-, Bürsten-, Pinsel-, Bettfedern- und andere Fabriken besteht in Waschen, Kochen, manchmal auch Färben und anderen mit Wasserverbrauch verbundenen Arbeitsvorgängen.

Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der dabei anfallenden Abwässer sind je nach Art des Betriebes sehr verschieden, so daß keine allgemein gültigen Angaben gemacht werden können. Es ist aber zu beachten, daß bei Verarbeitung ausländischen Materials die Abwässer u. U. mit Milzbrandsporen infiziert sein können; aus diesem Grunde sind die für die Gerbereibetriebe maßgebenden seuchenhygienischen Gesichtspunkte auch in diesem Falle zu berücksichtigen. – Ihre Reinigung bezweckt die Zurückhaltung von Haar-, Borsten- und Federnresten durch feine Siebe sowie die Entfernung teils feinst suspendierter, teils mehr oder weniger kolloidgelöster, oft stark fäulnisfähiger und sauerstoffzehrender organischer Stoffe durch chemische Fällungsmittel oder durch biologische Verfahren. Wenn die Aufnahme der fraglichen Abwässer in städtische Kanalnetze möglich ist, sollte man dies nach mechanischer Vorreinigung und nötigenfalls Entseuchung der Abwässer zuerst berücksichtigen.

Schrifttum (zu 2. und 3.)

1. Hoffmann, Fr., Reichsgewerbeordnung, 34/35. Aufl. neubearbeitet von G. v. Meyeren (S. 29 u. 39), Berlin 1932, C. Heymanns Verlag.
2. Sierp, F., Gewerbliche und industrielle Abwässer. 2. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959, Springer-Verlag.
3. Böhm, B., Gewerbliche Abwässer, Reinigung, Beseitigung, nutzbare Verwertung, 2. Aufl., neubearb. von E. Banik (S. 206 u. 249), Berlin 1944, O. Elsner Verlagsgesellschaft.
4. Weickert, O., Die neue Kläranlage der Bürstenfabrik Stützengrün (Erzgebirge). Ztschr. f. Desinf. u. Gesundheitsw. 1926, 184–85.

4. Abwässer der Tierkörperbeseitigungsanstalten

Allgemeines (1–4)

Durch das *Tierkörperbeseitigungsgesetz vom 1. Februar 1939* ist in Deutschland das alte, hygienisch nicht einwandfrei und mit nur geringer Ausbeute arbeitende *Abdeckereiwesen* neu geregelt worden. Nach diesem Gesetz sollen die gefallenen oder totgeborenen Einhufer, Rinder, Schweine, Schafe, Ziegen und Hunde, ebenso das Konfiskat der Schlachthäuser durch ein Netz von *Tierkörperbeseitigungsanstalten* unschädlich beseitigt und verwertet werden. Diese Antsalten dienen gleichzeitig hygienischen *und* wirtschaftlichen Zwecken.

Die gefallenen Tiere werden in besonderen, gegen die Verbreitung ansteckender Keime gesicherten und leicht zu desinfizierenden Wagen zu den Anstalten befördert. Die wirtschaftliche Transportgrenze – etwa 50 km – begrenzt die Größe des «Befahrungsgebietes», die Viehdichte die Betriebsgröße der Anstalten (nicht unter 50000 Stück Großvieh). Infolge der Anlieferungsart des Rohmaterials handelt es sich um kleinere Betriebe. Ihre Leistungsfähigkeit schwankt zwischen 1000 und 5000 kg täglich anfallenden Rohmaterials, das laufend verarbeitet werden muß.

An die Beseitigung der Abwässer werden insofern besondere Anforderungen gestellt, als es nur in seltenen Fällen möglich ist, die Anstalt an einen leistungsfähigen Vorfluter zu legen, zumal außer der zentralen Lage noch andere Gesichtspunkte – Verkehrswege, Kraftstromleitung u. a. – zu berücksichtigen sind. Vielfach stehen nur Bäche oder Gräben als Vorflutergewässer zur Verfügung. Wenn auch bei den modernen Anlagen die für die alten Abdeckereien kennzeichnende Geruchsbelästigung weitgehend eingeschränkt ist, wird doch ihre Lage in unmittelbarer Nähe von Ortschaften vermieden, so daß der Anschluß an eine Kanalisation nur in Ausnahmefällen möglich ist. Andererseits wird die Lösung der Abwasserfrage bei kleineren Vorflutern dadurch erleichtert, daß das Abwasser nur in geringen Mengen anfällt und biologischen Abbauvorgängen zugänglich ist, und daß bei dem abgelegenen Standort meistens geeignete Flächen für die Landbehandlung oder Anlage von Klärteichen vorhanden sind.

Hygienische Gesichtspunkte. In den Anstalten wird ein für Tier und Mensch *seuchenhygienisch äußerst gefährliches Material* verarbeitet, so daß gegen die Verbreitung von Seuchenkeimen durch das *Abwasser* besondere Maßnahmen erforderlich sind, um die mit dem Bau der Anstalten bezweckten hygienischen Sicherungen zu erreichen. Diese Maßnahmen sind nach dem Gesetz vom 1. Februar 1939 *zwangsläufig* mit dem Verarbeitungsvorgang im Anstaltsgebäude in einfacher und sicher wirkender Weise so verbunden, daß ein *unbedingt seuchenhygienisch einwandfreies Abwasser* das Anstaltsgebäude verläßt und in dieser Hinsicht Nachteile für den Vorfluter ausgeschlossen sind. Die seuchengefährlichen Abwässer können nur nach thermischer Desinfektion in einem *Sterilisator* in die Kanalisationsleitung des Gebäudes abfließen. Dieser zur Verarbeitungsappartur gehörende Sterilisator bildet einen wesentlichen Faktor bei der Lösung der vorliegenden Abwasserfragen.

Entstehung der Abwässer (5, 6)

In den Tierkörperbeseitigungsanstalten wird Fett für technische Zwecke und eiweißhaltiges Futtermehl gewonnen. Die Ausbeute aus dem Rohmaterial beträgt im Durchschnitt 8 bis 12% Fett und 25 bis 30% Futtermehl mit über 92% Trockensubstanz.

Die Tierkörper werden im Schlachtraum enthäutet und zerlegt. Die Häute werden eingesalzen und im Häutekeller gelagert. Der Magen- und Darminhalt kommt mit Ätzkalk gemischt auf die «Dunglege» zur Kompostierung durch mehrmonatige Lagerung. Eine Ausnahme von dieser Regel bildet milzbrandverdächtiges Material, das unabgehäutet und unausgeweidet verarbeitet wird. Durch eine Einwurföffnung in der Trennwand zwischen «reiner» und «unreiner» Seite des Anstaltsgebäudes gelangen die Tierkörper in den Kochkessel mit Rührwerk (Extraktor). Die Kesselgrößen sind nach Einheiten für 1000 bis 5000 kg Rohmaterial abgestuft. Die Tierkörper werden dort unter 3 bis 5 atü

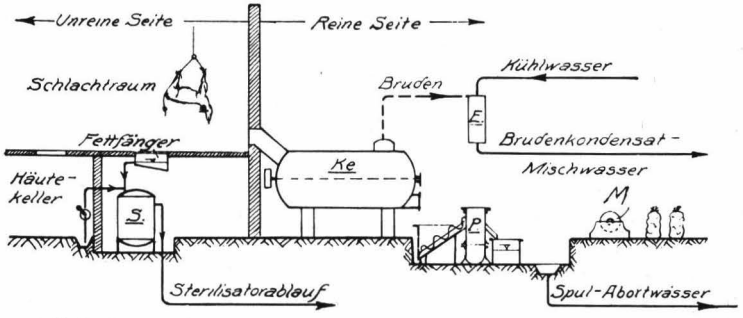


Abb. 121: Fließschema einer Tierkörperbeseitigungsanstalt mit Abwasseranfallstellen. S Sterilisator, Ke Kochkessel, P Presse mit Fettsammelbehälter, E Kondensator, M Mühle

etwa 1 bis 2 Stunden zu einer breiigen, sterilen Masse gekocht, die aus Fleischbrei, Leimbrühe und Fett besteht. Hierbei wird bei dem *Naßverfahren* Dampf zum Kochen in den Kessel geleitet. Moderne Anlagen verwenden das in Amerika und England als «Dry rendering» und System «Iwel-Laabs» bekannte *Trockenverfahren*, bei dem die Kochkessel von außen beheizt werden. Dieses Verfahren liefert ein qualitativ besseres Futtermehl und größere Ausbeute durch Mitverarbeitung der Leimbrühe, die beim Naßverfahren als Abwasser abgelassen wird. Der weitere Arbeitsgang besteht in der Trocknung des Kochgutes, wobei die kondensierten Brüden als Abwasser anfallen, sowie der Trennung des Fettes von dem Fleischbrei und der Leimbrühe, die zusammen das Futtermehl ergeben. In der Reihenfolge dieser Arbeiten gehen die einzelnen Verfahren verschiedene Wege: Entweder wird das Kochgut nach Beendigung des Kochvorganges im Kochkessel selbst bei freier Entspannung getrocknet oder es wird in einem besonderen Trocknungskessel im Vakuum entwässert. Das Fett kann entweder *vor* der Trocknung als die sich abscheidende oberste Schicht des Kochgutes abgezogen oder *nach* der Trocknung des Kochgutes durch Pressen oder Zentrifugieren aus dem Trockengut gewonnen werden. Gegebenenfalls wird das Preßgut noch vermahlen. Die Extraktion des Fettes mittels Benzindämpfen hat in Deutschland bisher keine Verbreitung gefunden. Nach einem weiteren Verfahren wird zur Verbesserung der Fettqualität das Rohmaterial mit Kochsalzzusatz gekocht. Die verschiedenen Verfahren bedingen keine praktisch ins Gewicht fallenden Unterschiede des anfallenden Abwassers.

Die bei der Trocknung als Abwasser anfallenden *kondensierten Brüden* sind je nach der Art der Kondensation und Trocknung verschieden. Beim Einspritz-

kondensator werden die Brüden mit der 20- bis 30fachen Menge Kühlwasser vermischt; beim Oberflächenkondensator kommt lediglich das Brüdenkondensat als Abwasser zum Ablauf, während das Kühlwasser bis auf die Temperaturerhöhung unverändert bleibt. Eine grundsätzlich andere Art der Beseitigung bietet die Bodenkondensation, bei welcher die Brüden im Boden kondensiert werden und versickern (s. weiter unten).

Azeotropes Verfahren. Bei diesem Verfahren wird das Rohmaterial unter Vakuum in geschlossenen Apparaten zusammen mit Perchloräthylen erhitzt, wobei dieses mit dem vorhandenen Wasser abdestilliert. Der so getrocknete Rohstoff wird im gleichen Gang durch das Perchloräthylen entfettet und danach vom Rest des Lösungsmittels mehr oder weniger gut befreit. Auf diese Weise erhält man in völlig geschlossenen Apparaten ein trocknes, fettfreies Mehl.

Die *seuchengefährlichen Spülwässer* des Schlachtraumes (unreine Seite) und der Waschplatte für die Wagen sowie die Sickerwässer der Dunglege werden in den Sterilisatorkessel geleitet, wo sie durch halbstündiges Kochen bei 0,5 atü thermisch desinfiziert werden. Der Kessel kann nur bei diesem Überdruck entleert werden, so daß unsterilisiertes Spülwasser nicht ablaufen kann. Da das im Spülwasser enthaltene Fett während des Kochvorganges z. T. emulgiert, sich auch im heißflüssigen Zustand schwer abscheiden läßt, ist *vor* dem Sterilisator im Schlachtraum ein Fettfänger anzuordnen. Das gewonnene Fett wird in den Kochkessel gegeben.

Als dritte Abwasserart entstehen die *Spül-, Wasch- und Abortwässer* der *reinen* Seite. Ihre Hauptmenge fällt bei der häufigen Reinigung der Betriebsräume und Geräte an.

Menge, Zusammensetzung und Beschaffenheit der Abwässer

Die *Abwassermenge* kann auf die rechnerische Einheit von 1000 kg Rohmaterial bezogen werden. Sie hängt infolge des Zusatzes oder Fortfalls der Kühlwassermengen zum verschmutzten Abwasser von der *Kondensationsart* ab. Dagegen sind die durch Betriebsführung, Größe der Kochkessel und Anzahl der gefahrenen «Chargen» gegebenen Schwankungen unwesentlich. Es ergeben sich im Höchstfall etwa 2 m^3 bzw. 30 m^3 Abwasser je 1000 kg Rohmaterial nach folgender Zusammenstellung:

1. 0,6 m^3 Brüdenkondensat oder 25–30 m^3 Brüden-Kühlwassergemisch,
2. 0,3–0,5 m^3 Sterilisatorablauf,
3. 0,5–1 m^3 Spül-, Wasch- und Abortwässer der reinen Seite.

Die Brüden bzw. das Brüden-Kühlwassergemisch kommen während der Entspannung innerhalb von 2 bis 3 Stunden zum Ablauf, wobei der erste Anteil die Hauptmenge der Verunreinigung enthält. Einen noch stärkeren Abwasserstoß ergibt der Sterilisator, der je nach der Größe des Sterilisatorkessels 1,0 bis 1,5 m^3 in wenigen Minuten ausmacht.

Die *Beschaffenheit des Abwassers* wird in erster Linie bedingt durch die Art der *Kondensation* der Brüden und der *Trocknung* des Kochgutes. Beim Einspritzkondensator enthalten die Schmutzbestandteile des Gesamtabwassers durch das Kühlwasser eine bis zehnfache Verdünnung. Die Höhe des anfallenden Schmutzanteils selbst wird außer durch die Art des Kochgutes und sonstige Betriebsumstände im wesentlichen durch die Trocknungsart beeinflußt, wobei die Vakuumtrocknung ein Brüdenkondensat von wesentlich geringerer Konzentration liefert als die

Trocknung bei freier Entspannung. Demgegenüber weisen der Sterilisatorablauf und die übrigen Abwässer nur geringere Schwankungen in der Konzentration auf.

Das unverdünnte *Brüdenkondensat* enthält wasserdampfflüchtige Abbauprodukte des Tierkörpers in starker Konzentration, und zwar Abbaustoffe des Eiweißes, in erster Linie Ammoniak, ferner Fette, organische Säuren sowie andere, mit Wasserdampf flüchtige organische Stoffe. Das Kondensat ist – wenn man vom Fett absieht – im allgemeinen frei von ungelösten festen Bestandteilen. Das Fett ist stark emulgiert und scheidet sich auf mechanischem Weg auch nach Abkühlung nur schwer ab. Dem alkalischen Medium des Kochvorganges entsprechend (Kalklösung und Ammoniakbildung) ist das Kondensat stark alkalisch. Der Gehalt an gelösten Stoffen fällt von einem sehr hohen Wert während der ersten Phase der Entspannung bis zur Beendigung der Trocknung stark ab. Der Chloridgehalt ist gering, dagegen ist der Sicktstoffgehalt, der fast nur in Form von Ammoniak vorliegt, ebenso wie der biochemische Sauerstoffbedarf (BSB_5) außerordentlich hoch und kennzeichnend für das Abwasser. Beim Vakuumtrockner beträgt der Stickstoffgehalt 600 bis 900 mg/l, bei freier Entspannung 1500 bis 3000 mg/l, der BSB_5 bis zu 5000 bzw. 9000 mg/l. Die Grenzzahlen für den Einwohnergleichwert liegen bei 55 bzw. 100 für 1000 kg Rohmaterial. Aus der Tabelle sind die angenäherten Grenzwerte sowie die aus der Trocknungsart herrührenden Unterschiede zu ersehen, wobei der Durschnitt bei den höheren Zahlen liegt.

Brüdenkondensat bei Oberflächenkondensation

	Trocknung	
	im Vakuum	bei freier Entspannung
Klarheit	klar	trübe
Farbe	gelblich-schwarz	grau-gelblich
Geruch	nach Tierkörper	nach Tierkörper
pH-Wert	8,5–9,5	8,5–9,5
Chloride (Cl')	10 mg/l	20 mg/l
Gesamtstickstoff (N)	600 – 900 mg/l	1500–3000 mg/l
Fett	100 – 200 mg/l	300–1000 mg/l
$KMnO_4$-Verbrauch	300 – 600 mg/l	1000–2000 mg/l
BSB_5	3000–5000 mg/l	6000–9000 mg/l
Einwohnergleichwert	30 – 55	70 – 100

Der hohe pH-Wert und die starke Konzentration lassen das Kondensat erst nach mehreren Tagen zur Faulung kommen. Nach Verdünnung mit Wasser oder anderem Abwasser ist es jedoch biologischen Abbauvorgängen leicht zugänglich.

Der *Sterilisatorablauf* enthält im Gegensatz zum Brüdenkondensat sehr viel ungelöste Stoffe; neben Sandbeimengungen sind es vor allem die aus dem Schlachtraum abgespülten Tierkörperbestandteile: Blut, Haare, Fleisch- und Gewebeteile, Reste vom Magen- und Darminhalt. Der Chloridgehalt ist durch das Einsalzen der Häute stark erhöht, die Reaktion neutral bis leicht alkalisch. Der Ablauf ähnelt einem stark konzentrierten Schlachthofabwasser. Besonders sei auf die nur wenig unter 100°C liegende Temperatur hingewiesen; diese ist bei der Zusammenführung mit den anderen Abwässern zu beachten, um eine für die bio-

logische Reinigung, insbesondere die Faulung, nachteilig wirkende Temperaturerhöhung des Gesamtablaufs zu vermeiden.

Die Spül-, Wasch- und Abortwässer der reinen Seite ähneln in ihrer Zusammensetzung häuslichen Abwässern. Nur der Fettgehalt ist höher.

Die Beschaffenheit der *Gesamtabwässer* bei einem Oberflächenkondensator ist aus der folgenden Tabelle zu ersehen:

Gesamtablauf des Abwassers bei Oberflächenkondensation

Klarheit	trübe
Farbe	grau-grünlich
Geruch	nach Tierkörper, faulig
pH-Wert	7,6
Chloride (Cl')	400– 800 mg/l
Gesamtstickstoff (N)	400–1500 mg/l
Fett	150–1000 mg/l
Phosphorsäure (P_2O_5)	100 mg/l
Kali (K_2O)	60 mg/l
$KMnO_4$-Verbrauch	1500–2000 mg/l
BSB_5	1000–6000 mg/l
Einwohnergleichwert (je 1000 kg Rohmaterial)	220

Das Abwasser geht sehr schnell in Fäulnis über. Besonders ist der Gehalt an übelriechenden Gasen zu beachten, der zu starken Geruchsbelästigungen führen kann und besondere Maßnahmen zu ihrer Abführung bei der Behandlung notwendig macht.

Behandlung des Abwassers

Die Beschaffenheit des Abwassers erfordert eine Vorbehandlung vor der Ableitung oder anderweitigen Beseitigung. Die Anlagen zur Vorbehandlung sind als notwendiger Bestandteil der Verarbeitungseinrichtungen anzusehen und wegen schadloser Abführung übelriechender Gase nahe an das Anstaltsgebäude zu legen.

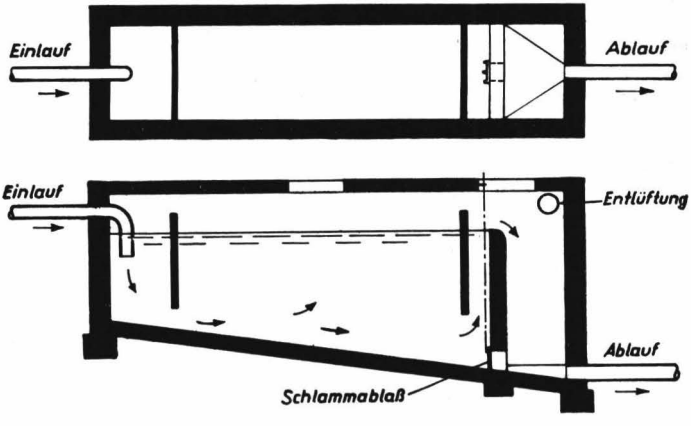


Abb. 122: Durchlaufkammer für die Abläufe des Einspritzkondensators

In ihrer baulichen Anordnung ergeben sich Verschiedenheiten je nach Anwendung der einen oder anderen Kondensationsart.

Das Brüdenkondensat des *Einspritzkondensators* ist durch eine «*Durchlaufkammer*» mit Absturzschacht zu leiten, die zur Nachkondensation, Abscheidung mitgerissener fester Stoffe und vor allem zur Abführung übelriechender Gase dient. Das Zuführungsrohr mündet unter Wasser ein, der Abfluß erfolgt der wirksameren Entgasung wegen durch einen Absturzschacht. Die Kammer ist geruchssicher abzudecken und an die Entlüftungsanlage anzuschließen (s. Abb. 122).

Für die Vorbehandlung des *Sterilisatorablaufs* kommt im allgemeinen wegen der schnellen Zersetzung eine Faulgrube mit 10tägigem Aufenthalt in Betracht, in die zur Sicherung des Faulvorganges auch die von der reinen Seite kommenden Spül-, Wasch- und Abortwässer eingeleitet werden. Da die Wärme des Sterilisatorablaufs zu einer unzulässigen, die Faulung hemmenden Erhöhung der Temperatur des Faulraumwassers führen kann, ist es – gegebenenfalls neben der Zugabe von Frischwasser – zweckmäßig, den Ablauf zwecks Abkühlung, Ausgleichs des Wasserstoßes, Entgasung und auch zur Rückgewinnung von Fett durch eine *Vorkammer* (s. Abb. 123) zu leiten. Diese ist ähnlich wie die Durchlaufkammer für Kondenswässer ausgebildet. Das Faulbecken und die Vorkammer werden gleichfalls an die Entlüftungsanlage angeschlossen. Über dem Faulraumwasserspiegel ist ein einheitlicher Luftraum zur unbehinderten Entlüftung und Nutzung der Verdunstungskälte zu schaffen.

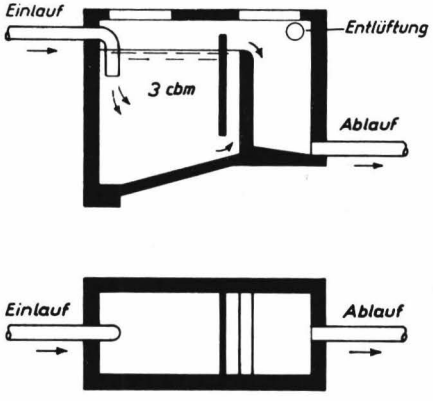


Abb. 123: Vorkammer für den Sterilisatorablauf

Zur Vermeidung von Geruchsbelästigungen werden die Abgase der Faulgrube und der Durchlaufkammer durch eine gemeinsame Entlüftungsleitung unter den Feuerungsrost der Kesselanlage geführt. Die Geruchsstoffe werden dabei infolge der hohen Temperatur des Feuers zerstört. Um auch während der Betriebsruhe der Kesselanlage eine einwandfreie Entlüftung der Faulkammer zu gewährleisten, muß die genannte gemeinsame Entlüftungsleitung einen durch einen Dreiwegschieber verschließbaren Abzweig zu einem besonderen, hochgeführten Entlüftungsrohr haben, auf das in solcher Zeit umgeschaltet wird.

Beim *Oberflächenkondensator* können die unverschmutzten Kühlwässer als Verdünnungswasser den anderen Abwässern nach ihrer Vorbehandlung zugesetzt

werden. Das Brüdenkondensat sowie der Sterilisatorablauf werden nach Durchgang durch die oben beschriebene Vorkammer in die Faulgrube geleitet, wobei auch die Zugabe von Frischwasser zur Temperaturerniedrigung und Verdünnung erforderlich werden kann.

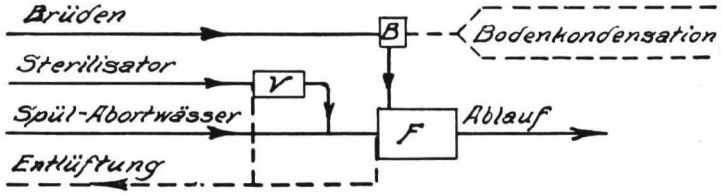


Abb. 124: Schema der Abwasserbeseitigung bei Bodenkondensation, V Vorkammer, B Brüdengrube, F Faulgrube

Bei der *Bodenkondensation*, die ohne Kühlwasser arbeitet, fallen nur der Sterilisatorablauf und die Spül-, Wasch- und Abortwässer an (s. Abb. 124). Die Anlagen zu ihrer Vorbehandlung sind die gleichen wie oben beschrieben. Die Brüden des Kochkessels werden zunächst in eine massive, abgedeckte Grube (s. Abb. 125) geleitet; sie dient zur Abscheidung mitgerissener fester Teile und erhält einen Ablauf mit Wasserverschluß zur Faulgrube. Von der erwähnten Brüdengrube zweigen die Kondensationsstränge ab, die aus Dränrohrsträngen von 20 cm ⌀ bestehen. Sie werden in Kies-, Schlacke- oder Steinschlagpackung in einem Abstand von 3 bis 4 m verlegt; es genügt eine Tiefe von 0,5 m. An jedem Strangende befindet sich ein verschließbares Kontrollrohr. Im Boden er-

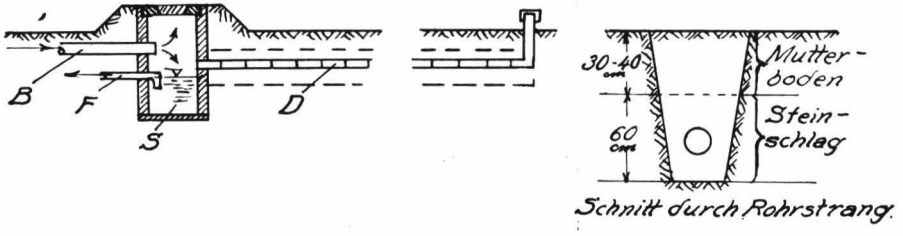


Abb. 125: Schema eines Bodenkondensators. B Brüdenzuführung, S Brüdenkondensat, F Abfluß zur Faulgrube, D Kondensationsstrang

folgt eine fraktionierte Kondensation, die deutlich abgegrenzte Zonen um die Dränrohre ergibt. Die Dämpfe mit der größten Dampfspannung, vorwiegend Ammoniak, kondensieren in den weiter liegenden Schichten, wo sie adsorbiert und abgebaut werden. Der typische Tierkörpergeruch ist im Boden nur bis etwa 25 cm um das Dränrohr wahrnehmbar, während die weiteren Schichten den Geruch von Gewächshauserde annehmen. Die Bodenoberfläche kann unter Ausnutzung der Wärme, der Kohlensäure und des Ammoniaks gärtnerisch genutzt werden. Für einen Kochkessel von 1000 kg Kochgutinhalt sind rd. 150 lfd. m Dränstrang erforderlich; größere Abmessungen verlängern die Lebensdauer. Nach 3 bis 5 Jahren müssen die Dränstränge umgelegt werden.

Beseitigung der Abwässer

Unabhängig von der Kondensationsart kann die Ableitung der vorbehandelten Abwässer ohne Nachbehandlung erfolgen, wenn ein aufnahmefähiger größerer Vorfluter vorhanden ist, an dem unterhalb der Einleitungsstelle besondere Nutzungen (Entnahme von Tränk- oder Wirtschaftswasser) nicht bestehen. Seuchenhygienische Bedenken liegen zwar nicht vor, doch ist darauf hinzuweisen, daß das Vieh gegen Beimischungen auch nur geringer Spuren dieses Abwassers im Tränkwasser äußerst empfindlich ist. Auch bei der Einleitung in eine Kanalisation sollte die beschriebene Vorbehandlung, jedoch unter Verzicht auf die Faulgrube für Sterilisatorabläufe durchgeführt werden. Die Bildung übler Gerüche kann in diesem Falle durch den Zusatz fäulnishemmender Mittel, wie z. B. «Retardan» sowie durch Verwendung gechlorten Wassers in den Einspritzkondensatoren verhindert werden. KURZMANN (8) empfiehlt die Behandlung der Abwässer mit Chlor-Chlordioxyd-Lösungen, die an Ort und Stelle durch Einwirkung von Chlor auf Natriumchloritlösung im Verhältnis 1:1 oder mehr bereitet werden. Bei der Einleitung der Abwässer in eine Gemeindekanalisation besteht die Gefahr der Korrosion oder die der Beeinträchtigung einer städtischen Kläranlage im allgemeinen nicht. Gegebenenfalls kann die «Durchlaufkammer» zu einem Speicherbecken erweitert werden, aus dem nach Möglichkeit das gesamte Abwasser selbsttätig und langsam zum Abfluß gelangt. Auch durch einen Teich mit Frischwasserzufluß kann ein gleichmäßiger Abfluß des Mischwassers erreicht werden; der Frischwasserzufluß ist zur Vermeidung von Fäulnis und Geruchsbildung notwendig.

Erfordern die Vorfluterverhältnisse eine *weitergehende Reinigung*, so wird diese am sichersten und einfachsten in *Fischteichen* vorgenommen. Diese bedingen eine Frischwasserzugabe von mindestens 10 l/sec und eine Teichgröße von 1000 m². Ein Vorteich zum Schutze der Fischteiche ist anzuordnen, wie überhaupt alle Möglichkeiten zur Anlage größerer Teiche im Hinblick auf die fischereiliche Verwertung des Abwassers genutzt werden sollten (s. Abb. 126).

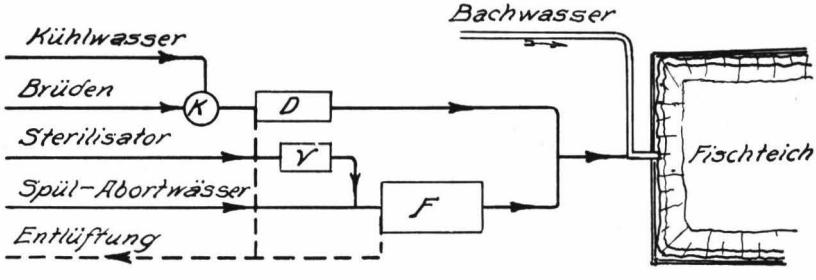


Abb. 126: Schema der Abwasserbeseitigung durch Fischteiche. K Kondensator, D Durchlaufkammer, V Vorkammer, F Faulgrube

Die *biologische Nachreinigung* auf *Landflächen* wird durch die Anwendung des Oberflächenkondensators oder der Bodenkondensation erleichtert. An erster Stelle steht die *Untergrundverrieselung*, die jedoch durchlässigen Boden voraussetzt (s. Abb. 127). Sie kann mit der Bodenkondensation verbunden werden. Die landwirtschaftliche Nutzung der im Abwasser enthaltenen erheblichen Dung-

werte kann im Hinblick auf die geringe Menge von nur wenigen m³/Tag auch auf weniger durchlässigem Boden in der Weise ermöglicht werden, daß das Abwasser auf die Brache als Dungwasser aufgebracht und nur das Kühlwasser als Anfeuchtungswasser, gegebenenfalls durch Verregnung, verwendet wird. Bei der abseitigen Lage der Anstalten ist die Gelegenheit hierzu häufig gegeben.

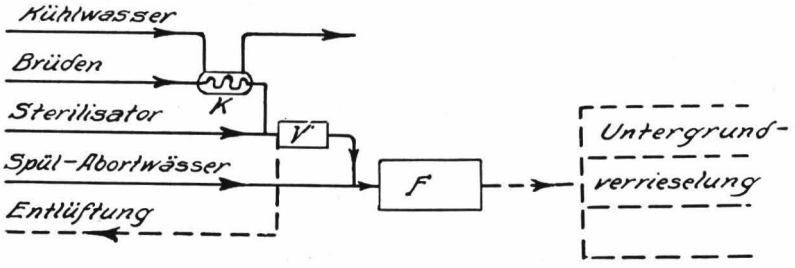


Abb. 127: Schema der Abwasserbeseitigung durch Untergrundverrieselung
K Brüdenkondensator, V Vorkammer, F Faulgrube

Künstliche biologische Verfahren sind aus praktischen Gründen nicht geeignet und auch bisher nicht angewendet worden. Sie bieten wegen der geringen Menge, des stoßweisen Anfalls und der Gefahr der Geruchsbelästigung betriebliche Schwierigkeiten und kommen nur in Betracht, wenn das Abwasser mit häuslichem Abwasser oder Bachwasser stark verdünnt und der stoßweise Anfall ausgeglichen werden kann. Im letzteren Falle sind Abwasserteiche vorzuziehen, die bei dem abgelegenen Standort der Anstalten meistens angelegt werden können.

Schrifttum

1. Tierkörperbeseitigungsgesetz vom 1. Februar 1939.
2. v. Ostertag und Moegle, Die Tierkörperbeseitigung nach Maßgabe des Tierkörperbeseitigungsgesetzes vom 1. Februar 1939. Berlin 1940. Verlag R. Schoetz.
3. Richtlinien für die Abwasserbeseitigung bei Tierkörperbeseitigungsanstalten. Ministerialblatt des Reichs- und Preußischen Ministeriums des Innern 1943, Nr. 38.
4. Haupt, M., Tierkörperbeseitigung und Verwertung. Inaug.-Dissertation, Hannover 1941.
5. Naumann, E., Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung der Tierkörperbeseitigungsanstalten. Zeitschr. f. d. gesamte Tierkörperverwertung 33 (1939), 73/75.
6. Kohlschütter, H., Die Abwässer der Tierkörperbeseitigungsanstalten. Zeitschr. f. d. gesamte Tierkörperverwertung 36 (1942), 49/51.
7. Kurmeier, H. H., Schlechter Geruch muß nicht sein. Wasser, Luft, Betrieb 1 (1957), 37–39.
8. Kurzmann, G. E., Abwasser und -gase von Fischmehlfabriken und Tierkörperbeseitigungsanstalten. Wasser, Luft, Betrieb 2 (1958), 147–150.

5. Abwässer von Fischmehlfabriken

Allgemeines

In Fischmehlfabriken werden Fische und Fischabfälle zu einem leicht verdaulichen Futtermittel, dem Fischmehl, und Tran verarbeitet. Das Rohmaterial für die Fischmehlgewinnung entstammt vornehmlich der nicht als Speisefisch ab-

zusetzenden Ware; hierbei handelt es sich in erster Linie also um Rückstände bei der Auktion und um Fänge, die auf der Reise beschädigt wurden oder verdarben. Daher kommen vorwiegend unzerkleinerte Fische zur Anlieferung. Eine weitere Rohstoffquelle bilden die Abfälle der Fischräuchereien, -bratereien und Marinadenfabriken (s. S. 280ff.).

Die Fischmehlfabriken liegen in Deutschland fast ausschließlich am Unterlauf bzw. in der Nähe der Mündung der Flüsse. Daher sind hier größere Schwierigkeiten der Abwasserbeseitigung seltener in Erscheinung getreten. Teils haben die große Verdünnung der eingeleiteten Abwässer im wasserreichen Vorfluter, teils die in den meisten Fällen mögliche Einleitung der Abwässer in städtische Kanalisationsnetze Beanstandungen nicht so häufig aufkommen lassen.

Entstehung der Abwässer (1, 5, 6)

Das Rohmaterial wird in einem laufenden Arbeitsgang verarbeitet: Sammlung in Bunkern, mechanische Zerkleinerung, Aufschließen durch Kochprozeß in Aufschlußtrommeln, dann Entwässerung des Kochgutes durch Pressen oder Zentrifugieren und Trocknen zum fertigen Fischmehl. Es kommt noch hinzu die Gewinnung des Tranes durch Abscheidung aus dem Preßwasserablauf oder durch Extraktion aus dem getrockneten Fischmehl.

Das Rohmaterial fällt meistens in größeren Mengen und Stößen an. Sofern es in Trawlern angefahren und aus den Laderäumen durch Spülversatz herausbefördert wird, wie dies in manchen ausländischen Fabriken geschieht (7), fällt als Abwasser das *Fischtransportwasser* an. Da es im Kreislauf verwendet wird, reichert es sich stark mit organischen Verunreinigungen an. – Das angelieferte Material wird in besonders hierfür eingerichteten, ausgekachelten Behältern, den sog. «Bunkern», gestapelt. Diese Sammelbunker, bei denen sich gewöhnlich schon eine Grobzerkleinerungsvorrichtung befindet, bilden bei nicht sachgemäßer Ausführung oder mangelhafter Sauberhaltung eine der Hauptquellen für die Geruchsbelästigungen bei Fischmehlfabriken. Da das Rohmaterial außerordentlich leicht und schnell in Zersetzung übergeht, bilden sich sehr übelriechende Gase, welche die Umgebung erheblich verpesten können. Besonders ist dies in der warmen Jahreszeit der Fall. Die Sammelbunker bilden im Fabrikationsgang die *erste Abwasserquelle*: die aus der gestapelten Ware abfließenden Sickerwässer (mit Blut, Eiweißstoffen und Fett) bzw. die bei der Bunkerreinigung hinzutretenden Spülwässer ergeben ein Abwasser von sehr hoher Konzentration das sog. «Leichen- oder Blutwasser».

Das Rohmaterial wird aus dem Sammelbunker von Hand einem Zerreißwolf und dann durch eine Transportschnecke der Aufschlußtrommel zugeführt. Hier erfolgt der Aufschluß durch Erhitzen mittels Dampf über 100°. In vielen Fällen werden heute dem Rohmaterial noch Chemikalien zur Erleichterung des Aufschlusses und zur Verbesserung der Güte des Fertigfabrikates zugesetzt. Die Behandlung des Rohmaterials in der Aufschlußapparatur bezweckt neben der weiteren Zerkleinerung durch den Kochprozeß die Sterilisation des hochzersetzlichen Ausgangsproduktes.

Der Aufschluß in offenen Trommeln, die gleichzeitig zur Entwässerung des Fischmehlbreis dienen, ist veraltet. Hierbei entweichen die entstehenden Dämpfe, die sog. «Brüden», meistens ohne weitere Behandlung durch den Kamin in die Atmosphäre. Der Geruch dieser Brüden ist äußerst unangenehm und ekel-

erregend; er hat vielfach zu Beschwerden und Klagen der Anwohner geführt, außerdem ist der Schornstein durch Krümmung infolge der Dämpfe gefährdet.

In modernen Anlagen werden grundsätzlich nur noch geschlossene Trommeln mit Kondensation der Brüden verwendet. Die Kondensation erfolgt in einem Einspritzkondensator durch Kühlwasser. Wird dieses vor der Verwendung gechlort, wie es heute in zahlreichen Fischmehlfabriken geschieht, so arbeitet die Anlage praktisch geruchlos. Bei Verzicht auf die Chlorung müssen die nach dem Niederschlagen der Dämpfe verbleibenden Gase in einem besonderen Ofen bei über 900° verbrannt werden. Die niedergeschlagenen Brüden sind durch das Kühlwasser des Kondensators verdünnt. Sie bilden die *zweite Abwasserquelle* bei Fischmehlfabriken. Diese Abwasserquelle sowie die Verbrennung der Gase entfällt, wenn die Brüden im Boden kondensiert werden (s. Behandlung der Abwässer).

In älteren Fabriken (für Magerfischverarbeitung) wird der beim Aufschluß erhaltene Fischmehlbrei einer Trockentrommel zur völligen Trocknung zugeführt, wobei ebenfalls Brüdenkondensate als Abwasser anfallen. Das dabei erhaltene grobe Fischmehl wird anschließend in einer Mahl- bzw. Sichteinrichtung zu Fischmehl vermahlen. Bei diesem Verfahren muß jedoch zur Gewinnung des Tranes aus dem Fischmehl noch die Extraktion mittels Benzin, Trichloräthylen oder anderer Lösungsmittel angeschlossen werden. Sie wird in besonderen Apparaten vorgenommen, wobei das Lösungsmittel im Kreislauf verwendet wird. An Abwässern gelangen bei der Extraktion die Niederschlagswässer der Nachtrocknungsanlage für das enttrante Fischmehl und die mit etwas Lösungsmittel verunreinigten Abläufe der Destillationseinrichtung zum Abfluß. Das Gemisch aus Lösungsmittel und Tran, «Miscella» genannt, wird anschließend in einer Destillierblase mit Dampf behandelt, um das Lösungsmittel zurückzugewinnen und den Tran abzuscheiden.

In *neueren* Anlagen (für Fettfischverarbeitung) bedient man sich zur Entwässerung und Enttranung des aufgeschlossenen, noch heißen Fischmehlbreis einer Dampfpresse oder einer Zentrifuge. Diese erzeugt den «Dickbrei», welcher sofort einer Trocknungsanlage zur Herstellung des Endproduktes zugeführt wird. Die Brüden der Trocknungstrommel werden kondensiert und gehen als Abwasser ab. Das abgepreßte Wasser, das «Preßwasser», welches neben Proteinrückständen vor allem Tran enthält, gelangt in einen als Absetzbecken ausgebildten Transcheider. An Stelle der Presse und Tranabscheider ist aber heute die Enttranung und Entwässerung des Dickbreis durch besonders gestaltete Zentrifugen getreten. Die enttranten Preß- bzw. Zentrifugenwässer werden vielfach noch als Abwässer abgeleitet und bilden dann die *dritte Abwasserquelle* solcher Betriebe. Da sie jedoch wichtige Nährstoffe – neben Tranrückständen vor allem Eiweißstoffe – enthalten, werden sie in neuerer Zeit durch hochtourige Zentrifugen zur Rückgewinnung dieser Stoffe behandelt und dann erst als Abwasser abgegeben. – Nach einem anderen modernen Verfahren werden die enttranten Preßwässer zusammen mit den Leichenwässern, die gleichfalls wertvolle Stoffe in starker Konzentration enthalten, in einer Vakuum-Eindickvorrichtung behandelt. Hierbei werden die hochkonzentrierten Abwässer auf etwa ein Drittel ihres Volumens eingeengt. Man erhält ein Eindickerzeugnis mit überwiegend verdaulichem Eiweiß. Es wird entweder unmittelbar abgegeben oder zusammen mit dem Dickbrei in der Trocknungsanlage zu Fischmehl verarbeitet.

Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer

Der Abwasseranfall einer Fischmehlfabrik setzt sich demnach zusammen aus dem hochkonzentrierten Leichen- oder Blutwasser, den ebenfalls hochkonzentrierten Preßwässern, den weniger konzentrierten Zentrifugenwässern, den Kühlwässern im Gemisch mit dem Brüdenkondensat und den Reinigungswässern der Räume und Apparate. Wo das Rohmaterial in Dampfern angefahren und aus den Laderäumen herausgepumpt wird, fallen außerdem «Fischtransportwässer» an. Da in der Fabrikation ohne Zusatzmaterialien gearbeitet wird, sind die Abwässer lediglich durch die im Fabrikationsvorgang dem Rohmaterial entzogenen Stoffe verunreinigt.

Die Menge und qualitative chemische Zusammensetzung der erstgenannten Abwasserarten ist im allgemeinen nur geringen Schwankungen unterworfen. Dagegen finden sich in der Konzentration wesentliche, durch die verschiedenen Arbeitsverfahren bedingte Unterschiede. Der Verbrauch an Kühl- und Reinigungswässern ist je nach Betriebsart verschieden hoch. Hierauf sind in erster Linie die Unterschiede in der Gesamtabwassermenge, zum großen Teil auch die Unterschiede in der Konzentration des Gesamtablaufs zurückzuführen.

a) *Leichen- oder Blutwässer.* Die Menge ist im allgemeinen als gering zu bezeichnen; sie beträgt im Durchschnitt etwa 50 bis 100 l je t eingebrachten Rohmaterials.

Diese Abwässer haben einen durchdringend fischig-jauchigen Geruch, sind rötlich bis braungelbgrau gefärbt und dickflüssig-schleimig. Sie befinden sich meistens in lebhafter Zersetzung unter Entwicklung von übelriechenden Gasen. Die Menge an gelösten und ungelösten, vorwiegend organischen Stoffen ist beträchtlich; bemerkenswert ist der hohe Fettgehalt. Die nachstehend angegebenen, von zwei verschiedenen Werken herrührenden Analysen (1) lassen die Verschiedenheit in der Konzentration bei ähnlicher prozentualer Zusammensetzung der Einzelbestandteile erkennen.

Zusammensetzung von Leichenwässern

	1.	2.
Schwebestoffe, mg/l	4035	29460
Glühverlust, mg/l	3680	26710
Fett, mg/l	5370	41472
Abdampfrückstand, mg/l	8920	58540
Glühverlust, mg/l	5398	32640
Chloride (Cl'), mg/l	2848	11800
Gesamtstickstoff, mg/l	1086	9660
Ammoniakstickstoff, mg/l	624	7588
Organischer Stickstoff, mg/l	462	2072
Phosphorsäure (P_2O_5), mg/l	–	2409
Kaliumpermanganatverbrauch, mg/l	3000	35264
pH	6,3	6,7

b) *Preß- und Zentrifugenwässer.* Die Menge beträgt etwa 0,65 m^3 je t verarbeiteten Rohmaterials, doch kommen auch höhere Werte bis 1 m^3/t vor (5).

Die Preßwässer ähneln in ihrer Zusammensetzung den Leichenwässern. Sie sind undurchsichtig und weißlichgrau bis weißlichgelb gefärbt. Der Geruch ist tranig-fäcesartig, die Temperatur beträgt 30 bis 40°. Sie gehen schon während

der Abkühlung in Zersetzung unter Entwicklung widerlich riechender Gase über. Die Konzentration der Preßwässer hängt von der mehr oder weniger weit getriebenen Rückgewinnung des in ihnen enthaltenen Eiweißes und Tranes ab. Wo sie nicht aufgearbeitet werden, bilden sie die unangenehmste Abwasserart des Betriebes. Sie haben bei Einleitung in die Kanalisation durch die aus den Einsteigschächten entströmenden Gase die Luft ganzer Straßenzüge verpestet. Ihre Zusammensetzung und die Schwankungen der Konzentration gehen aus nachstehenden, bei zwei verschiedenen Werken entnommenen Analysenproben (1) hervor:

Zusammensetzung von Preßwässern

	1.	2.
Gesamtschwebestoffe, mg/l	19928	6410
Glühverlust, mg/l	17446	6370
Fett, mg/l	48508	7333
Abdampfrückstand, mg/l	75664	11842
Glühverlust, mg/l	47704	6618
Chloride (Cl'), mg/l	11300	1960
Gesamtstickstoff, mg/l	8792	3682
Ammoniakstickstoff, mg/l	5253	2898
Organischer Stickstoff, mg/l	3539	784
Phosphorsäure (P_2O_5), mg/l	–	642
Kaliumpermanganatverbrauch, mg/l	33000	10386
pH	6,7	6,3

Lüneburg (3) gibt Zahlenwerte an, die denen unter 1 genannten Werten entsprechen. Bei Jaegers und Haschke (4) findet sich die Analyse eines Gemisches von Leichen- und Preßwasser mit einem niedrigeren Kaliumpermanganatverbrauch und einem pH-Wert von 8,3. Das Zentrifugenwasser, dessen Menge durchschnittlich nur etwa 0,1 m^3 je t verarbeiteten Rohmaterials ausmacht, stellt nach Kurmeier (5) eine sehr stabile Fettemulsion dar, deren Schutzkolloid von verhältnismäßig geringen Eiweißmengen gebildet wird.

c) *Brüdenkondensat- und Kühlwassergemisch.* Die Wrasen, die bei der Trocknung des Fischmehls entstehen, enthalten u. a. Ammoniak, primäre und sekundäre Amine sowie Trimethylamin und andere z. T. äußerst unangenehm riechende Stoffe. Aus einem für einen Durchsatz von 75 t/24 h ausgelegten Trockner entweichen nach Kurmeier (5) 3,6 kg Geruchsstoffe/h als NH_3. Bei der Wrasenwäsche mit kaltem Wasser gehen etwa 40% der Geruchsstoffe in das Wasser über. Für die Kondensation werden im Mittel 5–10 m^3 Wasser je t des verarbeiteten Materials benötigt.

Dieses verdünnte Brüdenkondensat ergibt ein nur wenig verunreinigtes Abwasser, wie sich aus folgender Zusammenstellung (1) entnehmen läßt:

Gesamtschwebestoffe	67 mg/l
Glühverlust	67 mg/l
Fett	28 mg/l
Abdampfrückstand	265 mg/l
Glühverlust	129 mg/l
Chloride (Cl')	40 mg/l

Gesamtstickstoff	6 mg/l
Ammoniakstickstoff	5 mg/l
organischer Stickstoff	1 mg/l
Kaliumpermanganatverbrauch	141 mg/l
pH	7,0

Das Abwasser ist gewöhnlich milchig trübe und von schwach fischigem Geruch. Zu beachten ist, daß es verhältnismäßig wenig ungelöste Stoffe und Fett enthält, das nur in emulgierter Form vorliegt und schwer abscheidbar ist. JAEGERS und HASCHKE (4) geben die Analyse eines höher konzentrierten Brüdenkondenswassers mit einem pH = 8,3 an.

d) *Fischtransportwässer* weisen eine starke Verunreinigung durch zersetzliche organische Stoffe auf. Ihr biochemischer Sauerstoffbedarf erreicht Werte von mehr als 50000 mg/l. Die Menge betrug in einem Falle 40 m³/Tag (7).

e) *Gesamtabwässer*. Die Menge wird durch den Verbrauch an Kühlwasser und vor allem an Reinigungswasser bestimmt. Sie kann bis auf 30–50 m³ je t verarbeiteten Rohmaterials ansteigen, demgegenüber die Leichen-, Preß- und Zentrifugenwässer sowie die Brüdenkondensate – abzüglich Kühlwasser – nur wenig mehr als 1 m³ je t Rohmaterial ausmachen; man erhält also durch die Zusammenführung aller Abwässer eine 30–50fache Verdünnung der hochkonzentrierten Fabrikationsabwässer. Die Zusammensetzung hängt außer von der Menge der Verdünnungswässer von der mehr oder weniger vollständigen Aufarbeitung der Preßwässer ab. Die günstigsten Werte ergeben Betriebe, die mit einer Vakuum-Eindickanlage arbeiten, wobei die nur mechanisch behandelten Preßwässer fortfallen und als Abwasser lediglich die mit Kühlwasser verdünnten Brüden der Eindickvorrichtung enstehen. Diese ähneln den anderen Brüdenkondensaten. Der günstige Einfluß einer Eindampfanlage tritt in der Gegenüberstellung der Untersuchungsbefunde zweier Fischmehlfabriken hervor, wobei Werk 1 mit veralteter Aufarbeitung der Preßwässer, Werk 2 mit Eindickvorrichtung der Preßwässer arbeitet:

Zusammensetzung des Gesamtabwassers von Fischmehlfabriken

	1.	2.
Gesamtschwebestoffe, mg/l	1718	617
Glühverlust, mg/l	1626	575
Fett, mg/l	2540	1253
Abdampfrückstand, mg/l	3692	900
Glühverlust, mg/l	1982	470
Chloride (Cl'), mg/l	880	212
Gesamtstickstoff, mg/l	689	126
Ammoniakstickstoff, mg/l	568	78
organischer Stickstoff, mg/l	121	48
Kaliumpermanganatverbrauch, mg/l	957	369
pH	6,3	6,1

Neuere Untersuchungen von JAEGERS und HASCHKE (4) sowie von LÜNEBURG (3) ergeben Zwischenwerte der oben angeführten Analysenbefunde.

Die Gesamtabwässer sind in der Regel hellgelbgrau gefärbt, grob getrübt und haben einen süßlich-tranigen Geruch. Durch die Verdünnung wird eine weitgehende Desodorierung erreicht.

Der biochemische Sauerstoffbedarf (BSB_5) eines Gesamtabwassers mittlerer Konzentration schwankt nach JAEGERS und HASCHKE (4) zwischen 4000 und 8000 mg/l, der Einwohnergleichwert errechnet sich zu 370 bis 740 je t verarbeiteten Rohmaterials.

Behandlung der Abwässer

Besonderes Gewicht ist auf die Aufarbeitung der Preß- und Zentrifugen- sowie gegebenenfalls der Fischtransport- und der Leichenwässer zu legen; sie ist durch die Rückgewinnung von Tran und Eiweiß wirtschaftlich durchführbar. Durch *Hinter*einanderschalten einer Reihe von Tranabscheidern wird die Tranausbeute nicht unwesentlich verbessert. Bei der baulichen Gestaltung der Tranabscheider sind die Sonderbestimmungen in DIN 4040 und 4041 (Verhinderung des Absetzens von Stoffen im Fettabscheider) zu beachten. Die Tranabscheidung läßt sich auch durch die Aufstellung von zwei hintereinander arbeitenden Spezialzentrifugen, sog. Fischölseparatoren, durch welche auch Proteinrückstände gewonnen werden, verbessern. Ferner haben sich die «Rotojektoren» bewährt, die das Preßwasser in drei Phasen – Öl, Wasser und feste Eiweiß-Substanz – bei laufendem Betrieb weitgehend trennen. Die größte Ausbeute und zugleich Verbesserung des Gesamtabwassers wird durch eine Vakuum-Eindickanlage für die Preßwässer erzielt, wobei man ein Abwasser mit nur wenig ungelösten Stoffen enthält. Nach KURMEIER (5) kann jedoch dabei eine Verstopfung der Heizrohre des Verdampfers durch Hitzekoagulation der Eiweißstoffe eintreten. Ferner darf der Salzgehalt der Abwässer nicht wesentlich 5% (bezogen auf Trockensubstanz) überschreiten, da sonst das hergestellte Futtermittel unbrauchbar wird (s. Abb. 128).

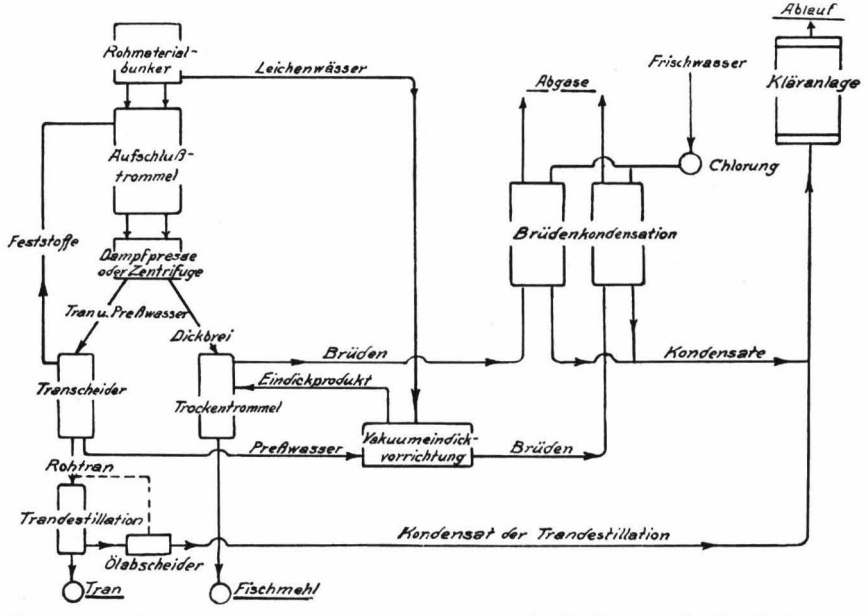


Abb. 128: Preßverfahren der Fischmehlgewinnung mit Eindickung der Preßwässer und Kondensation der Brüden mit gechlortem Frischwasser

Auf andere Art ist eine Verbesserung des Gesamtablaufs durch die *Kondensation der Brüden im Boden* (s. Abb. 124) erzielt worden, wobei neben dem Kühlwasser die Verbrennung der übelriechenden Gase erspart worden ist. Die Anlage bestand aus unterirdisch verlegten, aus aufeinandergesetzten Ziegelsteinen bestehenden und mit Heidekraut überdeckten Rohrsträngen, die, in parallelen Abständen von 0,75 m verlegt, eine rechteckige Fläche von 4500 m² einnahmen. Sie kondensierte völlig geruchlos 20 t Dampf je Tag. Die Stränge wurden alle 5 Jahre umgelegt. Die Anlage hat von 1907 bis 1920 ohne Beanstandung gearbeitet, mußte dann aber aus Platzmangel bei Erweiterung der Fabrikanlage aufgegeben werden.

Das Gesamtabwasser bedarf vor seiner Ableitung oder weiteren Behandlung in jedem Fall einer *mechanischen Reinigung* in einer Absetzanlage, vor allem in Hinblick auf die Reinigungs- und Spülwässer des Betriebes, die neben festen Teilen auch Fettrückstände enthalten. Es empfiehlt sich, die Abwässer in einer Kläranlage zusammenzufassen, die gleichzeitig als Fettabscheider dient. Lediglich die Kondenswässer der Trandestillation sind durch einen besonderen Fettabscheider zu leiten. Die anderen Brüdenkondenswässer, die nur wenig ungelöste Stoffe und Fett in nicht abscheidbarer Form enthalten, können auch um die Kläranlage herum geleitet werden. Jedenfalls dürfen sie nicht in größeren Mengen mit zu hoher Temperatur in die Kläranlage gelangen, da hier eine Temperaturerhöhung ungünstig wirkt. Die Absetzanlage soll, um das Anfaulen des Abwassers zu verhindern, für eine Absetzdauer von etwa einer Stunde bemessen und mit Vorrichtungen zum Zurückhalten und Abnehmen des Fettes versehen sein.

Eine *Verbesserung der Fettabscheidung* und *Fäulnisverzögerung im Gesamtabwasser* ist durch *Einblasen eines Chlor-Luftgemisches* (5) – bis etwa 1 m³ Luft und etwa 80 g Chlor je m³ Abwasser – praktisch erprobt und durchgeführt worden. Der zu diesem Zweck für eine Gesamtabwassermenge von 20 bis 30 m³/h erbaute Fettfänger hat einen Gesamtnutzinhalt von 80 m³, von denen auf den mit Brandolplatten ausgelegten Belüftungsraum 30, den Wasser-Sammelraum 24, den Schlammraum 18 und den Fettsammelraum 5 m³ entfallen. In letzterem erfolgt die Fettabscheidung in zusammenhängenden zähen Fladen, im Wasser-Sammelraum als dünne Eiweiß-Fettdecke. Die gewonnenen Fettmengen werden im Betrieb aufgearbeitet. Der gechlorte Gesamtabfluß bleibt drei Tage und länger im Aussehen unverändert, im Geruch gemildert; bereits angefaultes Abwasser wird ebenfalls günstig beeinflußt.

Die *chemische Fällung* mit Eisen-III-chlorid, Kalk und Ton in verschiedenen Kombinationen, z. B. 2,5 g Kalk, 2,5 g Ton und 100 mg $FeCl_3$ je Liter, hat beim mechanisch nicht vorgereinigten Abwasser an sich gute Erfolge ergeben (4), (Herabsetzung des BSB_5 um 50, der organischen Substanz um 70%), beansprucht aber in größeren Betrieben erhebliche Eisensalzmengen und liefert riesige, stark wasserhaltige Schlammengen.

Anlagen zur *Desodorierung der Gesamtabwässer* erübrigen sich, wenn das zum Kondensieren der Brüden verwendete Wasser vor der Benutzung gechlort (P. A. K 7728/1950) und die Preßwässer nach einem der neuzeitlichen Verfahren behandelt werden. Durch Chloren des Wassers und Einblasen von gasförmigem Chlor in die Wrasen können 90% der Geruchsstoffe beseitigt werden. Der dann noch verbleibende Restgeruch kann durch Einblasen von Rauchgasen in die Abluft völlig beseitigt werden, da die sauren Komponenten der Rauchgase (CO_2 und SO_2) mit den alkalischen Geruchsstoffen stabile, nicht mehr riechende Ver-

bindungen eingehen (5). Tierkohle und Bleicherde eignen sich ebenfalls für die Desodorierung (3), dürften aber aus wirtschaftlichen Gründen nicht in Betracht kommen.

Über *künstliche biologische Nachreinigungsverfahren* liegen praktische Erfahrungen nicht vor; bei der günstigen Lage der meisten Fischmehlfabriken an wasserreichen Vorflutern oder Kanalisationsnetzen kann die mechanische Reinigung im allgemeinen als ausreichend angesehen werden. Der Abbau ist im Hinblick auf den Gehalt der Abwässer an zersetzlichen organischen Stoffen zweifellos durchführbar, doch ist auf die Vermeidung von Geruchsbelästigungen und weitgehende Enttranung der Abwässer zu achten. Für die künstliche biologische Reinigung ist in erster Linie die Tropfkörperbehandlung mit Rückpumpen des Abwassers in Betracht zu ziehen. Als Vorbehandlung für die konzentrierten Abwasseranteile dürfte sich die Schnellfaulung (s. S. 104) eignen.

Über *landwirtschaftliche Verwertung* der Abwässer von Fischmehlfabriken liegen keine Erfahrungen vor. Das Abwasser enthält aber wesentliche Mengen an Pflanzen- und Bodendüngemitteln mit einem günstigen Ausnutzungswert, wie sich durch die Relation zwischen Stickstoffgehalt und BSB_5 ergibt. Der Chloridgehalt des Gesamtabwassers bleibt unter der schädlichen Grenze, so daß landwirtschaftliche Ausnutzungsmöglichkeiten bei Vorhandensein genügender Landflächen gegeben sind. Hierbei wäre aber zu prüfen, wieweit Maßnahmen zur Vermeidung von Geruchsbelästigungen notwendig sind.

Für die *Einleitung in die Kanalisation* müssen die Abwässer durch Fettabscheider (s. o.) geführt werden, nachdem vorher eine Emulsionsspaltung durchgeführt wurde. Außerdem soll an der Einleitungsstelle eine hinreichende Verdünnung mit häuslichem Abwasser eintreten. Besondere Unzuträglichkeiten ergeben sich, wenn das Abwasser der Fischmehlfabriken in der Kanalisation mit bereits faulendem städtischem Abwasser zusammentrifft, weil die Fäulnis dabei stark beschleunigt wird. In solchen Fällen hat sich der Zusatz von «Retardan» oder anderen fäulnishemmenden chlorierten Kohlenwasserstoffen zum städtischen Abwasser vor dessen Anfaulung oder die Chlorung des Abwassers der Fischmehlfabrik mit Chlormengen von 50 bis 150 g/m³ als brauchbarer Ausweg erwiesen. Geruchsbelästigungen sind auch zu erwarten, wenn andere Betriebe saure Abwässer dem städtischen Sammler an der gleichen Stelle zuleiten.

Schrifttum

1. Jordan, G., Die Fischmehlfabriken und ihre Abwässer. Kl. Mitt. Ver. f. Wasser-, Boden- und Lufthyg. 13 (1937), 308–332.
2. Pilkington, G., Collection and disposal of fish waste. Surveyor 79 (1931), 595–596.
3. Lüneburg, H., Untersuchungen von Abwässern aus der Fischmehlindustrie. Ztschr. f. Fischerei 40 (1942), 105–127.
4. Jaegers, K. und J. Haschke, Zur Aufbereitung der Abwässer von Fischmehlfabriken. Städtehyg. 1 (1950), 77–81.
5. Kurmeier, H., Abwässer einer Fischmehlfabrik, Untersuchungen und Maßnahmen zu ihrer technischen Bearbeitung. Seifen, Öle, Fette, Wachse 76 (1950), 401–402, 420–422 und: Schlechter Geruch muß nicht sein. Wasser, Luft, Betrieb 1 (1957), 37–39.
6. Schulz, G., Die Reinigung der Abwässer aus Fischmehlkombinaten. Wasser-Wirtschaft-Technik 6 (1956), 314–316.
7. Paessler, A. H. und Davis, R. V., Waste waters from the menhaden fish oil and fish meal processing plants. Proc. 11th Industr. Waste Conf., Purdue 1956. Engng. Bull. Purdue Univ. 41 (1957), 371–388.

g) Abwässer brennstoffverarbeitender Industrien

Hierher gehören die Abwässer solcher Industrien, die aus natürlich vorkommenden Brennstoffen, z. B. Holz, Torf, Kohle und Erdöl auf thermisch-mechanischem oder chemischem Wege künstliche Brennstoffe, Treibstoffe, Schmiermittel sowie zahlreiche chemische Erzeugnisse herstellen.

Bei den dabei stattfindenden Verarbeitungsvorgängen wird *Wasser* zum Waschen, Kühlen, Niederschlagen u. a. m. verbraucht. Auf diese Weise entstehen mehr oder weniger mit festen, ölartigen und gelösten, teils organischen, teils mineralischen Stoffen beladene *Abwässer*, deren Menge beträchtlich sein kann.

Die Förderung von Erdöl aus Bohrlöchern ergibt salz- und ölhaltige Abwässer, seine Verarbeitung durch Destillieren, Raffinieren, Kracken, Hydrieren usw. weitere flüssige und feste Abfallstoffe.

Bei der Destillation von Holz, Torf oder Kohle entstehen bei der Abkühlung der entweichenden Gase und Dämpfe mit Zersetzungsprodukten angereicherte *Kondensate* (Gas-, Schwelwässer usw.). Diese Abfallflüssigkeiten sind teils durch alkalische (wie z. B. bei Steinkohle), teils durch saure Reaktion (wie z. B. bei Holz, Torf) und durch einen verschieden hohen Gehalt an Phenolen und deren Begleitstoffen gekennzeichnet. Das gleiche gilt auch für die Wasch-, Reinigungs- und Ablaufwässer, die bei der Gewinnung und Verarbeitung von Phenolen, Fettsäuren, Stickstoff-, Schwefelverbindungen usw. aus den Kondensaten anfallen.

Bezüglich der bei der Beseitigung von phenolhaltigen Abwässern zu berücksichtigenden allgemeinen Gesichtspunkte s. IV g 3.

1. Abwässer der Holzverkohlungsindustrie

Allgemeines

Bei der trockenen Destillation des Holzes (Tieftemperaturentgasung) bei Temperaturen zwischen etwa 170 und 500° erhält man außer Holzkohle ein brennbares Gas, sowie als flüssige Produkte den Holzteer und den Holzessig. Letztere spielen heute eine wichtigere Rolle als die Holzkohle selbst, weil sie Essigsäure, Methylalkohol, Aceton, Öle u. a. m. liefern. Je nach Art, Alter, Feuchtigkeitsgehalt, Zerkleinerungsgrad des Holzes werden von den genannten Erzeugnissen verschiedene Ausbeuten erzielt. Auch die Art der Erhitzung ist von Bedeutung (1–4). Die in verkehrsarmen Waldgebieten noch heute in fast ünveränderter Weise wie seit Jahrhunderten betriebene, in Deustchland praktisch nicht mehr angewandte Meilerverkohlung liefert keine Abwässer. Die Destillation in liegenden oder stehenden Retorten, die wegen der reicheren Ausbeute weite Verbreitung gefunden hat, wirft hingegen schwierige Abwasserfragen auf.

Entstehung, Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer

Bei der Reinigung des nicht kondensierbaren Holzgases mit Wasser fallen *Skrubberwässer* an, die praktisch frei von Schwefel- und Stickstoffverbindungen sind, sauer reagieren und Essigsäure, Kreosot (Phenole), Aceton, Methylalkohol usw. enthalten. Wird ein Heizgas aus anderen Brennstoffen, z. B. Anthrazit oder Briketts, erzeugt, so entstehen bei dessen Reinigung die üblichen *Gaswaschwässer*, deren Menge und Zusammensetzung je nach dem verwendeten Brennstoff verschieden ist.

Dreiblasenverfahren. Die Aufarbeitung des Kondensates (Rohholzessig), einer stechend riechenden braunen Flüssigkeit, die hauptsächlich aus Wasser (über 80%), flüchtigen organischen Säuren (Essigsäure und deren Homologe, etwa 8 bis 10%) und rohem Holzgeist (Methylalkohol, Aceton, Methylacetat, Aldehyde u. a. m., insgesamt etwa 3%), ferner gelösten Teerstoffen (etwa 7%) besteht, erfolgte früher allgemein nach dem «Dreiblasensystem» durch Destillation. Hierbei bleibt der Teer als Blasenrückstand (sog. Blasenteer)zurück, während die entweichenden Dämpfe durch Kalkmilch geleitet werden. Diese bindet die freien organischen Säuren, läßt aber die Holzgeistbestandteile unverändert durch. Die holzgeistfreie Kalklösung wird durch Eindampfen konzentriert, die fast gesättigte Lauge künstlich entwässert. Hierbei entsteht krümeliger holzessigsaurer Kalk (sog. Graukalk). Er wird entweder durch trockene Destillation auf rohes Aceton verarbeitet oder durch Erhitzen mit Schwefelsäure im Vakuum zerlegt. Im ersten Falle wird das Destillat mit Wasser verdünnt, von den abgeschiedenen Acetonölen (höhere unangenehm riechende Ketone) getrennt und unter Zusatz von Natronlauge mehrmals destilliert. Bei der Zerlegung mit Schwefelsäure hingegen entsteht ein Rohessig von 75 bis 80% Gehalt, der nach Wasserzusatz mehrmals destilliert wird.

Bei den geschilderten Destillations- und Reinigungsvorgängen fallen *saure, teerhaltige Abwässer* von wechselnder Menge und Zusammensetzung an, die meistens eine gelbe Farbe und einen deutlichen Teergeruch besitzen und an der Luft bzw. unter Einwirkung des Lichtes langsam dunkle Öltröpfchen abscheiden. Ihr Kaliumpermanganatverbrauch kann bis über 40 g/l ansteigen. Während die freien organischen Säuren und freie Schwefelsäure, in geringer Menge auch schweflige Säure, durch das natürliche Säurebindungsvermögen der Vorfluter im allgemeinen bald unschädlich gemacht werden, macht sich die Giftwirkung der Phenole und verwandter Verbindungen noch bei über 1500facher Verdünnung bemerkbar. Die Sauerstoffzehrung wird bei 50facher Verdünnung unterbunden, bei über 100000facher Verdünnung noch gehemmt (9).

Mitunter wird der Holzessig nach der Entgeistung und Entteerung durch Zusatz von reinem Methylalkohol und Schwefelsäure auf *Essigsäuremethylester (Methylacetat)* verarbeitet. Dabei entstehen bis 90° heiße Abwässer, deren Menge in einem größeren Betriebe mit rund 150 t täglicher Holzverarbeitung etwa 3 bis 4 m^3/h betrug. Sie sind völlig trübe, dunkelrötlichbraun gefärbt, riechen typisch nach Brandharzen und nach Teer und scheiden beim Abkühlen feste Teermassen ab. Sie reagieren stark sauer (pH unter 1) und enthalten sehr viele gelöste Bestandteile (über 65 g/l Trockensubstanz), unter denen freie Schwefelsäure und freie organische Säuren (insgesamt rund 4,1% Essigsäure) überwiegen. Der Kaliumpermanganatverbrauch steigt auf über 140 g/l, der biochemische Sauerstoffbedarf auf über 70 g/l an. Die flüchtigen und nicht flüchtigen Phenole (88 bzs. 277 mg/l) treten demgegenüber stark zurück; ihnen ist die Färbung des Wassers zuzuschreiben. Stickstoffverbindungen hauptsächlich organischer Natur (schwefelfrei) finden sich in einer Menge von etwa 100 mg/l.

Bei der *Verarbeitung des rohen Holzessigs auf Essigäther* (Äthylacetat) durch Zusatz von Äthylalkohol und Schwefelsäure hinterbleiben ähnlich beschaffene heiße und saure Abwässer, deren Menge in einem kleineren Betriebe täglich rund 30 m^3 ausmachte. Sie sind nach Abkühlung und Entteerung ziemlich trübe, dunkelgoldgelb gefärbt, riechen schwach nach Teerstoffen, reagieren deutlich sauer (pH 3,2) und enthalten fast 10 g gelöste Bestandteile. Unter diesen machen sich freie

organische Säuren (entsprechend rund 0,7% Essigsäure), ferner flüchtige wie nichtflüchtige Phenole (544 bzw. 666 mg/l in der Färbung, im Geruch und im Kaliumpermanganatverbrauch (fast 1 g/l) deutlich bemerkbar. Der Gehalt an Stickstoffverbindungen (schwefelfrei) ist gering (unter 25 mg/l).

Anreicherungsverfahren. Die Einführung direkter Anreicherungsverfahren für Rohholzessig (5, 6), die dessen Verwendung zur Herstellung konzentrierter Essigsäure wirtschaftlich wettbewerbsfähig machte, hat sowohl bei den Extraktionsverfahren mit leicht siedenden Lösungsmitteln als auch bei den azeotropen Verfahren mit organischen Wasserabschleppmitteln neue Abwasserfragen ergeben. In beiden Fällen hinterbleibt als Abwasser ein *entsäuerter Holzessig*, aus dem die Gewinnung der letzten Säurereste nicht mehr lohnt. Seine Menge beträgt bei den mit Extraktion arbeitenden Betrieben etwa $^1/_3$ der verkohlten Holzmenge. Dieses sog. *Ex-Abwasser* fällt mit einer Temperatur von 80 bis 90° an, ist klar und dunkelgelb bis rötlichbraun gefärbt, riecht sauer und empyreumatisch und reagiert sauer (pH etwa 3). Es enthält bis über 20 g/l gelöste Stoffe, unter denen sich freie organische Säuren (entsprechend 0,4 bis 0,6% Essigsäure), ferner flüchtige (50 bis 100 mg/l) und nichtflüchtige (70 bis 150 mg/l) Phenole finden. Sein Kaliumpermanganatverbrauch schwankt zwischen rund 30 und 70 g/l, sein biochemischer Sauerstoffbedarf zwischen rund 10 und 40 g/l. Stickstoffverbindungen werden in Beträgen zwischen 100 und 130 mg/l ermittelt. Die Wirkung auch dieses Abwassers auf kleinere und mittelgroße Vorfluter äußert sich in der Beeinflussung des Sauerstoffhaushaltes, in vermehrter Entwicklung von Abwasserpilzen (Sphaerotilus natans) und anderen Verschmutzungsanzeigern (rote Zuckmückenlarven) sowie in der Vertreibung von empfindlicheren Fischen (Forellen).

Der Einwohnergleichwert von Holzverkohlungsanlagen wird von WAGNER (10) auf 200 je 100 kg Holzkohle geschätzt.

Bei sämtlichen neuzeitlichen Holzverkohlungsanlagen fallen mehr oder weniger große Mengen reiner *Kühlwässer* an.

Reinigung und Beseitigung der Abwässer

Die Behandlung der Abwässer hat sich nach den geschilderten Eigenschaften vor allem auf eine sorgfältige Abkühlung, Entteerung und Entölung, nötigenfalls auf eine Abstumpfung der freien Säuren mit Kalkmilch zu erstrecken, was eine beträchtliche Herabsetzung des biochemischen Sauerstoffbedarfs bewirkt. Ferner muß eine Verminderung der Phenolkonzentration durch Verdünnung, etwa mit Kühlwässern oder häuslichen Abwässern, und durch Belüftung erreicht werden. Bei manchen Betrieben kann ein Teil der Abwässer nach Belüftung und Rückkühlung im Kreislauf, ein anderer Teil zur Brikettierung von Holzkohle benutzt werden. Im Gebiete des Ruhrverbandes (8) haben Versuche mit einer stufenweisen Behandlung der Abwässer zum Erfolg geführt. Hierbei wurden ihnen zunächst durch Benzolwaschung die teerigen und phenolartigen Stoffe entzogen und dann die verbleibenden Reste dieser Stoffe und das in das Wasser übergehende Benzol durch Filterung über Aktivkohle entfernt. An anderer Stelle hat sich künstliche Belüftung, Verdünnung mit Grundwasser im Verhältnis 1:1 und Versickerung mittels Brunnen in aufnahmefähigen alluvialen schiefertonhaltigen Sanden jahrelang ohne Nachteil bewährt. Dadurch wurde ein allmählich verlaufender Austritt der im Untergrund weiter verdünnten Abwässer in den Vorfluter herbeigeführt.

Für die *weitergehende Reinigung* der Abwässer kommen gegebenenfalls der biologische Abbau nach dem Magdeburger P-Verfahren oder die Entphenolung

durch Austauschadsorption mit Kunstharzen, z. B. Wofatit, in Betracht. Die Eignung dieser Verfahren wäre in jedem besonderen Falle durch Versuche zu klären.

Die oben erwähnten, z. T. schwefelsauren Abwässer der Graukalkzersetzung, der Methylacetatherstellung u. a. sind jedenfalls vorher zu neutralisieren oder aber durch Eindicken (nach Neutralisation) und Verbrennen des halbfesten Rückstandes in der Feuerungsanlage restlos zu beseitigen.

Die Aufnahme von Abwässern der Holzverkohlungsindustrie in *städtische Entwässerungsnalagen* kommt wegen der meist abgelegenen Lage der Betriebe gewöhnlich nicht in Frage.

Schlußbemerkungen

Bei der *trockenen Destillation (Schwelung) von Torf*, die nur örtliche Bedeutung in Deutschland erlangt hat, fallen ebenfalls saure, teerhaltige Abwässer an (2). Ihre Menge beträgt bei neueren *Torfschwelanlagen* je t lufttrockenen Torfs mit 25 bis 30% Wassergehalt etwa 0,3 m^3. Sie enthalten 1 bis 3% Ammoniak, 1 bis 4% Essigsäure, 0,5 bis 1,0% Methylalkohol, ferner Aceton, Phenole u. a. m., letztere Stoffe jedoch nur in geringeren Mengen, so daß sich deren Gewinnung nicht lohnt. Für die Behandlung der Abwässer gelten ähnliche Gesichtspunkte wie für die Abwässer der Holzverkohlungsindustrie.

Schrifttum

1. Flügge, F., Die Holzverkohlung, in: Winnacker-Weingärtner, Chemische Technologie, Bd. 3, 497–530, München 1951. C. Hanser Verlag.
2. Thau, A., Brennstoffschwelung. Bd. 1: Schweltechnik und Schwelbetrieb. Halle a. S. 1949, Verlag W. Knapp.
3. Klar, M., Technologie der Holzverkohlung, 3. Aufl. Berlin 1923, Verlag J. Springer.
4. Kalnins, A., Die Holzteerschwelung. Riga 1943, Verlagsges. Ostland.
5. Klar, M., Herstellung von konzentrierter Essigsäure, direkt aus dem Holzessig, auf dem Wege der Extraktion oder der Absorption oder der azeotropischen Entwässerung mittels organischer Flüssigkeiten. Chem.-Ztg. 58 (1934), 777–780.
6. Anonymus, Holzverkohlung in Westdeutschland, 80 Jahre Degussa. Chem-Ing.-Techn. 25 (1953), 163–164.
7. Fischer, E. J., Abfallstoffe der organisch-chemischen Industrie und ihre Verwertung. Dresden-Leipzig 1939, Verlag Th. Steinkopff.
8. Sierp, F., Gewerbliche und industrielle Abwässer. 2. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959. Springer-Verlag.
9. Thumm, K., Die bei der trockenen Destillation der festen Heizstoffe entstehenden Abwässer. Ermittlungen über die Beseitigung phenolhaltiger Abwässer. Kl. Mitt. d. Ver. f. Wasser-, Boden- und Lufthyg. 1 (1925), 141–149 und 2 (1926), 1–5.
10. Wagner, H., Die Bewertung von Abwassereinleitungen. Ges.-Ing. 71 (1950), 73 bis 78.

2. Abwässer der Kohlenwäschen und der Brikettfabriken[1])

Allgemeines. Entstehung von Abwässern

Die aus den Gruben geförderte *Steinkohle*, ein für den Absatz ungeeignetes Gemisch von Stücken verschiedenster Größe mit Begleitmaterialien muß durch

[1]) Abwässer der eigentlichen Kohleveredlungsindustrien s. IV g 3.

Aufbereitung in absatzfähige Ware übergeführt werden. Hierzu wird sie an Ort und Stelle nach Korngrößen gesichtet («klassiert»), von dem tauben Gestein («Berge») getrennt und dann als Nuß- und Feinkohle nach trockener oder nasser Aufbereitung gewonnen (1).

Die *nasse Aufbereitung* oder *Kohlenwäsche* (2) erfolgt gewöhnlich in Setzmaschinen oder in Rinnen, in denen die beiden genannten Kohlensorten durch Wasserbewegung von den Gesteinsteilen getrennt sowie von feineren Kohle- und Lettenteilchen, löslichen Salzen, organischen Stoffen u. a. befreit werden. Die gewaschenen Kohlen gehen zur Beseitigung des anhaftenden Wassers durch besondere Entwässerungsvorrichtungen, z. B. Siebe, gelochte Transportbänder, Becherwerke, Schwemmsümpfe. In den meisten Fällen wird zum Waschen das aus den Gruben hochgepumpte Grubenwasser verwendet, auf den Zechen selbst in großen Spitzkästen mit Schlammablaßhähnen geklärt und solange im Kreislauf geführt, bis es durch Anreicherung mit den aus der Kohle aufgenommenen Stoffen untauglich wird. Der in den Spitzkästen abgesetzte Schlamm wird je nach seiner Beschaffenheit mittels Pumpen oder mit Preßluft in die Feinkohlen-Schwemmsümpfe bzw. in besondere Schlammbehälter gefördert. Bei geringem Aschegehalt wird er unmittelbar der Feinkohle zugesetzt, bei höherem Aschegehalt für sich besonders aufbereitet. Dies geschieht durch Herauswaschen der ton-, letten- und schwefelkieshaltigen Bestandteile mit Hilfe eines starken Frischwasserstromes auf Schlammsieben, -setzmaschinen oder Schüttelhorden. Zur Aufbereitung des Schlammes bereits in der Kohlenwäsche unter Wiedergewinnung von Feinkohle sind neuerdings auch Siebschleudern im Dauerbetrieb mit Erfolg benutzt worden (31). Ihre lettenhaltigen Abgänge werden maschinell eingedickt, das Wasser wird größtenteils, praktisch feststofffrei, zurückgenommen. Auf diese Weise wird der gesamte Wasch- und Entwässerungsprozeß der Steinkohle wesentlich verbessert (32). – Als Eindicker mit Zentrifugalwirkung auf die unter Druck tangential eingeführten Kohlenwaschwässer arbeiten die *Hydrozyklone*. Sie haben bei geringeren Anschaffungs- und Montagekosten einen äußerst kleinen Raumbedarf, und ihre Wirkung ist dennoch für die Wasserrücknahme ausreichend; ein 2 m hoher Hydrozyklon hat z. B. eine Durchsatzleistung von 100 m³/h. Die Überläufe von Hydrozyklonen können allerdings nur nach Durchgang durch eine Absetzanlage dem Vorfluter übergegeben werden (6, 33, 34) (s. Abb. 129).

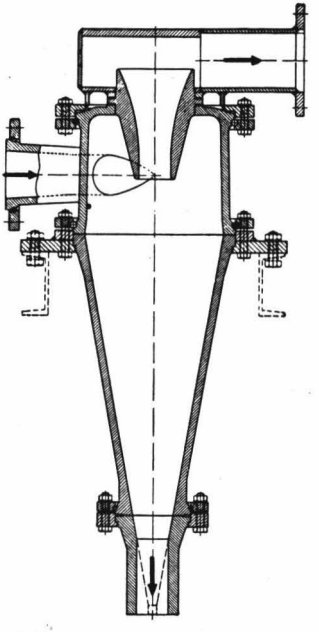


Abb. 129: Hydrozyklon (Bauart Wedag, Bochum). Die unter Druck tangential eingeführte Trübe wird durch die Zentrifugalkraft in Fraktionen zerlegt. Die obere Auslauföffnung führt die Dünntrübe, die untere die Dicktrübe ab

Die *Menge des umlaufenden Waschwassers* richtet sich nach der Art der aufzubereitenden Kohle und nach dem von den Endprodukten verlangten Reinheitsgrad. Sie kann nach Gluud (2) für die Setzmaschinen durchschnittlich je t Feinkohle mit etwa 3 bis 4 m³, je t Nußkohle mit etwa 5 bis 6 m³ angenommen werden. Als Zu-

satzwasser rechnet man für 100 t Feinkohle etwa 30, für 100 t Nußkohle etwa 20 m^3.

Die Entwicklung der Steinkohlenaufbereitung hat dazu geführt, die in den Abflüssen der Kohlenwäsche enthaltenen feinen Kohlenanteile noch von den wertlosen Letten zu trennen (6). Zur Rückgewinnung der Kohlenanteile bedient man sich des bei der Erzaufbereitung (S. 116) erwähnten *Flotations-* (*Schwimmaufbereitungs-*) *Verfahrens* unter Zugabe ähnlicher schaumbildender Mittel (meistens Destillationsprodukte der Erdölverarbeitung). Hierbei werden die leichteren Kohleteilchen als Schaum abgezogen, auf Saugzellenfiltern entwässert und dann als Brennstoff verfeuert oder mit anderen Feinkohlen zusammen brikettiert oder der Kokskohle zugesetzt. Gleichzeitig fallen *lettenhaltige Flotationsabwässer* an, die wegen ihrer schlechten Klärfähigkeit möglichst lange im Kreislauf benutzt werden sollen. Die Klärrückstände liefern bei der Entwässerung auf dränierten Trockenplätzen einen stark wasserhaltigen Schlamm, der beseitigt werden muß.

Von der in Deutschland aufbereiteten Steinkohle wird die Hauptmenge roh verbraucht bzw. zur Teer-, Koks-, Gas-, Öl- und Bitumenerzeugung chemisch veredelt. Nur ein sehr geringer Bruchteil (etwa 3 bis 4%) – und zwar Feinkohle der mageren und wenig backenden Sorten – wird unter Anwendung eines Bindemittels, in der Regel Steinkohlenteerpech, zu Briketts und Preßkohlen verarbeitet. Abwässer entstehen hierbei nicht.

Bei der deutschen *Braunkohle*, die geringe Härte und hohen Wassergehalt besitzt, wird die Aufbereitung nach Knorpel- und Feinkohle wie bei der Steinkohle vorgenommen (1). Ihre *mechanische Aufbereitung* betrifft in erster Linie die *Brikettfabrikation* (3), durch die der Heizwert beträchtlich erhöht und die Verwertung auch von Feinkohle möglich gemacht wird. Eine Trennung von unerwünschten Beimengungen durch *Wäsche* kommt bisher nur vereinzelt dort vor, wo man durch Sand, Kies, Ton, Schwefelkies u. a. diluviale Einlagerungen verunreinigte, aber noch abbauwürdige Braunkohle gewinnen will. Hierzu werden wie bei der Steinkohle Siebe, Setzmaschinen usw. benutzt. Das umlaufende Waschwasser wird nach oberflächlicher Klärung in den Betrieb zurückgenommen.

Die in Deutschland aufbereitete Braunkohle wird teils als rohe Knorpelkohle auf den Markt gebracht oder in den Kraftwerken der Gruben verfeuert, teils wie die Steinkohle chemisch veredelt. Bei der Verarbeitung zu Briketts muß sie zur Verminderung des Wassergehaltes getrocknet werden.

Sowohl für Steinkohle als auch für Braunkohle sind *Luftaufbereitungsverfahren* (4) entwickelt worden, die trocken, ohne Wasserverbrauch, mit schwachem Druckluftstrom arbeiten.

Bei der *Trocknung der Braunkohle* (4) sowie beim nachfolgenden Transport und beim Pressen der getrockneten Kohle bilden sich große *Staubmengen*. Ihrer Beseitigung ist seit jeher besondere Beachtung geschenkt worden. Man unterscheidet dabei die *Innenentstaubung*, welche die Entstaubung der im Innern einer Brikettfabrik befindlichen Transportvorrichtungen, der Sammelräume usw. umfaßt, von der *Schlot-* (*Wrasen- oder Brüden-*) *Entstaubung*. Diese bezweckt die Zurückhaltung der aus den Trockenvorrichtungen entweichenden Kohlenstaubteilchen, deren Menge bis über 5% der getrockneten Kohlenmenge betragen kann. Beide Arten von Entstaubung werden *trocken*, z. B. durch Kammern, Windsichter, Elektrofilter, oder *naß*, z. B. durch Brausen, Windsichter mit Wasserspülung, oder *kombiniert trocken-naß* (sog. Verbundentstaubungen) ausgeführt, wobei man auf Wiederverwendung des abgeschiedenen Staubes stets großen Wert legt.

Bei der *nassen Entstaubung*, die für sich allein nur noch selten angetroffen wird, und der *kombiniert trocken-nassen Entstaubung* fallen *Abwässer* an (12). Ihre Menge ist in der Braunkohlenindustrie meistens geringer als diejenige der Grubenwässer, die in geklärtem Zustande häufig zum Teil bei der Naßentstaubung benutzt werden. Die Entstehung solcher Abwässer kann durch Anwendung der *trocknen Entstaubung* vermieden werden, für die in den letzten Jahrzehnten immer mehr das *elektrische Niederschlagsverfahren* mit hochgespanntem Gleichstrom (Siemens-Lurgi-Cottrell G.m.b.H., Frankfurt a. M., Oski A.-G., Hannover u. a.) Eingang gefunden hat (22–24). Der bei der Schlotentstaubung mit geringen Betriebskosten fast quantitativ wiedergewonnene Kohlenstaub eignet sich ohne weitere Behandlung sowohl für Brikettierungs- als auch namentlich für Feuerungszwecke (Staubzusatzfeuerungen). Elektrofilter haben wesentlich zur *Reinhaltung der Vorfluter in* den Braunkohlengebieten beigetragen.

Eigenschaften, Zusammensetzung und Wirkungen der Abwässer

Die *Waschwässer von der Naßaufbereitung der Steinkohle* (6) sehen trübe, fast schwarz aus und enthalten je nach der Beschaffenheit der Rohkohle und der Art der Durchführung der Wäsche wechselnde Mengen von ungelösten Kohle- und Lettenteilchen in feinkörniger bis -pulvriger Verteilung, ferner von gelösten Salzen und – mehr zurücktretend – nicht fäulnisfähigen organischen Stoffen. Nach BACH (5) zeigte das Kohlenwaschwasser einer Zeche im Emschergebiet, die mit Leitungswasser wusch, je Liter 1,28 g ungelöste Stoffe (davon 0,747 g mineralisch) und 0,575 g gelöste Stoffe (davon 0,515 g mineralisch, 0,08 g Chloride), während das Kohlenwaschwasser einer anderen Zeche im gleichen Gebiet, die Grubenwasser wiederholt zum Waschen verwendete, je Liter 18 g ungelöste Stoffe (davon 3,85 g mineralisch) und 1,38 g gelöste Stoffe (davon 1,3 g mineralisch; 0,56 g Chloride) aufwies. Der Kaliumpermanganatverbrauch lag bei beiden Abwässern zwischen 30 und 40 mg/l, die Menge der Stickstoffverbindungen unter 10 mg/l.

GILLENWATER (29) gibt für die Zusammensetzung der Abwässer von vier amerikanischen Kohlenwaschanlagen folgende Werte an:

Zusammensetzung von Kohlenwaschwässern

Bestandteile	I	II	III	IV
pH	7,65	8,3	8,4	7,7
Härte, ° dH	87,7	6,3	1,7	21,8
Alkalität, cm³ n-HCl/l	1,3	2,5	3,6	1,0
Sulfate, mg/l	1700	192	120	375
Abdampfrückstand, mg/l	2436	296	427	397
Schwebestoffe, mg/l	54188	13484	123584	95746
Kohle im Abwasser, t/Tag	9,8	1	8	42

Die *Abwässer der Braunkohlen-Brikettfabriken* (12) sind, falls sie von der Schlotentstaubung stammen, 40 bis 60° heiß, im übrigen stark getrübt und dunkelbraun gefärbt. Die niedergeschlagenen Staubteilchen sind sehr leicht (spez. Gew. unter oder wenig über 1), fühlen sich – wegen ihres Bitumengehaltes – fettig an und mischen sich infolgedessen nur sehr schwer mit dem Wasser, Sie neigen zunächst

zur Schwimmschichtbildung und sinken erst nach Wochen und Monaten unter, wenn sie genügend Wasser aufgenommen haben. Teilweise haben sie kolloiden Charakter (mit negativer elektrischer Ladung), der bei Anwesenheit kolloider Huminsäuren verstärkt wird (peptisierende Wirkung). Ihr Gehalt in den Abwässern der Schlotentstaubung bewegt sich etwa zwischen 1 und 100 g/l (meistens 15 bis 20 g/l). Bei Verwendung von geklärtem Grubenwasser zur nassen Entstaubung kommen die diesem eigentümlichen gelösten Bestandteile, z. B. Huminstoffe, Natriumchlorid, Härtebildner, schwefelsaure Eisensalze, und unter Umständen eine durch sie hervorgerufene saure Reaktion mit pH-Werten unter 4 hinzu (siehe Abwässer aus Braunkohlenbergwerken. S. 119–120). Der Kaliumpermanganatverbrauch der genannten Abwässer beträgt in der Regel über 50 mg/l, mitunter – bei Anwesenheit von viel Huminstoffen – über 1 g/l; Stickstoffverbindungen sind nur in sehr geringen Mengen ermittelt worden.

Die Abwässer der Kohlenwäschen und der Brikettfabriken (Braunkohle) können vor allem durch ihre Schwebe- und Sinkstoffe in den Vorflutern, die häufig leistungsschwach sind, große Schäden hervorrufen. Die namentlich an den Ufern sich bildenden Schlammablagerungen hindern den Abflußvorgang, stören das Pflanzen- und Tierleben und beeinträchtigen den Gemeingebrauch des Wassers.

Reinigung und Beseitigung der Abwässer

Aus den genannten Gründen bedürfen die Abwässer der Kohlenwäschen und der Brikettfabriken vor allem einer sorgfältigen *mechanischen Reinigung*, die möglichst *mit einer Wiedergewinnung und Verwertung der ausgeschiedenen Kohleteilchen* verbunden sein sollte. Hierfür wurden früher meistens *natürliche* Klärbecken (Auflandungsteiche), z. B. durch Erdaushub hergestellte Teiche, Senkungssümpfe, alte Bruchfelder, verlassene Tagebaue, benutzt. Sie ermöglichten bei ausreichender Größe eine weitgehende Entschlammung und boten unter Umständen den Vorteil, daß sie nicht geräumt zu werden brauchten. Nach Trocknung des Schlammes konnten sie jedoch zu Staubbelästigungen führen und zu einer Brandgefahr werden. Künstliche Klärbecken (7, 8,12), die zuerst in der Steinkohlen-, später auch in der Braunkohlenindustrie Anwendung gefunden haben, müssen, um eine vorflutergerechte Klärwirkung aufweisen zu können, den Abwässern einen mindestens sechsstündigen, besser einen ein- bis zweitägigen Aufenthalt gewähren und mit mehreren Tauchbalken zum Zurückhalten von Schwimmschichten ausgestattet sein. Sie sind als flache Sickerbecken (Bauart Imhoff-Lagemann, Abb. 130) für Schlammtrocknung nach Betriebsunterbrechung oder als Becken mit selbsttätigem Schlammabzug unter Wasserüberdruck (z. B. Bauarten Kremer, Neustädter Becken) bzw. mit maschineller Naßentschlammung durch Bagger, Dickstoffpumpen, drehbare Sauger, Kratzer u. a. (z. B. Bauarten Wedag, Pintsch Bamag, Dorr) ohne Betriebsunterbrechung ausgebildet worden (vgl. Abb. 131, 132). Bei Platzmangel haben sich auch Klärtürme, -schächte oder -trichter mit mechanischer Entschlammung und Schlammförderung (z. B. Bauarten Vogt-Borna, OMS) bewährt (Abb. 133, 134) (8, 9). Die Absetzwirkung derartiger Anlagen entspricht nach den vorliegenden Erfahrungen bei genügender Größe und rechtzeitiger Entschlammung mindestens derjenigen gut wirkender städtischer Kläranlagen. Für Vorfluter, die trotz des Vorhandenseins von Einzelkläranlagen durch Abwässer von Steinkohlenzechen und Braunkohlenbrikettfabriken stärker verunreinigt werden, z. B. Emscher, Geisel, Pleisse, sind

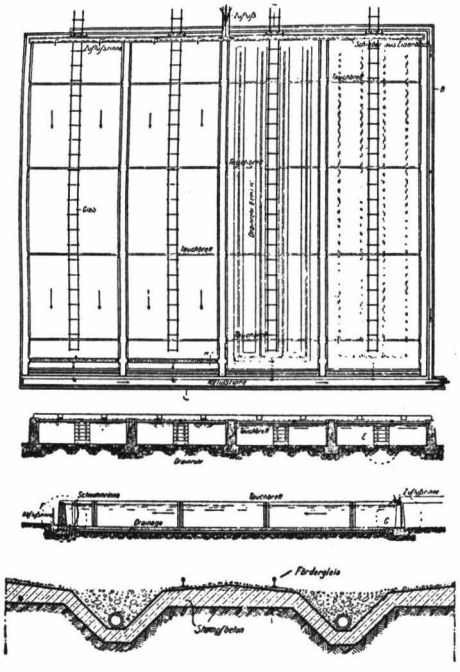


Abb. 130: Absetzbecken mit Sohlendränage für Kohlenwaschwässer (Bauart Imhoff-Lagemann)

am Unterlaufe ähnlich beschaffene zentrale Flußkläranlagen errichtet und betrieben worden.

Der in den Sickerbecken selbst oder auf besonderen Trockenbeeten an der Luft getrocknete kalorienreiche, aber feinkörnige Kohlenschlamm enthält immer noch soviel Wasser, daß er durch Zumischung von Koksgruß oder anderen körnigen Abfallbrennstoffen aufgelockert werden muß (s. Abb. 135), bevor er unter den Kesseln der Zechen und Brikettfabriken verbrannt werden kann. Neuere Bestrebungen gehen bei der Steinkohlenindustrie (10, 11) dahin, den naß gewonnenen Schlamm (etwa 50 bis 60% Wassergehalt) auf Saugzellenfiltern (21) weiter zu entwässern und ohne die Beimischung auflockernder Stoffe zur Dampferzeugung zu verwenden (s. Abb. 136). Der in den Braunkohlenbrikettfabriken anfallende Schlamm ist reich an Kolloiden und weist einen höheren Wassergehalt (bis 80% und mehr) auf, der eine unmittelbare Verwendung im Betrieb verhindert und sich nur durch künstliche Trocknung wesentlich vermindern läßt.

Wegen der besseren Schlammentwässerung (nur 40 bis 60% Wassergehalt) und einfacherer Bedienung haben sich in der Braunkohlenindustrie (3, 17) seit langem die mit Filtertüchern und Saug- bzw. Preßluft arbeitenden *Schlammfilter*, z. B. der Maschinenfabriken Buckau-Wolf, Grevenbroich, «Imperial», München (Abb. 25 und 26), und *Filterpressen*, z. B. Maschinenfabrik Dehne, Halle a. S., eingebürgert. Ihre Wirkung kann ebenfalls vorzüglich (bis weit unter 50 mg/l Ungelöstes) sein, ihre Anlage- und vor allem Betriebskosten sind aber nicht gering. Das filtrierte Wasser wird im Kreislauf verwendet, der zurückgehaltene

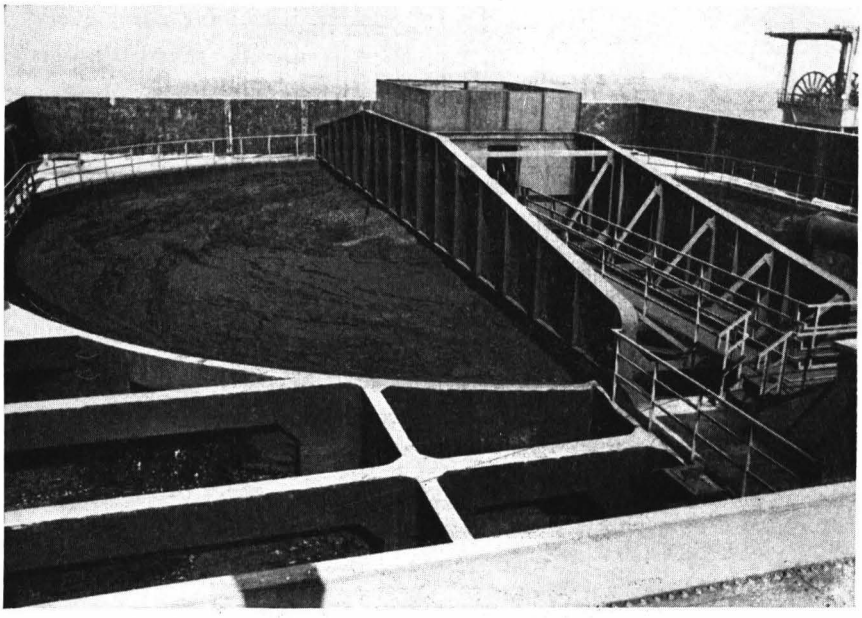


Abb. 131: Eindicker für Kohlenwaschwässer auf dem Dach einer Kohlenwäsche (Wedag, Bochum)

Schlamm entweder unter den Kesseln verbrannt oder der Rohkohle zugesetzt und zu Briketts verpreßt. In Ausnahmefällen wird der Schlamm auch bei der Herstellung poröser Ziegelsteine benutzt. *Saugzellenfilter* eignen sich auch besonders dann, wenn die schlammhaltigen Abwässer von Naßentstaubungsanlagen zurückgenommen und bis zu einem Feststoffgehalt von 15 bis 20% angereichert werden (sog. Schlammumwälzverfahren, DRP. 503 479).

Die Ausscheidung der Kohleteilchen aus den Abwässern läßt sich durch *Zusatz chemischer Fällungsmittel* (Eisen-, Aluminiumsalze, Kalk, Natronlauge, Chlormagnesiumlauge + Kalkwasser u. a.) beschleunigen. Hiermit stimmen auch die

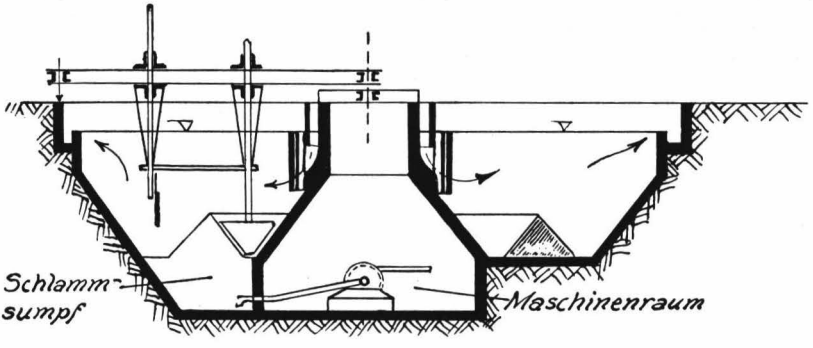


Abb. 132: Schnitt durch ein rundes Klärbecken mit konzentrischen Schlammrinnen und umlaufendem Schlammschieber (Pintsch Bamag, Berlin, Butzbach)

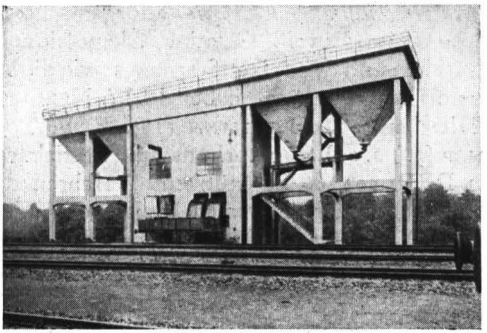


Abb. 133: Hochliegende Klär- und Schlammtrocknungsanlage Bauart OMS, auf Zeche «Minister Stein»

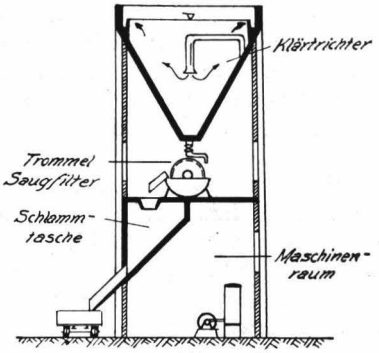


Abb. 134: Schema der Anlage zu Abb. 133. Die Schlammentwässerung geschieht durch Saugfilter

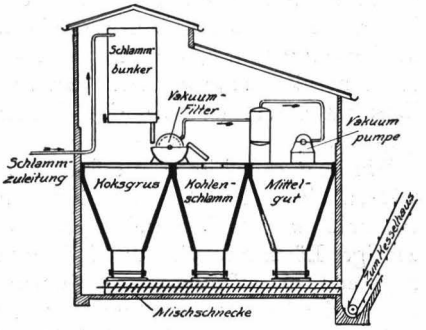


Abb. 135: Aufbereitung des Kohlenschlammes durch Saugfilter und Mischung mit Koksgrus und Mittelgut

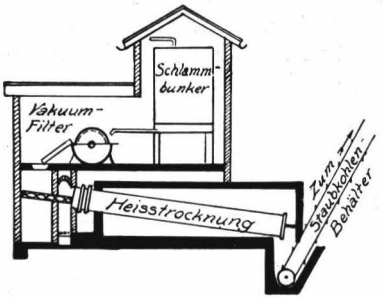


Abb. 136: Aufbereitung des Kohlenschlammes durch Saugfilter und Heißtrocknung

Beobachtungen überein, daß Gemische von eisenhaltigen Gruben- und kohlehaltigen Wässern sich besser klären lassen als die einzelnen Wässer, daß ferner Kokslöschwässer (infolge Anwesenheit alkalisch reagierender Salze) die Fällung der Kohlenkolloide begünstigen, während phenolhaltige Wässer sie verhindern (12).

Über die *Wirkungen verschiedener Elektrolyte* (anorganische Salze, Alkalien) *und Nichtelektrolyte* (Stärke, Leim, Eiweiß, Gelatine, Ölemulsionen u. a.) auf die Abwässer der Kohlenwäschen und der Brikettfabriken sowie die sich dabei abspielenden physikalisch-chemischen Vorgänge haben L. W. NEEDHAM (13), W. PETERSEN (15–17) und Mitarbeiter, G. LOHMANN (18), E. F. TOMALIN (26), W. J. PARTON (27), E. KNOP (30) u. a. Laboratoriums- und Betriebsversuche ausgeführt.

Nach dem durch DRP. 591266 geschütztem Verfahren des Belgiers HENRY (14) werden Kohlenwaschwässer mit Natronlauge, Soda oder Kalkwasser alkalisch gemacht (bis pH 11) und mit einer bei 70 bis 90° bereiteten zweiprozentigen Lösung von gefrorener Kartoffelstärke versetzt; von dieser sind je 100 kg Feststoffe etwa 6,5 bis 30 g erforderlich. Das Gesamtgemisch wird in einer Kreiselpumpe gut durcheinandergewirbelt und in einen Absetzbehälter, z. B. Spitzkasten mit Trichter, gehoben, in dem sich die Ausfällung des Niederschlages fast augenblicklich vollzieht. Der abgesetzte Schlamm gelangt durch ein Rührwerk zum Ablauf, von dort über mechanische Filter auf ein Förderband oder unmittelbar in den Transportwagen, während das geklärte Wasser in den Kreislauf zurückkehrt. Für das auf belgischen und holländischen sowie französischen Steinkohlengruben eingeführte, versuchsweise auch bei Zechen des rheinisch-westfälischen Kohlenreviers angewendete Verfahren soll nach Mitteilungen von PETERSEN, WINKHAUS u. a. das vorherige Gefrierenlassen der Stärke nicht erforderlich sein (14–16).

Ein neueres britisches Verfahren (28) bewirkt die Klärung von Kohlenwaschwässern durch Zusatz eines Flockungsmittels, z. B. Aluminiumsulfat oder Natriumaluminat, in Verbindung mit Kieselsäuresol. Dieses wird in 0,1- bis 3prozentiger Lösung bereitet und in Mengen von 10 bis 100 mg/l SiO_2 dem Abwasser zugesetzt. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der Steigerung des Kläreffektes und in der Herabsetzung der sonst erforderlichen Fällmittelmengen.

In neuerer Zeit sind *synthetische Klärmittel* unter den Bezeichnungen DT 120, Ekofan, PK_3, Aerofloc 548 und 552, Separan 2610 eingeführt worden. Es sind dies hochpolymere Verbindungen mit mehr oder weniger langen Ketten und elektrolytisch wirksamen Gruppen (COOH-, CH_2OH-, CO-, NH_2- u. a. m.). Bei Kohlenwaschwässern werden sie in Mengen von 0,1 bis 0,3 g/m³ angewandt, doch kann die Zusatzmenge je nach dem Lettengehalt des Waschwassers auch höher ausfallen. Ihre vorzügliche Wirkung ist im neueren Schrifttum mehrfach hervorgehoben worden (34, 35).

Allgemeine Schlußbetrachtungen

Vor Einleitung der genannten Abwässer in Vorfluter ist ihre gründliche mechanische Klärung in jedem Falle notwendig. Als Maßstab für in Absetzanlagen genügend geklärte Kohlenwasch- und Brikettfabrikabwässer kann man einen Gehalt von rd. 100 mg/l Schwebestoffe annehmen. Dies würde einer Raummenge von höchstens etwa 0,5 cm³/l absetzbarer Stoffe entsprechen. Eine solche Forderung wird auch in den «Richtlinien für Abnahme und Überwachung von Steinkohlen-Aufbereitungs-Anlagen» (Ausgabe 1954) bei der «Waschwasser-Außenklärung» gestellt (25).

Durch Schlammfilter und Filterpressen behandelte Abwässer von Braunkohlen-Brikettfabriken sollen einen niedrigeren Gehalt an ungelösten oder Schwebestoffen (unter 50 mg/l bzw. höchstens etwa 0,2 cm³/l absetzbare Stoffe) aufweisen.

Für die gelösten Salze der Kohlenwasch- und der Brikettfabrikabwässer, die von den im Kreislauf verwendeten Gruben- und ähnlichen Abwässern herrühren, kommen die bei den Abwässern aus Bergwerken und Erzaufbereitungsanlagen (S. 114ff.) erörterten Gesichtspunkte in Betracht.

Schrifttum

1. Gumz, W. und Regul, R., Die Kohle. Essen 1954, Verlag Glückauf G.m.b.H.
2. Gluud, W., Schneider, C. und Winter, H., Handbuch der Kokerei, Bd. I, S. 118/152 (Kohlenwäsche und Brikettierung). Halle a. S. 1927, Verlag W. Knapp.
3. Franke, C., Handbuch der Brikettbereitung, 2. Aufl. Stuttgart 1930 und 1932, Verlag F. Enke.
4. Müller, W. J. und Graf, E., Kurzes Lehr- und Handbuch der Technologie der Brennstoffe. 4. Aufl. Wien 1955, Verlag Fr. Deuticke.
5. 25 Jahre Emschergenossenschaft (1900–1925), Selbstverlag Essen 1925.
6. Koppel, H., Die Reinigung des Kohlenwaschwassers sowie die Entwässerung und Trocknung der Feinkohle und des Steinkohlenschlammes. Essen 1951. Verlag K. H. Rehkämper.
7. Imhoff, K., Die Reinigung des Kohlenwaschwassers. Glückauf 58 (1922), 776–778.
8. Vogt, A., Die Klärung der Gruben- und Brikettfabrikabwässer im Braunkohlenbergbau. Braunkohle 21 (1922), 317–324.
9. Buschei, H., Neuzeitliche Klär- und Schlammtrocknungsanlagen in Steinkohlenzechen-Betrieben. Bergbauliche Rundschau 4 (1930), 1–4.
10. Prüss, M., Die neue Klär- und Mischanlage für Kohlenschlämme der Gewerkschaft Constantin der Große. Glückauf 60 (1924), 943–947.
11. Prüss, M., Neuerungen in der Abwasser- und Schlammbehandlung auf Zechen des Ruhrbezirks. Ebenda 61 (1925), 500–512.
12. Stooff, H., Über die Beschaffenheit und Beseitigung der Abwässer aus Braunkohlenbetrieben. Veröff. a. d. Gebiete d. Med.-Verwaltung 30 (1930), 511–533.
13. Needham, L. W., Behandlung von Kohlenwaschwasser, praktische Aussichten der Reinigung durch Ausflockung. Colliery Guardian and Journ. Coal and Iron Trades 133 (1936), 191–197.
14. Gräf, G., Neuartiges Waschwasserklärverfahren im Steinkohlenbergbau. Glückauf 68 (1932), 304–305; Winkhaus, ebenda 305–306.
15. Petersen, W. und Gregor, F., Die Klärung des Schlammwassers aus Kohlenwäschen. Glückauf 68 (1932), 621–630.
16. Petersen, W., Betriebsversuche zur Klärung von Schlammwasser aus der Steinkohlenwäsche. Ebenda 70 (1934), 125–131.
17. Petersen, W., Die Klärung von Braunkohlenschlämmen. Braunkohle 31 (1932), 851–854.
18. Lohmann, G., Versuche zur Verbesserung der Schlammwasserklärung. Glückauf 72 (1936), 1121–1133.
19. Prüss, M., Die Abwässer der Kohlenindustrie. Ges.-Ing. 57 (1934), 672 u. 687.
20. Wiegmann, H., Verwertung von Schlämmen und anderen Wertstoffen aus dem Abwasser der kohleverarbeitenden Industrie. Vom Wasser 9 (1935), 70–86.
21. Paul, H., Entwässerung von Steinkohlenschlämmen auf Saugfiltergeräten. Beihefte zu den Zeitschriften des Vereins Deutscher Chemiker «Angew. Chemie» und «Die Chemische Fabrik», Nr. 16, Berlin 1935, Verlag Chemie G.m.b.H.
22. Mayer, M., Neuzeitliche Entstaubungsanlagen in Braunkohlen-Brikettfabriken. Braunkohle 32 (1933), 561–580.
23. Georgius, F., Die neuere elektrische Reinigung von Gasen und Dämpfen unter besonderer Berücksichtigung der Braun- und Steinkohlenindustrie. Braunkohle, Wärme u. Energie 5 (1953), 455–461.

24. Schöne, O., Elektrofilter bei der Braunkohlentrocknung und in Dampfkraftwerken. Braunkohle, Wärme u. Energie 6 (1954), 117–128.
25. Meyer, H., Neue Richtlinien für die Überwachung von Steinkohlen-Aufbereitungsanlagen. Glückauf 90 (1954), 1307–09.
26. Tomalin, E. F. J., The theory and practice of the treatment of coal washery effluents. Trans. Inst. Chem. Engin. 16 (1938), 231–244.
27. Parton, W. J., Industrial waste products – coal-washing plants. Ind. Engng. Chem. 39 (1942), 642–652.
28. Edwards, J. E. und Imperial Chem. Industries Ltd., Clarification of coalwashery effluent. Brit. Pat. 618895.
29. Gillenwater, L. E., Coal washery wastes in West Virginia. Sewage and Industr. Wastes 23 (1951), 869–874.
30. Knop, E., Über die Absetzvorgänge in Klärbecken. Ges.-Ing. 72 (1951), 144–149.
31. Rzezacs, P., Die Schleuder als Mittel zur Entwässerung von Feinkohle und Schlamm. Erdöl und Kohle 4 (1951), 493–495.
32. Müschenborn, W., Neue Versuche zur Feinkornaufbereitung, insbesondere zur Aufbereitung von Steinkohlenschlämmen. Glückauf 88 (1952), 340–342.
33 Brocke, E., Die Abwasserwirtschaft der Bergbau A.G. Neue Hoffnung. Glückauf 93 (1957), 1425–1428.
34. Müller-Neuhaus, G., Industrielle Abwasserprobleme unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse im rheinisch-westfälischen Kohlenrevier. Glückauf 93 (1957), 684-694, ferner: Die Klärung von Abwasser mittels Flotation unter Verwendung handelsüblicher Waschmittel und Waschrohstoffe. Jahrb. v. Wasser 22 (1955), 340–354.
35. Schönmüller, A. und andere Autoren in Glückauf 92 (1956) Heft 35/36.

3. Phenolhaltige Abwässer

Allgemeines

Zur Gruppe der phenolhaltigen Abwässer gehören Betriebsabläufe von Gaswerken, Kokereien, Steinkohlen- und Braunkohlenschwelereien, Teerdestillationen, Hydrierwerken, Generatorenanlagen, bestimmten Betrieben der Industrie der plastischen Massen (Phenoplaste), bestimmten Betrieben der sonstigen chemischen Industrie, die sich mit der synthetischen Herstellung oder Verarbeitung von Phenolen befassen, Dachpappenfabriken u. a. m.

Daß man von «Phenol»-Wässern und von einer «Phenol»-Frage spricht, hängt nicht allein damit zusammen, daß *Phenolverbindungen* ein für diese Gruppe von Abwässern charakteristischer Bestandteil sind, sondern daß in diesen meist sehr reichhaltig zusammengesetzten Abwässern gerade die Phenole sich am unangenehmsten und störendsten bemerkbar machen.

Die *Schädlichkeit der Phenolwässer* beruht auf der Giftigkeit, dem starken Reduktionsvermögen und dem biochemischen Sauerstoffbedarf der verunreinigenden Bestandteile sowie auf charakteristischen Eigenschaften, die diese dem Wasser erteilen. Für die Bewertung der Abwässer ist der Phenolgehalt nicht die allein maßgebende Größe. In der Giftigkeit werden die Phenole beispielsweise von bestimmten Begleitstoffen, wie den Cyaniden und Schwefelwasserstoff, häufig übertroffen; das Reduktionsvermögen von Thiosulfat und Schwefelwasserstoff ist ebenfalls größer als das der meisten Phenole, während hinsichtlich des biochemischen Sauerstoffbedarfs die Phenole den meisten anderen organischen Bestandteilen etwa gleichzusetzen sind.

Phenolhaltige Abwässer rufen bei nicht ausreichender Verdünnung in den aufnehmenden Gewässern *typische Veränderungen* hervor. Äußerlich fällt besonders die intensive Färbung auf, die primär vermutlich auf Oxydationsprodukte der zwei- und dreiwertigen Phenole, sekundär auf Umsetzungsprodukte der Phenole mit dem Eisen des Wassers zurückzuführen ist. Sehr augenfällig tritt ferner die ausgesprochene Neigung zur Schaumbildung im Vorfluter hervor (Abb. 1). – Phenolwässer vermögen aber auch nach beträchtlicher Verdünnung im Vorfluter noch Schäden zu verursachen. Fische, die in einem phenolverunreinigten Flusse leben, werden getötet, wenn die Konzentration der Phenole 3 bis 5 mg/l überschreitet. Sie nehmen bei niedrigerem Phenolgehalt einen widerwärtigen, an Jodoform erinnernden Geschmack an und sind für den menschlichen Genuß nicht mehr brauchbar. Die unterste Grenze der Konzentration, von der an die Beeinflussung sich bemerkbar macht, liegt nach bisherigen Erfahrungen bei etwa 0,1 mg/l. Noch empfindlicher gegen Phenol sind Trinkwasserversorgungsanlagen, deren Rohwasser aus einem phenolverunreinigten Fluß mittelbar oder unmittelbar entnommen wird. Bei der Chlorung solchen Wassers bilden sich Chlorphenole, die durch ihren unangenehmen Geschmack stark störend wirken. Unter bestimmten Bedingungen kann die Geschmacksschwelle überschritten werden, wenn die Konzentration von 0,0005 mg/l erreicht ist. Die einzelnen Phenole verhalten sich in dieser Beziehung aber nicht gleichartig; der Geschmack tritt bei den einwertigen Vertretern dieser Körperklasse im allgemeinen sehr stark, bei den mehrwertigen hingegen nur in geringfügigem Maße hervor (1).

Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Phenolwässer

Die Phenolwässer unterscheiden sich durch die Art der Phenole und Begleitstoffe sowie durch das wechselnde Mengenverhältnis, in dem diese auftreten. Eine rohe Übersicht über die Zusammensetzung der wichtigsten Phenolabwässer zeigt nach einer Darstellung der Lurgi-Ges. Abb. 137. Die Kenntnis der Abwasserzusammensetzung ist für die Wahl der Aufbereitungsverfahren oft bestimmend.

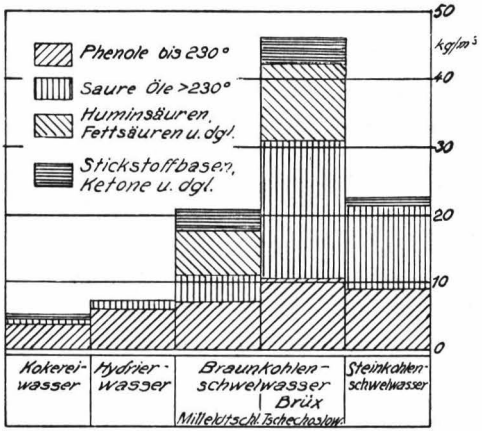


Abb. 137: Zusammensetzung typischer Phenolwässer

In den meisten Phenolwässern, insbesondere in den Abwässern der Gaswerke, Kokereien, Schwelereien und Hydrierwerke, treten als Hauptrepräsentanten der *flüchtigen Phenole* die Karbolsäure und die Kresole auf, während unter den *mehrwertigen* (*praktisch nichtflüchtigen*) *Phenolen* das Brenzkatechin und Hydrochinon die wichtigste Stellung einnehmen. Durch elektrostatische Entteerung der Gase kann der Gehalt des Gaswassers an mehrwertigen Phenolen weitgehend herabgesetzt werden (17). Im übrigen ist die Zahl der in solchen Abwässern überhaupt vorkommenden Phenole recht beträchtlich. AGDE und KAHLES (2) haben in Steinkohlen- und Braunkohlenteer nicht weniger als 33 verschiedene Phenole isoliert. LEIBNITZ, BEHRENS und RINGPEIL (37) haben in Schwel- und Hydrierwässern 22 verschiedene Vertreter der mehrwertigen Phenole nachgewiesen.

Die *Begleitstoffe* werden, abgesehen von Ammoniak, Schwefelwasserstoff und etwa flüchtigen Fettsäuren, gewöhnlich nicht im einzelnen analytisch bestimmt, sondern durch den Kaliumpermanganatverbrauch und den biochemischen Sauerstoffbedarf erfaßt, jedoch finden sich in der Literatur zahlreiche Angaben über ihre nähere Zusammensetzung. Die Abwässer, die bei der trockenen Destillation und Schwelung der Steinkohle entstehen, enthalten z. B. neben Ammoniak in freier und gebundener Form sowie Schwefelwasserstoff: Thiosulfate, Thiocyanate (Rhodanverbindungen), Sulfate, Chloride, Cyanide, Amine und organische Basen, insbesondere Pyridine. – Im *Braunkohlenschwelwasser* finden sich ebenfalls Cyanverbindungen und Pyridine, daneben in größerer Menge Fettsäuren, Alkohole, Aldehyde und Ketone[1]). – Die Abwässer der *Holzverkohlungsbetriebe* (s. S. 337) zeichnen sich vor allem durch ihren Gehalt an Methylalkohol und Essigsäure aus.

Die *Konzentration der Phenolwässer* ist, wenn man von den Kokslöschwässern und den Kühlwässern der in Frage kommenden Betriebe absieht, beträchtlich. Phenole treten in Kokereigaswässern in Mengen von etwa 1 bis 2 g/l auf; ihr Gehalt steigt in den Abwässern der Gaswerke auf Werte bis zu 4 g/l und mehr an und erreicht in den Schwelwässern der Braunkohle verarbeitenden Betriebe Werte von 10 bis 15 g/l und mehr. – Ähnliche Unterschiede ergeben sich auch bezüglich des Gehaltes an Begleitstoffen, wie er durch den Kaliumpermanganatverbrauch angezeigt wird. Gaswässer der Gaswerke verbrauchen 10 g/l $KMnO_4$ und mehr. In den Hydrierwässern beträgt der $KMnO_4$-Verbrauch zwischen 10 und 40 g/l, in den Braunkohlenschwelwässern über 100 g/l.

Das *Kokslöschwasser* ist seiner Zusammensetzung und Beschaffenheit nach den eigentlichen Phenolwässern nicht zuzurechnen, da sein Phenolgehalt meist nur geringfügig ist und seine Reinigung daher nach anderen Gesichtspunkten durchgeführt wird. Es entsteht beim Ablöschen des glühenden Rückstandes der trocknen Destillation der Kohle in Mengen von etwa 0,5 m^3 je t Kohle. Die Temperatur bewegt sich zwischen 40 und 45° C. Kennzeichnend für das Kokslöschwasser ist die große Menge der darin enthaltenen ungelösten Bestandteile, die praktisch ausschließlich aus feinem Koksgrus bestehen. Demgegenüber treten die gelösten Verunreinigungen, u. a. auch der Phenolgehalt, an Bedeutung gänzlich zurück.

[1]) Ketone können bei der Entphenolung der Braunkohlenschwelwässer stören, da sie das Lösungsvermögen des Extraktionsmittels gegenüber Phenolen herabsetzen. Um ein an Ketonen armes Schwelwasser zu erhalten, kann man das ketonreiche wäßrige Kondensat aus der letzten Stufe der Teerkondensation in die Vorkühler der Teerkondensationsanlage einspritzen. Bei den dort herrschenden Temperaturen werden die Ketone zum größten Teil ausgetrieben und gehen in den Teer über (DBP 850453).

Cyanverbindungen, Rhodanide und Schwefelwasserstoff treten ebenfalls nur in geringfügiger Menge auf. Näheres über die Zusammensetzung ist aus der Tabelle zu ersehen:

Zusammensetzung eines Kokslöschwassers:

Klarheit:	leicht getrübt	Abdampfrückstand:	280 mg/l
Farbe:	schwärzlich	davon Glühverlust:	70 mg/l
Geruch:	dumpfig	Ammoniak (NH_3):	50 mg/l
Ungelöstes:	sehr viel	Cyanide (CN):	nicht nachw.
	feine Koksteilchen	Rhodanide (CNS):	Spuren
	2540 mg/l	Phenole, flüchtig:	2 mg/l
Reaktion:	neutral	$KMnO_4$-Verbrauch:	56 mg/l
pH:	7,2	Temperatur:	38° C

Die Ableitung ungereinigter Kokslöschwässer in öffentliche Gewässer ist unzulässig, doch kann sich die Reinigung im Gegensatz zu den eigentlichen Phenolwässern auf das Abfangen der ungelösten Bestandteile in entsprechend ausgebildeten und bemessenen Absetzanlagen beschränken. Nach Belüftung des Wassers ist auch seine Rücknahme durchführbar.

Die *Zusammensetzung des Gaswassers* wird maßgeblich von der Herkunft und Zusammensetzung der Kohle, insbesondere auch von ihrem Wassergehalt, ferner von der Temperatur der Verkokung, Garungszeit und Art der verwendeten Koksöfen beeinflußt und unterliegt daher beträchtlichen Schwankungen. Ein verhältnismäßig «dünnes» Gaswasser liefern die Kokereien, die nasses Kohlenklein verwenden. Dort ist auch die *Gaswassermenge*, die normalerweise etwa 7,5 bis 9,5% des Kohlendurchsatzes beträgt, entsprechend größer.

Das Gaswasser ist in frischem Zustande eine hellbraune, durch feine Teersuspensionen getrübte Flüssigkeit, die beim Stehen an der Luft durch Sauerstoffaufnahme rasch nachdunkelt und sich dabei schwarzbraun verfärbt. Der Geruch ist stark und durchdringend nach Karbolsäure, Kresol und Ammoniak. Als Beispiel für die Zusammensetzung von Gaswässern sind in der folgenden Tabelle die Analysenbefunde des Abwassers einer Kokerei und eines Gaswerkes aufgeführt. Beim Abwasser des Gaswerkes handelt es sich um den Ablauf einer Ammoniakabtreibekolonne.

Zusammensetzung von Gaswässern einer Kokerei und eines Gaswerkes (Kolonnenablauf)

Bestandteile	Herkunft des Abwassers	
	Kokerei	Gaswerk
Ungelöstes	2230 mg/l	338 mg/l
davon Glühverlust	363 mg/l	131 mg/l
Abdampfrückstand	7400 mg/l	19380 mg/l
davon Glühverlust	2040 mg/l	9840 mg/l
Ammoniak, frei und gebunden	1326 mg/l	1751 mg/l
Flüchtige Phenole	1155 mg/l	5130 mg/l
Nichtflüchtige Phenole	135 mg/l	610 mg/l
Organischer Stickstoff (N)	93 mg/l	600 mg/l
Gesamtschwefel (S)	616 mg/l	2215 mg/l

Die Konzentration der Begleitstoffe geht aus der folgenden Tabelle (3) hervor:

Zusammensetzung eines Steinkohlengaswassers

pH	9,0–9,5	Ammoniak, Gesamtmenge	19,0 g/l
Kohlensäure	20 g/l	Ammoniak, frei	17,5 g/l
Schwefelwasserstoff	2,8 g/l	Ammoniak, gebunden	1,5 g/l
Cyanwasserstoff	0,2 g/l	Phenole, Gesamtmenge	3,0 g/l
Rhodanwasserstoff	0,3 g/l	Pyridin und Homologe	0,25 g/l
Schweflige Säure	0,2 g/l	Benzol	0,3 g/l
Thioschwefelsäure	0,8 g/l	Naphthalin	Spuren
Schwefelsäure	0,5 g/l	Andere organische und anorganische Stoffe	Spuren
Salzsäure	0,7 g/l		

Aufschlußreiche Angaben über den Einfluß des verwendeten Brennstoffes auf die Zusammensetzung des Gaswassers macht BODMER (3) auf Grund der während des Krieges in der Schweiz gesammelten Erfahrungen, als an Stelle von Steinkohle in den Gaswerken Holz und Torf vergast wurden. Sie sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengesetllt:

Menge und Art des Gaswassers bei der Vergasung von Holz, Torf und Steinkohle (ohne sog. Glühbetrieb)

	Holz	Torf	Steinkohle
Gaswassermenge, %	33	45	8
pH	3–3,5	8–9	9–9,5
Ammoniak, g/l	0	11	19
Kohlensäure (CO_2), g/l	–	13	20
Schwefelwasserstoff, g/l	Spuren	Spuren	3
Cyanwasserstoff, g/l	nn.	nn.	0,2
Fettsäure (als $CH_3 \cdot COOH$), g/l	90	5	–
Methylalkohol, g/l	12	–	–
Phenole, g/l	6	9	3
$KMnO_4$-Verbrauch, g/l	140	90	50
Gelöster Teer[1]), g/l	56	11	–

Analog der Bildung des Gaswassers verläuft in den Steinkohlenschwelereien die Bildung des *Steinkohlen-Schwelwassers*. Durch die niedrigere Temperatur, bei der die Destillation vor sich geht, ergeben sich jedoch gewisse Unterschiede in der Zusammensetzung des Abwassers, und zwar sind Schwelwässer gewöhnlich konzentrierter. Oberschlesische Steinkohlen liefern bei der Schwelung Kondensate folgender Zusmmensetzung:

pH-Wert	über 11	flüchtige Phenole, g/l	5,8–7,0
Abdampfrückstand, g/l	über 10	nichtflüchtige Phenole, g/l	0,7–1,1
Gesamt-N, g/l	5 – 6,5	$KMnO_4$-Verbrauch, g/l	142–152
organ. N, g/l	0,45–0,5	BSB_5, g/l	12,5–17,5
Schwefelwasserstoff:	150–250 mg/l		

[1]) Unter «gelöstem Teer» sind organische Verbindungen in gelöstem Zustande zu verstehen, die beim Eindampfen einer Wasserprobe als dunkles, zähes Öl zurückbleiben.

Neben dem Gaswasser fallen in einem Gaswerk noch weitere gehaltvolle Abwässer an:

In der *Benzolfabrik* wird aus dem Waschöl das aufgenommene Benzol mit überhitztem Wasserdampf ausgetrieben. Das Kondensat wird geschieden, und der wäßrige Anteil fließt als Abwasser ab. – Je t Benzol fällt etwa 1 m^3 Wasserkondensat an. Die Benzolmenge beträgt etwa 0,8% des Kohlendurchsatzes. An Kühlwässern fällt in der Benzolfabrik die etwa 100fache Menge des Kondensats an.

Das Kondensat ist eine klare, farblose, stark nach Pyridin und organischen Basen riechende Flüssigkeit folgender Zusammensetzung:

Zusammensetzung des Kondensats der Benzolfabrik

pH-Wert	8,4	Rhodanide (CNS), mg/l	36
Schwefelwasserstoff (H_2S), mg/l	224	Pyridin, mg/l	379
fl. Phenole, mg/l	52	$KMnO_4$-Verbrauch, mg/l	
Blausäure (CN), mg/l	784	kalt angesetzt	3245
Org. Stickstoff (N), mg/l	852	heiß angesetzt	368

Die *Nachkühlung des Gases im Nachkühler* liefert ein Kondensat, dessen Menge zwar nur gering ist, dessen Konzentration aber Beachtung verdient. Dieses Kondensat ist grünlich gelblich gefärbt und riecht stark nach Pyridin und Naphthalin. Es hat folgende kennzeichnende Bestandteile:

Zusammensetzung des Kondensats der Nachkühler

absetzbare Stoffe, ml/l	0,1	pH-Wert	7,8
Schwefelwasserstoff (H_2S), mg/l	47	Pyridin, mg/l	237
$KMnO_4$-Verbrauch, mg/l		Ammoniak (NH_3), mg/l	368
kalt angesetzt	2496	Gesamt-N, mg/l	490
heiß angesetzt	1372	fl. Phenole, mg/l	77
Rhodanide (CNS), mg/l	89	Blausäure CN), mg/l	127

Die Kondensatmenge beträgt je t Kohlendurchsatz 13 bis 20 Liter.

Der Einwohnergleichwert (Schmutzbeiwert) von Kokereien und Gaswerken wird von WAGNER (60) mit 300 je t Kohlendurchsatz täglich angegeben.

Braunkohlenschwelwässer sind in frischem Zustande meist hellbraungelblich gefärbt, nehmen aber in Berührung mit Luft rasch eine intensiv braunrote Färbung an. Der Geruch ist zwar vornehmlich durch die Phenole bestimmt, jedoch durch Alkohole, Ketone, aliphatische Amine, Aldehyde, Pyridin, Merkaptane, Thiophen und andere Begleitstoffe deutlich beeinflußt. Ammoniak und Ammoniumverbindungen treten stark zurück, dagegen ist der Gehalt an Fettsäuren oft beträchtlich, so daß die Reaktion nach dem Neutralpunkt oder in den schwach sauren Bereich verschoben sein kann. Die Einflüsse des Wassergehaltes und der Herkunft der Kohle auf die Zusammensetzung der Schwelwässer treten sehr deutlich hervor (vgl. hierzu die nachfolgende Tabelle) (4).

Phenolgehalt von Schwel- und Gaswässern aus Böhlener und Hirschfelder Kohlen in Abhängigkeit vom Wassergehalt der verschwelten Kohle

	Herkunft der Kohle						
	Böhlen				Hirschfelde		
H_2O-Gehalt der Kohle, %	52,6	11,6	4,5	0,4	56,6	18,0	0,8
Schwelwassermenge, bezogen auf Trockenkohle, %	120,0	21,0	14,0	7,5	141,0	32,0	10,9
Phenolgehalt des Abwassers, g/l	3,54	6,8	8,2	10,5	5,54	9,98	15,25
Phenolmenge, bezogen auf Trockenkohle, kg/t	4,25	1,46	1,16	0,8	7,79	3,19	1,66

Zu beachten ist, daß die mit dem Schwelwasser abgehenden Phenolmengen um so kleiner ausfallen, je geringer der Wassergehalt der durchgesetzten Kohle ist. Allerdings nimmt mit abnehmendem Wassergehalt der Kohle die Konzentration der Schwelwässer zu.

MEISSNER (62) hat die Befunde zahlreicher Analysen von Schwelwässern sächsischer Werke in übersichtlicher Weise zusammengefaßt. Das Ergebnis ist in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben:

Zusammensetzung mitteldeutscher Braunkohlenschwelwässer

	niedrigste Werte	Höchstwerte	Mittelwerte
pH-Wert	7,2	9,0	8,4
Abdampfrückstand, g/l	1,08	16,00	7,60
Glührückstand, g/l	0,01	1,13	0,28
BSB_5, g/l	9,68	45,10	21,20
$KMnO_4$-Verbrauch, g/l	44,30	172,00	86,60
Kohlensäure, g/l	0,14	4,25	2,11
Ammoniak, g/l	1,29	7,14	4,08
Gesamt-Schwefel, g/l	0,42	5,15	1,49
Schwefelwasserstoff-S, g/l	0,00	4,69	0,67
Sulfit-S, g/l	0,10	1,10	0,62
Sulfat-S, g/l	0,01	0,20	0,07
Elementar-S, g/l	0,00	0,58	0,12
Alkohole, g/l	0,00	0,41	0,20
Aldehyde, g/l	0,16	2,78	0,65
Ketone, g/l	0,16	0,72	0,39
flücht. organ. Säuren	1,50	15,32	6,92
Molgewicht d. flücht. Säuren	64	89	80
prim. und sek. N-Basen, g/l	0,00	0,34	0,15
tertiäre N.Basen, g/l	0,24	6,24	1,23
Gesamtphenole, g/l	5,98	27,20	12,09
einwertige Phenole	3,65	14,08	6,92
mehrwertige Phenole, g/l	0,61	13,12	5,17
Karbolsäure, g/l	1,00	8,00	3,31
o-Kresol, gl	0,50	4,00	1,14
Xylenole (1,3,4; 1,3,5; 1,2,4), g/l	0,06	0,69	0,24
Rest einwertiger Phenole, g/l	1,34	3,83	2,24
Brenzkatechin, g/l	0,40	6,00	3,10
Pyrogallol, g/l	0,10	0,80	0,39
Rest mehrwertiger Phenole, g/l	0,11	3,50	2,00

Hydrierwässer. Unter den Abwässern von Hydrierwerken gehören die bei der Benzinsynthese nach dem Hochdruckverfahren der I.-G.Farbenindustrie anfallenden Hydrierwässer zu den ausgesprochenen Phenolwässern. Die Abwässer des Fischer-Tropsch-Verfahrens der Benzinsynthese sind dagegen praktisch phenolfrei[1]).

Die *Gesamtmenge des Hydrierwassers* beträgt etwa 1,0 bis 1,25 m^3 je t Benzin. Das durch Öl stark verunreinigte Abwasser hat folgende Zusammensetzung:

Klarheit: leicht getrübt	pH: über 11,0
Farbe: graugelb mit schwärzlichem Stich	Gesamt-Ammoniak (NH_3) . 6300 mg/l
Geruch: nach Steinkohlenteer und Schwefelwasserstoff	H_2S . . . . . 4210 mg/l
Ungelöstes: wenig, vorwiegend schwarze Flocken	flüchtige Phenole . . . . . 2240 mg/l
Reaktion: stark alkalisch	nichtflüchtige Phenole . . 268 mg/l
	biochem. Sauerstoffbedarf . 11600 mg/l
	$KMnO_4$-Verbrauch . . . . 65100 mg/l

Die Zusammensetzung, insbesondere der Phenolgehalt, wird beeinflußt, wenn nach DRP 679974 das phenolreiche Abwasser als Spülwasser (zum Entfernen von Ammonsalzen) in den Hochdruckkreislauf hinter dem Wärmeaustauscher eingespritzt wird, wo das z. T. noch dampfförmige Öl durch Wasserkühlung abgeschieden wird. Auf diese Weise bleiben die Phenole für die Hydrierung erhalten und gelangen in geringerer Menge ins Wasser.

Generatorgaswaschwässer. Sie entstehen bei der direkten Kühlung und Reinigung der in Gasgeneratoren gewonnenen Gase. Da die verwendeten Wassermengen sehr beträchtlich sind, haben diese Wässer hinsichtlich des Gehaltes an Phenolen und sonstigen Verunreinigungen (abgesehen von den in großer Menge mitgeführten absetzbaren Bestandteilen) nur geringe Konzentration. Je nach Art des vergasten Brennstoffs wechselt die Zusammensetzung innerhalb eines bestimmten Schwankungsbereiches. Bei Anlagen, die mit Koks betrieben werden, ähneln sie den Kokslöschwässern. Der Analysenbefund des Waschwassers eines mit Braunkohle betriebenen Wassergasgenerators ist in der umstehenden Tabelle zusammengestellt:

---

[1]) Die mittlere Zusammensetzung des gesamten Abwassers eines nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren betriebenen Hydrierwerkes ergibt sich aus folgenden Analysendaten (nach Husmann) (57):

pH 5,4–6,7	Gesamtstickstoff . . . . . 27–33 mg/l
gelöste Stoffe, Gesamtmenge . . . . . 365–520 mg/l	NH_3-Stickstoff . . . . . 24–30 mg/l
davon mineralisch . 280–435 mg/l	organischer Stickstoff . . . 0–3 mg/l
davon organisch . . 70–115 mg/l	flüchtige organische Säuren . . . . . 9–35 mg/l
Sulfate (SO_3) . . . . . 152–189 mg/l	$KMnO_4$-Verbrauch . . . . 44–55 mg/l
Chloride (Cl') . . . . . 56–144 mg/l	

Das Abwasser ist demnach durch schwach saure Reaktion und durch das Auftreten von Fettsäuren in kleiner Menge gekennzeichnet. Es hat nur geringe Konzentration.

Zusammensetzung des Gaswaschwassers eines mit Braunkohle betriebenen Wassergasgenerators

Klarheit: stark trübe			Ungelöstes: sehr viel, schwarz, feinkörnig	
Farbe: schwärzlich				
Geruch: nach H_2S			Absetzbare Stoffe	7,5 cm³/l
Abdampfrückstand	502	mg/l	pH	5,6
davon Glühverlust	222	mg/l	Sulfate (SO_4)	251 mg/l
Ammoniak (NH_3)	234	mg/l	H_2S	15,3 mg/l
Chloride (Cl')	56	mg/l	flüchtige Phenole	5,1 mg/l
$KMnO_4$-Verbrauch	251	mg/l	biochem. O_2-Bedarf, BSB_5	52 mg/l
Gesamthärte, °dH	16,2	mg/l	Alkalität (n/10-HCl)	112 cm³/l
Karbonathärte, °dH	16,2	mg/l	Alkalikarbonat	436 g/l

Wo aber die Kühlung der Gase nicht mit Wasser in direkter Weise erfolgt, wie z. B. bei bestimmten Braunkohlengasgeneratoren, bilden sich Kondensate, deren Konzentration beträchtlich sein kann. In diesem Falle ähneln die anfallenden Abwässer in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung – je nach der vergasten Kohlenart – den Gaswässern der Gaswerke oder den Braunkohlenschwelwässern.

Der Einwohnergleichwert (Schmutzbeiwert) von Braunkohlenschwelwerken und Braunkohlengeneratorgaserzeugern wird von WAGNER (60) mit 500 je t Kohlendurchsatz täglich angegeben.

Über die phenolhaltigen *Abwässer der Phenoplastherstellung* siehe unter IV, 1.

Reinigung der Phenolwässer

Allgemeines. Man unterscheidet zwei große Gruppen der Reinigungsverfahren. Die erste Gruppe umfaßt Verfahren, die auf eine Rückgewinnung der Phenole abzielen. Die gewonnenen Phenole werden vornehmlich als Ausgangsmaterial für die Industrie der plastischen Massen (Phenoplaste) verwendet. – Zur zweiten Gruppe gehören die übrigen Verfahren, bei denen die Phenole in verschiedenerlei Weise vernichtet werden.

Ob ein Rückgewinnungs- oder ein Vernichtungsverfahren am Platze ist, wird maßgeblich von praktischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten bestimmt. Für kleinere Betriebe, in denen die Menge der phenolhaltigen Abwässer nur einige m³ am Tage beträgt, ist die Rückgewinnung weder lohnend noch aus betrieblichen Gründen empfehlenswert, da die hierfür erforderlichen Anlagen kostspielig sind und besonderer Wartung bedürfen. Die Beseitigung der Phenolwässer läßt sich in diesem Falle auf andere Weise einfacher, mit geringerem Kostenaufwand und im Endeffekt wirkungsvoller gestalten. Für Großbetriebe dagegen ist, sofern hinsichtlich der Phenolkonzentration des Abwassers die notwendigen Voraussetzungen gegeben sind, die Entphenolung nach einem Rückgewinnungsverfahren schon deshalb ratsam, weil dadurch die mit der Abwasserreinigung sonst verbundenen Kosten beträchtlich vermindert werden können. Unter Umständen ist die Entphenolung sogar gewinnbringend (s. u.).

Die *Rückgewinnung der Phenole bewirkt nur eine Teilreinigung der Abwässer.* Das entphenolte Abwasser ist nicht phenolfrei, sondern nur phenolarm und meist durch die Begleitstoffe noch stark verunreinigt. Deshalb kann nur in Ausnahmefällen von einer weitergehenden Reinigung in nachgeschalteten Behandlungsstufen abgesehen werden. Ein solcher Ausnahmefall lag bisher bei den im Gebiet der

Emschergenossenschaft bestehenden Kokereien und Gaswerken vor, wo die Beseitigung der Abwässer durch Ableitung in die als Abwassersammler dienende Emscher erfolgt, welche vor ihrer Einleitung in den Rhein eine Flußkläranlage durchfließt. Von solchen Ausnahmefällen abgesehen, sind in den Abwasserreinigungsanlagen der Großbetriebe Phenolrückgewinnungs- und -vernichtungsverfahren vielfach kombiniert.

A. Entphenolung mit dem Ziele der Rückgewinnung der Phenole

Ursprünglich als Reinigungsverfahren entwickelt, um der unhaltbar gewordenen Verunreinigung der Gewässer entgegenzutreten, hat die Entphenolung mit Rückgewinnung der Phenole mit fortschreitender technischer Reife zunehmende wirtschaftliche Bedeutung erlangt. Die Frage der Wirtschaftlichkeit steht bei der großen Zahl der verfügbaren Entphenolungsverfahren heute im Vordergrund. Sie kann generall zugunsten des einen oder anderen Verfahrens nicht entschieden werden. Allgemein läßt sich aber sagen, daß die von BACH (5) (s. Zt. nur für das Benzolextraktionsverfahren) gegebene Übersicht abzuschätzen gestattet, ob im Einzelfalle die Entphenolung mit Gewinn durchführbar ist.

Phenolgehalt im Abwasser und Wirtschaftlichkeit der Entphenolung (nach BACH)

über 4 g/l Phenol im Abwasser	gewinnbringend,
3–4 g/l Phenol im Abwasser	meist gewinnbringend, auf jeden Fall *ohne* Verlust durchführbar,
2–3 g/l Phenol im Abwasser	kein oder nur bescheidener Gewinn, jedoch meist ohne Verlust durchführbar,
1–2 g/l Phenol im Abwasser	in der Regel nur mit Verlust durchführbar,
unter 1 g/l Phenol im Abwasser	kommt wegen Mißverhältnisses der Anlage- und Betriebskosten zur Phenolausbeute nicht in Betracht.

Abgesehen vom Phenolgehalt des Abwassers und der Phenolausbeute sind der Gehalt des Rohphenols an Karbolsäure und Kresolen, die Möglichkeiten der Aufarbeitung und die jeweiligen Marktpreise für Phenole sowie die Anlage- und Betriebskosten der Rückgewinnungsanlagen für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens bestimmend (6, 8).

I. Extraktionsverfahren

Allgemeines. Phenole lösen sich in bestimmten organischen Lösungsmitteln leichter als in Wasser. Bringt man ein phenolhaltiges Abwasser mit einem solchen Lösungsmittel zusammen, so stellt sich mit der Zeit ein Gleichgewichtszustand ein, bei dem ein um so größerer Anteil der Gesamtphenolmenge sich im Lösungsmittel befindet, je größer dessen Lösungsfähigkeit für Phenole im Vergleich mit Wasser ist. Das Verhältnis Phenolkonzentration im Lösungsmittel : Phenolkonzentration im Wasser ergibt den *Verteilungskoeffizienten.* Dieser ändert sich mit der Temperatur und Phenolkonzentration. Die Verteilungskoeffizienten der wichtigeren Lösungsmittel gegen eine zweiprozentige Karbolsäurelösung sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt (4):

Verteilungskoeffizienten verschiedener Lösungsmittel gegen 2%ige Karbolsäurelösung

Leichtbenzin	E = 0,2	t = 20° C
Benzol	2,2	20° C
Chlorbenzol	2,0	20° C
Trikresylphosphat	28,0	20° C
Diäthyläther	17,0	20° C
Dipropyläther, normal	17,0	20° C
Butylalkohol	19,0	20° C
Äthylacetat	36,0	22° C
Isopropylester	45,0	22° C
Phenosolvan	49,0	22° C
Phenosolvan	38,0	60° C

Die Verteilungskoeffizienten sind für die Beurteilung des notwendigen Mengeneinsatzes an Lösungsmittel wichtig. In der Praxis ergeben sich allerdings gewisse Abweichungen von obigen Werten, da man es bei den Phenolwässern nicht mit reinen Karbolsäurelösungen zu tun hat und andere Phenole sowie die Begleitstoffe den Verteilungskoeffizienten beeinflussen. OPPELT und MÜNZ (6) stellten beispielsweise fest, daß der Verteilungskoeffizient von Braunkohlenteeröl gegen eine etwa 0,5prozentige Karbolsäurelösung 2,8, gegen ein Generatorwasser mit einem Phenolgehalt von 11750 mg/l aber 5,1 betrug. Die Auswaschung der Phenole verläuft selektiv, und zwar werden vorzugsweise die höher molekularen – minderbegehrten – Phenole vom Lösungsmittel bevorzugt aufgenommen. Es ist daher vom praktischen Standpunkt die Extraktion möglichst weit zu treiben und gegebenenfalls in mehreren Stufen vorzunehmen, da die zuletzt extrahierten Abwasserphenole die karbolsäurereichsten sind.

In *Gegenwart von freiem Ammoniak* in der Phenollösung fallen die Verteilungskoeffizienten niedriger aus, da Phenole mit Basen Salze bilden und dann nur nach Maßgabe der hydrolytischen Dissoziation dieser Salze vom Lösungsmittel aufgenommen werden. Der Dissoziationsgrad nimmt mit steigendem Ammoniakgehalt ab. Den Einfluß von freiem Ammoniak auf den Verteilungskoeffizienten eines Braunkohlenteeröls zeigt die Abb. 138.

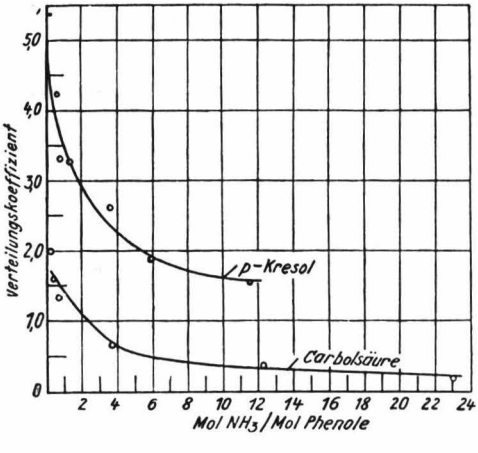


Abb. 138: Einfluß von Phenol und freiem Ammoniak im Wasser auf den Verteilungskoeffizienten (nach OPPELT und MÜNZ)

Der Verteilungskoeffizient ist nicht die allein maßgebende Eigenschaft für die praktische Eignung eines Lösungsmittels für Extraktionszwecke. Dieses muß auch folgenden Erfordernissen entsprechen:

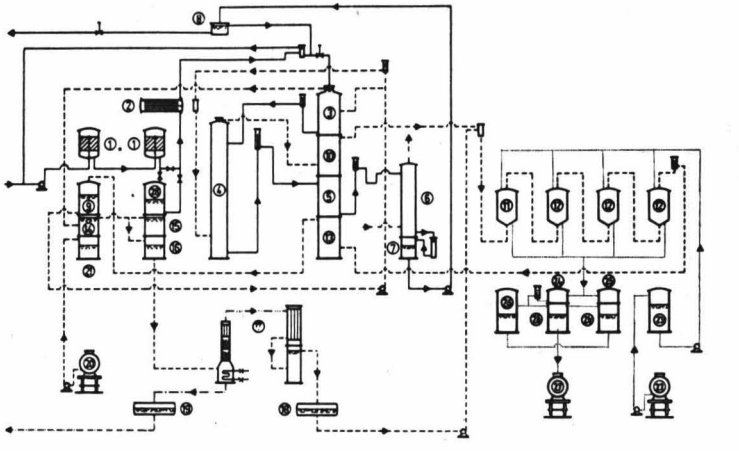
1. *Das Lösungsmittel muß billig sein und in ausreichender Menge zur Verfügung stehen.* (Benzol hat sich daher trotz seines niedrigen Verteilungskoeffizienten bei der Entphenolung der Ab-

wässer von Kokereien und Gaswerken gegen alle anderen Lösungsmittel behauptet.)

2. *Das Lösungsmittel muß in Wasser schwer löslich sein.* Von der Wasserlöslichkeit hängt die Höhe der Lösungsmittelverluste ab, und diese bilden bei Extraktionsanlagen den wichtigsten Posten der allgemeinen Betriebskosten. – Bei den höher siedenden Lösungsmitteln gehen die vom Abwasser gelösten Mengen verloren und müssen daher als Verlust gebucht werden. Die Wasserlöslichkeit beträgt (7) bei

Anilin . . .	3,5 %	Braunkohlen-Leichtöl	< 0,002 %
Chinolin . .	0,6 %	„ -Dieselöl	< 0,002 %
Benzol . . .	0,17 %	„ -Mittelöl	0,002 %
Toluol . . .	0,04 %	Trikresylphosphat .	0,003 %
Xylol . . .	0,013 %	Phenosolvan . . .	0,05–0,07 %

3. *Das Lösungsmittel darf mit dem Abwasser keine Emulsion bilden.* Emulsionen beeinträchtigen die Leistung der Entphenolungsanlage und erhöhen die Verluste an Lösungsmitteln.
4. *Das Lösungsmittel muß leicht regenerierbar sein, damit es im Kreislauf verwendet werden kann.*
5. *Das Lösungsmittel muß mit Rücksicht auf die meist notwendige weitergehende Reinigung des Abwassers ungiftig und dem biologischen Abbau zugänglich sein.* Die zur Zeit gebräuchlichen Lösungsmittel erfüllen diese Bedingung.



Gaswasser	① Schnellfilter	⑧ Hochbehälter	⑮ Lauge-Emuls.-Scheid	㉒ Natronlauge	
Benzol	② Wärmeaustauscher	⑨ Pumpenkammer	⑯ Kammer f. Benzol	㉓ Natronlauge	
Lauge	③ Wasservorwascher	⑩ Scheider f. Phenolbenz.	⑰ Destillationsanlage	㉔ Phenolatlaugescheider	
Kokereigas	④ Wasserhauptwascher	⑪ Entschwefeler	⑱ Benzolbehälter	㉕ Schwefellaugescheider	
Rohphenole	⑤ Scheider f. Wasser	⑫ Laugewascher	⑲ Rohphenolbehälter	㉖ Phenolatlaugebehälter	
Benzoldampf	⑥ Gaswascher	⑬ Scheider f. entph. Benz.	⑳ Benzol	㉗ Phenolatlauge	
Dampf	⑦ Entbenzoltes Wasser	⑭ Wasser-Emuls.-Scheid.	㉑ Reservebenzol	㉘ Spülwassersammelbeh.	

Abb. 139: Schema einer Entphenolungsanlage nach dem Benzol-Auswaschverfahren (nach WIEGMANN)

Der Entphenolung muß bei bestimmten Phenolwässern, zu denen in erster Linie die Hydrierwässer zählen, neben der allgemein üblichen Entteerung bzw. Entölung eine Vorbehandlung zwecks *Beseitigung von Sulfiden und Schwefelwasserstoff*

vorangehen. Dies geschieht durch zweistufige Begasung mit Kohlensäure bzw. Luft. Aus den abgetriebenen Gasen läßt sich der Schwefel zurückgewinnen (Alkazid-Verfahren). Die zurückgewonnene Schwefelmenge kann beträchtlich sein.

1. Das Benzol-Auswaschverfahren (POTT-HILGENSTOCK-Verfahren) (8–10):

Prinzip des Verfahrens. Das Phenolwasser wird in seinem Urzustand, d. h. vor der Ammoniakabtreibung, der Entphenolungsanlage zugeführt. Hier durchläuft

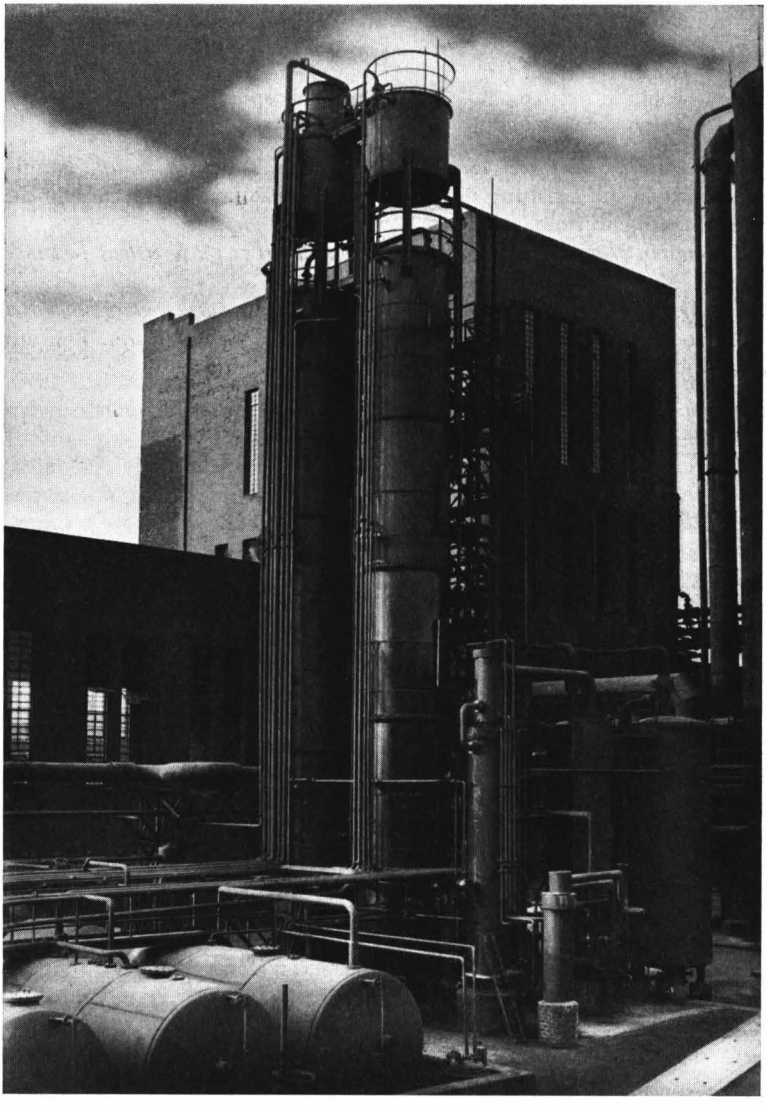


Abb. 140: Entphenolungsanlage nach dem Benzol-Auswaschverfahren (aus dem Jahresbericht 1949 der Emschergenossenschaft)

es zunächst eine Vorreinigung, um Teerteilchen, Staub und Öl, die sonst in das Lösungsmittel übergehen und den Entphenolungsbetrieb erschweren, zurückzuhalten. Dies geschieht in Absetzbehältern oder in Filtern, die mit Eisenspänen, Raschigringen oder Filterkies gefüllt sind. Die Auswaschung der Phenole geht bei leicht erhöhter Temperatur vor sich, da sich dann das Gleichgewicht zwischen Phenolgehalt im Wasser und im Benzol rascher einstellt und auch die spätere Trennung der Flüssigkeiten leichter verläuft. Die Extraktion wird in einer ersten Stufe mit wenig Lösungsmittel, das durch Destillation regeneriert wird, durchgeführt, weil man durch eine solche Vorwäsche das in der Hauptstufe umlaufende Lösungsmittel gleichmäßig sauberhalten kann. Das entphenolte Abwasser fließt über einen Benzolabscheider, gegebenenfalls nach Abtreibung des gelösten Benzols, in die Ammoniakfabrik. Das in der Hauptstufe mit Phenol angereicherte Benzol wurde früher durch Destillation aufgearbeitet, heute wird es allgemein mit Natronlauge regeneriert (Laugeverfahren), wobei eine Phenolatlauge anfällt, die zur Aufarbeitung an Betriebe der Teer berarbeitenden Industrie abgegeben wird. Die Reinheit der Phenolatlauge ist für den Erlös bestimmend. Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, die ebenfalls von der Lauge aufgenommen werden, müssen deshalb in einem vorgeschalteten Entschwefler entfernt werden (s. Abb. 139 und 140).

1957 waren im rheinisch-westfälischen Industriegebiet insgesamt 27 Entphenolungsanlagen nach dem Benzol-Natriumphenolat-Verfahren im Betrieb. Sie erzeugten zusammen 800 t Reinphenole monatlich bei einem durchschnittlichen Wascheffekt von 90 bis 92%.

Der Wascheffekt solcher Anlagen ist um so besser, je höher die relative Menge des umlaufenden Benzols ist und je mehr sich dieses mit organischen Basen, wie Pyridin und Chinolin, die den Verteilungskoeffizienten heraufsetzen, anreichert.

Auch die Bauart und Füllung des Waschturmes spielen dabei eine Rolle. Bei hohem Phenolgehalt des Abwassers wird in zwei Stufen ausgewaschen, da sich sonst bei der Gegenstromextraktion zu lange Waschwege und entsprechend hohe Waschtürme ergeben. – Die *Verluste an Benzol* betragen etwa 0,4 bis 0,5 kg je m^3 Abwasser und machen etwa 30 bis 35% der Betriebskosten aus.

2. Das Phenosolvanverfahren (4, 13, 15, 59)

In seiner gegenwärtigen Form ist das Phenosolvanverfahren (s. Abb. 141, 142) von der I.G.-Farbenindustrie A.G. in Zusammenarbeit mit der Lurgi G.m.b.H. entwickelt worden.

Phenosolvan ist ein Gemisch aliphatischer Ester vom Typ des Butylacetats. Es besitzt sehr geringe Wasserlöslichkeit, hat aber ein hohes Lösungsvermögen gegenüber Phenolen (Verteilungskoeffizient gegen zweiprozentige Karbolsäurelösung: 49).

Phenosolvan siedet zwischen 100 und 130°C und hat eine Dichte von 0,88. Demnach läßt sich die Regenerierung durch einfache Destillation durchführen und ergibt ein völlig reines Produkt, das ohne Beeinträchtigung des Auswascheffektes in den Kreislauf zurückgenommen werden kann. Ferner können auch die vom Phenolwasser während der Extraktion gelösten Phenosolvanmengen durch kurzwährende Dampfdestillation in 1% der Wassermenge zurückgewonnen werden.

Betriebliche Erfahrungen. Bei den schwierig zu behandelnden Braunkohlenschwelwässern gelingt die Entphenolung im Dauerbetrieb bis auf Werte um und unter

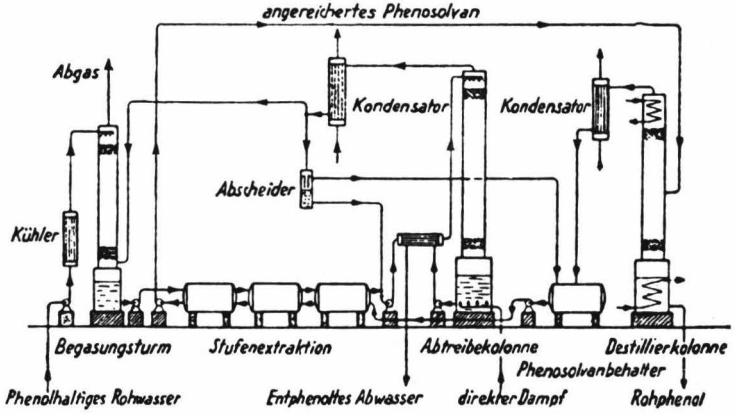


Abb. 141: Schema einer Phenosolvananlage (Lurgi-Ges. f. Chemotechnik, Frankfurt a. M.)

50 mg/l. Die Extraktionswirkung liegt also höher als bei anderen Auswaschverfahren. Über betriebliche Schwierigkeiten durch Emulsionsbildung ist bisher nichts bekannt geworden. Durch stark ammoniakhaltige Abwässer wird aber Phenosolvan in geringem Maße verseift. In solchen Wässern treten infolgedessen Phenosolvanverluste auf, die nicht mehr erfaßbar sind. Durch vorheriges Begasen des Phenolwassers mit Kohlensäure kann jedoch der störende Einfluß der Alkalität ausgeschaltet werden.

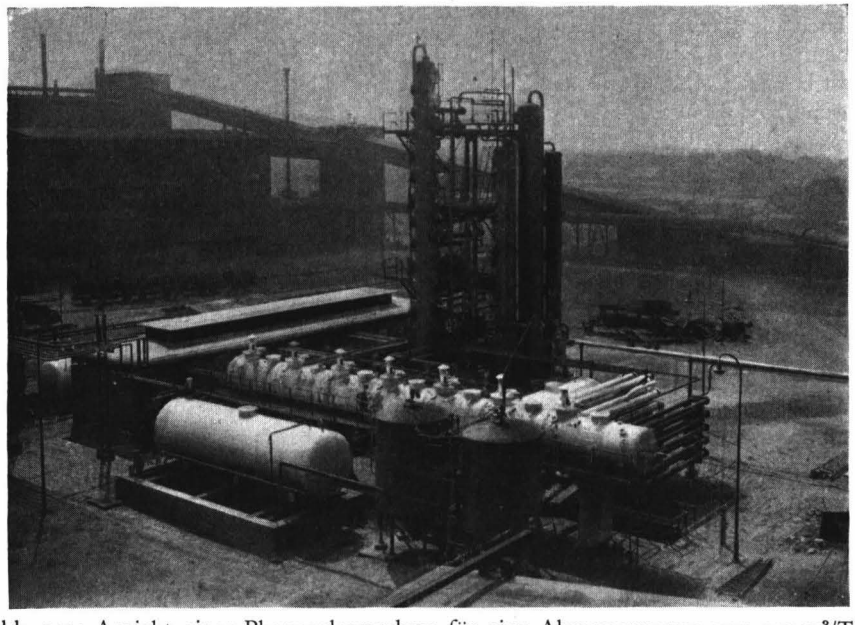


Abb. 142: Ansicht einer Phenosolvananlage für eine Abwassermenge von 500 m³/Tag (Lurgi-Ges. f. Chemotechnik, Frankfurt a. M.)

Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens in seiner Anwendung auf Braunkohlenschwelwässer läßt sich erhöhen, wenn man einen Teilstrom des Ablaufs der Entphenolungsanlage mit bestimmten phenolhaltigen Fraktionen des Teeröls zusammenbringt und mischt, um ihn dann der Entphenolungsanlage noch einmal zuzuführen. Besonders phenolreich ist die zwischen 150 und 210°C siedende Fraktion des Öls, die bei Temperaturen zwischen 70 und 90° mehr als die Hälfte ihres Phenolgehaltes, darunter etwa 90% der Karbolsäure, an das Schwelwasser abgibt. Die benötigten zusätzlichen Einrichtungen sind aus Abb. 143 ersichtlich.

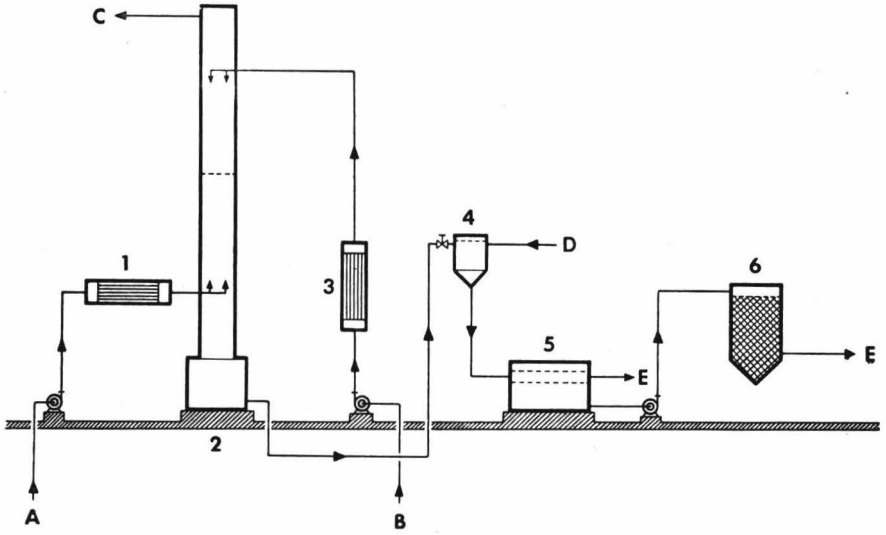


Abb. 143: Schema einer Druckextraktionsanlage zur Anreicherung von Phenol-Dünnwasser aus Teer und phenolreichen Ölfraktionen als Vorstufe der Phenosolvanbehandlung (Lurgi-Ges. f. Chemotechnik, Frankfurt a. M.)
A phenolreiche Ölfraktion, B Dünnwasser, C entphenoltes Öl, D Schwelwasser, E mit Phenol angereicherter Ablauf, 1, 3 Wärmeaustauscher, 2 Extraktionsturm, 4 Sammelbehälter, 5 Ölabscheider, 6 Ölfilter

Für die Entphenolung kleiner Abwassermengen bis unter 1 m^3/h hat die Lurgi G.m.b.H. eine Phenosolvan-Kleinanlage entwickelt. In dieser Anlage kann der Phenolgehalt des Wassers auf 20 bis 50 mg/l herabgesetzt werden (s. Abb. 174 auf S. 484).

3. Sonstige Extraktionsverfahren

Trikresylphosphat ist zwar als Extraktionsmittel mehrfach im großen benutzt worden, hat sich aber wegen seiner unbefriedigenden Regenerierbarkeit bei Phenolwässern mit hohem Gehalt an Begleitstoffen nicht bewährt. Aus diesem Grunde eignet es sich nicht für Braunkohlenschwelwässer. Bei Hydrierwässern, die arm an Begleitstoffen und mehrwertigen Phenolen sind, hat es sich aber als brauchbar erwiesen. – Der Wascheffekt von Trikresylphosphatanlagen entspricht etwa dem der Benzolauswaschung (11, 12).

Neben Benzol, Trikresylphosphat und Phenosolvan sind zahlreiche andere Lösungsmittel zur Durchführung der Extraktion vorgeschlagen worden. Die

leichten Teeröle vom spez. Gewicht 0,95, die zwischen 170 und 300°C sieden, sollen ein höheres Lösungsvermögen für Phenole als das Benzol haben und sich in Wasser schlechter lösen. Auch die *höher siedenden Fraktionen des Teeröls* (Siedepunkt zwischen 230 und 350°C mit dem spez. Gewicht 1,04), das *Waschöl der Benzolfabrik, hydrierte Teeröle* und *Waschmittel, die mit Phenolen Molekülverbindungen eingehen* sowie *Benzol mit etwa 65% Blasenrückstand* sind als geeignetes Extraktionsmittel für Phenolwässer vorgeschlagen worden. Ferner sind *Teersäuren mit Siedepunkt über 230°, Phenolhomologen*, z. B. Tetraalkyl- oder Arylphenole, *Teerfraktionen mit den Siedegrenzen 230 bis 275°, hydrierte Teerfraktionen mit Siedegrenzen* 200 bis 350°, *Kohlenwasserstoffe* und *Mineralöle* genannt worden.

Größere technische Bedeutung haben diese Verfahren in Deutschland bisher nicht erlangt. Soweit Versuche damit durchgeführt wurden, hat sich herausgestellt, daß Vorzüge, die das eine oder andere Lösungsmittel im Laboratoriumsversuch vor dem Benzol besitzt, durch Nachteile im praktischen Betrieb, wie z. B. Neigung zur Emulsionsbildung, Nachlassen des Lösungsvermögens für Phenole u. a. m., wieder aufgehoben werden.

Die Vorteile, die ein Lösungsmittel bietet, das zugleich betriebseigenes Produkt ist, haben in der Braunkohlenindustrie von jeher die Aufmerksamkeit auf die Braunkohlenteeröle bzw. bestimmte Fraktionen derselben gelenkt. Die Erfahrungen damit faßt KERSTEN (7) folgendermaßen zusammen:

Gegenüber Braunkohlenschwelwässern haben Braunkohlenteeröle eine beachtliche Wirkung, die der des Benzols nicht nachsteht. Schwere Teeröle haben im allgemeinen anscheinend eine bessere Waschwirkung als die spezifisch leichteren, doch muß diese für jedes Abwasser besonders geprüft werden. Für die Praxis sind Braunkohlenteeröle geeignet, wenn relativ große Waschölmengen umlaufen, die Phenolgewinnung durch Laugung erfolgt und die Waschölverluste niedrig gehalten werden. (Bei Verwendung hochtouriger Separatoren betragen die Verluste 0,005%, bezogen auf das Abwasser.) – Der Wascheffekt wird durch Erhöhung der Temperatur auf 60° nicht verbessert, jedoch tritt die Trennung der Flüssigkeiten dann leichter ein. Sollen Fettsäuren und Phenole isoliert erfaßt werden, ist die Laugung in der ersten Stufe mit Sodalösung (die die Fettsäuren aufnimmt), in der zweiten mit Natronlauge durchzuführen.

II. Ausdämpfverfahren

Allgemeines. Durch Einblasen von Dampf in das zum Sieden erhitzte Phenolwasser werden neben anderen flüchtigen Bestandteilen auch die Phenole ausgetrieben, von diesen aber fast ausschließlich die einwertigen Vertreter der Körperklasse. Das Dampf-Phenol-Gemisch wird durch heiße Natronlauge geleitet, wobei die Phenole absorbiert und als Phenolatlauge gewonnen werden.

Vom Gesichtspunkt der Abwasserreinigung hat die Ausdämpfung gegenüber den anderen gebräuchlichen Verfahren der Entphenolung insofern gewisse Nachteile, als nur die wasserdampfflüchtigen Phenole und die sonstigen flüchtigen Abwasserverunreinigungen dabei ausgetrieben werden. Infolgedessen ergibt sich für dieses Verfahren eine relativ stärkere Belastung etwa nachgeschalteter Reinigungsstufen.

Vom Betriebsstandpunkt aus betrachtet, bietet das Verfahren jedoch einige entschiedene Vorteile. Während z. B. bei der Extraktion außer Karbolsäure und den Kresolen auch die weniger begehrten mehrwertigen Phenole, ferner unerwünschte

asphaltartige Stoffe und andere im Waschmittel lösliche Bestandteile (die den Wert des gewonnenen Erzeugnisses herabsetzen und die Aufarbeitung erschweren) gewonnen werden, liefert das Ausdämpfverfahren ein an Karbolsäure und Kresolen sehr reiches und daher hochwertiges Produkt, dessen Absatz im allgemeinen keine Schwierigkeiten bereitet. Der Anteil der für den Wert des Produktes maßgebenden Phenole am Gesamtphenolgehalt des Erzeugnisses ist höher, wenn bei der Ausdampfung keine vollständige Abtreibung der flüchtigen Phenole erfolgt, da hinsichtlich der Flüchtigkeit gerade die begehrte Karbolsäure an erster Stelle steht, und die bei der Bewertung nicht berücksichtigten, schwerer flüchtigen Phenole zuletzt erfaßt werden. Für die Beurteilung der Reinigungswirkung des Verfahrens ist dieser Gesichtspunkt wichtig.

1. Das Koppers-Verfahren (4, 14) (DRP 667628, 703050).

Der Austreibung der Phenole geht eine Vorbehandlung des Abwassers voraus, um die Kohlensäure und den Schwefelwasserstoff zu entfernen. Diese «*Entsäuerung*» soll die Natronlauge vor einer vorzeitigen Erschöpfung infolge Umsetzung zu Karbonat bzw. Sulfid bewahren. Die Entsäuerung wird durch kurzwährendes Einblasen von Dampf unter Vermeidung von Phenolverlusten bewirkt. Bei Braunkohlenschwelwässern wird die Abtreibung der mit den Phenolen übergehenden flüchtigen Fettsäuren durch Verwendung von ammoniakhaltigem Dampf zurückgedrängt, sofern der NH_3-Gehalt des Dampfes sich in Grenzen von 10 bis 50 g/l (bezogen auf Dampfkondensat) hält.

Die Abwassermenge nimmt während der Ausdämpfung des Phenols infolge der Kondensation des Dampfes um 25 bis 30% zu. Sorgfältige Einhaltung der richtigen Temperaturen ist für den Erfolg des Verfahrens ausschlaggebend. Das aus der Phenolatlauge gewinnbare Phenolöl besteht zu 80% aus Karbolsäure, den Rest bilden die Homologen, vornehmlich die Kresole.

Das Schema einer Schwelwasser-Entphenolungsanlage nach dem Koppers-Verfahren zeigt Abb. 144. Das heiße entsäuerte Phenolwasser wird aus einem

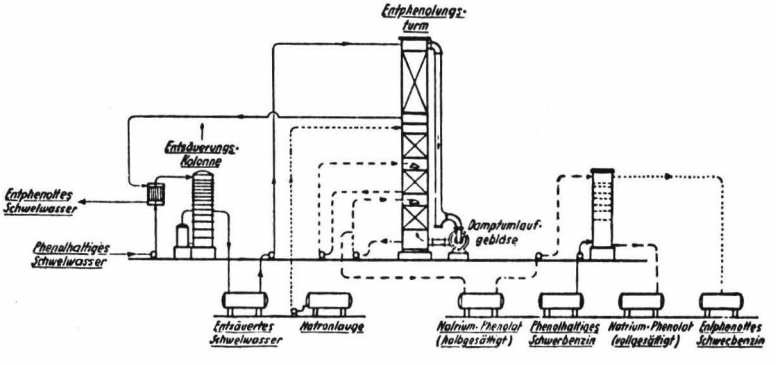


Abb. 144: Schema einer Entphenolungsanlage nach dem Koppers-Verfahren

Vorratsbehälter in die Ausdämpfstufe des Entphenolungsturmes gefördert. Diese nimmt den oberen Teil des Turmes ein und ist mit Holzhorden gefüllt, über die das Phenolwasser abstürzt. Von unten strömt dem Wasser der Kreislaufdampf entgegen und treibt die flüchtigen Phenole aus. Das Abwasser gelangt über einen

Wärmeaustauscher zum Abfluß; der phenolbeladene Dampf wird im unteren Teil des Entphenolungsturmes in mehreren übereinander angeordneten, mit Raschig-Ringen gefüllten Waschern im Gegenstrom durch Natronlauge geführt und gibt an diese seinen Phenolgehalt ab. Die anfallende, mit Phenolen zu etwa 50 bis 60% abgesättigte Phenolatlauge rieselt anschließend nach Kühlung auf 40 bis 50° C in einem weiteren Turm durch von unten her eingeführtes Schwelbenzin, wobei letzteres entphenolt und die Phenolatlauge vollständig abgesättigt wird.

Die Zusammensetzung eines nach dem Koppers-Verfahren entphenolten Braunkohlenschwelwassers ist aus folgender Tabelle ersichtlich (18):

Zusammensetzung eines nach dem Koppers-Verfahren entphenolten Braunkohlenschwelwassers (Jahresmittelwerte)

pH-Wert	9,0	Ammoniak, g/l	4,9
flüchtige Phenole, g/l	1,6	$KMnO_4$-Verbrauch, g/l	75,5
Gesamtphenolgehalt, g/l	12,7	Abdampfrückstand, g/l	15,0
flüchtige Fettsäuren, g/l	13,6		

2. *Sonstige Ausdämpf- bzw. Eindampfverfahren*

Die neben dem Koppers-Verfahren vorgeschlagenen anderen Verfahren der Ausdämpfung oder Verdampfung von Phenolwässern haben größere technische Bedeutung nicht erlangt.

Bei allen Verfahren der Verdampfung ist der leitende Gedanke, die schwache Konzentration, in der die Phenole im Abwasser vorliegen, durch Einengung zu erhöhen, um die Wiedergewinnung zu erleichtern. Erwähnt seien u. a. das *Verfahren der I.G.-Farbenindustrie A.G.* nach DRP 455307, von BRUNS nach DRP 481306, von SCHMIDT nach PA Sch 90409, der *Phönix A.G., Hörde*, nach DRP 307652, von GRUHL nach PA G 76621 und der *Deutschen Erdöl A.G.* nach DRP 573500.

Verschiedentlich ist der Vorschlag gemacht worden, die bei der Ausdämpfung ausgetriebenen Phenole nicht mit Natronlauge, sondern in anderer Weise, z. B. mit Absorptionsmitteln, Kohlenwasserstoffen, Steinkohlenteeröl u. a. zu erfassen. Hierzu gehören Vorschläge von TAYLOR (24), der Standard Oil Development Co. (25) und von WIEGMANN (26).

Ein weiterer Vorschlag der *I.G.-Farbenindustrie* nach DRP 670272 und 675391 geht dahin, die Entphenolung durch rektifizierende Destillation des Phenolwassers, gegebenenfalls unter Einführung von Inertgasen auszuführen. – Nach dem *Verfahren von* DR. OTTO *und Co.* (PA O 22745) wird Phenolwasser zur Erzeugung von direktem Dampf für Destillationsanlagen verwendet. – Auf die Möglichkeit der destillativen Aufarbeitung weisen PETTET (17) und v. SAHR (18) hin (s. Abb. 145).

Allgemein gesprochen, versprechen solche und ähnliche Verfahren infolge des außerordentlich hohen Wärmebedarfs keine oder zu geringe Wirtschaftlichkeit, um gegen die zur Zeit gebräuchlichen, technisch gut durchgebildeten Verfahren in Wettbewerb treten zu können. Sie mögen aber beachtenswert sein, wenn mit Rücksicht auf den Vorfluter eine völlige Aufarbeitung des Phenolwassers gefordert werden muß.

III. Adsorptionsverfahren

Allgemeines. Grundgedanke der Adsorptionsverfahren ist, die Phenole durch oberflächenwirksame Stoffe, wie Aktivkohle, Kieselgel, Wofatit u. a. m., zu adsorbieren, um sie in dieser angereicherten Form leichter isolieren zu können. Die Verfahren haben eine weitgehende Reinigungswirkung und sind in dieser Hinsicht den anderen Entphenolungsverfahren mit Rückgewinnung der Phenole weit überlegen. In betrieblicher Hinsicht haben sie aber den Nachteil, daß außer den Phenolen zahlreiche andere Inhaltsstoffe des Abwassers vom Adsorptionsmittel aufgenommen werden, so daß das gewonnene Rohphenolöl bzw. die Phenolatlauge schwierig aufzuarbeiten sind und die Regeneration des Adsorptionsmittels nicht immer leicht gelingt. Das Filtermaterial muß daher häufig erneuert werden.

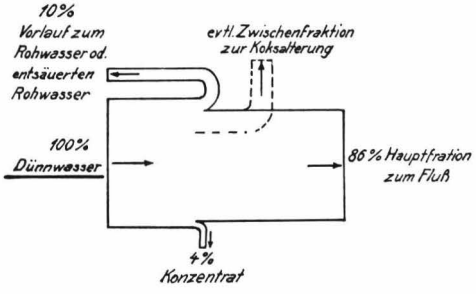


Abb. 145: Destillative Aufarbeitung von Schwelwasser nach v. Sahr

1. *Das Aktivkohle-Verfahren der Carbo-Norit-Union* (Lurgi-Gesellsch. f. Chemotechnik) (27, 28, 29).

Das gut vorgereinigte Abwasser wird durch Aktivkohle in geschlossenen Filtern (s. Abb. 146) von seinen Inhaltsstoffen befreit und fließt dann aus der Anlage wieder ab. Nach Erschöpfung der Kohle werden die adsorbierten Stoffe mit Benzol aus der Kohle wieder herausgelöst. Das Benzol-Phenol-Gemisch wird durch Destillation in seine Bestandteile zerlegt. Das Benzol gelangt in reinem Zustande in den Kreislauf zurück, während als Rückstand Rohphenolöl zurückbleibt. Das im Aktivkohlefilter noch verbliebene Benzol wird durch Dampf ausgetrieben und im Kondensat zurückgewonnen. Das Filter ist nach dieser Behandlung für eine neue Beschickung betriebsfertig.

Die für die Adsorption günstigste Temperatur beträgt 60 bis 65 °C. Die *Beladungszeit* des Filters beträgt 4 Stunden; die *Extraktion mit Benzol* dauert 3,5 Stunden, die *Regeneration* 30 Minuten.

Der Phenolgehalt des abfließenden Abwassers beträgt im Mittel 50 mg/l. Das entphenolte Abwasser ist klar; daraus gewonnene Ammonsalze sind farblos.

Die *im Kreislauf verwendete Benzolmenge* beträgt 12,5% der Abwassermenge, ist also verhältnismäßig gering. Bei der Auswaschung wird das Benzol mit etwa 1,5% Phenol beladen. – Um die Benzolverluste zu vermindern, werden die Kondensate zum Rohwasser gegeben und nochmals durch die Anlage geführt. Verluste können aber auch durch Verdunstung und vor allem durch Abgang mit dem Rohphenolöl entstehen. Der Abgang beträgt 38,4 bis 74 kg/t Rohphenolöl. – Das Verfahren ist für Braunkohlenschwelwässer nicht geeignet.

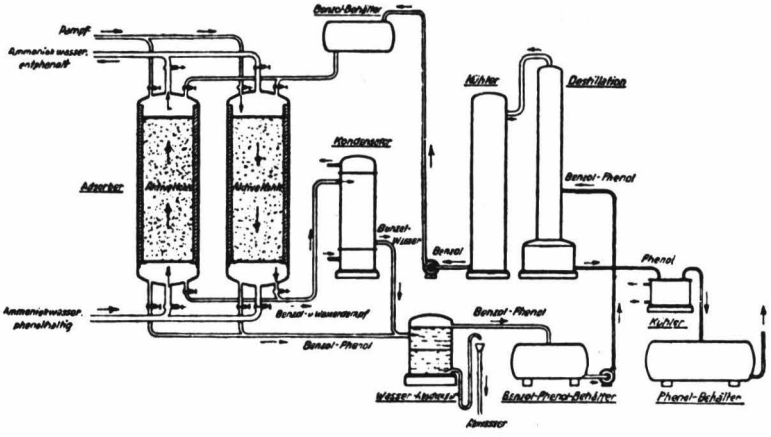


Abb. 146: Schema einer Entphenolungsanlage nach dem Aktivkohle-Verfahren

2. *Das Corby-Verfahren* (22).

Das Verfahren eignet sich für Gaswerke mit Sulfatgewinnung aus dem Rohgas. Es umfaßt folgende Stufen der Behandlung: Mechanische Klärung des Abwassers in Absetzbecken mit 8 Stunden Verweilzeit, danach Kühlung und Filtration durch geschlossene Sandfilter, Ansäuerung des Filtrats mit Salzsäure, Behandlung in einem Anionenaustauscher zwecks Entfernung der Thiosulfate und Rhodanide (die Regeneration der Austauschermasse geschieht mit Ammoniaklösung, die ihrerseits durch Destillation zurückgewonnen wird, während der Destillationsrückstand mit Hilfe eines Unterwasserbrenners auf 1% der ursprünglichen Gaswassermenge eingeengt wird), Filterung durch geschlossene Aktivkohlefilter zur Entfernung der ein- und mehrwertigen Phenole (die erschöpfte A-Kohle wird mit Benzol gewaschen und extrahiert, das Benzol dann durch Destillation regeneriert, wobei als Nebenprodukt ein Phenolöl anfällt), Neutralisation mit Kalk.

Der Ablauf der Anlage ist klar und farblos. Über die sonstigen Eigenschaften und die Zusammensetzung liegen folgende Angaben vor:

pH-Wert	7–9	Phenole, mg/l	unter 10
Rhodanide (CNS), mg/l	0,4	Thiosulfate (S_2O_3), mg/l	unter 10
Oxydierbarkeit (O_2) mg/l	unter 70		

Eine Großanlage für einen Gaswasserdurchsatz von 830 m³/Tag ist von der Permutit Co. Ltd. in Corby gebaut worden.

3. *Sonstige Adsorptionsverfahren*

Andere Verfahren der Entphenolung von Abwässern auf adsorptivem Wege sind bisher praktisch nicht angewandt worden. Ein Teil dieser Verfahren stellt eine Verbindung der Adsorption mit der Extraktion dar; sie werden als kombinierte Verfahren unter «sonstige Entphenolungsverfahren» behandelt.

Nach *DRP 633625* (I.G.-Farbenindustrie) wird die Extraktion der von der A-Kohle aufgenommenen Stoffe mit flüssigem Ammoniak vorgenommen. Das Ammoniak wird dann durch Abdestillation wiedergewonnen, der Phenolrückstand wird rektifiziert.

Die I.G.-Farbenindustrie A.G. (30) benutzt ferner für die Entphenolung organische Austauscher, wie z. B. *Wasserstoffpermutit oder Wofatit.* Dieser Kunstharzaustauscher vermag Phenole bis zu 4 bis 10 Gew.-% aufzunehmen. – Wofatit wird als Adsorbens auch beim *Verfahren des Weißelstervarbandes* (31) verwendet. Bei diesem mit Braunkohlenschwelwässern versuchsweise erprobten Verfahren wird die Isolierung der Phenole und die Regeneration des Adsorbens mit Methanol oder – bei Schwelereien – mit betriebseigenen Ketonölen vorgenommen. Großanlagen nach diesem Verfahren sind ausgeführt worden.

IV. Sonstige Entphenolungsverfahren

Entphenolungsverfahren mit Rückgewinnung der Phenole, die auf anderer als extraktiver, adsorptiver oder destillativer Grundlage beruhen, sind zwar in großer Zahl vorgeschlagen oder zum Patent angemeldet worden, haben aber bisher keine praktische Bedeutung erlangt, Da aber einige von ihnen gewisse Aussichten für die praktische Bewährung zu bieten scheinen, sei kurz auf die wichtigsten eingegangen.

Bei den *kombinierten Verfahren* wird die Phenolgewinnung stufenweise oder in einstufiger Anlage unter gleichzeitiger Anwendung grundsätzlich verschiedener Isolierungsverfahren durchgeführt. Die Nachteile des Benzolauswaschverfahrens mit seinen hohen Benzolverlusten und des A-Kohle-Verfahrens infolge rascher Erschöpfung der Adsorptionsfähigkeit der Kohle sucht WIEGMANN (8) durch folgende Kombination zu vermeiden: Das Ammoniakrohwasser wird nach der Entteerung mit Benzol extrahiert und dann durch A-Kohlefilter geleitet. Dieses adsorbiert nicht nur die Restphenole, sondern auch das im Wasser gelöste Benzol. Da solchermaßen die A-Kohle nur die Feinreinigung des Wassers zu übernehmen hat, bleibt sie länger wirksam. Eine Anlage der Firma Dr. Otto & Co. auf den Partington-Werken in Manchester arbeitet nach diesem Prinzip (DRP 573 103).

DRP 543 791 kombiniert Extraktion und Adsorption in einem mit A-Kohle gefüllten Waschbehälter, in welchem das Abwasser mit wasserunlöslichen Lösungsmitteln behandelt wird.

Beim Verfahren der Werschen-Weißenfelser Braunkohlen A.G. (32) werden die extrahierten Phenole aus dem wasserunlöslichen Waschmittel mit feingemahlenem Kalkhydratpulver ausgefällt und auf ein streufähiges Desinfektionsmittel verarbeitet.

Auf Auswaschung der Phenole aus den Destillationsgasen oberhalb des Taupunktes beruht DRP 545 413.

B. Reinigungsverfahren ohne Phenolrückgewinnung

I. Reinigung auf biologischer Grundlage

Allgemeines. Daß phenolhaltige Abwässer dem natürlichen Abbau zugänglich sind, ist bereits seit langem bekannt. Ihre Reinigung in künstlichen biologischen Anlagen mit häuslichem Abwasser wird auch seit Jahrzehnten mit Erfolg betrieben, und in der Literatur sind zahlreiche Angaben über die in städtischen biologischen Anlagen mit der Reinigung eines Gemisches von phenolhaltigem und städtischem Abwasser gemachten Erfahrungen enthalten. Das Tropfkörperverfahren haben FOWLER, ARDERN und LOCKETT (33), ferner THUMM (34), BACH (35) und OTT (36) empfohlen. Zahlreiche andere Autoren erwähnen Schwierigkeiten,

die im Betrieb solcher Anlagen aufgetreten sind, und Mittel zu ihrer Behebung. – Das Belebtschlammverfahren findet sich u. a. in Veröffentlichungen von SIERP (38) als brauchbar für die Reinigung phenolhaltiger städtischer Abwässer genannt. Für die gleichen Zwecke wurde im Gebiet der Emschergenossenschaft das Emscherfilter angewandt (Abb. 147). Die Erfahrungen mit Phenolwässern in städtischen biologischen Anlagen (auch Rieselfeldern) lassen sich kurz dahin zusammenfassen, daß zur Aufrechterhaltung der Abbauvorgänge die Phenolmenge im Abwasser eine bestimmte Konzentration nicht überschreiten darf. Die Reinigung geht im allgemeinen befriedigend vor sich, wenn der Phenolgehalt durch die Verdünnung mit städtischem Abwasser auf etwa 40 bis 50 mg/l herabgesetzt wird. Es liegen aber Literaturangaben vor, denen zufolge städtisches Abwasser mit wesentlich höherem Phenolgehalt in biologischen Anlagen bei vorsichtiger Einarbeitung mit steigenden Phenolmengen erfolgreich behandelt worden ist. «Phenolstöße» müssen aber vermieden werden.

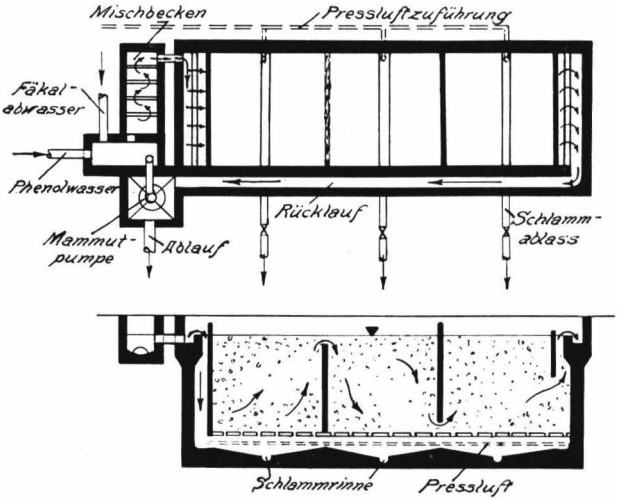


Abb. 147: Schema des Emscherfilters

Die nähere Beobachtung der Abbauvorgänge führte zu der Erkenntnis, daß von bestimmten Phenolkonzentrationen an eine Umstellung der Organismenwelt auf den Phenolabbau erfolgt, und daß – nachdem diese Umstellung einmal erfolgt ist – die Geschwindigkeit, mit der Phenol abgebaut wird, ziemlich beträchtlich ist. Bei niedrigem Phenolgehalt hingegen bedarf es dieser Umstellung nicht; vielmehr erfolgt in diesem Falle der Abbau gleichzeitig mit dem der anderen organischen Stoffe.

Weitere Versuche von SIERP und FRÄNSEMEIER (38) ergaben, daß sich am Phenolabbau nicht nur Bakterien, sondern auch andere Mikroorganismen, namentlich Pilze, beteiligen, letztere besonders dort, wo die Bakterien durch Sterilisation abgetötet worden sind. Es gelang den genannten Autoren nicht, Zwischenprodukte des Abbaus zu erhalten. Nach EVAND (39) soll aber Catechol das erste Oxydationsprodukt des Phenols sein und im Verlauf des weiteren Abbaus Ameisensäure als Zwischenprodukt gebildet werden. Als weiteres Zwischenprodukt des biologischen Abbaus wurde von LANDA (16) Mukonsäure isoliert.

Endprodukte sind stets Kohlensäure und Wasser, und die Kohlensäurebildung läuft mit der Sauerstoffaufnahme parallel. Der Abbau geht selbst bei größeren Konzentrationen (2000 mg/l) vor sich, sofern genügend eingearbeitete Bakterien und Nährstoffe sowie Sauerstoff vorhanden sind. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten auch CZEKALOWSKI und SKARZYNSKI (40) sowie LIEB (41) und WOLMER (58). Mit gleichem Erfolg hat BRINGMANN den Abbau von Phenolen in reinen Lösungen und Gaswässern mit Strahlpilzen der Gattung Nocardia durchgeführt (61). SIERP und FRÄNSEMEIER stellten ferner fest, daß die Abbaugeschwindigkeit nicht nur von der Konzentration der Phenole und der sonstigen organischen Stoffe, sondern auch von der Anwesenheit und Menge bestimmter Nährstoffe, wie Ammoniak und Phosphat, abhängt. Auftretende Ermüdungserscheinungen werden durch Nährstoffmangel, und zwar durch das Fehlen von ausreichenden Mengen von Ammonsalzen und Phosphaten hervorgerufen. Die Verfasser beobachteten auch eine ausgesprochene Abhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit von der Temperatur.

Aus der gleichen Zeit stammen die Beobachtungen von NOLTE, FROMKE und MEYER (42), welche auf dieser Grundlage das P-Verfahren des Flußwasser-Untersuchungsamtes Magdeburg zur biologischen Reinigung phenolhaltiger Abwässer entwickelt haben (s. u. und S. 91).

1. *Das P-Verfahren des Flußwasser-Untersuchungsamtes Magdeburg* (42, 44, 45) (DRP 638148).

In der neuesten Ausführungsform besteht die P-Anlage aus einem Sammel- und Ausgleichsbecken mit Belüftungseinrichtung, einem längsdurchflossenen Belebtschlammbecken mit Belüfterwalze und zusätzlicher Druckluftbelüftung und dem Nachklärbecken. Im Belebtschlammbecken ist das Prinzip der Stufenbelastung angewandt; das Abwasser wird mit dem Rücklaufschlamm an verschiedenen Stellen der Längsseite des Beckens eingeführt. Eine Anlage dieser Art zeigt die Abb. 148 nach einem Entwurf der Aquapura K.G., Berlin-Charlottenburg.

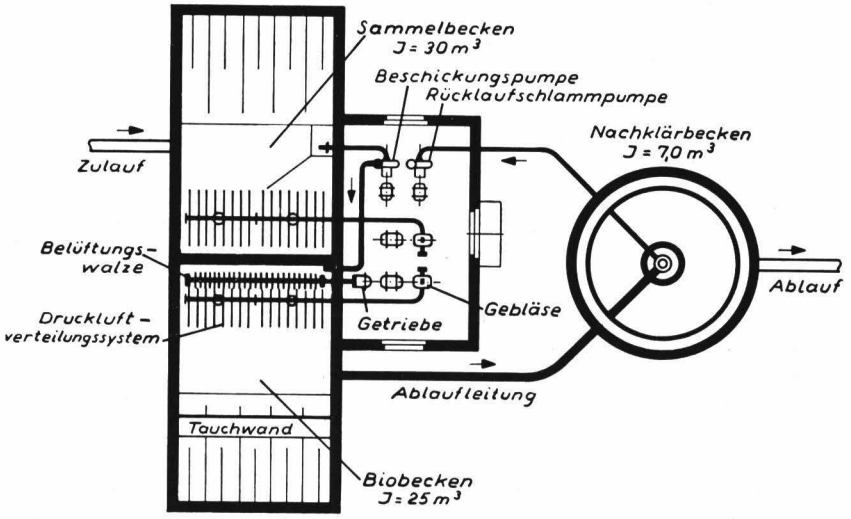


Abb. 148: P-Anlage zur biol. Reinigung von Phenolabwässern (Aquapura, Bln.-Chlbg.)

Betriebliche Erfahrungen. Die Abbauleistung kann auf durchschnittlich 2,0 bis 2,5 kg BSB_5 je m^3 Beckeninhalt täglich gesteigert werden. Bei der angegebenen Belastung wird eine etwa 90%ige Reinigungswirkung erzielt. Die Phenolwerte im Ablauf bewegen sich dabei innerhalb der Grenzen von etwa 75–100 mg/l, wenn das Verfahren auf Braunkohlenschwel- und -hydrierwässer angewandt wird. Um den Restphenolgehalt abbauen zu können, muß die Raumbelastung aber erheblich herabgesetzt werden.

Der *Schlammanfall*, der in den Versuchsanlagen bei allerdings sehr schwacher Belastung (0,6 kg BSB_5/m^3 Beckeninhalt) normal ist, war in den hoch belasteten Großanlagen so gering, daß eine Nachklärung sich praktisch erübrigte. Die Kleinorganismenwelt hoch belasteter P-Anlagen besteht fast ausschließlich aus Bakterien; Protozoen sind an den Abbauvorgängen nicht beteiligt. Es kommt mithin auch zu keiner Ausflockung der Kolloide. In schwach belasteten Anlagen mit normaler Schlammbildung wurden hingegen unter den auftretenden Organismen Glockentierchen massenhaft beobachtet.

Die *Empfindlichkeit hoch belasteter P-Anlagen gegen Störungen* des Abbaus kann durch Zusätze von Asbestflocken in Mengen von 0,2 bis 0,5 g/m^3 (ZIGERLI-Verfahren) wesentlich eingeschränkt werden. Die Asbestflocken bieten den Bakterien die erforderlichen Haftflächen und schützen sie vor der Abschwemmung.

Zur Verhütung des *Schäumens* sind neuere Anlagen mit einem System von über der Wasseroberfläche verlegten gelochten Rohren, durch welche Frischwasser (oder Abwasser aus dem Becken) über der Schaumdecke versprüht wird, ausgestattet worden.

Das P-Verfahren kann auch unter *Verwendung von Tropfkörpern* durchgeführt werden. CROTOGINO (46) gibt auf Grund von Versuchen mit Braunkohlenschwel- und -hydrierwässern an, daß man mit verdünntem Abwasser nach einiger Zeit einen einwandfreien biologischen Rasen erhält, wenn ein wesentlicher Teil des Ablaufs zurückgepumpt wird. Man kommt dabei auf Abbauziffern von etwa 1,2 kg BSB_5/m^3 Tropfkörperinhalt/Tag. Mit Rohwasser von 1000 mg/l BSB_5 bedarf es zur Erreichung eines wirksamen Abbaues und guter Spülwirkung von mindestens 0,6 m/h der vier- bis siebenfachen Rücknahme des Abwassers. – Über die Anwendung von Turmtropfkörpern für die Reinigung von Phenolabwässern berichten MEYER und KIRSTEN (63).

Das Temperaturoptimum von 25°C für die biologische Reinigung kann durch Verwendung von Kühlwasser für Verdünnungszwecke eingehalten werden.

2. *Reinigung von Phenolwässern in städtischen Kläranlagen*

Bei der Ableitung von Phenolwässern in städtische Kanalisationsanlagen und ihrer Reinigung mit städtischen Abwässern treten im allgemeinen keine Schwierigkeiten auf, wenn folgende Bedingungen eingehalten werden:

a) *Die Menge des Phenolwassers* (Gaswasser) soll 0,5% der Gesamtabwassermenge nicht überschreiten. In Städten ohne stark entwickelte Industrie hält sich die Phenolwasserproduktion des Gaswerkes bzw. der phenolwasserliefernden Betriebe gewöhnlich innerhalb dieser Grenze. Größere Phenolwassermengen erfordern besondere Maßnahmen.

b) *Die Ableitung der Phenolwässer* muß dem Anfall der häuslichen Abwässer angepaßt werden. «Phenolstöße» sind zu vermeiden. Bei kleinen Phenolwassermengen genügt es, wenn die Ableitung in die Kanalisation zeitlich gleichmäßig erfolgt.

c) Die *Abläufe von Ammoniakabtreibekolonnen* müssen vor der Ableitung in die Kanalisation mechanisch geklärt werden. Bei den sonstigen Phenolwässern genügt eine wirksame Entteerung.
d) Die *Temperatur* muß zum Schutz der Kanalisationsanlagen unter 45°C gehalten werden. (Die meisten städtischen Bauordnungen schreiben niedrigere Temperaturgrenzen vor.)
e) Die *Reaktion des Phenolwassers* muß alkalisch sein.

Die Erfahrung lehrt, daß bei Einhaltung dieser Bedingungen Phenolwässer mit städtischen Abwässern, oft ohne Vergrößerung der Kläranlage, biologisch gereinigt werden können. Bezüglich der Behandlung *auf Rieselfeldern* liegen keine so eingehenden Beobachtungen vor. Nach Feststellungen von Kolkwitz, Weldert u. a. (47) ist jedoch eine 2%ige Beimischung von Gaswasser zum städtischen Abwasser ohne jede nachteilige Wirkung auf die Pflanzenkulturen sowie auch auf die Reinigung der Abwässer.

3. *Verwendung von Phenolwässern als Düngemittel*

Trotz pflanzenschädlicher Eigenschaften ist das *Phenolwasser von Gaswerken* (*Gaswasser*) wegen seines hohen Gehaltes an Ammoniak und Ammoniumverbindungen unter bestimmten Bedingungen für Düngezwecke gut brauchbar. 1 m³ Gaswasser mit 1% NH_3 entspricht dem Stickstoffgehalt von 40 kg Ammonsulfat. Nach Remy und Weiske (48) beruht die Schädlichkeit auf der Ätzwirkung des Ammoniaks und der Giftwirkung der Begleitstoffe, namentlich des Rhodanammons. Deshalb muß das Gaswasser etwa drei Wochen vor Beginn der Vegetationsperiode bzw. vor dem Säen oder Pflanzen der Kulturen auf den Boden aufgebracht werden, da die Verunreinigungen in diesem Zeitabschnitt durch Bodenbakterien zersetzt werden. Beachtenswert ist die fungizide und bakterizide Wirkung auf Kohlhernie, Rost- und Schorfkrankheiten, Mehltaupilze usw. und die toxische Wirkung auf Wühlmäuse, Engerlinge, Drahtwürmer, Erdflöhe, Schnecken und Larven. Auch die Bodengare wird verbessert (49).

Gaswasser muß kalt und am besten bei feuchter Witterung angewandt werden. Unverdünnt darf es nur auf Brachland aufgebracht werden, sonst ist es mit dem gleichen oder doppelten Volumen Wasser zu verdünnen. Die Gaben betragen (49):

im Gartenbau	120 kg N/ha	oder	15000 l/ha,
bei Wiesen und Weiden	60 kg N/ha	oder	7500 l/ha,
bei sauren (kalkbedürftigen) Wiesen und Weiden	120 kg N/ha	oder	15000 l/ha,
als Nachdüngung bei Wiesen und Weiden nach dem 1. Schnitt	20 kg N/ha	oder	2500 l/ha,
bei Kartoffeln	100–120 kg N/ha	oder	12500–15000 l/ha,
bei Rüben	120 kg N/ha	oder	15000 l/ha,
bei Getreide	40– 60 kg N/ha	oder	5000– 7000 l/ha.

Unter ähnlichen Bedingungen ist auch das Phenolwasser von Braunkohlenschwelereien für Düngezwecke verwendet worden. – Aus wirtschaftlichen Gründen ist der Transport auf einen Umkreis von höchstens 10 km vom Werk beschränkt.

II. Reinigung auf adsorptiver Grundlage

1. *Aschebehandlung*

Die Reinigung phenolhaltiger Abwässer mittels Asche, wie überhaupt jedes auf adsorptiver Grundlage beruhende Verfahren *ohne* Rückgewinnung der Phenole

hat zur Voraussetzung, daß ein adsorptiv wirkendes billiges Material in ausreichender Menge zur Verfügung steht. Diese Voraussetzung ist nur selten gegeben. Kesselhaus-Asche, Rohkohle, Grudekoks, Tonerde, Fullererde, China Clay oder Holzwolle haben sich im großen nicht bewährt. Beim Aufbringen der Abwässer auf Aschenhalden täuscht oft die Aufnahmefähigkeit der Asche für Wasser einen Erfolg vor, namentlich wenn die Verdunstung stark ist. Meistens wirken Aschenhalden aber nur als Speicher, die bei stärkeren Niederschlägen das Phenolwasser als Sickerwasser wieder abgeben, dadurch Schäden im Vorfluter auslösend.

Eine Ausnahme bilden bestimmte Braunkohlenaschen. Der *Multiklonstaub* (20) der mit Braunkohle betriebenen Winklergeneratoren enthält z. B. etwa 50% Kohlenstoff mit hochaktiven Eigenschaften und zeichnet sich durch vorzügliche Wirkung aus. Manche Hydrierwerke, in denen Winklerstaub in ausreichenden Mengen zur Verfügung steht, wenden die Aschenbehandlung an.

Für die Aschenbehandlung genügt es, den Winklerstaub mit dem Phenolwasser anzumaischen und in eine überdeckte Eindickanlage oder einen Klärteich abzupumpen, wo die – nicht regenerierbare – Asche durch Sedimentation wieder abgeschieden wird. Durch diese Behandlung wird ein nahezu phenolfreier Ablauf erzielt. Eine Nachbehandlung des Abwassers durch zweistufige Begasung mit Kohlensäure bzw. Luft muß angeschlossen werden, um den aus der Asche aufgenommenen Schwefelwasserstoff wieder zu beseitigen. Der ausgetriebene Schwefelwasserstoff wird bei den Großanlagen auf Schwefel verarbeitet.

2. *Versickerung in den Untergrund*

Bei der Versickerung in den Untergrund wird die Adsorptionskraft des Bodens gegenüber Phenolen ausgenutzt. Das Verfahren versagt naturgemäß bei Böden, die kein Adsortionsvermögen haben, wie z. B. Sand und Kies, und ist überdies bei undurchlässigen Bodenarten nicht anwendbar. Wo diese Gesichtspunkte nicht gebührend berücksichtigt werden, sind schwere und meist unabänderliche Schäden die Folge. Daher ist bei der Anwendung des Verfahrens die größte Vorsicht am Platze. Die allgemeine Einstellung der deutschen Fachwelt zur Versickerung phenolhaltiger Abwässer ist ablehnend, es sei denn, daß nach Lage der Dinge eine für Dritte nachteilige Beeinflussung des Grundwasserstromes mit Sicherheit verneint werden kann (53).

III. Sonstige Reinigungsverfahren

Unter den sonstigen Reinigungsverfahren hat die *Begasung mit kohlensäurehaltigen Abgasen* mit oder ohne Ausdämpfung vielfach Anwendung gefunden. Sie wird in der Erdölindustrie (s. Abschn. IV g 4) häufig benutzt, um die lästigen Begleitbestandteile des Phenols, in erster Linie Schwefelwasserstoff und Merkaptane, aus Dampfkondensaten und Waschlaugen auszutreiben. Bei diesem als „Strippen" bezeichneten Verfahren wird auch der Phenolgehalt etwas herabgesetzt. Der Abdampf wird in eine Feuerungsanlage geleitet und verbrannt (s. Abb. 149).

Dieses Verfahren eignet sich auch für die Behandlung von Gaswässern, insbesondere in solchen Fällen, in denen es nur auf eine Teilreinigung ankommt. Im Gaswerk in Heidenheim a. d. Brenz z. B. wird das Gaswasser vor seiner Einleitung in die Gemeindekanalisation mit den Rauchgasen der Ofenanlagen begast. Dabei wird der pH-Wert auf 6,8 bis 7,2 herabgesetzt, Schwefelwasserstoff gänzlich

entfernt und der Phenolgehalt um 60% vermindert. Die Begasungsanlage besteht aus einem Reaktionsbehälter mit Spezialeinbauten, Rauchgasgebläse und Leitungen (50).

Die Versuche, eine *Oxydation der Phenole durch den Luftsauerstoff in beschleunigter Reaktion* zu bewirken, sind bisher praktisch fehlgeschlagen. Bei Anwendung hoher Temperaturen (230 bis 300°C) und entsprechendem Druck tritt aber eine Naßverbrennung der organischen Substanz zu Kohlensäure und Wasser ein.

Vorschläge zur *katalytischen Beschleunigung der Oxydation durch Luftsauerstoff* mit Oxyden des Eisens, Mangans, Kobalts u. a. liegen in großer Zahl vor. Verfahren, die auf der *anodischen Oxydation des Phenols* beruhen, haben bisher noch keine praktische Bedeutung erlangt.

Die *Hochchlorung* alkalisch gemachter Abwässer dürfte schon deshalb kaum durchführbar sein, weil der außerordentlich hohe Chlorverbrauch jede Wirtschaftlichkeit ausschließt. – Das gleiche gilt auch für die *Ozonbehandlung*. – Versuchsweise ist *Chlordioxyd* für die Zerstörung der Phenole im Ablauf einer Gaswasser-Ammoniakabtreibekolonne verwendet worden. Hierbei mußten je kg Phenol 10 kg Chlorit aufgewendet werden (19).

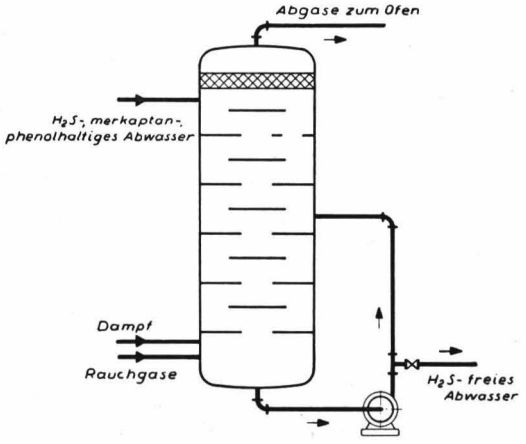


Abb. 149: Schema einer Ausdämpfungsanlage (Deodorizer) für die Behandlung von Abwässern mit flüchtigen Bestandteilen.

Die *chemische Behandlung mit Fällmitteln* versagt, weil die Phenole mit den gebräuchlichen Fällmitteln nicht erfaßt werden können. Mit Eisensalzen tritt Bildung intensiv gefärbter Eisenphenolate ein, die dem Abwasser ein tintiges Aussehen erteilen.

C. Vernichtung von Phenolwässern

Die Vernichtungsverfahren sind z. T. kostspielig und nur dort anwendbar, wo die Abwassermenge klein und eine andere Beseitigungsmöglichkeit nicht gegeben ist. In größeren Werken sind solche Verfahren allerdings vorübergehend als behelfsmäßige Form der Abwasserbeseitigung bis zur Erstellung von Aufbereitungs- oder Reinigungsanlagen angewandt worden. Besondere Verbrennungsöfen mit Gas- oder Ölfeuerung sind von mehreren Herstellerfirmen für diese Zwecke

entwickelt worden. Eine Anlage der Fa. Humboldt-Deutz mit einer Kapazität von 300 l/h ist in Abb. 150 dargestellt. Der Ölverbrauch beträgt etwa 100 kg je m³ Abwasser.

Die *Verbrennung von Phenolwässern* durch Verdüsung im Feuerraum von Dampfkesselanlagen hat in mehreren Fällen die Behebung sonst gegebener Abwasserschwierigkeiten ermöglicht. Bei den herrschenden hohen Temperaturen ver-

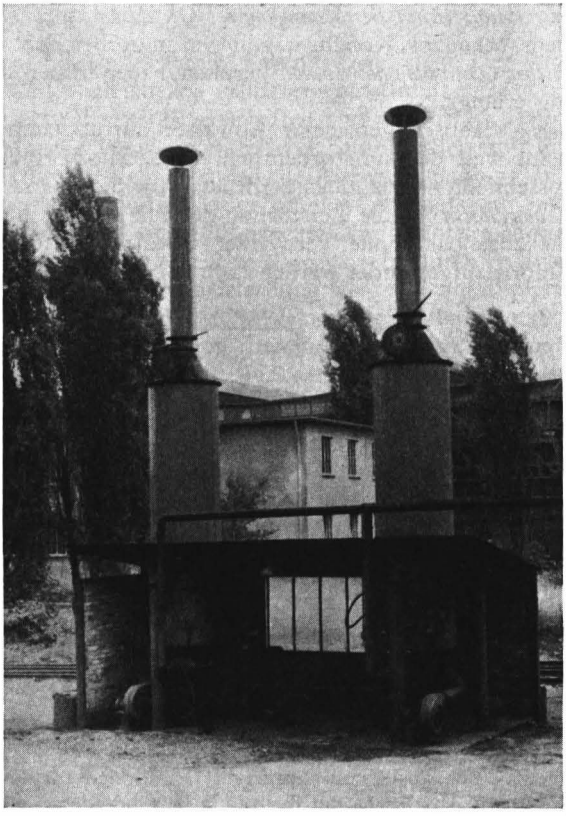


Abb. 150: Ansicht einer aus 2 Aggregaten bestehenden Verbrennungsanlage zur Vernichtung von Phenolwässern

dampft das Abwasser fast augenblicklich, und es tritt vollständige Verbrennung der organischen Verunreinigungen ein.

In einem Kraftwerk (Durchsatz 40 t Rohbraunkohle mit 50% Wassergehalt) wurden je Kessel 2,8 m³ Schwelwasser stündlich vernichtet. Der Mehraufwand an Kohle betrug dabei 5%. Verwendet wurden normale Schlicksche Düsen mit einer Leistung von je 1,4 m³ stündlich. Die Temperatur des Feuerraums betrug 1050 bis 1100° C. Bei Staubfeuerung hätte etwa die doppelte Schwelwassermenge verbrannt werden können.

Bei der Schwelvergasung besteht die Möglichkeit, das anfallende Schwelwasser im Eigenbetrieb zu verbrauchen. Hierbei bestehen zwischen der Kühltemperatur des Gases und der erforderlichen Windsättigung Beziehungen (56).

Beim *Verfahren der Poetter K.G., Düsseldorf*, (51) wird das Phenolwasser verdampft und die Dämpfe der hocherhitzten Vergasungsluft des Generators beigemischt.

Die Vergasungsluft wird in einem Rekuperator hoch erwärmt, das Phenolwasser in einem Verdampfer vernebelt. Durch diesen Nebel wird die Vergasungsluft hindurchgeleitet, wobei ein überhitztes Gemisch entsteht, aus dem sich Kondensate nicht abscheiden können (Überschreitung des Taupunktes). Im Generator wird infolge des Feuchtigkeitsgehaltes der Vergasungsluft ein an Wasserstoff reicheres Gas gewonnen. Der Heizwert des Gases betrug in diesem Falle 1800 kcal/m³. Das Verfahren arbeitet ohne Geruchsbelästigungen.

Auf ähnlicher Grundlage arbeiten auch die Verfahren von MÖLLER (52), der Humboldt-Deutz Motoren A.G. in Köln-Deutz, der Pintsch Bamag A.G., Berlin, Butzbach (53) und der Ofenbau A.G. Düsseldorf (DBP 827989). – Im Gaswerk Graz werden durch Einblasen von Heißluft über 200°C in das auf Siedetemperatur erhitzte Phenolwasser die einwertige Phenole enthaltenden Anteile (rd. 30%) verdampft und im Generator thermisch zersetzt, die Hauptmenge der mehrwertigen Phenole durch Polymerisation und Oxydation in für den Vorfluter unschädliche Stoffe verwandelt (23).

Auf der Behandlung von phenolhaltigen Abwässern in zwei Stufen durch Verdampfung mit Unterwasserbrennern und Überhitzung der Brüden beruht das Verfahren von F. Widekind & Co., Düsseldorf (DBP 817423). Die überhitzten Brüden werden zur Vorwärmung der zugeführten frisch verdampften Brüden verwendet.

Die *Verwendung von Phenolwässern zum Löschen von Koks* ist mit Erfolg in Gaswerken, Kokereien und Schwelereien angewandt worden. Je Tonne Kohle können auf diese Weise etwa 0,4 m³ Phenolwasser beseitigt werden. Die äußere Beschaffenheit, insbesondere das Aussehen des Kokses sowie sein Geruch, verschlechtern sich dabei, so daß dieser für Haushaltszwecke nicht brauchbar ist. Seine Verwendbarkeit für technische Zwecke erleidet jedoch keine Einbuße. Die entweichenden Brüden können zu erheblichen Geruchsbelästigungen führen. Wegen der korrosiven Eigenschaften dieser Brüden müssen damit in Berührung kommende Eisenteile des Kokslöschturmes durch häufigen Schutzanstrich vor vorzeitiger Zerstörung geschützt werden (54).

Schrifttum

1. MEINCK, F. und SPALTENSTEIN, A., Abwässer der Kohleveredlungsindustrien und Trinkwasserversorgung. Ges.-Ing. 68 (1947), 7–11.
2. AGDE, G. und KAHLES, E., Untersuchungen zur Identifizierung von Steinkohlenschwelteer-Phenolen. Öl und Kohle 40 (1944), 1–7.
3. BODMER, G., Gegenwärtiger Stand der Abwasserfrage in Gaswerken. Mon. Bull. Schweiz. Ver. Gas- und Wasserfachm. 25 (1945), 237–246 und 272–280.
4. BECHER, W., Reinigung und Beseitigung von Schwelwasser. Gas- und Wasserfach 85 (1942), 459–468.
5. BACH, H., Der derzeitige Stand der Reinigung phenolhaltiger Wässer aus Kohlendestillationsanlagen. Wasser und Gas 20 (1930), 394–399.
6. OPPELT, W. und MÜNZ, W., Die Entphenolung von Braunkohlenschwelwässern mittels Braunkohlenteerölen. Öl und Kohle 40 (1944), 595–598.
7. KERSTEN, E., Reinigung von Schwelwasser durch Ölextraktion. Braunkohle 40 (1941), 281–288.
8. WIEGMANN, H., 25 Jahre Phenolgewinnung aus dem Gaswasser der Kokereien im Rheinisch-Westfälischen Industriegebiet. Glückauf 90 (1954), 780–786.

9. Weindel, A., Die wirtschaftliche Gestaltung der Entphenolungsanlagen. Glückauf 64 (1928), 498–502.
10. Hoening, P., Phenolgewinnung aus den Gaswässern der Kokereien. Z. f. angew. Chem. 42 (1929), 325–331.
11. Schönburg, C., Über ein neues Verfahren zur Phenolgewinnung aus Gaswässern. Brennstoff-Chemie 12 (1931), 69–71.
12. Gösmeier-Kres, E., Zur Frage der Entphenolung phenolhaltiger Industrieabwässer. Brennstoff-Chemie 17 (1936), 466–470.
13. Rosendahl, Fr., Die Gewinnung von Phenol aus Ammoniakwasser, Teer und Bitumen 39 (1941), 21–24 und 33–35.
14. Just, H., Entphenolung von Schwelwässern und Phenolgewinnung bei der Aktiengesellschaft Sächsische Werke. Braunkohle 40 (1941), 245–249, 259–263.
15. I.G.-Farbenindustrie A.-G., DRP 532291, 633895, 704530, 705275, EP 502193.
16. Landa, St., Die Gewinnung und Bedeutung der Wertstoffe von Phenolabwässern. Wasser-Wirtschaft-Technik 6 (1956), 73-76.
17. Pettet, A. E. J., Traitement des eaux ammoniacales d'usines à gaz en Grande-Bretagne. Bull. C. B. D. E. 15 (1952/I), 2–8.
18. v. Sahr, E., Destillative Aufarbeitung phenolhaltiger Abwässer. Chem. Technik 5 (1953), 377–380.
19. Aston, R. N., Proc. 7th Industr. Waste Conf., Purdue. Engng. Exper. Stat. 1952, 148–155.
20. Lorenz, K., Phenolwasser-Nachreinigungsverfahren mit Hilfe von Winklergasstaub und Winklerasche. Wasser – Wirtschaft – Techn. 4 (1954), 44–54.
21. Key, A. und Gardiner, P. C., Gas works effluents and ammonia. 2. Aufl., London 1956, Inst. of Gas Engrs.
22. Anon., The Corby effluent treatment process plant. Water & Sanit. Engr. 6 (1956), 210.
23. Trutnovsky, H., Die phenolhaltigen Abwässer des Gaswerkes Graz. Gas, Wasser, Wärme 10 (1956), 241–251.
24. Taylor, A. M., AP 2056748.
25. Standard Oil Development Co., FP 806109.
26. Wiegmann, H., PA E 53428.
27. Sierp, Fr., Die Anwendung der aktiven Kohle zur Entphenolung des rohen Ammoniakwassers. Gas- und Wasserfach 76 (1933), 105–109.
28. Carbo-Norit-Union, DRP 534204.
29. Weiler, W., Die Beseitigung der Phenole aus den Abwässern von Kokereien, Gasanstalten und Schwelereien. Chem.-Ztg. 61 (1937), 836–838.
30. I.G.-Farbenindustrie A.-G., PA I 335400.
31. Ortleb, W., Die Tätigkeit des Weißelsterverbandes nach dem Kriege. Ges.-Ing. 69 (1948), 178–179; DRP 729549.
32. Werschen-Weißenfelser-Braunkohlen A.-G., PA W 83798.
33. Fowler, G., Ardern, E. und Lockett, W. T., The bacterial purification of ammonia recovery liquor. Journ. Soc. Chem. Ind. 30 (1911), 174 und 31 (1912), 471.
34. Thumm, K., Die bei der trockenen Destillation der festen Heizstoffe entstehenden Abwässer. Kl. Mitt. Ver. f. Wasser-, Boden- und Lufthyg. 1 (1925), 141 und 2 (1926), 109, 236.
35. Bach, H., Phenolhaltige Abwässer und ihre Reinigungsmöglichkeit. Z. angew. Chem. 39 (1926). 1093–1098 und Jahrb. vom Wasser 1 (1926), 193. Ferner: Über die Reinigungsmöglichkeit der Abwässer aus Nebenproduktenanlagen der Kokereien und Gaswerke. Gas- und Wasserfach 69 (1926), 912, 932, 947.
36. Ott, E., Die Abwasserfrage in den Gaswerken. Mon. Bull. d. Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachm. 3 (1923), 333.
37. Leibnitz, E., Behrens, U. und Ringpeil, M., Die quantitative papierchromatographische Bestimmung der Polyphenole in Schwelwässern. Wasser – Wirtschaft – Technik 7 (1957), 266–276.

38. Sierp, Fr. und Fränsemeier, F., Der biologische Abbau von Phenol. Jahrb. vom Wasser 8,1 (1934), 85–107.
39. Evand, W. C., Oxidation of phenol and benzoic acid by some soil bacteria. Biochem. Journ. 41 (1947), 373–382.
40. Czekalowski, J. W., und Skarzynski, B., The breakdown of phenols and related compounds by bacteria. Journ. Gen. Microbiol. 2 (1948), 231–238.
41. Lieb, F., Beiträge zur Biologie phenolspaltender Mikroorganismen. Gas, Wasser, Wärme 3 (1949), 101–107.
42. Nolte, E., Meyer, H.-J. und Fromke, E., Versuche zur Durchführung des Belebtschlammverfahrens bei gewerblichen Abwässern. Jahrb. vom Wasser 8,1 (1934), 126–147.
43. Bach, H., Das «Emscher-Filter» – Eine neue Form des biologischen Körpers für Abwasserreinigung. Wasser u. Gas 16 (1926), 373–380; DRP 426422.
44. Schmidt, H., Biologische Entphenolung von Schwelwasser nach dem Magdeburger P-Verfahren. Braunkohle 40 (1941), 365–369 u. 381–384.
45. Nolte, E., Reinigungsanlagen für Phenolabwässer nach dem Magdeburger P-Verfahren. Beitr. z. Wasser-, Abwasser- u. Fischereichem. 2 (1947), 3–14.
46. Crotogino, H., Erfahrungen mit dem biologischen Abbau von phenolhaltigen Industrieabwässern. Ges.-Ing. 70 (1949), 11–14. – Neue Erfahrungen der Abwasserbearbeitung in Kohleveredelungsbetrieben. Jahrb. vom Wasser 17 (1949), 49–61.
47. Kolkwitz, R., Weldert, R. u. a., Versuche über die Verrieselung von Gaswasser in Mischung mit städtischem Abwasser. Gas- und Wasserfach 74 (1931), 1005–1010 und 1030–1036, 75 (1932), 926–930.
48. Remy, Th. und Weiske, F., Beobachtungen über Gaswasserdüngung. Mitt. d. Deutsch. Landwirtsch. Ges. 38 (1923), 106–108.
49. Brückner, H. und Wolf, Th., Über die Eignung von Ammoniakwasser als Stickstoffdüngemittel für die Landwirtschaft. Gas- u. Wasserfach 90 (1949), 378–382.
50. Hederer, Th., Gaswerksabwässer ohne Geruch. Ztg. f. Kommunale Wirtschaft 44 (1958), 9.
51. Poetter K.-G., Düsseldorf, DRP 699420.
52. Möller, R., Hochleistungsgenerator für Gaserzeugung aus Braunkohlenbriketts mit elektrischer Gasreinigung und Nutzbarmachung des Schwelwassers. Braunkohle 35 (1936), 417–420.
53. Stooff, H., Neuere Verfahren zur Beseitigung und Verwertung phenolhaltiger Abwässer. Jahrb. vom Wasser 12 (1937), 268–275.
54. Black, H. H., McDermott, G. N., Henderson, C., Moore, W. A. und Pahren, H. R., Industrial waste guide – by-product coke. Proc. 11th Industr. Waste Conf., Purdue 1956.
55. Thau, A., Brennstoffschwelung, Bd. I. Halle (Saale) 1949, Verlag W. Knapp.
56. Becker, H., Generatorkaltgas- und Teererzeugung aus rheinischer Braunkohle. Braunkohle 41 (1942), 205 und 221.
57. Husmann, W., Neuartige Abwasserarten aus den Vierjahresplan-Werken. Ges.-Ing. 62 (1939), 299–304.
58. Wolmer, C., Phenole und flüchtige Fettsäuren abbauende Mikroben. Zeitschr. f. Hyg. 129 (1949), 643–653.
59. Munderloh, H., Betriebserfahrungen mit der Schwelwasser-Entphenolungsanlage im Schwelwerk Offleben der Braunschweig. Kohlen-Bergwerke. Erdöl und Kohle 4 (1951), 177–180.
60. Wagner, H., Die Bewertung von Abwassereinleitungen. Ges.-Ing. 71 (1950), 73 bis 78.
61. Bringmann, G., Versuche zum biologischen Abbau von Phenolen im Belüftungsverfahren durch Mikroorganismen der Gattung Nocardia. Ges.Ing. 75 (1954), 252 bis 254. Ferner: Biologische Reinigung phenolhaltiger Abwässer durch Strahlpilze. Ges.-Ing. 76 (1955), 106–109.

62. MEISSNER, B., Zusammensetzung der Starkwässer der Schwelereien, Gas- und Hydrierwerke. Wasser – Wirtschaft – Technik 4 (1954), 54–57, 218–221.
63. MEYER, H.-J. und KIRSTEN, Leistung des Turmtropfkörpers bei der Reinigung phenolhaltiger Abwässer. Mitt. Inst. f. Wasserwirtsch. 2 (1957).

4. Abwässer der Erdölindustrie

Allgemeines

An der Welt-Erdölförderung, die im Jahre 1958 rund 905 Mill. t betrug, ist Deutschland (Bundesrepublik) mit nur etwa 0,49% beteiligt (1). Sein Bedarf an Heiz- und Schmierölen, an Kraft- und Straßenbaustoffen kann nicht allein durch die eigene Förderung (im Bezirk Hannover-Braunschweig, bei Hamburg, in Schleswig-Holstein und vor allem im Emsland) gedeckt werden. Rohöle werden aus Mittelamerika, den Ländern des nahen Ostens und anderen Staaten eingeführt und in den deutschen Mineralölraffinerien ganz oder teilweise verarbeitet. Die meisten dieser Betriebe befinden sich wegen des Rohstoffantransportes in größeren Hafenstädten, an größeren Flüssen und Schiffahrtskanälen. Sie haben dort häufig durch ihre flüssigen und festen Abfallstoffe Veranlassung zu Wasser-, Boden- und Luftverunreinigungen gegeben. Die für den Transport verwendeten Tankdampfer sind häufig die Ursache von Gewässerverunreinigungen.

Entstehung von Abwässern und sonstigen Abfallstoffen (2, 3, 4)

Bei der *Gewinnung von Erdöl*, das gewöhnlich aus größeren Tiefen durch Bohrungen erschlossen wird, gelangen mit ihm in der Erde vergesellschaftete *stark salzhaltige Wässer* (Solen) zum Abfluß. Sie stellen in der Regel die Hauptmenge der Abwässer der Erdölindustrie dar.

Vor der *weiteren Verarbeitung* wird das rohe Erdöl entweder schon am Gewinnungsort oder nach dem Transport in den Tanklagern von den mechanischen Verunreinigungen, insbesondere Ton, Sand, Kalkverbindungen, sowie vom Salzwasser durch Absetzen oder durch schnellaufende Separatoren befreit. Emulsionen des Rohöls mit dem Salzwasser werden durch Anwärmen oder durch Zusatz von emulsionsspaltenden Chemikalien (Dismulgatoren) entmischt. Zur völligen Beseitigung der Salzlauge wird mit Wasser gewaschen. Hierdurch entstehen *öl- und salzhaltige Waschwässer*.

Das hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen der Paraffin- und Naphthenreihe bestehende, daneben Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel in organischer Bindung enthaltende Rohöl wird in den Mineralölraffinerien durch *Destillation*, teilweise unter Einführung von Wasserdampf und Ammoniak (zur Korrosionsverhütung), in mehrere Fraktionen zerlegt, wobei als Rückstand Bitumen oder Petrolasphalt hinterbleibt und als Abwasser *Kondensate* mit hohem Gehalt an Schwefelwasserstoff und Ammoniak (jeweils bis zu 5000 mg/l) entstehen. Eine weitere thermische Aufspaltung der höhersiedenden Fraktionen (Schweröle) zur Steigerung der Benzinausbeute wird durch *Kracken* (Überhitzen unter Druck), *Druckhydrieren* (mit Wasserstoffanlagerung) u. a. Verfahren in besonderen Anlagen vorgenommen. Bei allen diesen Arbeitsvorgängen werden große Mengen von *Kühlwasser* verbraucht, das bei Verwendung der barometrischen (Einspritz-)Kondensation durch Öldämpfe sowie wasserlösliche Zersetzungsprodukte, wie z. B. Fettsäuren, Merkaptane u. a., verunreinigt wird.

Es folgt die *Raffination der Destillate* zur Entfernung verharzender, übelriechender oder dunkelfärbender Anteile; sie wird je nach Herkunft und Zusammensetzung des Rohöls auf verschiedene Weise durchgeführt. Am häufigsten werden hierzu konzentrierte bzw. rauchende Schwefelsäure, Natronlauge, Natriumplumbitlösung, ferner Bleicherden u. a. adsorptiv wirkende Mittel benutzt.

Bei der *Schwefelsäurebehandlung* werden die zur Alterung oder Verharzung neigenden Begleitstoffe der Rohöldestillate in Sulfonierungsprodukte übergeführt. Hierbei entstehen erhebliche Mengen von *Abfallsäure* sowie Säureharz oder Säureteer. Die Abfallsäure ist schwarz gefärbt, riecht widerlich und enthält etwa 75 bis 80% Schwefelsäure und 20 bis 25% Säureteer. Ihre Aufarbeitung erfolgt heute (16) vornehmlich nach zwei Verfahren, für deren Wahl das Verhältnis H_2SO_4: Kohlenwasserstoff ausschlaggebend ist. Bei der *vollständigen Verbrennung* wird die Abfallsäure in der Brennkammer einer Feuerungsanlage verdüst und bei Temperaturen zwischen 800 und 1100°C in Gegenwart eines geringen Sauerstoffüberschusses zu SO_2, CO_2 und Wasser verbrannt. Die Abgase werden gekühlt und getrocknet, und ihr SO_2-Anteil wird nach dem Kontaktverfahren in Schwefelsäure übergeführt. – Bei der *unvollständigen Verbrennung* sich ergebende Koksrückstände werden mit frischer Abfallsäure angemacht und aufs neue einer thermischen Zersetzung unterworfen. Hierbei tritt eine Verkohlung der organischen Substanz der Abfallsäure ein, während gleichzeitig SO_2, CO, CO_2 und Wasser gebildet werden. Die Abgase werden gekühlt und getrocknet und in ähnlicher Weise wie bei der vollständigen Verbrennung zu Schwefelsäure verarbeitet. – Die *Säureharze* bilden mehr oder weniger dicke, teerartige, schwarze Massen von ebenfalls unangenehmem Geruch und bestehen im wesentlichen aus asphaltartigen Polymerisationsstoffen, Sulfosäuren, Schwefelsäureestern, Kohlenwasserstoffsulfiden, neutralen Ölen usw. Sie sind früher als lästige Abfallstoffe in Flüsse (auch ins Meer) abgelassen worden und haben dort häufig großen Schaden angerichtet. Vielfach werden sie auch gestapelt, wobei sie im Laufe der Zeit zu einer festen, asphaltartigen Masse erstarren. Sie können durch Erhitzen mit Wasser unter Druck, durch Destillation, Extraktion, Verbrennung u. a. auf freie Schwefelsäure, Öle, säurebeständige Bitumenmassen, für Anstriche und Lacke, als Ersatz für Asphalt, Pech und andere Produkte verarbeitet werden. Aus dem Säureharz kann auch Schwefel in elementarer Form zurückgewonnen werden, wenn das Harz bei 315°C mit glühendem Koks gemischt wird und die entweichenden Gase wie folgt weiterbehandelt werden: zunächst durchströmen sie einen Skrubber, wo Koksstaub herausgewaschen und Wasser- und Öldämpfe kondensiert werden; die verbleibende schweflige Säure wird dann mit natürlichem Gas gemischt, erwärmt und über Koks von 650–870°C gelietet, wobei SO_2 reduziert wird und Schwefel heraussublimiert (US-Pat. 2631087).

Durch die Behandlung mit *Natronlauge* werden den Rohöldestillaten außer Phenolen, Sulfosäuren und deren Estern vor allem die *Naphthensäuren* (besonders in russischen Erdölen) entzogen. Die Waschlauge reichert sich dabei auch mit Merkaptiden und anderen organischen Schwefelverbindungen, in geringerem Umfange auch mit Fettsäuren an. Die nach Verwendung im Kreislauf erschöpften *Abfallaugen* werden im allgemeinen als Abwasser abgelassen. Sie können aber auch eingedampft werden und ergeben Natriumsalze der Naphthensäuren, die wegen ihrer Schaumkraft und reinigenden Wirkung in der Seifen- und Textilindustrie, ferner als Schmier-, Anstrich-, Imprägnierungsmittel u. a. verwertbar sind. Dabei wirkt jedoch der nur schwierig zu beseitigende Geruch störend. Ihre

Neutralisation mit der oben erwähnten Abfallsäure oder deren Verbrennungsgasen macht Phenole frei, die besonders beseitigt werden müssen.

Die Behandlung der Rohöldestillate mit alkalischer *Natriumplumbitlösung* («Doktorbehandlung») zur Entfernung von Schwefelwasserstoff und organischen Schwefelverbindungen (Merkaptanen u. a.) ergibt als Abfallstoff hauptsächlich Bleisulfidschlamm, der außerdem noch organische Schwefelverbindungen, Öl und überschüssige Lauge enthält. Die ausgebrauchte Lösung und das Bleisulfid können auf verschiedene Weise, z. B. durch Sodabehandlung oder Sauerstoffeinwirkung unter Druck, völlig regeneriert werden.

Erschöpfte *Bleicherden* und andere adsorptiv wirkende Entfärbungsmittel (Aktivkohlen, Silikagel) können mit organischen Lösungsmitteln regeneriert oder auf andere Weise verarbeitet und verwertet werden. Abwässer entstehen hierbei gewöhnlich nicht.

Sowohl bei der Säure- als auch bei der Laugen- und Doktorbehandlung werden die Destillate sorgfältig mit Wasser nachgewaschen, wodurch stoßweise *Waschwässer* anfallen. Findet keine Aufarbeitung der bei der genannten Behandlung angereicherten *Waschflüssigkeiten* statt, so gelangen letztere ebenfalls als mehr oder weniger stark verunreinigte Abwässer zum Abfluß.

Von den *Absetzbehältern* und den *Destillationseinrichtungen für Rohöl* rühren Abwässer her, die kolloid gelöste und suspendierte Mineralstoffe sowie emulgierte Kohlenwasserstoffe enthalten und besonders behandelt werden müssen. Das gleiche gilt auch für die bei Reinigung der zum Transport benutzten Kesselwagen und Tankschiffe mit Wasser, heißem Dampf, Laugen, Seifenlösungen u. a. sich ergebenden Abwässer.

Menge, Zusammensetzung, Eigenschaften und Wirkungen der Abwässer

Über die Menge und Zusammensetzung der von den Erdölbohrfeldern abfließenden *Salzwässer* können keine allgemein gültigen Angaben gemacht werden, da die geologisch-hydrologischen wie die Betriebsverhältnisse der einzelnen Lagerstätten verschieden sind.

Bohrlochwässer norddeutscher Ölfelder (2)

	Hohne	Hankensbüttel	Wietze	Thören
spez. Gewicht	1,04	1,105	1,12	1,16
pH-Wert	6,8	6,2	6,4	6,1
Trockenrückstand, g/l	65	171	190	255
Alkalien (Na + K), g/l	24	60,5	69	86
Fe + Al	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
Calcium (Ca), g/l	0,5	4,9	2,5	12,6
Magnesium (Mg), g/l	0,3	0,9	0,9	0,5
Chloride (Cl), g/l	39	104	113	155
Sulfate (SO_4), g/l	0,3	0,2	4,1	0,3
Karbonate (CO_3), g/l	0,3	0,4	0,5	0,8

Solche stark salzhaltigen Bohrlochwässer von Erdölfeldern können bei ungeregelter Ableitung durch Verunreinigung von Oberflächen- und Grundwässern großen Schaden anrichten. Sie rufen auf der Oberfläche des Wassers farbig schillernde Ölhäute, an den Uferböschungen schwarze teerartige Ablagerungen

hervor und vernichten häufig fast alle Kleinlebewesen. Durch den Salzgehalt sind in der Nachbarschaft vorhandene Trink- und Nutzwasserversorgungsanlagen gefährdet. Selbst Vieherkrankungen und Fischvergiftungen haben stattgefunden. Ihr Ölgehalt übt die bereits geschilderten Wirkungen und Benachteiligungen aus.

Die Menge und Zusammensetzung der in *Mineralölraffinerien* anfallenden Abwässer richtet sich nach der Beschaffenheit des Rohöls, dem Gang seiner Verarbeitung und dem Verwendungszweck seiner Erzeugnisse. Die Menge beträgt im Mittel das 17fache der durchgesetzten Rohölmenge; sie kann sich aber zwischen dem 3- und 70fachen bewegen. Auf die reinen Kühlwässer entfallen gewöhnlich 80 bis 90%. Der Rest sind Reinigungswässer und verschiedene Fabrikationsabwässer, vornehmlich Kondensate, Abfallaugen und Waschwässer.

Phenole treten, wenn überhaupt, nur in spärlichen Mengen im Erdöl auf. Sie können sich aber bei der Krackung namentlich der höher siedenden, naphthenreichen Fraktionen des Rohöls bilden und reichern sich dann in den sauren Kondensaten sowie in der Waschlauge bei der Laugenwäsche an. Ihre Konzentration in diesen Abwässern kann, je nach der Herkunft des Rohöls, Werte über 1 g/l erreichen. Als Begleitbestandteile treten gewöhnlich Schwefelwasserstoff und Merkaptane auf.

Bei einer nordamerikanischen Mineralölraffinerie in Michigan (10) fielen täglich 1900 m³ Schmutzwässer an. Diese bestanden vornehmlich aus Waschwässern, und zwar von der Endstufe der Benzinraffination 1620 m³, von der Entsalzung und der Endstufe der Petroleumraffination je etwa 115 m³ und wäßriges Kondensat der ersten Fraktion etwa 40 m³; außerdem wurden stoßweise in 30tägigen bis zweijährigen Abständen etwa 1 bis 5 m³ Abfallnatronlauge und etwa 1 m³ Abfalldoktorlösung abgelassen. Der *Ölgehalt* des Gesamtabwassers betrug meistens unter 100 mg/l. Durch Undichtigkeiten, Rohrbrüche und andere Betriebsunfälle, ferner bei der Reinigung der Destillationseinrichtungen und Absetzbehälter können auch größere Ölmengen zum Abfluß gelangen. Der Gehalt an *Phenolen und phenolartigen Verbindungen* betrug in der Abfallnatronlauge 1,5 g, in der Abfall-Doktorlösung 2,5 g, in den Waschwässern der Entsalzung hingegen nur 4 mg, in denen der Endstufe der Benzinraffination 50 mg, der Petroleumraffination 15 mg und im wässerigen Kondensat der ersten Fraktion 2 mg je Liter. 93% des gesamten Phenolgehaltes finden sich in den Waschwässern der Benzinraffination. Durch Anwendung von Kupferchloridfiltern an Stelle der Doktorlösung kann die Entstehung der von letzterer herrührenden Abfallflüssigkeit sowie eines Teils der phenolhaltigen Waschwässer vermieden werden. An die Stelle der Wasserwäsche nach der Doktorbehandlung kann auch ein Kochsalzfilter mit vorgeschaltetem Kiesfilter treten (18). – Geruchsbelästigungen werden durch Merkaptane, Isonitrile u. a. Stoffe noch in sehr großer Verdünnung hervorgerufen.

Die Abfallauge, die bei der Raffination von Benzin und Heizöl mit Natronlauge in einem anderen Werk der Erdölindustrie anfiel, hatte eine Alkalität von 1700 n-Salzsäure je Liter. Ihr Phenolgehalt betrug 23 g/l, ihr biochemischer Sauerstoffbedarf 51 g BSB_5/l. Die Anfallmenge belief sich auf 15 m³/Tag (32).

In der Asphaltfabrik einer Erdölraffinerie, in der Propanreste mit Dampf aus dem Asphalt ausgeblasen werden, wurde in den Dampfraum des Ausblasekessels eine Matte aus rostfreiem Stahl eingebaut, die die mitgerissenen feinen Asphalttröpfchen zurückhält. Es konnten auf diese Weise asphaltfreie Kondensate erhalten und dem Kühlwasserkreislauf zugeführt werden. Die Abwassermenge des Werkes wurde dabei um 1,75 m³/min vermindert (18).

Bei der *trockenen Destillation von Ölschiefer* bei Temperaturen von 400 bis 600° C tritt eine Spaltung des Kerogens in Rohöl, gasförmige Spaltprodukte und Kohlenstoff ein. Ferner wird auch Wasser gebildet, das einen hohen Verschmutzungsgrad aufweist, und dessen Menge in einer schwedischen Anlage (Svenske Skifferolje A.B., Kvarntorp) 250–300 m³/h betrug (5).

Dieses Bildungswasser enthält als charakteristische Bestandteile Kohlenwasserstoffe, Phenole, Ammoniumverbindungen, Schwefelwasserstoff und organische Schwefelverbindungen. Der pH-Wert bewegt sich zwischen 8 und 9. Der Phenolgehalt liegt bei etwa 1000 mg/l, der Ammoniakgehalt zwischen 2000 und 5000 mg/l.

Verunreinigungen von Schiffahrtskanälen, Hafen- und fließenden Gewässern durch die Abgänge von Mineralölraffinerien sind im deutschen (7, 8, 9) und ausländischen Schrifttum (10) wiederholt erörtert worden. Hierbei spielen einmal die *schwimmenden Öle* eine Rolle, die als dünne Häute, größere Fladen oder mitunter als zusammenhängende, dunkel gefärbte Massen die Oberfläche der Gewässer bedecken, an den Uferrändern, an Pfählen, Eisenteilen, Steinen usw. haften bleiben, den Luftzutritt zum Wasser hemmen bzw. völlig verhindern, die Entwicklung seiner pflanzlichen und tierischen Bewohner ungünstig beeinflussen und den Gemeingebrauch am Wasserlauf beeinträchtigen. Über die Hemmung der Sauerstoffaufnahme von Wasser, das mit Ölschichten verschiedener Dicke bedeckt ist, berichtet O. Jaag (6). Die Aufbereitung eines derartig verunreinigten Oberflächenwassers durch Filteranlagen wird ebenfalls erschwert. Auf die Feuergefährlichkeit von treibenden Mineralölmengen wird besonders hingewiesen. – Die *Säureharze* bilden mit der Zeit dicke Ablagerungen am Boden der Gewässer und machen dort jede Besiedlung mit tierischen Kleinlebewesen unmöglich. Sie rufen außerdem in der Luft Geruchsbelästigungen hervor und verschlechtern die Beschaffenheit des Wasserkörpers durch allmähliche Abgabe ihrer Bestandteile (Schwefelsäure, organische Stoffe u. a.). – Als Fischgifte sind Naphthene und phenolartige Verbindungen anzusehen. Daß die Fische in den Vorflutern von Erdölraffinerien einen typischen «Mineralölgeschmack» annehmen, wird zum Teil bestritten; eine Geschmacksbeeinflussung der Fische tritt aber ein.

Reinigung und Beseitigung der Abwässer

Bei den *Salzwässern der Erdölfelder* (Bohrlochwässer) ist eine vollständige Trennung von Öl und Salzwasser durch Absetzen oder Flotieren nur sehr selten möglich. Bei der *chemischen Trennung* werden der Emulsion Substanzen zugesetzt, die entweder nicht selbst emulgierend wirken, aber den Emulgator aus der Grenzschicht vertreiben oder den Emulsionstyp entstehen lassen, welcher der zu behandelnden Emulsion entgegengesetzt ist. Dieses zweite Verfahren wird in der Erdölindustrie vorwiegend gebraucht. Die Dismulgatoren sind unter den Bezeichnungen «Dismulgane» oder «Separole» im Handel. Man kann die Wirkung solcher Zusätze durch Erwärmung der Emulsion oder durch die Einwirkung hochgespannter elektrischer Ströme unterstützen. Die Menge des Bohrlochwassers kann mitunter durch besonderes Stöpseln und Abdichten einzelner Bohrlöcher mit Bohrschlamm und Zement vermindert werden. – In einigen Gegenden der USA, wo eine Trinkwasserverunreinigung ausgeschlossen ist, werden die ölhaltigen Salzwässer in großen Teichen zwecks Verdunstung und Versickerung (bei leichtem Sandboden) *gespeichert* und der verbleibende Rest *bei Hochwasser in die Flüsse abgeleitet* (10). – Die Santa Fe Springs Waste Water Disposal Co.

(Kalifornien) hat zur Behandlung der Salzwässer von 20 Ölfeldunternehmungen große flache Absetzbecken für rund 11130 m³/Tag Abwasseranfall angelegt, in denen das Abwasser durch wiederholte Belüftung und Sedimentation von Öl und Schlammstoffen befreit wird. Zur Belüftung dienen mehrstufige, sehr flache Überfälle, durch welche das emulgierte Öl in Tropfen zerteilt und an der Wasseroberfläche ausgebreitet wird. Die Ölschicht wird in den dahinterfolgenden Absetzbecken durch Abstreifer entfernt und dann wieder nutzbar gemacht. In diesen Anlagen wird der Ölgehalt der Abwässer von 400–500 auf 12 mg/l herabgesetzt. Die noch salzhaltigen Abwässer werden in einer fast 26 km langen Leitung zum Stillen Ozean abgeführt (11).

Eine andere Art der Beseitigung solcher Abwässer besteht darin, sie in trockene oder erschöpfte Bohrlöcher zurückzupumpen. Nach diesem Verfahren werden z. B. in Blemis Pool, Kansas USA, täglich rund 300 m³ beseitigt. Die Abwässer werden durch einen über 230 m tiefen, größtenteils zementierten Bohrbrunnen unter Druck in 40 m mächtige Sandsteinschichten eingepreßt (12). – Bei noch größeren Tiefen (bis zu 1500 m) stehen manchmal besonders wasseraufnahmefähige Schichten zur Verfügung; die Rückführung des Wassers in den Untergrund bietet außerdem den Vorteil für die Ölförderung, daß der natürliche Druck im Tiefenwasser erhalten bleibt (13, 14). – Vor der Versenkung der Salzwässer ist zur Erhaltung der Schluckfähigkeit der Versenkungsbrunnen eine chemische Vorbehandlung, z. B. mit Polyphosphaten, ohne und mit Belüftung, ferner die Schnellsandfiltration und selbst die Sterilisation (zur Unterbindung der Entwicklung sulfatreduzierender Bakterien) angewendet worden (15).

In den *Mineralölraffinerien* muß im Interesse einer wirtschaftlichen und wirkungsvollen Abwasserreinigung schon bei der *Ausführung der Betriebsentwässerung* eine Trennung der verschmutzten und nicht verschmutzten Abwässer angestrebt werden. Die Abläufe indirekter Kühlsysteme (Oberflächenkühlung), die mit Öl nicht in Berührung gekommen sind, und die Regenwässer von Flächen, die keiner ständigen Ölverunreinigung ausgesetzt sind, können in einem gemeinsamen Kanalnetz zusammengefaßt werden. Ihre direkte Einleitung in den Vorfluter ist zwar nicht angebracht, da infolge von Korrosionen an den Kühlern, Betriebsunfällen, Fahrlässigkeit usw. gelegentliche Einbrüche von Öl vorkommen können, die zu einer erheblichen Verunreinigung des Vorfluters führen würden, doch kann sich die Behandlung auf eine kurz befristete Abscheidung von Öl in einem als Ölabscheider ausgebildeten Durchlaufbecken mit einer Verweilzeit von 10 bis 15 Minuten beschränken.

Alle übrigen Abwässer einer Mineralölraffinerie müssen vor der Einleitung in den Vorfluter einer Reinigung unterzogen und zu diesem Zwecke durch ein besonderes Kanalsystem in eine mehrere Stufen der Behandlung umfassende Kläranlage abgeführt werden. Hierbei hat es sich als zweckmäßig erwiesen, bestimmte Abwasserarten, insbesondere die *Waschlaugen* sowie die phenol-, schwefelwasserstoff- und merkaptanhaltigen *Kondensate* vor ihrer Einleitung in den Schmutzwasserkanal von stark riechenden und die spätere Reinigung störenden Bestandteilen zu befreien. Bei den Kondensaten kann dies durch einfaches Ausdämpfen (Strippen) in einer Kolonne erreicht werden; die flüchtigen und stark riechenden Stoffe werden dabei zum großen Teil ausgetrieben und können in einer Feuerungsanlage verbrannt werden (s. Abb. 149). Waschlaugen können in ähnlicher Weise unschädlich gemacht werden, doch muß in diesem Falle wegen des störenden Einflusses der starken Alkalität das Ausdämpfen unter gleich-

zeitigem Einblasen von Kohlensäure oder Rauchgasen unter Druck in einer dem Ätznatrongehalt entsprechenden Menge vor sich gehen. Aus dem meist in beträchtlicher Konzentration vorliegenden Sulfiden wird dabei der Schwefelwasserstoff ausgetrieben und in der nachgeschalteten Feuerung verbrannt (19).

Das Ausdämpfen der Waschlauge kann auch in einem mit Kohleringen gefüllten Reaktionsturm im Gegenstrom mit einem Heißdampf-Luft-Gemisch unter Druck vorgenommen werden. Die Sulfide werden in diesem Falle in Thiosulfate übergeführt (18,19). – Ohne Ausdämpfung und Begasung mit Rauchgasen können Waschlaugen auch durch vielstündige Belüftung in Gegenwart von Eisen-III-hydroxyd vorbehandelt werden. Sulfide werden dabei zu elementarem Schwefel oxydiert (23).

Auch die bei der *Säurebehandlung der Öle* anfallenden stark sauren Abwässer müssen vor der Zusammenführung mit anderen Abwässern neutralisiert werden. Die Neutralisation soll nach Grobabscheidung des Öls in besonderen Becken erfolgen, die eine 6- bis 8stündige Aufenthaltszeit des gesamten Abwassers gestatten. Durch Zusatz von Kalkmilch wird die freie Schwefelsäure abgestumpft. Der entstehende sehr wäßrige Gipsschlamm enthält organische Verunreinigungen und restliche Ölmengen. Er muß aus dem Becken regelmäßig entfernt und so gelagert werden, daß nicht durch Niederschläge Öl fortgeführt werden kann. – Die teilweise wasserlöslichen Sulfonierungsprodukte, welche die Farbe und den biochemischen Sauerstoffbedarf der Raffinerieabwässer beeinflussen, werden durch die Kalkmilchbehandlung wesentlich vermindert (28).

Wieweit eine getrennte Behandlung anderer Abwässer, z. B. der Tankunterläufe des Rohöllagers, der Abläufe der Rohölentsalzung, der bei der Säuberung von Kesselwagen und Tankschiffen anfallenden waschmittelhaltigen Reinigungswässer usw. angebracht ist, muß von Fall zu Fall entschieden werden. Häufig werden diese Abwässer, die z. T. stoßweise entstehen, in Tanks gespeichert und aus diesen in gleichmäßiger Menge abgezogen und der Kläranlage zugeführt. Dies bietet den doppelten Vorteil, daß das in abscheidbarer Form vorliegende Öl schon in den Tanks zurückgehalten wird, so daß es für diese Abwässer eines besonderen Ölabscheiders als erster Stufe der Reinigung nicht bedarf, und daß ferner die weitere Behandlung der Abwässer durch Stoßbelastungen der Kläranlage nicht gestört wird. – Wo aber nicht nach diesem Grundsatz verfahren wird, bildet die Abscheidung des nicht emulgierten Öls die erste Stufe der Behandlung.

Zur Abscheidung des frei schwimmenden Öls sind nach heutigen Erkenntnissen strömungstechnisch gut durchgebildete, mit Tauchwänden ausgestattete Lang- oder Rundbecken mit mindestens einstündiger Durchflußzeit erforderlich. Einen nach diesem Prinzip arbeitenden Abscheider einer nordwestdeutschen Raffinerie zeigen die Abb. 151 und 152.

Der Abscheider besteht aus vier parallel geschalteten, in zwölf Durchflußkammern aufgeteilten Becken, in die das Abwasser unter Strömungsumkehr eingeführt wird. Der Ablauf erfolgt über einen Überfall mit vorgesetzter Tauchwand. Das abgeschiedene Öl wird durch bewegliche Schnüffelrohre abgesaugt und zur Verarbeitung in einen Sammelbehälter gepumpt. – Die vom American Petroleum Institute empfohlene Ausführungsform (27) (s. Abb. 153) ist für eine mindestens zweistündige Durchflußzeit bemessen und mit maschinell angetriebenen Schlammkratzern und Schwimmstoffabstreifern ausgestattet. Die Fließgeschwindigkeit soll 0,3 bis 0,6 m/min (5 bis 10 mm/s) betragen. Auch diese Abscheiderart zielt auf die möglichst weitgehende Beruhigung des Abwassers durch gute Aus-

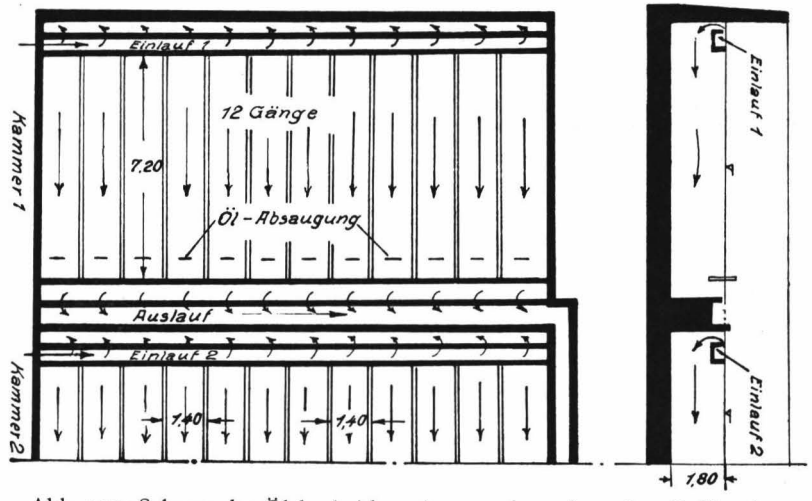


Abb. 151: Schema des Ölabscheiders einer nordwestdeutschen Raffinerie

nutzung des Abscheiderraumes und Verzicht auf den Einbau von Stoßwänden ab. – Eine Weiterentwicklung des API-Abscheiders ist der in Abb. 154 gezeigte «Toledo»-Abscheider, bei dem die Hauptmenge des Öls bereits im Zulaufkanal, der als Vorscheider ausgebildet ist, zurückgehalten wird.

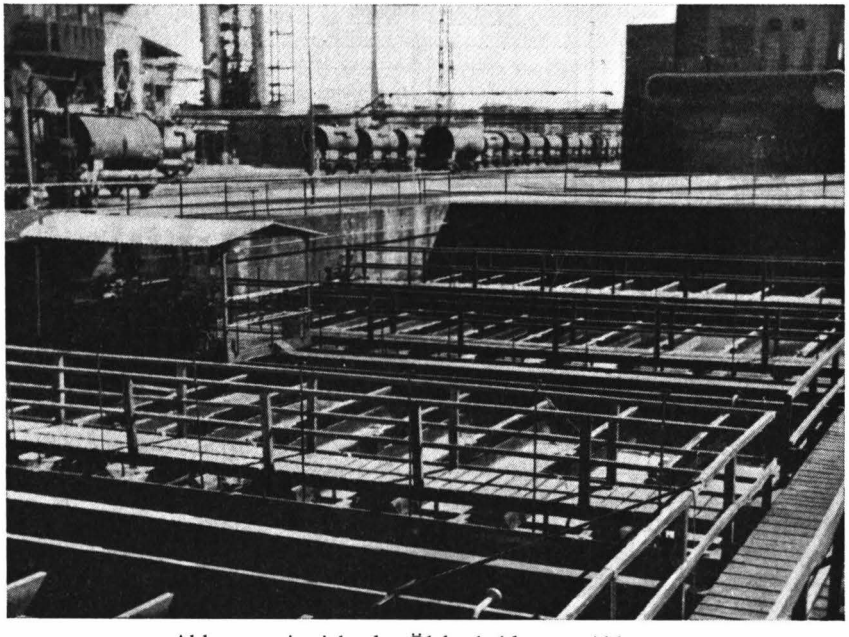


Abb. 152: Ansicht des Ölabscheiders zu Abb. 151

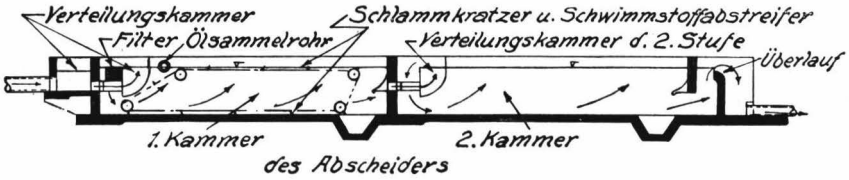


Abb. 153: Ölabscheider nach den Empfehlungen des American Petroleum Institute

Nach Untersuchungen von R. F. WESTON (17) lag die Wirkung solcher amerikanischer Ölabscheider zwischen 98 und 100%, wenn der Durchmesser der Öltröpfchen 0,02 cm oder mehr betrug. Bei sehr feiner Aufteilung des Öls (Teilchengröße unter 0,015 cm) läßt die Wirkung der Abscheidung häufig zu wünschen übrig.

Das in den Ölabscheidern *zurückgewonnene Öl*, das mehrere Prozent fester Bestandteile und bis über die Hälfte Wasser enthalten kann, muß vor der weiteren Verarbeitung gereinigt werden. Hierfür kommen ähnliche chemische oder physikalische Verfahren wie bei der Raffination der Rohöldestillate in Frage (S. 383) R. F. WESTON (17) empfiehlt Filtration durch Kieselgur (mit rund 0,1–0,3 m/h Geschwindigkeit bei rund 75 °C).

Das durch Schwerkraftscheidung allein nicht mehr erfaßbare Öl läßt sich durch eine *chemische Behandlung* mit Hilfe von Flockungsmitteln aus dem Abwasser entfernen. Als Flockungsmittel werden gewöhnlich Aluminiumsulfat, Eisen-II-

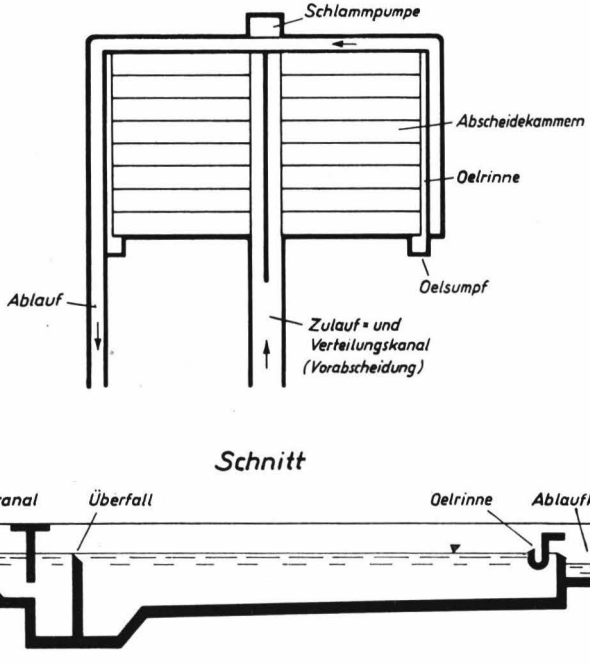


Abb. 154: Schema des «Toledo»-Abscheiders

sulfat und Eisen-III-chlorid, teilweise in Kombination mit aktivierter Kieselsäure, verwendet. Über die erforderlichen Zusatzmengen lassen sich keine allgemeingültigen Angaben machen, da die Menge mit dem Vorherrschen der einen oder anderen Abwasserart stark wechselt; sie müssen von Fall zu Fall durch Versuche ermittelt werden.

Die *chemische Behandlung* kann in Anlagen herkömmlicher Art (s. S. 73), ferner in Schlammkontakt- (24) sowie in Flotationsanlagen (26) durchgeführt werden. In Flotationsanlagen wird die Flockung aufgetrieben, wobei das Öl mitgerissen wird und in die Schwimmschicht übergeht. Bei Verwendung von Eisen-II-sulfat als Flockungsmittel muß durch Einführung von Luft für die Oxydation des primär entstehenden Eisen-II-hydroxyds gesorgt werden. Dies kann in Anlagen herkömmlicher Art durch Verwendung der Belüftung an Stelle eines Rührwerks zum Umwälzen des Abwassers in Mischbecken erfolgen; bei Wahl des Schlammkontaktverfahrens ist das Prinzip des Aero-Accelators anzuwenden.

Die Wirkung der chemischen Behandlung kann durch *Filtration der Abwässer* über rückspülbare Filter verbessert werden. Über die Anwendung von Filtern berichten Proctor (25) und Weston (17).

Durch chemische Behandlung kann zwar ein für praktische Zwecke im allgemeinen ausreichende Abscheidung des Öls erreicht werden. Etwa im Abwasser enthaltene Phenole werden aber nicht beseitigt, und der biochemische Sauerstoffbedarf wird nur um etwas mehr als 30% herabgesetzt. Ein höherer Wirkungsgrad der Abwasserreinigung ist bei der Anwendung biologischer Verfahren zu erzielen. Hierbei werden auch Naphthensäuren und andere riechende Bestandteile des Abwassers abgebaut (21).

Die *biologische Reinigung* in Tropfkörpern oder Belebtschlammanlagen setzt eine Vorbehandlung des Abwassers voraus, die sich nur bei den Abläufern von Einspritzkondensatoren auf eine einfache Abscheidung des Öls beschränken kann. Dies ist teils mit Rücksicht auf die Giftigkeit bestimmter Abwasserarten gegenüber den an den Abbauvorgängen beteiligten niederen Organismen, teils auch aus wirtschaftlichen Gründen erforderlich. Für die Vorbehandlung kommen die oben erwähnten Verfahren, gegebenenfalls in Kombination miteinander, in Betracht.

Die biologische Reinigung wird häufig in zwei Stufen durchgeführt, nicht nur weil man damit einen besseren Reinigungserfolg erzielt, sondern auch weil gelegentliche Störungen der Abbauvorgänge wohl unvermeidlich sind und eine zweistufige Anlage in solchen Fällen leichter wieder einzuarbeiten ist. Über zweistufige Anlagen berichten Jung (23), McRae und andere (20). Für das befriedigende Arbeiten biologischer Anlagen ist ihre gleichmäßige Belastung, ihre weitgehende Sicherung gegen Betriebsstörungen durch die Installation von Reserveaggregaten der störungsanfälligen Elemente (Pumpen, Gebläse usw.), Einhaltung des pH-Bereiches 6,5 bis 8,5, Zusatz von phosphat- (und ammonium-)haltigen Nährsalzen, bei Belebtschlammanlagen auch die Bereithaltung eines Vorrates an gut eingearbeitetem Impfschlamm in einem belüfteten Vorratsschrank wichtig. In biologischen Anlagen werden Phenole und andere störende Stoffe organischer Zusammensetzung praktisch vollständig abgebaut. Die Reinigungswirkung einer zweistufigen biologischen Anlage ist aus folgenden, von Jung (23) mitgeteilten Analysenbefunden ersichtlich:

Reinigungswirkung einer 2stufigen biologischen Anlage für die Abwässer einer Erdölraffinerie

	Zulauf	Ablauf 1. Stufe	Endablauf
Geruch	nach Merkaptan	desgl. schwächer	geruchlos
pH-Wert	8–9	8,0–8,5	7,0–7,5
$KMnO_4$-Verbrauch, mg/l	650–1200	500–1000	50–150
Phenole	50–150	40–120	1–7
Ammoniak (NH_4), mg/l	100–120	100–120	100–120
Öl, mg/l	20–80	–	n. n.
Schwefelwasserstoff (H_2S), mg/l	10–30	n. n.	n. n.
organ. Schwefel (S), mg/l	30–60	n. n.	n. n.

Abwässer petrochemischer Anlagen

In der *erdölchemischen Industrie* werden Erdgas sowie Erdöl und seine Spaltungsprodukte (Krackgase) auf Alkohole, landwirtschaftliche Chemikalien, Gummi, Kunststoffe, Textilien, Reinigungs-, Lösungs-, Schädlingsbekämpfungsmittel u. a. m. verarbeitet. Neben dem Erdgas bilden die sehr reaktionsfähigen ungesättigten Kohlenwasserstoffe, insbesondere Acetylen, Äthylen und Propylen, die wichtigsten Ausgangsstoffe der petrochemischen Anlagen. Auf ihnen baut sich eine überaus vielfältige Produktion auf, die in ständiger rascher Weiterentwicklung begriffen ist und nach Umfang und Bedeutung zu einem der wichtigsten Industriezweige zu werden verspricht.

Die Umsetzungen der Ausgangsstoffe mit Chlor, Salzzäure, Blausäure, Wasser, Sauerstoff, Kohlenwasserstoffen usw. zu Zwischenprodukten und rohen Fertigprodukten werden durch Druck, Temperatur und die Art des Katalysators gelenkt, sind aber meistens von Nebenreaktionen begleitet. Dabei entstehen unerwünschte Stoffe, die in nachgeschalteten Arbeitsgängen vom rohen Fertigprodukt abgetrennt werden müssen.

Abwässer können entstehen bei der Reinigung der Ausgangsstoffe, bei den Umsetzungen und bei der Gewinnung von Reinprodukten, die vielfach durch fraktionierte Destillation vorgenommen wird. Bei den Destillationen ergeben sich *Kolonnenabläufe*, die als Abwasser durch eine verhältnismäßig hohe Konzentration ausgezeichnet sind. So enthält z. B. der Kolonnenablauf der Äthylenoxyd-Rektifikation, der in einer Menge von etwa 0,5 m^3 je t Reinprodukt anfällt, als Hauptverunreinigung 10 g/l Äthylenglykol. – Bei der Äthylalkoholsynthese aus Äthylen entsteht ein Abwasser, dessen Menge etwa 8 m^3 je t Fertigprodukt beträgt und das einen Alkoholgehalt von etwa 500 mg/l aufweist, außerdem auch Anteile der als Katalysator benutzten Phosphorsäure enthält. – Bei der Gewinnung von Acetaldehyd durch Oxydation von Äthylen liefert die Rektifikation des rohen Aldehyds Destillationsrückstände, in denen Essigsäure und Aldehyde sowie Verharzungsprodukte überwiegen und einen biochemischen Sauerstoffbedarf von über 100 g/l bedingen. – Bei der Gewinnung von *Polyäthylen* nach dem Hochdruckverfahren fallen bei der Gasreinigung hochkonzentrierte, Sulfide und organische Schwefelverbindungen (Merkaptane) enthaltende, stark alkalische erschöpfte Waschlaugen mit ähnlichen Eigenschaften wie die Abfallaugen der Erdölindustrie an (s. S. 383). Außerdem liefert dieser Fabrikationszweig große Mengen praktisch nicht verunreinigter Kühlwässer. – Bei der Gewinnung von

Propylenoxyd aus Propylen über das Chlorhydrin entstehen bei der Verseifung des Chlorhydrins je t Fertigprodukt rd. 85 m³ kalkschlammhaltiges Abwasser mit 3% Calciumchlorid und organischen Verunreinigungen, vor allem Chlorsubstitutionsprodukten des Propylens (Dichlorpropyläther und Propylendichlorid) sowie Propylenglykol. Der Kaliumpermanganatverbrauch dieses Abwassers beträgt etwa 20 g/l. – Bei der Gewinnung von *Acrylnitril* durch Anlagerung von

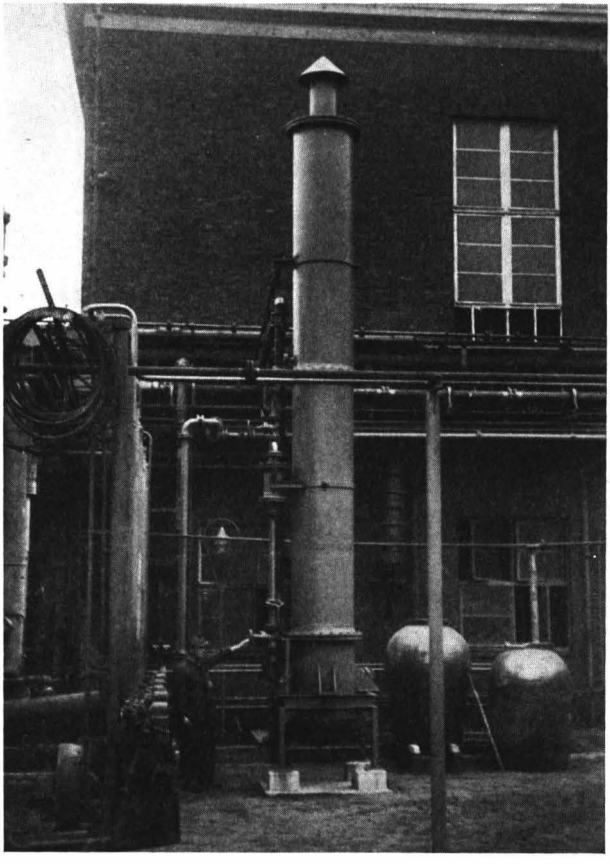


Abb. 155: Begasungsturm für die Austreibung von Chlorkohlenwasserstoffen aus Abwässern

Blausäure an Acetylen werden die Umsetzungsprodukte durch Wasserwäsche aus dem umlaufenden Acetylengas ausgewaschen und dann aus dem Wasser durch Destillation ausgetrieben. Der Destillationsrückstand, der in einer Menge von 27 m³ je t Acrylnitril anfällt, enthält Acetaldehyd und organische Nitrile, insbesondere das Milchsäurenitril, in beträchtlicher Menge. Es wirkt noch in einer Verdünnung von 1 : 8000 auf niedere Organismen schädigend.

Die Angaben im Schrifttum (29, 30, 31) über die Art und Zusammensetzung der Abwässer petrochemischer Anlagen sind bisher spärlich. Einige Hinweise finden sich in der nachfolgenden Zusammenstellung:

Aldehyde und Alkohole nach dem OXO-Verfahren	Rektifikationsrückstände mit gelösten Kohlenwasserstoffen und Aldehyden
Blausäure aus Erdgas und Ammoniak	Destillationsrückstände der HCN-Abtreibung mit kl. Mengen Blausäure und nicht umgesetzter Kohlenwasserstoffe
Chlorierung von Methan und Äthylen	Kolonnensumpfwässer mit chlorierten Kohlenwasserstoffen, z. T. kalkschlamm- und salzhaltig
Acetylen durch Krackung von Kohlenwasserstoffen	Abwässer mit Ruß, Kohlenwasserstoffen, Blausäure
Äthylen und Propylen mittels thermischer Krackung	Waschlaugen, ölverunreinigte Abwässer
Polymerisation und Alkylierung	Abwässer mit Natronlauge, Kohlenwasserstoffen, Benzolderivaten, Katalysatoren, wie Phosphorsäure, Aluminiumchlorid
Alkohole aus Olefinen durch Sulfurierung und Hydrolyse	gr. Abwassermengen mit Na_2SO_4, polymerisierten Kohlenwasserstoffen, Äthyl- bzw. Isobutylalkohol
Aceton, Methyläthylketon durch Dehydrierung von Alkoholen	kein Abwasseranfall
Äthylen- u. Propylenoxyd sowie Glykole aus Äthylen und Propylen	gr. Abwassermengen mit Kalkschlamm und $CaCl_2$, Äthylen- bzw. Propylendichlorid, Glykole
Synthet. Glycerol aus Propylen	Destillationsrückstände mit Kohlenwasserstoffpolymerisaten, Glycerol, NaCl
Aldehyde u. Alkohole durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen	organische Säuren, Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton, Methanol, höhere Alkohole
Butylene und Butadien aus Butan und Butylen	kl. Abwassermengen mit hohem Gehalt an Kohlenwasserstoffen
Aromatische Kohlenwasserstoffe durch Reforming-Verfahren	Kondensate mit Katalysatoranteilen, Schwefelwasserstoff, Ammoniak

Kurz zusammengefaßt läßt sich sagen, daß als Bestandteile der Abwässer petrochemischer Anlagen je nach den Ausgangsstoffen und angewandten Gewinnungsverfahren gesättigte und ungesättigte aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Naphthene, Oxydationsprodukte, wie Alkohole und Aldehyde sowie Phenolverbindungen, außerdem Ester, Basen, Säuren und Salze in Betracht kommen. Häufig ist auch mit dem Auftreten emulgierter und nicht emulgierter Öle in den Abwässern zu rechnen. Zum Teil können die Abwässer eine beträchtliche Giftwirkung ausüben.

Welche Verfahren zur Reinigung der Abwässer anwendbar sind, muß von Fall zu Fall auf Grund der Abwasserzusammensetzung und -menge entschieden wer-



Abb. 156: A-Kohle-Filter für die Rückgewinnung von Butylacetat aus Abwässern

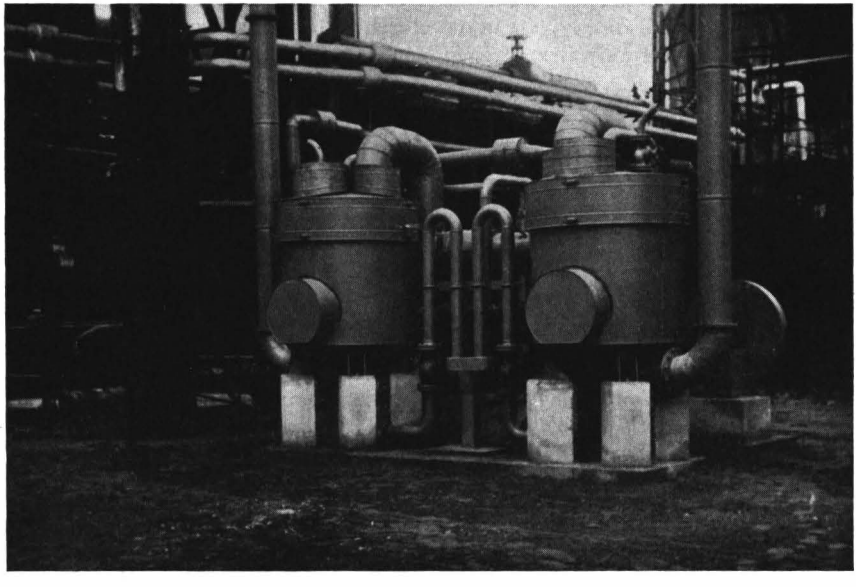


Abb. 157: A-Kohle-Filter für die Entfernung von Tetrachloräthan aus Abwässern

den. Flüchtige Bestandteile wird man in vielen Fällen durch Ausdämpfung, gegebenenfalls unter gleichzeitigem Einblasen von Rauchgasen, am wirkungsvollsten austreiben können, wie dies auch in den Mineralölraffinerien (s. dort) geschieht. In anderen Fällen werden ähnliche Verfahren wie in der chemischen und pharmazeutischen Industrie anzuwenden sein. Auch biologische Verfahren können in Betracht gezogen werden, wenn es sich um biologisch angreifbare Verunreinigungen in den Abwässern handelt. Allerdings werden diese Verfahren mit Rücksicht auf die damit verbundenen Kosten gewöhnlich die Endstufe der Reinigung bilden müssen.

Zur Beseitigung flüchtiger Abwasserbestandteile, z. B. *Acetylen*, *Blausäure*, *niedere Kohlenwasserstoffe* usw., ist in mehreren Fällen mit Erfolg Ausblasen mit viel überschüssiger Luft in besonderen Begasungstürmen (s. Abb. 155) angewandt worden; die von den erwähnten Stoffen befreiten Abwässer werden z. T. als Waschwasser in den Frabrikationsprozeß zurückgenommen. Eine Wiedergewinnung einheitlich zusammengesetzter Stoffe, z. B. *Benzol*, kann durch Ausgasen mit Stickstoff, der im Kreislauf geführt wird, A-Kohle-Filtration und Destillation vorgenommen werden. Abwässer, die neben *Acetaldehyd* auch den schwerer flüchtigen *Crotonaldehyd* oder *Aldol* enthalten, können in Destillationskolonnen aus V2A-Stahl von diesen Bestandteilen befreit werden.

Butanol, *Butylacetat* und *Essigsäure* lassen sich durch Filtern über A-Kohle (s. Abb. 156 u. 157), Tonerde, Flugasche oder durch Ionenaustauscher (Lewatit, Permutit) entfernen bzw. wiedergewinnen.

Nicht mehr verwertbare Abfallprodukte, z. B. *ölartige Rückstände*, *Ruß*, werden mit oder ohne Ausnutzung des Heizwertes verbrannt.

Hochgradig verunreinigte Abwässer, für die eine wirtschaftlich tragbare Aufarbeitung oder Reinigung nicht möglich ist, können zusammen mit Flug- oder Kesselhausasche in Speicherbecken, Erdgruben u. dgl. gestapelt werden, wo sie z. T. verharzt, zum Teil oxydiert und weitgehend abgebaut werden. Hierbei muß dem Schutz des Grundwassers gegen Verunreinigung besondere Beachtung geschenkt werden.

Schrifttum

1. Erdöl und Kohle 12 (1959), 49/50, 56.
2. Rühl, W., Erdgas und Erdöl, in: Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie. 3. Aufl. Bd. 6, S. 548–760. München, Berlin 1955, Verlag Urban & Schwarzenberg.
3. Erdöl-Lexikon. 2. Aufl. Mainz, Heidelberg 1957. Verlag Hüthig & Dreyer G.m.b.H.
4. Fischer, E. J., Abfallstoffe der organisch-chemischen Industrie und ihre Verarbeitung (Abschnitte «Erdöldestillation, Spalt- und Hydrierverfahren für Erdölprodukte» und «Erdölraffination, Schmierölreinigung»). Dresden-Leipzig 1939, Verlag Th. Steinkopff.
5. OEEC-Berichte 136 u. 145. Air and water pollution. Paris 1957.
6. Jaag, O., Die Verunreinigung von Fließgewässern, dargestellt am Beispiel des Rheins. Ber. ATV 6 (1955), 41–61.
7. Kammann, O., Die Ölpest der Welthäfen. Techn. Gemeindeblatt 27 (1924), 136 bis 139.
8. Jaegers, K. und Haschke, J., Zum Abwasserproblem in Industriehäfen. Städtehyg. 7 (1956), 106–110.
9. Paul, Marg., Ölabwasser und Fischbelange-Untersuchungen im Hamburger Hafengebiet. Städtehyg. 1 (1950), 210–213.
10. Eldridge, E. F., Wastes from oil fields and refineries in: Industrial Waste Treatment Practice, S. 342–348. New York-London 1942, McGraw-Hill Book Co., Inc.

11. Anon., Solving oil field waste-disposal problems. Engin. Record 102 (1929), 795 bis 798.
12. —, Ryan salt water disposal in Bemis Pool. Oil Gas Journ. 37 (1939), 174.
13. Jones, O. S., Subsurface disposal of inland oil-field brines conserves water supply. Civil Engin. 17 (1947), 60–63.
14. Hatfield, J. R. und Hicks, L. B., Salt water disposal as practiced in Kansas. Oil Gas Journ. 47 (1949), 113.
15. Jessen, F. W., Subsurface disposal of oil field brine. Chem. Engin. Progr. 45 (1949), 11–15.
16. Harris, T. R., Disposal of refinery waste sulfuric acid. Ind. Engng. Chem. 50 (1958), 81 A.
17. Weston, R. F., Separation of oil refinery waste waters. Ind. Engin. Chem. 42 (1950), 607–612.
18. Gothard, N. J. und Fowler, J. A., Petroleum refineries. Ind. Engng. Chem. 44 (1952), 503–507.
19. Smith, A. G., Ridding process waters and caustic solutions of sulphides. Oil Gas J. 54 (1956), 95–99.
20. McRae, A. D., Ross, W. K. und Sheppard, W. W., Biological oxidation of phenolic waste water. Oil Gas J. 54 (1956), 223–227.
21. Nolte, E. und Bandt, H.-J., Versuche zur Reinigung verschiedener industrieller Abwässer und Abwasserstoffe mittels des Magdeburger P-Verfahrens (Abbau von Naphthensäure). Beitr. z. Wasser-, Abwasser- u. Fischereichemie a. d. Flußwasser-Untersuchungsamt Magdeburg 2 (1947), 29–30.
22. Kammann und Keim, Erfahrungen mit der biologischen Reinigung sogenannter «Ölwässer». Ges.-Ing. 43 (1920), 245–247.
23. Jung, H., Ein Beitrag zur Abwasserreinigung der Erdölraffinerien. Ber. ATV 8 (1957), 100–109.
24. Sherwood, P. W., Aufbereitung von Raffinerieabwässern mit Belebtschlamm. Erdöl und Kohle 11 (1958), 868–872.
25. Proctor, E. M., Reduce oil content of refinery effluent by treating emulsions separately. Petrol. Process 5 (1950), 132.
26. Rohlich, G. A., Application of air flotation to refinery wastes. Ind. & Engng. Chem. 46 (1954), 304–308.
27. Simonsen, R. N., Modifications in API-separator design. Proc. 7th Industr. Waste Conf., Purdue Engng. Exp. Stat. Bull. 79 (1952), 346–354.
28. Pomeroy, R., Disposal of waste waters from the oil-fields in the coastal counties of California. Sewage & Industr. Wastes 26 (1954), 59–70.
29. Huntress, C. O., Treatment of petro-chemical wastes. Proc. 8th Industr. Waste Conf., Purdue 1954. Engng. Ext. Series Nr. 83 (1955), 105–111.
30. Montes, G. E., Allen, D. L. und Sherwell, E. B., Petrochemical waste treatment. Sewage & Industr. Wastes 28 (1956), 507–512.
31. Baumann, P., Abwasserreinigung in der chemischen Industrie. Bez. ATV 7 (1956)-196–211; ferner: Die Bunawerke Hüls – ein neuer Großbetrieb der petrochemischen Industrie. Erdöl u. Kohle 11 (1958), 833–835.
32. Degnan, J. M. und Mitarbeiter, Pilot plant investigations of the biological filtration of petroleum refinery wastes. Proc. 7th. Indust. Waste Conf., Purdue. Engng. Exp. Stat. Bull. 79 (1952), 78–91.

h) Abwässer der Zellstoff- und Papierindustrie

Zur Zellstoff- und Papierindustrie gehören nicht nur die eigentlichen Zellstoff- und Papierfabriken, sondern auch die Holzschleifereien, in denen der Rohstoff Holz durch mechanische oder thermisch-mechanische Behandlung zu Holzschliff zerfasert wird. Ferner sind hierzu auch die Pappen- und Strohpappenfabriken

zu rechnen, in denen die Rohstoffe nach teilweise durchgeführtem Aufschluß zum Fertigprodukt geformt werden. Den Abwässern der genannten Betriebe gemeinsam ist ihr Gehalt an Faserstoffen; im übrigen weisen sie aber z. T. recht beträchtliche Unterschiede auf. Holzfaserhaltige Abwässer entstehen auch in den Faserplattenfabriken, die nicht zur eigentlichen Zellstoff- und Papierindustrie gehören. Soweit in diesen Betrieben Kunstharze aus den entsprechenden Rohstoffen hergestellt werden, fallen Abwässer an, wie sie unter IV, 1 beschrieben sind.

1. Abwässer von Holzschleifereien

In Holzschleifereien wird entrindetes Holz durch schnell rotierende Schleifscheiben mechanisch zerfasert. – In den *Weißschleifereien* geschieht dies *ohne* Vorbehandlung des Holzes; dabei wird ein weißer Faserstoff (Weißschliff) gewonnen, der als Zuschlag bei der Herstellung von Druckpapieren und für andere Zwecke verwendet wird. Zur Gewinnung eines langfaserigen Holzstoffes wird das Holz in den *Braunschleifereien* zunächst in liegenden Dampftrommeln unter 4–6 atü Druck und Temperaturen bis 170°C gedämpft. Hierbei nehmen Holz und Faser eine braune Farbe an (Braunschliff), das Holz wird etwas ausgelaugt, wobei Harze, Pentosen, Methylalkohol, Essig- und Ameisensäure in die Kondensate übergehen. Braunschliff wird hauptsächlich für die Herstellung von Packpapier und Pappe verwendet. – Dem Schleifvorgang folgt das Sortieren des Stoffes und seine Aufarbeitung zu Papptafeln auf der Entwässerungs- oder Pappenmaschine.

Der *Abwasseranfall* ergibt sich an den Schleifmaschinen, und zwar dadurch, daß die Schleifsteine mit Wasser ständig beaufschlagt werden. Ferner wird für den Abtransport und die Aufarbeitung des Holzschliffes Wasser gebraucht. Die benötigte Wassermenge bewegt sich zwischen 100 und 125 m^3 je t Fertigprodukt. Die Kondensatmenge der Braunschleifereien beträgt einige m^3/Tag.

Zusammensetzung der Abwässer. Die Abwässer der Holzschleifereien sind vor allem durch hohen Gehalt an feinen und feinsten Holzfaserteilchen gekennzeichnet. Dieser kann auf über 1 g/l ansteigen. Der Grad der Verunreinigung durch gelöste organische Stoffe wird durch das Dämpfen stark beeinflußt. Während bei Weißschleifereien der Gehalt der Abwässer an gelösten Bestandteilen geringfügig ist und im allgemeinen unbeachtet bleiben kann, weisen die Abläufe der Braunschleifereien eine bereits deutliche Verunreinigung auf. Die folgende Gegenüberstellung zeigt charakteristische Unterschiede zwischen beiden Abwasserarten:

	Abwässer von	
	Weißschleifereien	Braunschleifereien
Reaktion	neutral	schw. sauer
Farbe	farblos	bräunlich
Geruch	schw. harzig	stark harzig
$KMnO_4$-Verbrauch	64 mg/l	841 mg/l
Nitrate	n. n.	n. n.
Nitrite	n. n.	n. n.
Ammoniak	n. n.	deutl. Reaktion

Die Kondensate der Braunschleifereien enthalten etwa 10 bis 15% der Holzsubstanz. Ihre Reaktion ist schwach sauer (pH 3–4); ihr biochemischer Sauerstoffbedarf beträgt etwa 50000, ihr $KMnO_4$-Verbrauch etwa 70000 mg/l (3).

Der *Einwohnergleichwert* (Schmutzbeiwert) beträgt nach WAGNER (1) für die Herstellung von Weißschliff 100, von Braunschliff 300 je t Holz.

Die Abwasserfrage der Weißschleifereien ist durch die Einführung des sogenannten *Heißschleifens* praktisch gelöst. Hierbei entsteht ein schmieriger Stoff, der keiner weiteren Nachbehandlung bedarf. Man hält dazu nur kleine Wassermengen im Umlauf und läßt die Temperatur des Wassers auf 60° C ansteigen. Der Schleifstein wird nur schwach mit dem Kreislaufwasser beaufschlagt. Durch geeignete Einrichtungen, z. B. Verwendung eines Schüttelsiebes mit großer Schwingungszahl (Vibrator) zur Sortierung des Stoffes an Stelle von Zentrifugen, die zur Reinigung dauernd abgespritzt werden müssen, kann der Wasserbedarf soweit eingeschränkt werden, daß man wochenlang mit der gleichen Wassermenge schleifen kann, ohne daß sie einer Ergänzung bedarf oder Abwasser beseitigt werden müßte. Bei Erneuerung der Wassermenge wird das Abwasser nach Klärung am besten auf Landflächen untergebracht.

Fabriken, die nach alten Verfahren (Kaltschleifen) Holzschliff erzeugen, müssen besonderes Augenmerk auf mechanische Klärung der zur Ableitung in den Vorfluter gelangenden Abwassermengen richten (2). Für diesen Zweck sind *Flotationsstoffänger* (s. Abwässer der Zellstoffabriken) aus wirtschaftlichen Gründen und wegen ihrer vorzüglichen Wirkung allen anderen Klärverfahren überlegen. Holzschliff wird durch Flotation praktisch vollständig abgefangen. Seine Abscheidung in Absetzbecken verläuft nur dann befriedigend, wenn die Klärzeit 4–6 Stunden oder mehr beträgt.

Für die Reinigung der *Dampfkondensate von Braunschleifereien* eignen sich biologische Behandlungsverfahren. Offhaus (3) berichtet über die Wirkung einer mit TNO-Passavant-Stabwalzenbelüftung ausgestatteten Versuchsanlage, in der bei einer Belastung von 7 kg BSB_5 je m^3 Inhalt und 1,7 stündiger Belüftungszeit ein BSB-Abbau von 85% in dem durch andere Betriebsabwässer verdünnten Kondensat erzielt wurde.

Schrifttum

1. Wagner, H., Die Bewertung von Abwassereinleitungen. Ges.-Ing. 71 (1950), 73–78.
2. Emes, Abwasserfragen in der Papier- und Pappenindustrie. Wochenbl. f. Papierfabrikation 78 (1950), 176–178.
3. Offhaus, K., Bisherige Ergebnisse bei der Reinigung von Abwässern aus der Braunpappenfabrikation mit Hilfe des Belebtschlammverfahrens. Ber. ATV 8 (1957), 128 bis 137.

2. Abwässer der Zellstoffabriken

Allgemeines

Von der Gesamtwelterzeugung an Zellstoff im Jahre 1957 (1) in Höhe von 31,6 Mill. t entfielen auf die Zellstoffindustrie im deutschen Bundesgebiet nur noch rund 0,76 Mill. t oder rund 2,4%. Der weitaus überwiegende Teil dieser Produktion wird von Sulfitzellstoffabriken bestritten, während die Zellstoffgewinnung nach dem Sulfat- und nach anderen Verfahren oder aus anderen Rohstoffen als Holz stark zurücktritt. Als Aufschlußverfahren ist in Deutschland neben dem Sulfit- und Sulfatverfahren auch das Salpetersäureverfahren angewendet worden. Im Ausland wird als weiteres Verfahren noch der Chloraufschluß (*Pomilio*-Verfahren) (2) sowie auch der reine Ätznatronaufschluß benutzt.

Entstehung, Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer

Die wichtigsten Rohstoffe für die Zellstoffgewinnung sind in Deutschland harzarmes Fichten- und Buchenholz sowie harzreicheres Kiefernholz, ferner Stroh.

Im Ausland werden als Rohstoffe außer Holz auch Espartogras, Schilf, Baumwolllinters u. a. verwendet. Die Zusammensetzung der wichtigsten Rohstoffe ist aus nachfolgender Tabelle (im wesentlichen nach Angabe von SCHWALBE und BECKER) (3) zu ersehen:

Zusammenfassung der wichtigsten Rohstoffe für die Zellstofferzeugung

	Fichte	Kiefer	Buche	Stroh
Cellulose, %	57,84	54,25	53,46	35–45
Lignin, %	28,29	26,35	22,46	25
Pentosane, %	11,30	11,02	24,86	25
Harz, Fett, Wachs, %	2,30	3,45	1,78	—
Asche, %	0,77	0,39	1,17	1–6

Faßt man den Teil der Kohlenhydrate, die leichter löslich und rascher hydrolysierbar sind als die Cellulose, unter dem Begriff «Holzpolyosen» (früher als «Hemicellulosen» bezeichnet) zusammen, so ergibt sich nach REIFF und HAAS (22) für Fichten- und Buchenholz folgende Zusammensetzung:

	Fichte	Buche
Cellulose, %	41	42
Holzpolyosen, %	30	34
Lignin, %	27	22
Asche, Harz usw., %	2	2

Das Holz wird zunächst zu Schnitzeln zerkleinert, nach Sortierung in Silos befördert und von hier aus nach Bedarf in die Kocher abgefüllt. – Stroh und ähnliche Rohstoffe werden gehäckselt und nach Windsichtung in die Vorratsbehälter befördert.

Der Aufschluß verfolgt den Zweck, die inkrustierenden Bestandteile (Lignin u. a.) aus dem zu verarbeitenden Rohmaterial herauszulösen und die Cellulose dadurch freizulegen. Etwas über 50% der Trockensubstanz des Rohstoffs (bei Stroh noch mehr) gehen dabei in Lösung über.[1])

a) *Sulfitzellstoffabriken.* Der Sulfitaufschluß wird bei harzarmen Holzarten, ferner dort, wo ein möglichst heller, für manche Zwecke ohne Bleichung verwendbarer Zellstoff erzeugt werden soll, angewandt. Fabriken, die Zellstoff für die Viskosebereitung herstellen, benutzen ebenfalls fast ausschließlich das Sulfitverfahren[2]).

Als Aufschlußlauge dient eine freie schweflige Säure enthaltende Lösung von Calciumbisulfit, die in den Fabriken durch Berieselung von Kalkstein mit schwefliger Säure in MITSCHERLICH-Türmen bereitet wird. Die Konzentration der Lösung

[1]) Bei der Gewinnung von Halbzellstoff wird nur ein Teilaufschluß mit neutralem Sulfit durchgeführt, wobei etwa 30% der Holzbestandteile in Lösung gehen. Dem Aufschluß folgt die Mahlung zu einem Faserbrei, der in üblicher Weise entwässert wird. Die Ablauge enthält 8–20% gelöste Stoffe, die etwa zur Hälfte aus Acetaten, zu weiteren 15–20% aus Holzzuckern bestehen. Mit den Abwässern fallen je t Faserstoff 0,43 t organische Substanzen an (30).

[2]) Der Aufschluß mit Ammonium-, Magnesium- oder Natriumbisulfitlaugen, die im Gegensatz zur Calciumbisulfitlauge regenerierbar sind, hat in fabrikatorischer Hinsicht nicht die Vorteile gezeitigt, die man sich von ihm versprach. Anwendung im großen hat lediglich der Magnesiumbisulfitaufschluß gefunden.

an Kalk und freier schwefliger Säure sowie die Aufschlußtemperatur hängen bis zu einem gewissen Grade von den Eigenschaften ab, die der erkochte Zellstoff haben soll. Der Aufschluß besteht in einer 8 und mehr Stunden dauernden Kochung unter Druck.

Nach beendetem Aufschluß läßt man die Kocherlauge abfließen. Die aufgeschlossene Zellstoffmasse wird in der mit einem Siebboden versehenen Kocherbütte zurückgehalten und in dieser durch Waschen von der Hauptmenge der ihr noch anhaftenden Kocherlauge befreit. Die verbrauchte Kocherlauge und die ersten Waschwässer werden vereinigt und bilden als *Sulfitablauge* die erste Abwasserart einer Zellstoffabrik. Eine andere Art der Wäsche, die in mehreren Stufen im Gegenstrom durchgeführt wird, zeigt Abb. 158. Die Ablaugenmenge

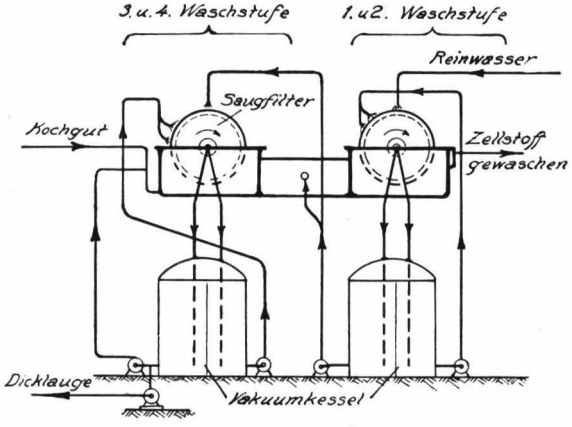


Abb. 158: Vierstufenwäsche (System Swenson-Nyman) mit weit getriebener Erfassung der Sulfitablauge in konzentrierter Form

und -konzentration hängt wesentlich von der Art des ersten Waschvorganges und etwaiger Verwertung der Sulfitablauge ab. Sie beträgt je t Zellstoff bei Verzicht auf die Vergärung der Ablauge (s. unten) und bei Verarbeitung von Fichtenholz 9,6–11,0 m³ mit 8,1–8,3% Trockensubstanz, bei Verarbeitung von Buchenholz 11,3 m³ mit 11,6% Trockensubstanz. Für Fabriken, die ihre Ablauge vergären, betragen die entsprechenden Werte 10,1 bis 11,6 m³ mit 7,4 bis 7,9% Trockensubstanz (bei Fichtenholz) bzw. 11,9 m³ mit 10,7% Trockensubstanz (bei Buchenholz).

In der Sulfitablauge sind bei weit getriebener Auswaschung des Zellstoffs in der Kocherbütte selten mehr als 85%, sonst nur etwa 50% der in Lösung gebrachten Bestandteile des Holzes enthalten. Die restliche Menge muß im Verlauf des weiteren Fabrikationsganges aus der Zellstoffmasse herausgewaschen werden und bildet im Verein mit abgeschwemmten Faserstoffen die Verunreinigung der *Waschwässer*, der zweiten Abwasserart einer Zellstoffabrik. Die Verunreinigung nimmt mit dem Fortgang der Herstellung ab und ist bei den Abläufen der Entwässerungsmaschine am geringsten.

Als weitere Abwasserart sind die chlor- bzw. hypochlorithaltigen Abwässer, die bei der Bleichung des Zellstoffs anfallen, zu nennen. Sie werden mit den Wasch-

wässern zusammen abgeleitet, wobei das in ihnen enthaltene wirksame Chlor durch die chlorzehrenden Bestandteile des Waschwassers gewöhnlich vollständig verbraucht wird.

Die Konzentration der Waschwässer hängt weitgehend vom Wasserverbrauch und von der Arbeitsweise in den Fabriken ab. Im Durchschnitt kann man mit einem Wasserverbrauch und Abwasseranfall von etwa 1000 m^3 je t gebleichten Zellstoffs rechnen, wenn ohne Abwasserrücknahme gearbeitet wird. Dieser kann aber etwa bis zur Hälfte, im extremen Falle sogar noch weiter herabgesetzt werden, wenn an den in Betracht kommenden Stellen des Arbeitsganges das Wasser im Kreislauf geführt wird. Als solche seien die Stellen genannt, an denen das Wasser ausschließlich als Transportmittel für den Stoff dient.

Analysendaten, die eine orientierende Unterrichtung über die Zusammensetzung der Sulfitablauge gestatten, sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt (4):

Zusammensetzung von Sulfitablaugen

(bei Auswaschungseffekten zwischen 70 und 90%)

Holzart	pH-Wert	Abdampfrückstand g/l	Asche g/l	Kalk (CaO) g/l	schwefl. Säure frei g/l	schwefl. Säure gesamt g/l	$KMnO_4$-Verbrauch g/l	biochem. Sauerstoffbedarf (BSB_5) g/l
Fichte . .	2,9–3,9	80–125	10–13	5,7–7,6	0,4–2,1	3,3–5,7	222–297	17,1–21,8
Buche . .	2,4	146	10,1	8,5	0,3	0,43	386	47,4

Die Sulfitablauge ist eine braunrot bis braungelb gefärbte, sauer reagierende Flüssigkeit (pH etwa 2,4–3,9) von stechendem Geruch nach schwefliger Säure mit harzigem Beigeruch. Ihre gelösten Bestandteile bestehen zu rund 20% aus anorganischen, zu 80% aus organischen Stoffen. Von diesen entfällt der Hauptanteil (etwa 70%) auf Verbindungen der Ligninsulfosäure, die einen hohen Kaliumpermanganatverbrauch hat, biologisch aber schwer abbaubar ist und demzufolge einen nur verhältnismäßig geringen biochemischen Sauerstoffbedarf besitzt. Auf die verschiedenen Holzzuckerarten entfallen etwa 22–24%, auf Harze und andere Bestandteile die restlichen 5–6%. Ein Teil der Zuckerarten ist mit Hefe zu Alkohol vergärbar (s. unten), die Gesamtmenge der Kohlenhydrate kann durch bestimmte Mycelpilze abgebaut und auf diese Weise zur Erzeugung von Eiweißfutter verwertet werden. – Auf chromatographischem Wege sind in der Sulfitablauge ferner Vanilloylmethylketon, Vanillin, Dihydroconiferylalkohol, 3,3-Dimethoxy-4,4-dihydroxystilben und eine neue Verbindung der Phenolgruppe nachgewiesen worden (35). – Die in freier und gebundener Form vorliegende schweflige Säure erteilt der Sulfitablauge stark reduzierende Eigenschaften.

In den *Waschwässern*, die je nach dem Umfange der Abwasserrücknahme als ein im Verhältnis 1 : 50 bis 1 : 100 verdünnte, durch die bei der Bleichung des Stoffes normalerweise nur in geringfügigem Maße beeinflußte Sulfitablauge anzusprechen sind, und, wie diese, auch Faserstoffe in mehr oder weniger großer Menge enthalten, finden sich die oben genannten verunreinigenden Bestandteile in entsprechend schwächerer Konzentration.

Der *Einwohnergleichwert* (Schmutzbeiwert) von Sulfitzellstoffabriken beträgt nach WAGNER (20) 5000, nach eigenen Ermittlungen 3000 bis 4000 mit einem Mittelwert von 3500 je t erzeugten Zellstoffs (bei Fichtenholzverarbeitung).

Die Wirkungen der Abwässer von Sulfitzellstoffabriken auf den Vorfluter (27, 32) erstrecken sich sowohl auf die äußere Beschaffenheit als auch auf die chemische Zusammensetzung und Organismenwelt des Wassers. Sie rufen eine nachhaltige, weit flußabwärts noch erkennbare Verfärbung des Wassers hervor, wenn die Wasserführung des Vorfluters 1,25 m^3/s je t täglich erzeugten Zellstoffs unterschreitet. Ferner erhöhen sie die Neigung des Wassers zur Schaumbildung und bewirken ein rasches Absinken des Sauerstoffgehaltes. Durch ihren Gehalt an leicht abbaufähiger Substanz fördern sie das Wachstum von Abwasserpilzen und die damit einhergehende sekundäre Verschlammung mit ihren Begleiterscheinungen. Noch in einer Verdünnung von 1 : 700000 vermag die Sulfitablauge das Wachstum von Sphaerotilus erheblich zu fördern. Bei unzureichender Verdünnung im Vorfluter können auch Schädigungen der Fischerei durch Fischsterben oder Abwanderung der Fische eintreten[1]). Eine brauchbare Grundlage für die überschlägliche Beurteilung der Abwasserwirkungen ergibt sich aus den Sauerstoffwerten und dem Verpilzungsgrad. Hierzu sei erwähnt, daß je nach pH-Wert des Wassers verschiedene Abwasserpilzarten im Vorfluter auftreten. – Die schnelle Vermischung der Ablauge mit dem Vorfluterwasser wird durch das hohe spezifische Gewicht und die Viskosität auf weite Strecken verzögert.

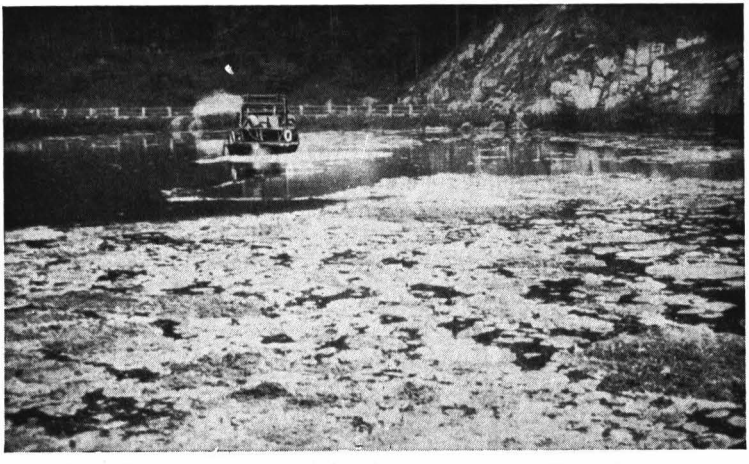


Abb. 159: Schaumige Schlammfladen in einem gestauten Wasserlauf unterhalb einer Sulfitzellstoffabrik (im Hintergrund der Räumbagger)

b) *Sulfat-(Natron- oder Kraft-)zellstoffabriken.* Der Vorteil des Sulfatverfahrens gegenüber dem Sulfitaufschluß besteht in der Möglichkeit, auch harzreiche Hölzer, insbesondere Kiefernholz, zu verarbeiten. Wo es auf die Herstellung von Zellstoff für sehr feste Papiere ankommt, z. B. Kabelpapiere und Sackpapiere, ist das Sulfatverfahren dem Sulfitaufschluß weit überlegen.

[1]) Die in den 20er Jahren im Frischen Haff aufgetretene «Haffkrankheit» ist mit den Abwässern der Königsberger Cellulosefabriken in Zusammenhang gebracht worden. Die Annahme, daß als Ursache der Erkrankungen der Arsen- oder der Harzgehalt der Abwasser anzusehen sei, hat sich nicht als richtig erwiesen, wie überhaupt ein ursächlicher Zusammenhang mit den genannten Abwässern nicht nachgewiesen werden konnte.

Die Vorbehandlung des Holzes ist dieselbe wie beim Sulfitverfahren. Der Aufschluß aber wird durch Kochen unter Druck in einer Lösung, die Ätznatron, Natriumsulfid oder -sulfat und Soda enthält, durchgeführt. Nach beendetem Aufschluß wird die verbrauchte Kocherlauge (Schwarzlauge) in die Sammelbütte abgelassen, während die aufgeschlossene Zellstoffmasse mit wenig Wasser in die Kocherbütte gespült und von hier zur Auswaschung in die Diffuseure übergeführt wird. Das Auswaschen selbst wird im Gegenstrom unter sparsamster Verwendung von Frischwasser vorgenommen, da es für die Regeneration der Schwarzlauge darauf ankommt, die darin enthaltenen Chemikalien nicht nur möglichst vollständig, sondern auch in möglichst hoher Konzentration zu erfassen. Die Wäsche darf als gut bezeichnet werden, wenn das dem ausgewaschenen Zellstoff noch anhaftende Wasser keinen höheren Kaliumpermanganatverbrauch als 500 mg/l hat. Die weitere Aufarbeitung des Zellstoffs erfolgt in der gleichen Weise wie in Sulfitzellstoffabriken.

Aus der *Schwarzlauge* scheiden sich beim Abkühlen die aus dem Holz aufgenommenen Harze als Harzseifen ab. (Terpentin wird durch vorsichtig geleitetes Abgasen während des Kochens aus den Kondensaten gewonnen.) Die Schwarzlauge wird in einem Mehrstufenverdampfer eingedickt und dann, gegebenenfalls unter Zugabe anderer Brennstoffe, in einem Tomlinsonkessel verbrannt. Hierbei entsteht als Verbrennungsrückstand eine feuerflüssige Schmelze, die im wesentlichen aus Soda und Natriumsulfid besteht und kontinuierlich in den wassergefüllten Schmelzelöser abgelassen wird. Die Salzverluste bei der Regeneration (durch Abgänge in Form von Flugasche) betragen bei einer Tagesproduktion von 100 t Zellstoff rund 5,75 t, können aber durch elektrische Entstaubung der Abgase erheblich eingeschränkt werden. Zur Ergänzung der Chemikalienmenge wird der Schwarzlauge Natriumsulfat zugesetzt, das bei der Verbrennung zu Natriumsulfid reduziert wird. Aus der Schmelzelösung gewinnt man durch Zusätze von Ätzkalk eine wieder einsatzfähige Kocherlauge. Hierbei bilden sich schwerlösliches Calciumkarbonat und -sulfat, die nach Auswaschung als unbrauchbare Abfallprodukte auf die Halde gebracht werden.

Beim Sulfatverfahren fallen als *Abwässer* an:

a) *Kocherkondensate*, d. s. die Kondensate, die vor dem Ablassen der Kocher entstehen. Ihre Menge beträgt 135 Liter je t Zellstoff. Sie zeichnen sich durch ihren üblen Geruch aus; dieser ist auf flüchtige Bestandteile wie Methylmerkaptan, Schwefelwasserstoff, Dimethylsulfid und andere nicht näher identifizierte organische Schwefelverbindungen zurückzuführen. Beim Stehen scheidet sich aus dem Kondensat eine ölige Flüssigkeit ab, aus der durch Destillation Terpentin gewonnen werden kann.

b) *Kondensate der Kocherbütte und Diffuseure.* Ihre Menge beträgt 270 Liter je t Zellstoff. In ihrer qualitativen Zusammensetzung ähneln sie den Kocherkondensaten, doch ist die Konzentration der übelriechenden Bestandteile wesentlich schwächer.

c) *Nachspülwässer der Diffuseure*, deren Beschaffenheit weitgehend vom Auswascheffekt abhängt. Häufig sind die Diffuseure zu knapp bemessen. Die Nachspülwässer sind dunkelbraun gefärbt und reagieren alkalisch. Die Menge der gelösten Bestandteile ist groß genug, um in einem leistungsschwachen Vorfluter Mißstände hervorzurufen. Der Geschmack der im Vorfluter lebenden Fische verschlechtert sich mit Sicherheit aber nur dann, wenn die Gegenwart harzig-aromatischer Stoffe schon am Geruch des Wassers erkennbar ist (7). – Die Art der organischen Ver-

unreinigung der Abwässer ist die gleiche wie beim Sulfitaufschluß, wenn auch das Lignin in anderer Bindung auftritt und an Stelle der Calciumsalze solche des Natriums vorliegen.

d) *Brüdenkondensate von der Eindampfung der Schwarzlauge*, deren Menge etwa 13 bis 15 m^3 je t Zellstoff beträgt. Sie sind vor allem durch ihren unangenehmen Geruch, der von wasserdampfflüchtigen organischen Verbindungen (Merkaptane u. a.) herrührt, gekennzeichnet. Ihre Menge kann durch Verwendung von Oberflächenkondensatoren weitgehend eingeschränkt werden. Ihre Wiederverwendung zum Lösen der Schmelze ist möglich. In einem amerikanischen Betrieb werden sie mit Feuerungsabgasen in einem 8,5 m hohen Holzturm, der mit Raschig-Ringen gefüllt ist, begast. Die Abgase werden in den Kamin geleitet. Die Wirkung ist gut.

e) Bei der Destillation des Rohterpentins ergeben sich Kondensate, die z. T. emulgiert sind. Die Emulsion ist schwer trennbar.

Die übrigen Fabrikationsabwässer entstehen bei der Aufarbeitung des erkochten Zellstoffs in den Sortierern, Filtern und an der Entwässerungsmaschine sowie beim Bleichen des Zellstoffs. Ihre Konzentration ist dank der weitgehenden Auswaschung des Zellstoffs in den Diffuseuren wesentlich geringer als die der entsprechenden Betriebsabwässer beim Sulfitaufschluß.

Der Verunreinigungsgrad des Gesamtabwassers einer Sulfatzellstoffabrik hängt von der Vollständigkeit, mit der die verbrauchte Kocherlauge für die Regeneration erfaßt wird, sowie vom Umfang der Abwasserrücknahme ab. Durch diese kann der Wasserbedarf um mehr als 60% herabgesetzt werden. Dementsprechend ist auch die Einschränkung der Faserverluste beträchtlich.

Die *Abwassermenge* kann in Sulfatzellstoffabriken praktisch die gleiche Höhe wie beim Sulfitverfahren erreichen.

Der *Einwohnergleichwert* (Schmutzbeiwert) von Sulfatzellstoffabriken beträgt nach WAGNER 500 je t erzeugten Zellstoffs (20).

c) *Strohzellstoffabriken.* Entsprechend der von Holz stark abweichenden Zusammensetzung des Strohs müssen je t erkochten Zellstoffs rund 4,4 t Häcksel verarbeitet werden. Der Aufschluß wird mit Ätznatron, das in einer Menge von etwa 0,65 t je t Zellstoff benötigt wird, durchgeführt. Man kann für diesen Zweck auch Abfallauge aus Viskosefabriken (s. IV i l) verwenden. Die Kocherlauge nimmt während des Aufschlusses je t Zellstoff 3,4 t Strohbestandteile vorwiegend organischer Zusammensetzung auf, die sich in etwa 11,4 m^3 verteilen.

Da auch in den Strohzellstoffabriken die Kocherlauge zur Rückgewinnung des darin enthaltenen Ätznatrons regeneriert und aus diesem Grunde auf möglichst weitgehende Erfassung der Lauge Wert gelegt wird, gelangen nur etwa 50% der oben angebenen Menge an Ätznatron und organischen Verunreinigungen, unter Umständen auch weniger, in das abzuleitende Abwasser. Die Konzentration des Abwassers hängt – abgesehen von der absoluten Menge dieser Stoffe – vornehmlich von dem Umfang ab, in welchem die Abwasserrücknahme durchgeführt wird. Die *Gesamtabwassermenge* bewegt sich in Grenzen zwischen 500 und 1000 m^3 je t Fertigprodukt. Der *Einwohnergleichwert* (Schmutzbeiwert) von Strohzellstoffabriken beträgt nach WAGNER (20) 500 je t erzeugten Zellstoffs.

Aufarbeitung und Reinigung der Abwässer

Rückgewinnung der Faserstoffe. Die Abwässer aller Zellstoffabriken enthalten beträchtliche Mengen von Zellstoffasern, deren Rückgewinnung schon aus wirtschaftlichen Gründen notwendig ist. Deshalb haben alle Fabriken Einrichtungen

zur Einschränkung der Faserverluste, deren Wirkungsgrad aber sehr verschieden sein kann. Die beste Wirkung erzielt man durch die *Abwasserrücknahme*, da hierbei Faserverluste gänzlich vermieden werden. Eine vollständige Rücknahme der Abwässer ist aber in Zellstoffabriken nicht möglich; nur in seltenen Fällen ist der Wasserverbrauch um wesentlich mehr als 50% eingeschränkt worden. Auf mechanischem Wege können die Fasern durch Absiebung bzw. Filterung, Sedimentation mit und ohne Flockungsmittel sowie durch Flotation abgeschieden werden. *Siebtrommeln und Filter* sind zwar als Betriebseinrichtungen für die Aufarbeitung des Stoffes unentbehrlich, genügen aber nicht den Anforderungen, die an die mechanische Reinigung der Abwässer gestellt werden müssen. Viel verbreitet sind die *Stoffängertrichter* (s. S. 72), die bei hinreichender Bemessung den Vorteil guter Klärwirkung mit geringem Platzbedarf verbinden. In ihnen findet die Sedimentation der Faserstoffe bei aufwärts gerichtetem Durchfluß des Wassers statt. Als Beispiel seien die Bauarten Füllner und Kropp (Abb. 36 u. 37) genannt. – Vorzüglich ist die Wirkung der *Flotationsstoffänger* (Bauarten Wolf, Adka, Savalla), bei denen durch eingepreßte oder eingeschnüffelte Luft die Faserteilchen im Abwasser zum Aufschwimmen gebracht werden (6, 6a). Zur Vervollständigung der Flotation werden dem Abwasser Schaum- und Flockungsmittel, z. B. Harzlösung und Aluminiumsulfatlösung, zugesetzt. Der Wolf-Apparat (s. S. 62) arbeitet ohne, die beiden anderen mit Unterdruck. Die auftreibende Fasermasse wird entweder abgesaugt (Adka-Apparat) oder durch einen Schwimmstoffabstreifer nach einem Sammeltrog hin befördert, von wo aus sie dann in den Betrieb zurückwandert. Der Platzbedarf dieser Apparate ist äußerst gering. Beispielsweise können in einem Adka-Filter von nur 18 m^3 Wasserinhalt nicht weniger als 90 m^3/h durchgesetzt werden. Der Faserstoffgehalt des abfließenden Abwassers geht oft bis auf 10 mg/l zurück. – Als Endstufe der mechanischen Klärung verfügen die meisten Zellstoffabriken über *Absetzbecken oder Absetzteiche*. Zur Erzielung einer guten Klärwirkung muß die Durchflußzeit des Abwassers mindestens zwei Stunden betragen. Zur Beschleunigung des Absetzvorganges sind namentlich bei Sulfat- und Strohzellstoffabwässern Flockungsmittel, z. B. Aluminiumsulfat und Schwefelsäure, angebracht. Eisensalze sind für diesen Zweck ungeeignet, da sie mit den Gerbstoffen im Abwasser intensiv gefärbte Eisentannate bilden.

Verwertung der Ablaugen. In den Sulfatzellstoff- und Strohzellstoffabriken ist die Abwasserfrage durch die Eindickung und Verwertung der Ablaugen zur Dampferzeugung und durch Regeneration der Aufschlußchemikalien im wesentlichen gelöst. Wo sich trotzdem Mißstände durch die gelösten Verunreinigungen der Abwässer ergeben, kommt es daher darauf an, die Auswaschung des erkochten Zellstoffs in den Diffuseuren zu verbessern und die Abgänge an dünneren Waschlaugen durch deren Verwendung zum Lösen der Schmelze einzuschränken.

In der *Sulfitzellstoffindustrie* ist die Regenerierung der zum Aufschluß verwendeten Calciumbisulfitlauge nicht gelungen. Ob das von Simpson nach US-Pat. 2542060 (1945) entwickelte Verfahren sich als technisch brauchbar erweisen wird, bleibt abzuwarten. Nach diesem Verfahren wird die eingedickte Lauge durch zweistufiges Erhitzen auf 500–800° bzw. 850 bis 1500° C zunächst in Schwefelcalcium übergeführt, das bei der höheren Temperatur mit SO_2 unter Bildung von Kalk (CaO) und elementarem Schwefel reagiert.

Zur Verwertung der Ablaugen im großen (26) wird die Eindampfung und Verbrennung angewandt. Um die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens zu erhöhen,

muß auf eine möglichst gehaltvolle Ablauge hingearbeitet werden. Dies erreicht man durch gute Vortrocknung des Holzes vor dem Aufschluß, hohe Konzentration der Aufschlußchemikalien in der Kocherlauge, indirekte Beheizung der Kocher und niedrige Kochtemperatur. HÄGGLUND empfiehlt außerdem eine teilweise Wiederverwendung der Kocherlauge (17). Gegen diesen Vorschlag wird aber eingewandt, daß die physikalischen Eigenschaften der Cellulose dadurch beeinträchtigt werden. Dies ist durch Versuche bestätigt worden (33).

Die Schwierigkeit der Eindampfung (Bildung von harten, festhaftenden Verkrustungen in den Verdampfern) können durch zwei während des Krieges entwickelte Verfahren vermieden werden: beim *Rosenblad-Kanalwechselverfahren* (9) werden in den Verdampfern wechselweise benutzte Leitungen für Dampf und Ablauge verwendet und Krustenansätze dadurch verhindert; beim Ramén-Verfahren werden hohe Geschwindigkeiten in den Verdampfern angewandt und die Krustenbildner der Ablauge durch «Hitzeschock»-Behandlung ausgefällt (8). Als geeignetes Mittel gegen die Krustenbildung bei der Eindampfung ist auch das CEPI-Verfahren der S. A. Epuro, Antwerpen, genannt worden. Hierbei wird durch magnetische Kraftfelder der Aufbau von Kristallgittern gestört und die Abscheidung der Härtebildner verhindert. Das CEPI-Gerät kann bei seinen geringen Abmessungen ohne Schwierigkeiten in die zur Verdampferanlage führende Rohrleitung eingebaut werden. Über Erfahrungen mit dem Gerät berichtet KANN (14). Die Wirkung des Gerätes soll 50 Stunden anhalten. – Die Übelstände bei der Verbrennung (Blähen und unvollständige Verbrennung der Dicklauge, Verkrustung der Ofenwandungen, Anwohnerbelästigungen durch Flugasche) sollen durch Verdüsung der Dicklauge mit hochgespanntem Dampf in der zylinderförmigen Brennkammer des Lodby-Zyklon-Ofens (A. B. Rosenblads Patenter) und durch tangentiale Einführung der Verbrennungsluft (5) z. T. behoben werden können. Dieses Verfahren gestattet die restlose Verbrennung ohne zusätzlichen Brennstoff. In Europa soll es nach dem Stand von 1958 85 ausgeführte oder in der Ausführung begriffene Installationen dieser Art geben.

Bei der *Naßverbrennung der Sulfitablauge* wird die organische Substanz bei Temperaturen zwischen 225 und der kritischen Temperatur des Wassers (374°C) sowie bei Drücken von etwa 50 bis 150 atü durch Luftsauerstoff oxydiert und die Verbrennungswärme technisch genutzt. Unter den genannten Bedingungen ist die Umsetzungsgeschwindigkeit so groß, daß die Reaktion von selbst läuft und in Hochdruckautoklaven vollkontinuierlich weitergeführt werden kann. Bei Temperaturen von 225°C und bei gleichzeitiger Drosselung der Luftzufuhr läßt sich die Reaktion so lenken, daß bis zu zwei Dritteln der vorhandenen Trockensubstanz als Ligninschlamm ausgefällt werden. Die freigesetzte Wärme nimmt aber bei steigendem Sauerstoffverbrauch zu und erreicht ihr Maximum bei einem Verbrauch von 1000 Litern Sauerstoff je kg Trockensubstanz. – Hinsichtlich der technischen Ausführung wird zwischen dem *Zimmermann-* und dem *Cederquist-Verfahren* unterschieden. Das Zimmermann-Verfahren strebt eine völlige Oxydation der organischen Substanz an und benötigt daher hohe Temperaturen und hohen Druck, während das Cederquist-Verfahren mehr auf eine Kombination von Naßverbrennung und Naßverkohlung ausgerichtet ist und niedrigen Druck und niedrigere Temperaturbereiche vorzieht. Zwischen dem Reaktordruck, der Temperatur und der Dampfentnahmemenge bestehen wichtige Wechselbeziehungen bei der Naßverbrennung, desgleichen auch zwischen der Dampferzeugung je kg Trockensubstanz und der Vorwärmung sowie der Konzentration der Ablauge. Bei hin-

reichender Vorwärmung kann auch bei Verwendung weniger konzentrierter Ablaugen die Dampferzeugung auf gleicher Höhe gehalten werden wie bei den gehaltvolleren Ablaugen. Verglichen mit den anderen Verfahren der Verbrennung von Sulfitablauge ergeben sich auf Grund des erzielbaren Energieüberschusses folgende Wirkungsgrade: Naßverbrennung 85–90%, Gegendruckeindampfung und Verbrennung 60%, 5-Stufen-Eindampfung und Verbrennung 40%. Ferner weist die Naßverbrennung den Vorteil auf, daß die Anlagekosten im allgemeinen erheblich geringer, die Energiegewinnung in Form von Dampf oder Kraft wesentlich höher ist als bei den anderen Verfahren. Der Trockengehalt der Ablauge hat innerhalb der praktisch vorkommenden Grenzen nur eine untergeordnete Bedeutung, daher können mehr und «dünnere» Waschwässer mitverarbeitet werden. Ferner ist zu beachten, daß sich kein Flugstaub und auch kein Ascherückstand bildet wie bei der Dicklaugeverbrennung.

Beim *Zimmermann-Verfahren* (s. Abb. 160) wird die heiße Sulfitablauge auf etwa 150° C vorgewärmt und dem unter Druck stehenden Reaktor zugepumpt. Die für die

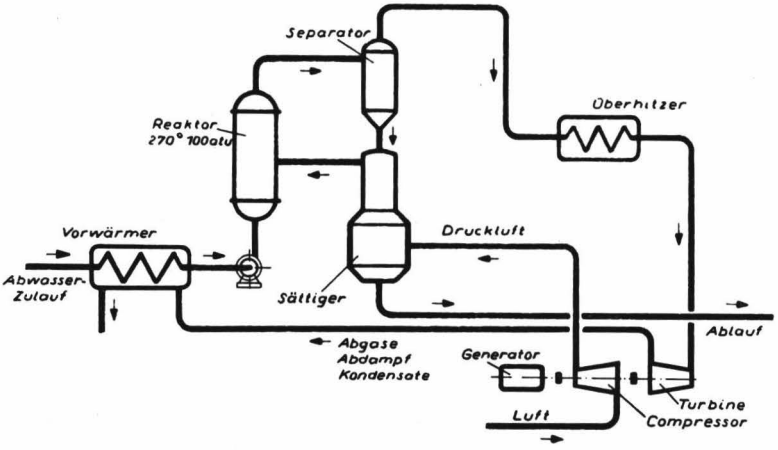


Abb. 160: Schema der Naßverbrennung nach dem Zimmermann-Verfahren.

Naßverbrennung benötigte Luft wird von Kompressoren auf Reaktordruck komprimiert und ebenfalls kontinuierlich eingeführt. Bei Reaktortemperaturen von 270 bis 300°C wird die organische Substanz vollständig zu Kohlensäure und Wasser oxydiert. Gase, Dampf und das behandelte Abwasser sammeln sich im Separator, wo eine leichte Entspannung eintritt, so daß sich Dampf und Gase vom Abwasser trennen. Das Abwasser wird über einen Wärmeaustauscher in den Vorfluter abgeleitet. Der hochgespannte Dampf und die Gase treiben Turbinen an, die Kraft für den Betrieb der Kompressoren und für die Maschinen der Zellstoffabrik erzeugen und deren Abdampf ebenfalls noch genutzt wird (31).

Nach dem Zimmermann-Verfahren arbeitet eine Fabrik in Börregaard, Norwegen. Die dortige Anlage ist für einen Ablaugenanfall von 500 t/Tag ausgelegt. Praktische Erfahrungen liegen noch nicht vor, doch wird das Zimmermann-Verfahren in Chicago seit Jahren für die Naßverbrennung von Abwasserschlamm der städtischen Kläranlage versuchsweise angewandt. Die bisher vorliegenden Ergebnisse waren voll befriedigend.

Die *Verwertung der Sulfitablauge durch Vergärung der Zucker* zu Alkohol wird in zahlreichen deutschen Sulfitzellstoffabriken betrieben. Hierbei werden nach FINK und LECHNER je m³ Sulfitablauge 10 Liter Alkohol gewonnen (11); CORRENS (24) hingegen gibt die Ausbeute mit nur 60 bis 65 Litern je t hergestellten Zellstoffs an. Als Rückstand verbleibt dabei die organisch immer noch stark verunreinigte Sulfitschlempe (s. Tabelle). Vom Gesichtspunkt der Abwasserreinigung ist eine praktisch ausreichende Verminderung der Abwasserlast mit dieser Art der Verwertung nicht verbunden, da nur 30% des Gesamtanfalls an sauerstoffzehrender Substanz dabei abgebaut werden. Auf das Wachstum von Sphaerotilus natans wirkt Sulfitschlempe noch in einer Verdünnung von 1 : 470000 stark fördernd (32).

Zusammensetzung von Sulfitschlempen

	Fichte	Buche		Fichte	Buche
Abdampfrückstand			pH-Wert	4,7–5,2	4,07
Gesamtmenge, g/l .	72,4–90,0	85,2	reduz. Stoffe, g/l.	5,7–9,2	10,9
Glührückstand, g/l .	11,2–14,3	10,3	$KMnO_4$-Verbrauch, g/l. .	162–249	216
Glühverlust, g/l . .	61,1–75,7	74,9	biochem. O_2-Bedarf		
schweflige Säure			(BSB_5), g/l	9,3–13,5	13,2
Gesamtmenge, g/l .	2,4 –2,8	0,61	Calcium (Ca), g/l	7,0– 9,1	8,0
frei, g/l	0,39–0,59	0,09			

Günstiger ist in dieser Hinsicht die *Hefegewinnung aus Sulfitablauge* zu bewerten, da bestimmte Hefepilze, z. B. die Torula-Arten, die Fähigkeit besitzen, auch die nicht zu Alkohol vergärbaren Pentosen in der Ablauge zum Aufbau ihrer Körpersubstanz zu verwerten. Aus 1000 m³ Ablauge lassen sich nach FINK und LECHNER etwa 40 t abgepreßte Futterhefe mit 25% Trockensubstanz herstellen (11). Die Anwendbarkeit des Verfahrens hängt von der Nachfrage nach Futtereiweiß und dem erzielbaren Verkaufspreis ab. Als weitere Verwertungsmöglichkeit für die gewonnene Hefe wird von EWESON nach US-Pat. 2388910 (1945) die *Herstellung eines Eiweißleimes* vorgeschlagen. Durch Vergärung und nachfolgende Verhefung der Sulfitablauge kann der Gesamtanfall an sauerstoffzehrender Substanz in den Abwässern um etwa 66% herabgesetzt werden.

An Stelle der alkoholischen Gärung kann bei Wahl geeigneter Bakterienkulturen auch die *Milchsäuregärung* mit Lactobacillus pentosus durchgeführt werden. Die Ausbeute soll 125 kg Milchsäure von 90%igem Reinheitsgrad und 30 k Essigsäure je t erzeugten Zellstoffs betragen (12). – Butylbakterien vergären die in Sulfitablauge enthaltenen Hexosen und Pentosen sowie die Essigsäure zu Butanol und anderen Lösungsmitteln. Je m³ Nadelholzablauge mit 2% Zucker werden 7,5 kg, je m³ Buchenholzablauge 15 kg Lösungsmittel gewonnen. Davon sind 60% Butanol, 30% Aceton und 10% Äthylalkohol (13).

Praktisch erprobt und in beschränktem Umfange anwendbar ist die Verwertung der Sulfitablauge bzw. der daraus hergestellten Dicklauge als *Klebstoff*, *Staubbindemittel für Straßen* (21) (in Schweden werden 3,4% des Gesamtanfalls an Sulfitablauge für diesen Zweck verwendet), *Ersatz- oder Streckmittel für Gerbstoffe*, *Bindemittel bei der Kohlebrikettierung* (*Zellpech*) *und für den Formsand in Gießereien* sowie schließlich in *Hydrierwerken*, ferner für die *Gewinnung von ligninsulfonsaurem Kalk nach dem Howard-Verfahren*. Letztgenanntes Verfahren besteht in einer fraktionierten Fällung der Sulfitablauge mit Kalk, wobei als Fällungsprodukte *Calcium-*

sulfit (geeignet für die Bereitung frischer Kocherlauge) und die bereits genannte Ligninverbindung anfällt. Aus dieser wird ein handelsmäßiges *Zusatzmittel für Portlandzement*, das die Plastizität desselben erhöht, hergestellt. Ferner dient die Ablauge als Ausgangsstoff für die Vanillingewinnung und als Dispergiermittel in der Gummi- und keramischen Industrie sowie bei der Herstellung von Insektenvertilgungsmitteln. Auch als *Bodenverbesserungsmittel* soll ligninsulfonsaurer Kalk in Mengen von 25 t je ha die Bodenerträge steigern und die Auslaugung des Bodens verhindern. Aussichtsreich erscheinen ferner die Verwertung der Sulfitablauge für die Darstellung von Furfurol und ihr Einsatz beim Straßenbau. Über weitere Verfahren der Ligninverwertung s. WAESER (23) und VOGEL (28).

Die Versuche zur *landwirtschaftlichen Verwertung der Sulfitablauge* in Gemeinschaft mit städtischen Abwässern müssen nach den in Königsberg – unter allerdings ungünstigen Verhältnissen – gewonnenen Erfahrungen (15) als gescheitert betrachtet werden. Neuere amerikanische Versuche (16) ergaben zwar, daß mit Gaben von 150 t Sulfitablauge je ha und Jahr gewisse Ertragssteigerungen zu erzielen sind, jedoch wäre dann zur Unterbringung der Abwässer einer Zellstoffabrik mit 100 t Tageserzeugung an Zellstoff eine Landfläche von 2500 ha erforderlich, so daß die wirtschaftliche und räumliche Durchführbarkeit der landwirtschaftlichen Verwertung der Sulfitablauge doch verneint werden muß.

Die *biologische Reinigung* der Abwässer von Sulfitzellstoffabriken in künstlichen Anlagen ist bisher praktisch nicht versucht worden, obwohl im Kleinversuche der Nachweis geführt werden konnte, daß ein biologischer Abbau der Verunreinigungen möglich ist. Bei Verzicht auf die Verdünnung mit häuslichen Abwässern ist eine Düngung mit Ammonsalzen und Phosphaten notwendig, um den am Abbau beteiligten Organismen die zum Aufbau ihrer Körpersubstanz benötigten Nährsalze zuzuführen. MEYER (18) schließt aus seinen Versuchen mit dem Magdeburger P-Verfahren, daß es einer sechstägigen Belüftung und des Zusatzes von 90 kg Phosphorsäure und 200 kg Stickstoff je 1000 m³ Sulfitschlempe bedarf, um einen 93%igen Abbau des biochemischen Sauerstoffbedarfs zu erzielen. HOLDERBY und WILEY (19) heben die beträchtlichen Schwierigkeiten hervor, die bei der Reinigung auftreten, konnten aber ebenfalls in einer Versuchs-Belebtschlammanlage einen 95%igen Abbau erzielen. Bei Anwendung des Tropfkörperverfahrens wären nach ihren Berechnungen für eine Fabrik mit 100 t Tageserzeugung an Zellstoff 3,2 ha Tropfkörperfläche bei 1,8 m Tropfkörperhöhe erforderlich .– Nach Versuchen der Crown Zellerbach Corp., Camas, Wsh. können Sulfitablaugen in einem abgeänderten Belebtschlammverfahren mit 20 bis 30 ml Schlamm je Liter mit einer Abbauleistung von 32 g BSB je Liter Belüftungsraum und Tag abgebaut werden. Der BSB_5 der Ablauge von rd. 39000 mg/l wurde um 84% vermindert (29).

In Mischung mit häuslichen Abwässern können die Abwässer von Sulfitstoffabriken ohne Zusatz von Nährsalzen biologisch gereinigt werden. Auf Grund vergleichender Versuche mit dem Tropfkörper, Emscherfilter, Belebtschlamm- und Bodenfilterverfahren sowie mit Fischteichen stellt BRÜCHE (15) fest, daß ein Mischabwasser, das zu 75% aus häuslichem und zu 25% aus Zellstoffabwasser besteht, mit Aussicht auf Erfolg nur mittels Bodenfilter zu reinigen ist. Für je 1000 m³ Tagesanfall an solchem Mischwasser wären etwa 10 ha Filterfläche erforderlich. Für eine Fabrik mit 100 t Tageserzeugung an Zellstoff errechnet sich daraus ein Flächenbedarf von rund 40 ha. Das Dränwasser ist zwar klar und geruchlos, enthält aber noch größere Mengen organischer Verunreinigungen.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die mit verschiedenen Reinigungs- und Verwertungsverfahren für Sulfitablauge erzielbaren Raumbelastungen und Abbauleistungen nach HOLDERBY und WILEY (19):

Behandlungsverfahren	maximale Raumbelastung kg BSB/m³	BSB-Abbau in % maximal	BSB-Abbau in % praktischer Mittelwert
Reinigungsverfahren			
Belebtschlammverfahren	1,0	95	—
biol. Reinigung in der Schaumphase	2,0	88	80–85
Tropfkörper	3,84	81	65–70
Tauchkörper	5,7	86	70–75
Verwertungsverfahren			
Methangärung	0,9	80	60–70
Aceton-Butanol-Gärung	27,0	79	—
Milchsäuregärung	27,0	—	—
Spritgewinnung	40–47	—	45–50
Hefegewinnung	61,3	83	70–75

Die bisherigen Erfahrungen und Versuchsergebnisse können dahin zusammengefaßt werden, daß *die natürliche oder künstliche biologische Reinigung der Sulfitablauge nur mit beträchtlichem Kostenaufwand möglich ist* und daher vorerst keine Aussicht auf praktische Anwendung bietet. Aus diesem Grunde scheidet auch die Ableitung dieser Abwässer in städtische Entwässerungsanlagen als geeignetes Beseitigungsverfahren aus. Mehr erfolgversprechend sind die auf die biologische Verwertung der Sulfitablauge gerichteten Bemühungen. Eine halbwegs befriedigende Lösung der Abwasserfrage werden solche Verfahren allerdings nur dann mit sich bringen, wenn es gleichzeitig auch gelingt, die verbrauchte Kocherlauge annähernd vollständig zu erfassen und zu verarbeiten.

Eine Verminderung der zersetzlichen organischen Verunreinigungen in den *Abwässern der Sulfatzellstoffabriken* (deren konzentrierte Ablaugen eingedickt und verbrannt werden; s. oben) ist durch die *Vorhydrolyse des Ausgangsstoffes* (25) möglich. Diese besteht in einer Kochung mit 0,2–0,5%iger Schwefelsäure unter Druck oder mit einer 0,4%igen Salzsäure ohne Druckanwendung, wobei Holzpolyosen, Hexosen und Pentosen aus dem Rohmaterial herausgelöst werden. Die neutralisierte Lösung kann nach Zusatz von Nährsalzen auf Hefe verarbeitet werden; Hefeausbeute: etwa 0,3 t je t Zellstoff. Da die für den Vorfluter besonders gefährlichen, leicht abbaufähigen Bestandteile des Holzes usw. auf diese Weise aus den Abwässern ferngehalten werden, ist vom Gesichtspunkt der Reinhaltung der Gewässer die Vorhydrolyse ein beachtenswertes Verfahren. Ihre Einführung wird in erster Linie von den Absatzmöglichkeiten der gewonnenen Hefe bestimmt. Auch die Aufarbeitung des Vorhydrolysats auf Furfurol bietet gewisse Aussichten.

Die *färbenden Bestandteile* der Abwässer von Sulfatzellstoffabriken können durch chemische Fällung mit Flockungsmitteln beseitigt werden.

Die für den Vorfluter schädlichen organischen Stoffe der gleichen Abwässer können auch biologisch abgebaut werden. Eine Anlage dieser Art für die Be-

handlung von 90000 m³ Abwasser je Tag ist von der West Virginia Pulp & Paper Co., Covington, W. Va., gebaut worden. Sie ist für eine Belastung mit 1 kg BSB_5 je m³ Belüftungsraum bei 3stündiger Belüftungszeit ausgelegt. Die in biologischer Hinsicht einseitige Zusammensetzung der Abwässer wird durch Zusatz von Nährsalzen kompensiert. In der Anlage wird ein BSB-Abbau von 85% erzielt (34).

Schrifttum

1. Persönliche Mitteilung von E. SCHMIDT, Zellstoffabrik Waldhof.
2. POMILIO, U., Gas chlorination in cellulose manufacture. Ind Engng. Chem. 31 (1939), 657–662.
3. SCHWALBE, C. G. und BECKER, E., Die chemische Zusammensetzung einiger deutscher Holzarten. Z. f. angew. Chem. 32 (1919), 229.
4. MEINCK, F., Untersuchungen über den biochemischen Sauerstoffbedarf der Sulfitablauge und Sulfitschlempe von Zellstoffabriken. Papier 9 (1955), 327–332.
5. BLACK, H. H., Ind. Engng. Chem. 50 (1958), H. 10, 95 A.
6. BRECHT, W., EBERSTADT, L. und KLIPPER, W., Untersuchung eines Flotations-Stoffängers. Papier-Fabrikant 33 (1935), 404–416.

6a. SCHMIDT, G., Die Arbeitsweise eines Savalla-Stoffängers im Betrieb. Papier 7 (1953), 190–195.

7. EBELING, G., Untersuchungen über die Wirkung von Zellstoffabwässern auf Fische und Fischnährtiere. Z. f. Fischerei 30 (1932), 341–410.
8. The Investigating Committee of the Sulphite Pulp Manufacturer's League, Inc., Report on the evaporation and burning of calcium base sulphite liquor in Scandinavia. Paper Trade Journ. 130 (1950), H. 1, 19–22.
9. v. LASSBERG, J., in VDI-Zeitschr. 92 (1950), 360.
10. ROGERS, C. E. und JOLLEY, R. S., Burning of calcium base sulfite liquor without auxiliary fuel. Paper Trade Journ. 131 (1950), H. 20, 25–30.
11. FINK, H. und LECHNER, L., Herstellung von Futterhefe aus Sulfitablauge. Z. f. angewandte Chem. 49 (1936), 775–777.
12. LEONARD, R. H., PETERSON, W. H. und JOHNSON, M. J., Gewinnung von Milchsäure durch Vergärung von Sulfitablauge. Ind. Engng. Chem. 40 (1948), 57–67.
13. SCHOEDLER, K., Bessere Verwertung der Nadelholz- und Buchenholz-Sulfitablaugen durch Vergärung mittels Butylbakterien auf Aceton, Butanol und Äthylalkohol. Papier 7 (1953), 133–135.
14. KANN, F., Anwendung magnetischer Kraftfelder zur Inkrustationsverhütung bei Eindickung von Sulfitablauge. Papier 7 (1953), 62–64 und: Erfahrungen mit dem Eindampfen und Verbrennen von Sulfitablauge. Wasser u. Abwasser (Wien), Bd. 1957, 272–281.
15. BRÜCHE, R., Versuche zur Reinigung von Zellstoffabwasser. Ges.-Ing. 53 (1930), 296–300.
16. STEPHENSON, R. F., Fertilizing value of sulfite waste liquor used on soils in irrigation water. Pulp and Paper 19 (1945), 68–70.
17. HÄGGLUND, E., Sulfitkochung mit Ablaugenrückführung. Papier 7 (1953), 41–46.
18. MEYER, H.-J., Gewerbliche Abwässer und P-Verfahren. Beitr. z. Wasser-, Abwasser- u. Fischereichem. a. d. Flua Magdeburg 2 (1947), 36–45.
19. HOLDERBY, J. M. und WILEY, A. J., Biological treatment of spent liquor from the sulphite pulping process. Sewage and Industr. Wastes 22 (1950), 61–70.
20. WAGNER, H., Die Bewertung von Abwassereinleitungen. Ges.-Ing. 71 (1950), 73 bis 78.
21. SHERMAN, W. A., Use of sulphite waste liquor as road binder. Paper Trade Journ. 131 (1950), H. 15, 19–28.
22. REIFF, F. und HAAS, H., Die chemische Zusammensetzung der Holzsubstanz. Z. f. angew. Chem. 61 (1949), 210–218.

23. Waeser, B., Neuzeitliche Verfahren zur Verwertung von Lignin und Zellstoffablauge. Chem.-Ztg. 74 (1950), 679–681.
24. Correns, E., Beitrag zum Abwasserproblem der Zellstoffherstellung. Z. f. angew. Chem. 55 (1942), 389.
25. Jayme, G., Gewinnung von Furfurol und pentosanarmen Zellstoffen aus Rotbuchenholz. Z. f. angew. Chem. A 59 (1947), 150–155.
26. Sander, P., Die Frage der Zellstoffabwasserreinigung und Ablaugenbeseitigung. Kl. Mitt. Ver. f. Wasser-, Boden- u. Lufthyg. 17 (1941), 35–47.
27. Liebmann, H., Die Wirkung von Sulfitzelluloseabwässern auf kleinere und größere Fließgewässer. Berichte d. Abw.-Techn. Vereinigg. H. 3 (1952), 118–127.
28. Vogel, H., Sulfitzellstoff-Ablaugen. Basel 1948. Verlag Wepf u. Co.
29. Anon., Aerobic fermentation of sulfite liquor. Water & Waste Treatment J. 6 (1957), 365.
30. Opferkuch, R. F., Semi-chemical pulping waste treatment. Paper Trade Journ. 136 (1953), 26–27.
31. Schmidt, E., Die Naßverbrennung organischer Abwässer. Ber. ATV 8 (1957), 78 bis 87.
32. Scheuring, L. und Höhnl, G., Sphaerotilus natans, seine Oekologie und Physiologie. Ver. Dtsch. Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure, Darmstadt, 26 (1956).
33. Gamm, W., Zellstoff und Papier. Papier u. Druck 2 (1955), 99–103.
34. Miller, H. E. und Kniskern, J. M., Designs for control and treatment of wastes at West Virginia Pulp & Paper Co. Proc. 9th Industr. Waste Conf., Purdue 1954, Engng. Ext. Series Nr. 87 (1955), 531–544.
35. Kvasnicka, E. A. und McLaughlin, R. R., Identification of spruce sulphite liquor compounds. Canad. Journ. Chem. 33 (1955), 637–645.

3. Abwässer der Papier- und Pappenfabriken

Allgemeines

Als wichtigster Rohstoff für die Papierfabrikation dient die Cellulose; die Hauptmenge der in Deutschland erzeugten Cellulose wird hierfür gebraucht. Sulfitzellstoff wird dabei fast ausschließlich zur Herstellung von Druckpapier benutzt. Für besonders widerstandsfähige Papiersorten (für Säcke, Tüten u. dgl.) findet Natronzellstoff (Kraftzellstoff) Verwendung. Bei Papieren von geringer Haltbarkeit und Güte, wie z. B. Zeitungspapier, wird in großem Umfange Holzschliff und Altpapier mitverarbeitet. Hadern, Lumpen und andere Textilabfälle werden praktisch nur noch für die Herstellung besonders wertvoller Papiersorten (Banknotenpapiere, Urkunden- und Dokumentenpapiere), dann für die Erzeugung von Zigarettenpapieren eingesetzt. Die minderwertigsten gefärbten Abfälle dienen zur Herstellung von Dachpappen.

Entstehung, Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer

Der grundlegende Arbeitsgang ist in allen Fabriken, bis auf Strohpappenfabriken, die gesondert behandelt werden, der gleiche; er umfaßt die folgenden Arbeitsstufen:

1. Vorbereitung des Ausgangsstoffes, d. h. bei Zellstoff die Grobzerkleinerung durch Aufhacken, bei Altpapier die Grobzermahlung im sog. Wurster, bei Hadern und Lumpen die Behandlung im Wolf,
2. Entfernung störender Bestandteile, z. B. Ausbleichen der Farbstoffe in bedrucktem Altpapier, Waschen und Entfärben von Hadern und Lumpen nach Entfernung von Knöpfen, Schnallen u. dgl.,

3. Vermahlung im Holländer,
4. Bleichen des Stoffes im Holländer,
5. Zusatz von Harzleim und Alaun sowie von Beschwerungsstoffen und Farben,
6. Überführung in die Bütte der Papiermaschine,
7. Blattbildung auf der Papiermaschine und anschließende Trocknung und
8. trockene Nachbehandlung des fertigen Papiers.

Die Herstellung von Pappe unterscheidet sich nicht grundsätzlich von der des Papiers, jedoch trägt die Pappenmaschine, je nach der Art der herzustellenden Pappe, bis zu 7 Aufgabeeinrichtungen. Es werden also auf ihr zunächst bis zu 7 Bahnen aus weichem Pappenstoff erzeugt, und dann werden diese Bahnen feucht so aufeinandergelegt, daß eine Pappe der gewünschten Stärke entsteht. Weil dies in feuchtem Zustand geschieht, erfolgt die Vereinigung ohne Schwierigkeiten; anschließend kann auf den Preß- und Trockenzylindern die Weiterverarbeitung vor sich gehen. Da es auch keine Schwierigkeiten bereitet, die oberste und unterste Schicht als Papier oder gefärbtes Papier laufen zu lassen, kann man in einem Arbeitsgang Pappen erzeugen, die auf der Vorder- und Rückseite mit bunten Deckschichten ausgerüstet sind. Bei der Abwasserführung müssen aber für die Rücknahme getrennte Wege und Einrichtungen für gefärbte und ungefärbte Abwässer benutzt werden.

Papier- und Pappenfabriken haben einen großen *Wasserverbrauch*. Dieser ergibt sich durch das Auswaschen des Stoffes zwischen den einzelnen Arbeitsstufen sowie durch das Bleichen, wobei je nach den Ansprüchen, die an die Qualität des Erzeugnisses gestellt werden, die Wäsche mehr oder weniger ausgiebig vorgenommen wird. Der Abwasseranfall schwankt daher in sehr weiten Grenzen, etwa zwischen 125 und 2000 m³ je t Papier. Nach STEINSCHNEIDER (1) betragen die Mengen

bei Packpapier	125 m³ je t Fertigprodukt
bei Zeitungspapier . . .	200 m³ je t Fertigprodukt
bei Feinpapier	400 m³ je t Fertigprodukt

Der Wasserverbrauch kann aber durch die *Rücknahme des Betriebswassers* bedeutend gesenkt werden. Allerdings müssen unter Umständen zu diesem Zweck außer den bekannten und in allen Fabriken vorhandenen Faserstoff-Fängern (s. S. 59, 61, 72 und Abwässer der Zellstoffabriken) auch Kläreinrichtungen für die Abwässer der einzelnen Betriebsabteilungen errichtet werden. Es empfiehlt sich dabei, die Abwässer nach ihrer Beschaffenheit und nicht nach ihrem Anfallsort zusammenzufassen. Dann hat man verhältnismäßig viel gutes Rücknahmewasser zur Verfügung, das nach Entfernung von Faserstoffen wieder benutzt werden kann. Farb- und Füllstoffe werden aber bei dieser Behandlung nicht vollständig zurückgewonnen. Durch die Rücknahme wird das verunreinigte Abwasser in der Menge eingeschränkt, so daß die benötigten Kläreinrichtungen besser ausgenutzt oder kleiner gehalten werden können. – Wertvolle Dienste bei der Rücknahme leisten die zu großer Vollkommenheit entwickelten V.I.B.-Rotoren (2), d. s. kleine Wasserturbinen, die eine Reinigungsbürste drehen. Diese ist in das Spritzrohr der Papiermaschine eingesetzt und hält die Spritzlöcher frei.

Mit der Rücknahme der Abwässer ist oft ein Anstieg der Temperatur verbunden, der das *Wachstum von Abwasserpilzen* in den Rohrleitungen und Kanälen begünstigt und unerwünschte Betriebsstörungen und eine Verschlechterung der Papierbeschaffenheit zur Folge haben kann. Als geeignete Gegenmaßnahme ist die

Chlorung zu nennen, die am besten in Form des Chloramin- oder des Chlorkupferverfahrens angewandt wird. Außer Chlor werden auch andere Desinfektionsmittel verwendet.

Weitere Nachteile der Rücknahme, die u. U. ins Gewicht fallen können, sind das Ansteigen der Konzentration an gelösten Bestandteilen im Wasser, die Neigung des Wassers zur Schaumbildung und die Beschaffung zusätzlicher Einrichtungen (Pumpen, Behälter und Leitungen). Wie weit solche Nachteile zu berücksichtigen sind, ist von Fall zu Fall verschieden. Im allgemeinen werden die mit der Rücknahme verbundenen Nachteile durch die Einschränkung der Faserstoffverluste mehr als ausgeglichen.

Weitere Möglichkeiten zur Einschränkung des Wasserverbrauchs bietet der *Ersatz des Fallwassers an der Papiermaschine durch eine Luftpumpe*, die wesentlich rationeller den Unterdruck erzeugt, den die Saugerkästen zur Entwässerung der Stoffmasse benötigen. – Auch der Ersatz des Knotenfängers alter Bauart an der Papiermaschine, der sehr große Mengen Spritzwasser zu seiner Sauberhaltung braucht, durch einen *Vibrator*, der ohne jeden Wasserzusatz arbeitsfähig bleibt, sei in diesem Zusammenhang erwähnt (s. S. 58).

Wie aus dem Fabrikationsgang hervorgeht, können in den Abwässern einer Papierfabrik enthalten sein:

1. nichtausgebrauchte Bleichflüssigkeiten mit Chlor bzw. Natriumhypochlorit, Wasserstoffsuperoxyd, ferner Salzsäure oder Natronlauge vom Neutralisieren,
2. Stoffe zum Beschweren des Papiers, wie China Clay, Blanc fixe, Bariumsulfat, Tonerde usw.,
3. nichtausgenutzte Stoffe zum Leimen des Papiers, wie Aluminiumsulfat, Harzsäure, harzsaures Natrium bzw. deren Ersatz- und Austauschpräparate,
4. Farbstoffe, und zwar sowohl Erdfarben als auch organische Farbstoffe, in der Hauptsache Anilin- und Schwefelfarben.

Neben den eben genannten, nur immer einer Stufe der Behandlung eigentümlichen Bestandteilen enthalten alle Abwässer von Papierfabriken, wo immer sie anfallen, ungelöste Stoffe, die vorwiegend verwertbare Papierfasern sind, zum geringen Teil aber aus nicht brauchbaren Stoffen bestehen. Zu letzteren gehören die sog. «totgemahlenen Stoffe», d. s. feinste Teilchen der Beschwerungsmittel, und zermahlene Fasern, die vom Papierbrei nicht festgehalten werden können.

Einen Überblick über die Beschaffenheit der Abwässer aus Papierfabriken geben die folgenden Analysenwerte:

Gesamtrückstand. . . .	2286 mg/l	Magnesium (MgO) . .	94 mg/l
Mineralstoffe	1570 mg/l	Chloride (Cl)	70 mg l
Fasern	716 mg l	Sulfate (SO_4)	100 mg l
Kalk (CaO)	234 mg/l	$KMnO_4$-Verbrauch . .	93 mg/l

Je nach den verwendeten Ausgangsstoffen und Arbeitsgängen können sich aber erhebliche Abweichungen von diesen Werten ergeben. Rudolfs und Axe (5) geben als Durchschnittswerte der Verunreinigungen in den Abwässern je t Fertigprodukt 19,75 kg Schwebestoffe, 18 kg absetzbare Stoffe, 48,3 kg gelöste Bestandteile mit einem biochemischen Sauerstoffbedarf von 14 kg an. Besonders gehaltvoll sind die Abwasseranteile, die bei der Verarbeitung von Altpapier anfallen. Sie haben einen hohen biochemischen Sauerstoffbedarf und enthalten schwer absetzbare Schwebestoffe in großer Menge; sie können daher durch Sedimentation allein auch bei mehrstündiger Klärzeit nicht befriedigend gereinigt werden (18).

Bei der Ableitung in öffentliche Gewässer sind es vor allem der Gehalt an Faserstoffen, der Trübungsgrad und die Farbe der Abwässer, die Mißstände hervorrufen können. Bezüglich der Giftigkeit der in den Abwässern von Papierfabriken enthaltenen Farbstoffe sei auf die Ausführungen auf S. 189 hingewiesen. Die Menge der gelösten organischen Fremdstoffe tritt an Bedeutung mehr zurück, kann aber bei unzureichender Verdünnung im Vorfluter eine Verpilzung mit ihren Begleiterscheinungen hervorrufen. Den *Einwohnergleichwert* geben die genannten Autoren zu 240 je t Fertigprodukt an. Nach WAGNER (3) beträgt er bei ausschließlicher Verarbeitung von Zellstoff und Holzschliff 200, bei Verarbeitung von anderen Ausgangsstoffen bis zu 1000 je t Fertigprodukt. Nach BROOKOVER (4) beträgt er für eine Pappenfabrik normalerweise 90 je t Fertigprodukt.

Eine Sonderstellung innerhalb der Papierindustrie nehmen die *Pergamentpapierfabriken* ein, in denen durch die Behandlung von fertigem Papierstoff mit Schwefelsäure die Pergamentierung bewirkt wird. Beim Waschen und Spülen nach der Säurebehandlung entstehen Abwässer, die praktisch nur durch freie Säure verunreinigt sind und vor der Ableitung in Gewässer mit nicht ausreichendem Säurebindungsvermögen neutralisiert werden müssen. Außerdem fällt Abfallschwefelsäure von etwa 25° Bé an, die durch Eindampfen und anschließende Behandlung mit Oxydations- oder Adsorptionsmitteln regeneriert und nach Zusatz von frischer Schwefelsäure wieder verwendet werden kann.

Reinigung der Abwässer

In den Papierfabriken wird die Reinigung der Abwässer, nicht zuletzt aus wirtschaftlichen Gründen, vornehmlich mit dem Ziele der Rückgewinnung der Faserstoffe betrieben. Um deren Wiedereinsatz in frischem, unverdorbenem Zustand zu gewährleisten, müssen die Kläreinrichtungen aus kleinen Anlagen mit geringem Fassungsvermögen, schnellem Wasserwechesl und sofortiger Schlammentfernung bestehen. Die in der Klärtechnik sonst häufig verwendeten großen Absetzbecken mit langer Aufenthaltszeit des Abwassers und gelegentlicher Schlammausräumung kommen für Papierfabriken nur als letzte Stufe der Reinigung in Betracht; die hierbei anfallenden Klärrückstände sind meist nicht mehr verwertbar.

Dem Erfordernis einer schnellen wirksamen Klärung entsprechen am besten die *Flotations-Stoffänger*, wie der Sveen-Pedersen-, Krofta-, Wolf- oder Savalla-Apparat (s. Abb. 160a und 161). Gerade bei Papierfabriken, die gefärbte Papiere herstellen und gezwungen sind, mit den Farben häufiger zu wechseln, tritt der Vorteil der genannten Einrichtungen gegenüber anderen Kläranlagen besonders dadurch hervor, daß beim Wechseln der Farbstoffe fast kein unrein gefärbtes Papier anfällt, auch wenn das Wasser und der Farbstoff sehr weitgehend zurückgewonnen werden. Flotations-Stoffänger reinigen häufig bis auf einen Restgehalt an Faserstoffen von 10 mg/l bei Durchflußzeiten von 15 bis 30 min. Zur Beschleunigung und Vervollständigung der Flotation müssen den Abwässern Flotationsmittel (Harzleim, Supernatin u. a.) und Aluminiumsulfat zugesetzt werden. Die Einhaltung eines bestimmten pH-Bereiches ist für den Erfolg der Flotation bestimmend (19).

Die üblichen *Absetztrichter* mit aufwärts gerichtetem Wasserdurchfluß (Bauarten Schmidt, Kropp u. a.; s. S. 72) müssen so betrieben werden, daß die in der Trichterspitze abgefangenen Fasern laufend in die Produktion (Holländer) zurückgegeben werden. Zu diesem Zweck müssen die verschiedenen Holländer

stets unter Zusatz von faserhaltigem Wasser aus den Stoffangtrichtern gefüllt werden. Ferner sollte überall dort, wo geklärtes Abwasser verwendet werden kann, an Stelle von Frischwasser der Ablauf von Stoffängern benutzt werden. Gute Trichterstoffänger halten Faserstoffe bis auf etwa 50 mg/l (= 0,1 cm^3/l absiebbare Stoffe) zurück.

Durch die Installation von *Anschwemmfiltern* wurde in einer amerikanischen Papierfabrik die Abwasserfrage praktisch gelöst. Der Schwebestoffgehalt des Abwassers wurde von Werten zwischen 320 und 720 mg/l auf Werte zwischen 15 und 25 mg/l herabgesetzt (18).

Zur Klärung von Abwässern, die an Beschwerungsmitteln und sonstigen trübenden Bestandteilen reich sind, bedarf es einer *chemischen Behandlung mit Flockungsmitteln*. Die Rückgewinnung der Klärrückstände lohnt nicht in allen Fällen, wird aber vielfach mit Erfolg durchgeführt. Für die Flockung sind die in den USA entwickelten sog. Schlammkontakt-Anlagen zur Schnellklärung des

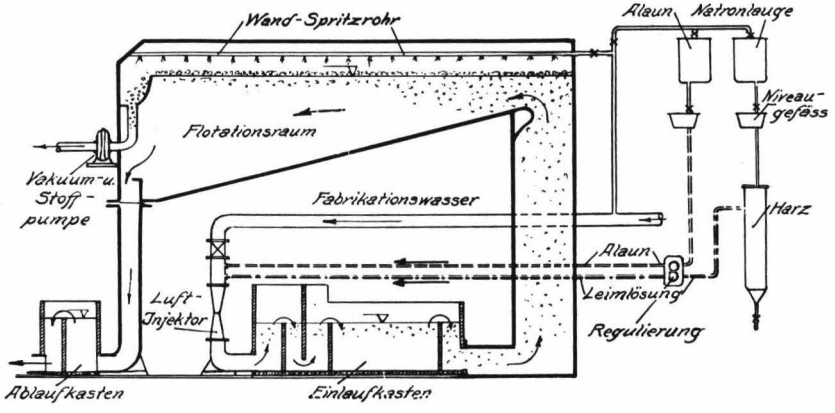


Abb. 160a: Schema des Savalla-Flotationsstoffängers

Abwassers (high-rate clarifiers), z. B. die der Bauart «Cyclator» (Lurgi), besonders geeignet. Bei diesen Anlagen sind mehrere Vorgänge: die Zumischung der Fällmittel, die Flockung der ausscheidbaren Stoffe und deren Sedimentation, gegebenenfalls auch die Belüftung des Abwassers, in einem Aggregat zusammengefaßt. Der ausgeschiedene Schlamm vollführt innerhalb der Anlage z. T. einen Kreislauf, wodurch die Flockungs- und Absetzvorgänge beschleunigt werden. Anlagen dieser Art sind daher raumsparend (15, 16). Die Durchflußzeit des Abwassers beträgt etwa 45 min (s. S. 76 u. Abb. 162).

Die chemische Abwasserbehandlung kann auch in herkömmlicher Weise in Absetzbecken mit vorgeschaltetem Misch- und Flockungsbecken durchgeführt werden.

Als Flockungsmittel eignen sich Aluminiumsulfat in Verbindung mit aktivierter Kieselsäure, ferner Huminsäuren, Eisensalze oder andere Fällmittel, wobei eine etwa notwendige pH-Korrektur durch Zusatz von Ätzkalk oder Natronlauge vorgenommen wird. Art und Menge der im Einzelfall anzuwendenden Chemikalien sind durch Versuch festzustellen. In den meisten Fällen benötigt man unter 100 mg/l Eisenchlorid und nicht mehr als 200 mg/l Ätzkalk. Kominek (6) erzielte mit Zusätzen von 33 g Aluminiumsulfat und 10 g Kieselsol je m^3 Abwasser eine Reinigungswirkung von 88–97% (bezogen auf Schwebestoffe) bzw.

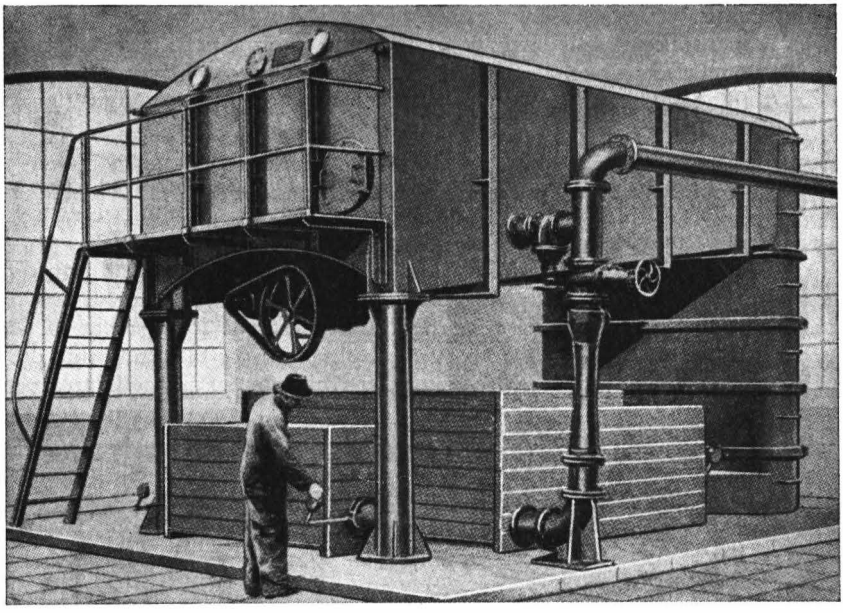


Abb. 161: Ansicht eines Savalla-Flotationsstoffängers

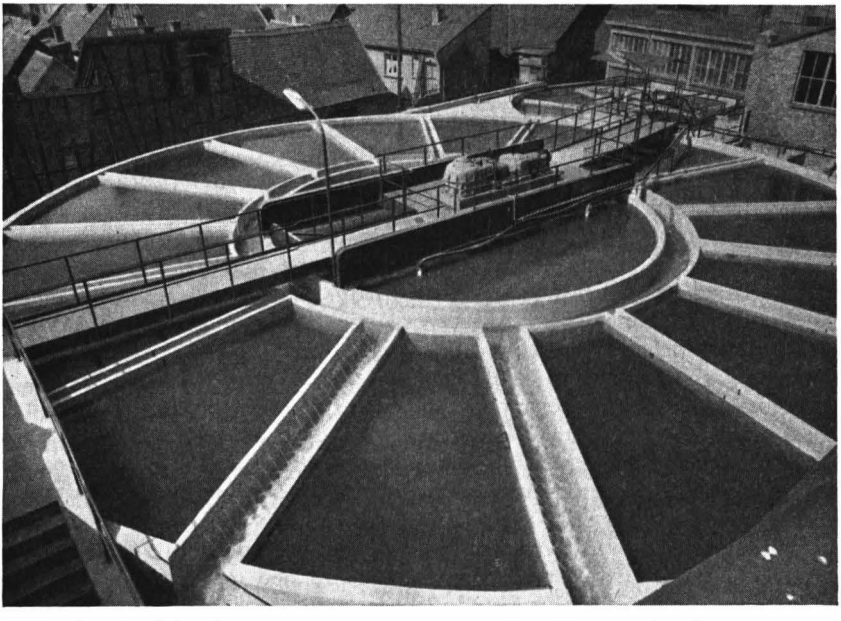


Abb. 162: Ansicht einer Schlammkontakt-Kläranlage Bauart „Accelator" (Lurgi) für die Abwässer einer Papierfabrik.

36–65% (bezogen auf biochemischen Sauerstoffbedarf). Die Vorteile der Verwendung von Kieselsol bestehen darin, daß schwere, gut absetzbare Flocken gebildet und erhebliche Einsparungen an Flockungsmitteln erzielt werden. Als Abart der chemischen Behandlung seien das Niers-Verfahren und das Pista-Verfahren (s. S. 75 u. Abb. 39, 170) genannt.

Für die Reinigung der Abwässer sind auch große *Abwasserteiche* mit mehrtägigem bis mehrwöchigem Aufenthalt mit Erfolg benutzt worden, in denen neben den mechanischen auch biologische Vorgänge wirksam werden (12).

GEHM (20) untersuchte die Zusammenhänge zwischen der Reinigungswirkung von Kläreinrichtungen und der Betriebsart von Papierfabriken. Aus einem Mischabwasser von Maschinenabläufen eines Sulfit- und Natronzellstoffbetriebes sowie aus der Regenerierung von Altpapier bleiben nach Durchfließen von großen Rechteckbecken noch 20% der Schwebestoffe im Ablauf. – Im Siebwasser, das bei der Herstellung gefüllter Papiere anfällt, sind nach der Flotation unter Verwendung von Flotationsmitteln noch etwa 24 mg/l Schwebestoffe im Abwasser. – Eindicker (Rundbecken mit Räumvorrichtung) in Preßpappefabriken entfernen 90% der Schwebestoffe und einen großen Teil der färbenden Bestandteile, so daß eine Rücknahme des Abwassers möglich ist. – Vakuumfilter klären das Siebwasser bei der Herstellung nicht gefüllter Papiere bis auf 60 mg/l.

Die Reinigung der Abwässer durch *Landbehandlung* nach guter mechanischer Vorklärung ist ebenfalls durchführbar.

Die *künstliche biologische Reinigung* von Abwässern der Papier- und Pappenfabrikation ist im Ausland in einigen Fällen mit Erfolg versucht worden (11). In Maidstone, Kent, England, ist für die Reinigung der Abwässer zweier benachbarter Papierfabriken der Reed Paper Group eine biologische Anlage gebaut worden. Die Abwässer werden in den Papierfabriken jeweils vorgeklärt, bevor sie in die neue Anlage abgeführt werden. Dort werden sie in einem Sammelteich, der dem Mengenausgleich dient, gespeichert und anschließend in einer *Belebtschlammanlage* vollbiologisch gereinigt (21).

Auch das *Tropfkörperverfahren* ist für die Reinigung der Abwässer von Zellstoff- und Papierfabriken versuchsweise angewandt worden (22). Die Abbauleistung der betr. Anlage war zunächst unbefriedigend, was auf die beträchtlichen Schwankungen der Raumbelastung und auf Chlorstöße sowie auf die zu niedrige Temperatur des Abwassers zurückgeführt wurde. Nachdem diese störenden Einflüsse behoben worden waren, gelang es im Dauerbetrieb, eine Abbauleistung von 65% zu erzielen, wenn stickstoffhaltige Nährsalze dem Abwasser zugegeben wurden. Von Stoßbelastungen mit freiem Alkali und Sulfiden erholte sich der Tropfkörper zwar rasch, doch dürfte es sich in der Praxis empfehlen, solche Störungen durch innerbetriebliche Maßnahmen und durch einen Konzentrationsausgleich des Abwassers zu vermeiden (22).

Abwässer von Strohpappenfabriken

Die Strohpappenfabrikation nimmt im Rahmen der Pappenfabrikation eine Sonderstellung ein, weil es sich bei ihr nicht um die Herstellung von Pappe aus einem Halbstoff handelt, sondern weil Pappenherstellung und Aufschluß des Rohmaterials ein untrennbares Ganzes bilden.

Das Stroh wird für den *Aufschluß* in Kugelkochern mit Kalk unter Druck gekocht, wobei ein mäßiger Aufschluß erreicht wird, indem etwa 30% des Gewichtes der Strohmasse in lösliche Form übergeführt und von der Lauge aufgenommen

werden. Es entstehen hierbei stark schleimige Stoffe, die als Füllstoff für die Pappe dienen. Demzufolge wäscht man die Aufschlußflüssigkeit auch nicht in der in Zellstoffabriken üblichen Weise als Ablauge aus dem Kochgut aus, sondern man verdünnt den Dickbrei mit Frischwasser nur soweit, daß er sich auf der Pappenmaschine gut verarbeiten läßt. Dafür sind *Abwässer der Pappenmaschine*, die beim Abquetschen des Stoffes anfallen, ungewöhnlich reich an organischen Stoffen und auch von alkalischer Reaktion. Die alkalische Reaktion verhindert zunächst eine Zersetzung der Abwässer. In Verdünnung gehen diese aber in Fäulnis über, die sehr heftig verlaufen kann. Im Vorfluter können sich die Abwässer von Strohpappenfabriken dementsprechend sehr nachteilig auswirken.

Die *Konzentration der Abwässer* hängt stark vom Wasserverbrauch des betreffenden Betriebes ab. Die Analyse von Durchschnittsproben des Abwassers einer Strohpappenfabrik ergab folgende Werte:

Farbe: schmutzig gelbbraun		$KMnO_4$-Verbrauch . .	7500 mg/l
Geruch: laugenartig		Gesamtstickstoff. . . .	165 mg/l
pH: über 10		Organ. N	148 mg/l
Schwebestoffe	2700 mg/l	NH_3-N	17 mg/l
organisch	2550 mg/l	Sulfate (SO_4)	368 mg/l
anorganisch	150 mg/l	Chloride (Cl)	1135 mg/l
Abdampfrückstand . .	12054 mg/l	Kalk (CaO).	2200 mg/l
organisch	5848 mg/l	BSB_5	3900 mg/l
anorganisch	6206 mg/l		

Demgegenüber werden von JUNG (7) Zahlen angegeben, die wesentlich niedriger sind. Das von ihm untersuchte Abwasser hatte folgende durchschnittliche Zusammensetzung:

Abdampfrückstand . .	5500 mg/l	$KMnO_4$-Verbrauch . .	5000 mg/l
davon Glühverlust .	3600 mg/l	BSB_5	2500 mg/l
Ges.-Stickstoff (N) . .	50 mg/l	pH	über 10

Unter den organischen Stoffen treten nach NOLTE (8) u. a. organische Säuren in gebundener Form stark hervor.

Der *Einwohnergleichwert* beträgt nach WAGNER (3) für Strohpappenfabriken 2500 je t Fertigprodukt. Von BUCKSTEEG (23) angegebene Werte sind um 25 bis 30% niedriger.

Die *Reinigung der Abwässer* von Strohpappenfabriken hat bisher erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Bei kleineren Fabriken mit mäßigem Abwasseranfall hat sich die Behandlung *auf ausgedehnten Landflächen* als zweckmäßig erwiesen, doch erfordert sie viel Sorgfalt und Mühe, und die in Anspruch genommenen Flächen kommen für die landwirtschaftliche Nutzung nur bedingt in Betracht. Immerhin liegen hier die Verhältnisse günstiger als bei den Abwässern der Sulfitzellstoffabriken (s. dort). Bei größeren Fabriken hat man in den Niederlanden (9) mit gewissem Erfolg den heißen, konzentriertesten Anteil, also das Abwasser von den Registerwalzen und – bei Pumpbetrieb – auch das Wasser der Saugerpartie, bisweilen unter Zusatz von Heißwasser, in sehr großen *Gärkammern* etwa 8 Tage hindurch vergoren. Die dabei gewonnenen Methanmengen werden zum Anwärmen des Abwassers oder zu sonstigen Heizzwecken benutzt. Das ausgegorene Abwasser wird anschließend durch die sonstigen Betriebsabwässer verdünnt und in großen Erdbecken noch einige Wochen hindurch einer Nachfaulung

überlassen. Die erzielte Abbauleistung war erheblich, aber die ausgedehnten Anlagen führten zu Geruchsbelästigungen der Anwohnerschaft, und der Ablauf war nicht völlig gereinigt.

Auf einem ähnlichen Prinzip beruht die in den letzten Jahren mit Erfolg von verschiedener Seite erprobte *anaerobe Zersetzung mit Faulschlamm* (s. S. 103). In mehrtägiger Faulung in beheizten Anlagen wird bei Abbauleistungen von 90% und darüber eine Gasmenge von 0,2–0,24 m³ je kg organischer Stoffe in der Trockensubstanz entwickelt. – JUNG (7) hat in beschleunigter, 15stündiger Faulzeit einen 50%igen Abbau des Kaliumpermanganatverbrauchs und einen 40%igen des biochemischen Sauerstoffbedarfs erzielt. Der pH-Wert des Abwassers verschob sich dabei nach dem Neutralpunkt, gelegentlich sogar in den schwachsauren Bereich (6,5–7,0). Das so vorbehandelte Abwasser ist der chemischen Fällung mit Kalk und Eisenchlorid leicht zugänglich und kann nötigenfalls durch anschließende Tropfkörperbehandlung vollbiologisch gereinigt werden.

Eine Anlage dieser Art für die konzentrierten Abwässer einer Strohpappenfabrik wurde auf der Kläranlage Fröndenberg des Ruhrverbandes errichtet (14) (s. Abb. 163 und 117). Sie besteht aus einem beheizten (27–30° C), mit Umwälzpaddeln ausgestatteten Faulbehälter, der in drei nebeneinanderliegende Doppelbecken von je 22 m Länge und

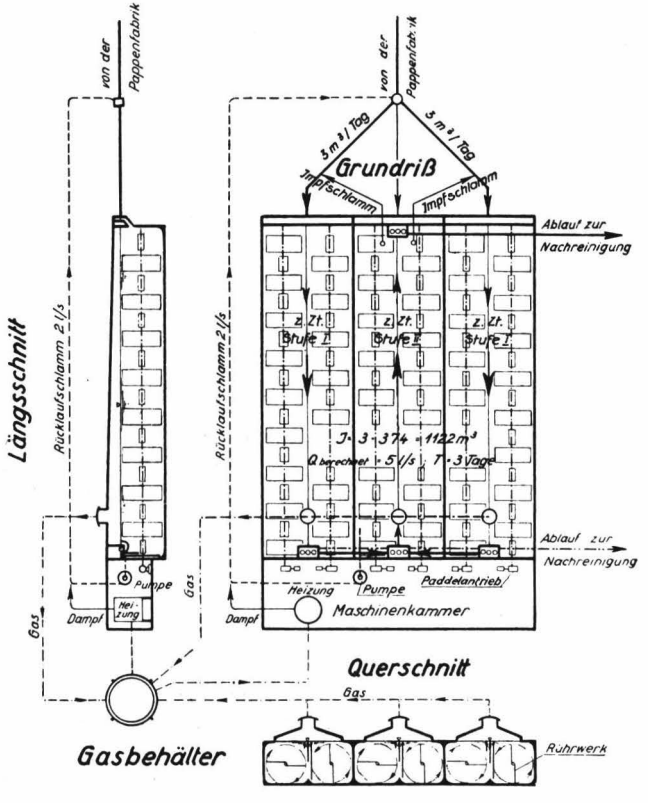


Abb. 163: Beheizte Anlage zur anaeroben Zersetzung von Abwässern einer Strohpappenfabrik (Ruhrverband)

6 m Breite aufgeteilt ist. Das Ganze ist als allseitig geschlossener Bau in Stahlbeton ausgeführt und hat bei 3 m Wassertiefe einen Gesamtinhalt von 1100 m³. Der Abwasseranfall beträgt 6–8 l/s, so daß sich das Abwasser $1^1/_2$–2 Tage in der Anlage aufhält. Die Becken können sowohl parallel als auch hintereinander betrieben werden. Am Ablauf ist eine kleine Pumpe mit 2 l/s Förderleistung eingebaut, um Impfschlamm in den Zulauf zur Anlage fördern zu können. Das Faulgas dient zur Dampferzeugung und somit zum Beheizen der Anlage. Zu letzterem Zwecke wird der Impfschlamm durch einen Kessel von 350 mm Durchmesser und 2 m Länge gedrückt, in den vier Dampfstrahldüsen münden. Diese vermögen die Temperatur des Impfschlammes um 4–5° C zu erhöhen.

Hinsichtlich der Anwendung des *Magdeburger-P-Verfahrens*, dessen grundsätzliche Eignung für die Behandlung dieser Abwässer nach NOLTE (8) erwiesen ist, s. unter Abwässer der Sulfitzellstoffabriken. – Nach GEHM (24) kann man bei Anwendung des Belebtschlammverfahrens auf die Abwässer von Strohpappenfabriken mit einem 90%igen Abbau der organischen Substanz rechnen, wenn Ammoniumverbindungen und Phosphate zugegeben werden, das Abwasser 8 Stunden belüftet wird und die Schlammkonzentration dabei 4 g/l beträgt. Je kg BSB_5 werden 0,5 kg Belebtschlammasse gebildet.

Schrifttum

1. STEINSCHNEIDER, M., Die Abwässer der Papier- und Zellstoffabriken. Städtereinigung 27 (1935), 13–14.
2. V. I. B. Apparatebau G.m.b.H., Frankfurt a. M., Verfahren zum Reinhalten von Rohrleitungen für stoffhaltige Abwässer der Papiermaschinen DRP 663361 (1938).
3. WAGNER, H., Die Bewertung von Abwassereinleitungen. Ges.-Ing. 71 (1950), 73 bis 78.
4. BROOKOVER, T. E., The paper industry and stream pollution Paper Trade Journ. 131 (1950), H. 6, 20–27.
5. RUDOLFS, W. und AXE, E. J., Variations and similarities of paper board mill wastes. Paper Trade Journ. 125 (1947), H. 3, 53–58.
6. KOMINEK, E. G., Chemical treatment of white water. Industr. & Engng. Chem. 42 (1950), 616–619.
7. JUNG, H., Schnellfaulung zur Behandlung stark organisch verschmutzter Abwässer. Jahrb. vom Wasser 17 (1949), 38–48.
8. NOLTE, E. und BANDT, H. J., Versuche zur Reinigung verschiedener industrieller Abwässer und Abwasserstoffe mittels des Magdeburger P-Verfahrens. Beitr. z. Wasser-, Abwasser- u. Fischereichem. a. d. Flua Magdeburg 2 (1947), 15–35.
9. KESSENER, H., Rapport van de commissie voor de reiniging van strokarton fabrieken, s'Gravenhage 1912.
10. ERGANIAN, G. und HARGLEROAD, J. C., Proc. 3d Industr. Waste Conf. Purdue Univ. Ext. Ser. no. 64 (1947), 65–73.
11. MURDOCK, H. R., Pulp and paper industry. Ind. & Engng. Chem. 44 (1952), 507 bis 513. Ferner: HORLOCK, A. B. und JOBIN, R. S., The treatment of pulp and paper mill effluents. Paper Mkr., London, 122 (1952), 404, 406–413, 421.
12. PORTER, C. C. und BISHOP, F. W., Treatment of paper mill wastes in biological oxidation ponds. Industr. and Engng. Chem. 42 (1950), 102–106.
13. BLOODGOOD, D. E., Development of a method for treating strawboard wastes. TAPPI 33 (1950), 317–320.
14. ROHDE, H., Aktuelle Probleme der Siedlungswasserwirtschaft. Städtehygiene 2 (1951), 235–243.
15. KNACK, M. F., Treatment of board mill waste at River Raisin Paper Co., Monroe, Mich. Sewage & Industr. Wastes 23 (1951), 1533–1536.

16. Bass, G. H. und Evans, R. R., Sedimentation and flocculation equipment for treatment of industrial wastes. Sewage & Industr. Wastes 23 (1951), 1523–1532.
17. Scholz, W., Abwasser-Reinigung in Papier- und Pappenfabriken, Papier 7 (1953), 255–257.
18. Palladino, A. J., Proc. 10th Industr. Waste Conf., Purdue 1955. Engng. Ext. Series Nr. 89 (1956), 147–157.
19. Wultsch, F. und Hogenkamp, A., Grundlegende Untersuchungen an Flotationsstoffängern in der Papierindustrie. Wasser und Abwasser (Wien), Bd. 1957, 218–253.
20. Gehm, H. W. und Lardieri, N. J., Waste treatment in the pulp, paper and paperboard industries. Sewage & Industr. Wastes 28 (1956), 287–295.
21. Anon., Chem. Trade Journ. 140 (1957), 1538.
22. Lebo, J. E. und Hassler, J. W., Trickling filter studies in treating pulp and paper mill wastes. Sewage & Industr. Wastes 29 (1957), 170–182.
23. Bucksteeg, W., Desinfektion u. Gesundheitswesen 2/3, 1957.
24. Gehm, H. W., Aerobic treatment of wastes high in B. O. D. concentration. Proc. 8th Industr. Waste Conf., Purdue 1954. Engng. Ext. Series Nr. 83 (1955), 346–352.

i) Abwässer der Textilindustrie

Vorbemerkungen

Die Abwässer liefernden Betriebe der Textilindustrie gliedern sich in solche, die aus Rohstoffen Halbfabrikate herstellen, und solche, die sich mit der weiteren Verarbeitung bzw. Veredlung zu Fertigwaren befassen.

Zu den *rohstoffverarbeitenden Betrieben* gehören Flachs- und Hanfrösten, Kunstseide- (Reyon-) und Zellwollefabriken, Seidenkochereien, Baumwollbleichereien und Wollwäschereien. Die wichtigsten Rohstoffe sind für die deutsche Textilindustrie demnach: Flachs und Hanf, Baumwolle bzw. Baumwollinters, Rohwolle, Rohseide und Zellstoff, letzterer meist in Form des Sulfitzellstoffs. (Bei der Gewinnung von vollsynthetischen Kunstfasern fallen ebenfalls Abwässer an, die jedoch in einem späteren Abschnitt behandelt werden sollen (s. unter «Kunststoffindustrien» – IV, l.)

Die *Verarbeitung und Veredlung der Halbfabrikate zu Fertigwaren* erfolgt in Spinnereien und Webereien, Bleichereien, Färbereien, Zeugdruckereien, Appretur- und Waschanstalten, Tuchfabriken u. a. m. Von diesen Betrieben liefern Spinnereien und Webereien lediglich Kühlwässer, die häufig durch Öl verunreinigt sind, sonst aber keine Schmutzstoffe mit sich führen. In allen übrigen Betrieben entstehen bei den nassen Arbeitsgängen mehr oder weniger große Abwassermengen von unterschiedlicher Zusammensetzung und Beschaffenheit.

In den zahlreichen Textilbetrieben finden sich die einzelnen Fabrikationszweige teils allein, teils in den verschiedensten Kombinationen vertreten. Eine Kunstseidenfabrik kann z. B. mit einer Färberei, eine Bleicherei mit einer Färberei, Zeugdruckerei und Appreturanstalt ausgerüstet sein usw. Dies gibt der Abwasserfrage der Textilindustrie ihr besonderes Gepräge. Im Rahmen dieser Darstellung kann auf die große Zahl der möglichen Kombinationen im einzelnen nicht eingegangen werden. Die einzelnen Herstellungsphasen werden daher in den folgenden Abschnitten für sich dargestellt. Dem Fachmann muß es überlassen bleiben, unter Berücksichtigung der durch die Kombination sich ergebenden neuen Gesichtspunkte den für die Abwasserbehandlung zweckmäßigsten Weg zu wählen.

1. Abwässer von Spinnstoffabriken (Flachs, Hanf, Natur- und Kunstseide, Zellwolle)

A. Flachs- und Hanfrösten (1)

Entstehung, Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer

Zur *Gewinnung der Leinenfaser* aus dem Flachsstengel muß der geerntete Flachs vom Samen befreit, entknotet und danach «geröstet» werden. In der «Röste», oder richtiger gesagt: Rotte, wird der Gewebeverband des Pflanzenstengels durch die zersetzende Tätigkeit von Bakterien, Pilzen u. a. Organismen, die dem Stengel natürlicherweise anhaften, zerstört und durch gleichzeitige Auslaugung die Faser freigelegt. Die Zersetzungsprodukte der zwischen Faser und holzigem Grundgewebe eingelagerten Pektinstoffe (hochmolekulare Kohlenhydratgemische), der in der Pflanze enthaltenen löslichen Zuckerarten und Farbstoffe sowie der Stärke, Eiweißstoffe und Harze gehen dabei in Lösung über und werden auf diese Weise entfernt.

In der Praxis unterscheidet man seit jeher die *Land- oder Tauröste* und die *Wasserröste*. Die Land- oder Tauröste liefert keine Abwässer. Die *Wasserröste*, früher in schlammigen Gruben, Teichen oder Flüssen mit stehendem oder langsam fließendem Wasser ausgeübt, wird heute wegen der dabei möglichen erheblichen Verunreinigungen in der für den Großbetrieb besser geeigneten Form der *Bassin- oder Standröste* sowie der *Kanal- oder Fließendwasserröste* durchgeführt. Beide Verfahren werden in geschlossenen Räumen («Röstanstalten») in großen, mit Wasser gefüllten Becken oder Kanälen bei einer Temperatur von 30 bis 35°C ganzjährig betrieben. Hierdurch wird eine schnellere Abwicklung (in der Regel drei bis vier Tage, aber auch länger) und bessere Kontrolle des Röstvorganges erzielt.

Bei der unter Luftabschluß vor sich gehenden anaeroben Pektingärung werden Gase (Kohlensäure, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefelwasserstoff) und je nach Alter und Art der Pflenzenstengel verschieden große Mengen flüchtiger organischer Säuren gebildet, deren Gemisch der Röste einen typischen Geruch erteilt. Die Säurebildung in der Röstflüssigkeit nimmt in diesem Falle mit fortschreitender Gärung zu; bei zu lange dauernder Röste werden Cellulosegärungen, Fäulniserscheinungen u. a. hervorgerufen, welche die Fasern selbst angreifen.

Bei *Luftzufuhr* wird die unter Umständen schädliche Säurebildung dadurch gehemmt bzw. vermieden, daß die organischen Säuren teilweise bis zu Kohlensäure und Wasser weiter oxydiert werden. Diese biologische Entsäuerung durch sauerstoffbedürftige Kleinlebewesen (aerobe Pektingärung), die bei der natürlichen Trocknung der gerösteten Flachsstengel im Freien stattfindet, läßt sich auch bei der Wasserröste selbst durchführen, indem man einen nicht zu schwachen Luftstrom (Druckluft) durch die gesamte Röstmasse schickt (2). Die Reaktion der Röstflüssigkeit ist in diesem Falle neutral oder, je nach Stärke der Luftzufuhr, mehr oder weniger alkalisch; auch der üble Geruch verschwindet. Dieses zuerst in Italien, vor dem Kriege auch in Deutschland mit nicht voll befriedigendem Erfolg versuchte Verfahren, wurde während des Krieges in England zu technischer Reife entwickelt und in einer Anzahl von Röstereien eingeführt (3). Es gelang, den Röstvorgang so zu lenken, daß die Röstflüssigkeit während der Saison nicht erneuert zu werden brauchte. Das Röstgut ist aber von dunklerer Farbe als bei den üblichen Verfahren. Ein nach dem Kriege unternommener Versuch,

dieses Verfahren in Deutschland einzuführen, schlug fehl (4). – In belgischen Flachsröstanstalten konnte mit Hilfe von Hefen, Pilzen und anderen Mikroorganismen und bei 22- bis 26stündiger Belüftung unter Zusatz von Ammoniak zur Ernährung der Hefe der Gehalt an organischen Säuren in den Röstwässern so weit vermindert werden, daß diese nach chemischer Klärung mit Kalk und Eisenvitriol ohne Schädigung der Faser im Betrieb wieder verwendet werden konnten (12).

Chemische Zusätze (Karbonate und Bikarbonate der Alkalien bzw. des Kalks) zur Bindung der organischen Säuren bei der biologischen Röste sowie rein *chemische Aufschließungsverfahren* mit schwefelsäurehaltigem Wasser, durch welche die Fasern schneller freigelegt, üble Gerüche vermieden und unschädliche Abwässer erzielt werden sollten, haben sich auf die Dauer nicht bewährt.

Bei der Bassin- oder Standröste ohne Frischwasserzufluß rechnet man mit etwa 2 m^3 Wasser auf 100 kg Strohflachs. Das mit Zersetzungsstoffen und ausgelaugten Stickstoff-, Phosphorsäure-, Kali-, Kalk- und anderen Verbindungen angereicherte Röstwasser wird als *Abwasser* abgeleitet. Bei der Kanalröste, die sich nicht überall eingebürgert hat, wird ständig fließendes Wasser durch mehrere nebeneinanderligende Kanäle geleitet, während das in Holzkästen gebündelte Röstgut entgegen dem Wasserstrom durch Hebezeuge bewegt wird. Eine dem Zufluß entsprechende Abwassermenge (4 bis 6 m^3 je 100 kg Strohflachs) fließt am Ende der Kanäle ab.

Zu den erwähnten eigentlichen Röstabwässern kommen noch zeitweise Spülwässer vom Reinigen der Räume und der Röstbecken oder -kanäle.

Die *Abwässer* neuzeitlicher Röstanstalten sind hellgelb bis dunkelbräunlich gefärbt, mehr oder weniger stark durch Kolloide getrübt und riechen typisch säuerlich, diejenigen der Bassinröste außerdem in der Regel bereits bei der Entnahme deutlich nach Schwefelwasserstoff. Ihre Temperatur (25–30°C) entspricht annähernd der des Röstvorganges. Die Abwässer sowohl der Bassin- als auch der Kanalröste enthalten im allgemeinen nur wenig Schwebestoffe (meistens unter 100 mg/l) hauptsächlich organischer Natur. Über ihre Zusammensetzung gibt die folgende Übersicht näheren Aufschluß (10, 11):

Gesamtrückstand	1000–6500 mg/l
$KMnO_4$-Verbrauch	1000–6000 mg/l
flüchtige organische Säuren	1500–6000 mg/l
BSB_5	1300–3600 mg/l

Der Einwohnergleichwert beträgt für Flachsrösten nach WAGNER (5) 300 je 100 kg Flachsstroh.

Die flüchtigen organischen Säuren bestehen in der überwiegenden Menge aus Essig- und Buttersäure. Daneben treten auch Ameisen-, Propion- und Valeriansäure auf. Die Anteile dieser einzelnen Komponenten an der Gesamtmenge der flüchtigen organischen Säuren betragen nach CARLSSON und LUNDIN (6):

Ameisensäure	0,7%
Essigsäure	61,2%
Propionsäure	6,5%
Buttersäure	31,7%
Valeriansäure	0,6%

Unter den nichtflüchtigen organischen Säuren ist vor allem die Milchsäure zu nennen.

Beim Stehen unter Luft- und Lichtabschluß gehen Flachsröstwässer, meistens sogar noch in drei- bis fünffacher Verdünnung mit reinem Wasser, in faulige Zersetzung über.

Ein auffälliger Unterschied besteht zwischen Bassin- und Kanalröste weder in der Zusammensetzung noch im Verhalten der einzelnen Abwässer (abgesehen von dem erwähnten Auftreten von Schwefelwasserstoff schon bei der Entnahme in den Abwässern der Bassinröste).

Mit normalen städtischen Abwässern verglichen, sind Abwässer von Flachsröstanstalten als mittel- bis stark konzentriert zu bezeichnen. Sie gehören zu den vorwiegend kohlenstoffreichen gewerblichen Abwässern, die der Gärung unterliegen und häufig erst nach Neutralisation mit alkalischen Zusätzen in normale, d. h. bei annähernd neutraler Reaktion verlaufende Fäulnis übergehen. Sie sind stickstoffärmer als z. B. Stärkefabrikabwässer, kohlenstoffreicher als z. B. Zuckerfabrik-, Molkerei- und Brauereiabwässer. In ihrem Gehalt an Kali- und Phosphorsäureverbindungen nehmen sie eine Mittelstellung zwischen städtischen und Stärkefabrikabwässern ein. Vergleichende Angaben über den Gehalt an Pflanzennährstoffen in diesen Abwässern sind in folgender Tabelle nach MEYER (7) enthalten:

Gehalt von Flachröstabwässern an Pflanzennährstoffen im Vergleich mit häuslichen und Stärkefabrikabwässern

Abwasserart	Ges.-N	P_2O_5	K_2O	CaO	BSB_5	$N:P_2O_5:BSB_5$
häusliche Abwässer	109	42	68	116	460	2,5 : 1 : 11
Flachsröstabwässer	40	60	350	160	2500	0,7 : 1 : 42
Stärkefabrikabwässer . . .	319	175	604	—	3000	1,8 : 1 : 17

Mengenangaben in mg/l.

Damit im *Vorfluter* keine Mißstände entstehen, bedarf es einer mehr als 500-fachen Verdünnung der unbehandelten Flachsröstabwässer mit sauerstoffreichem Wasser. Sonst wird durch starken Sauerstoffschwund und lebhafte Pilzentwicklung (hauptsächlich Schimmelpilze) das Leben der Fische und der als Fischnahrung dienenden Kleinlebewesen gefährdet und der Gemeingebrauch am Wasserlauf stark beeinträchtigt. Unmittelbare Giftwirkungen sind nach den vorliegenden Beobachtungen nicht anzunehmen (8). In stehenden oder nur sehr langsam fließenden Gewässern treten Gärungs- und Fäulniserscheinungen mit starken Schaum- und Schwimmschichtbildungen, Schlammablagerungen und infolgedessen auch Geruchsbelästigungen auf.

Reinigung und Beseitigung der Abwässer (11)

Die Behandlung der Abwässer muß sich vor allem auf die gelösten Stoffe erstrecken. Wegen des hohen Gehaltes der Abwässer an Pflanzennährstoffen sind hierfür in erster Linie die *Verrieselung oder Verregnung* (9), also landwirtschaftliche Verwertung, auf genügend großen Landflächen oder *intermittierende Bodenfiltration* (Staufilter) zu empfehlen. Die vorherige Abstumpfung der organischen Säuren mit Kalkmilch, alkalischen Ablaugen oder, wo es die Verhältnisse gestatten, durch Beimischung häuslicher Abwässer und die nachfolgende Klärung in Absetzbecken sind zweckmäßiger als eine zeitweilige Kalkung der berieselten oder überstauten Flächen. Für je 100 m^3 Tagesanfall an Abwasser sind etwa 4 bis

8 ha dränierter Rieselfläche oder etwa 0,5–1 ha Staufilter vorzusehen. Für die Verrieselung *nicht* vorbehandelter Abwässer werden 10–15 ha Rieselfläche je 100 m³ täglichen Abwasseranfalls benötigt. Das für den Anbau von Hanf vorwiegend in Frage kommende Niederungsmoor ist für die Unterbringung der Abwässer nicht geeignet; auf diesem wäre auch in Anbetracht des hohen Wasser- und Humusgehaltes des Bodens der landwirtschaftliche Nutzungswert des Abwassers nur sehr gering. – Bei der Verregnung hat sich die Verdünnung des Abwassers mit Frischwasser im Verhältnis 1 : 2 als zweckmäßig erwiesen. Die Regengabe kann bis 15 mm, die jährliche Regenhöhe bis 400 mm betragen. – Als Anbaufrüchte für berieselte und beregnete Flächen haben sich Hackfrüchte, Hanf, Senf, Gras, Getreidearten, Pferdebohnen und Gemenge bewährt.

Künstliche biologische Verfahren (Behandlung auf Tropfkörpern bzw. in Belebtschlammanlagen unter Zusatz von Ammoniumphosphat nach dem P-Verfahren) (10) sind in den Fällen, in denen genügend große Geländeflächen zur landwirtschaftlichen Verwertung der Abwässer nicht zur Verfügung stehen, nach den bisher gemachten Erfahrungen ebenfalls für die Reinigung der Abwässer anwendbar. Hierbei müssen die Abwässer vorher *sorgfältig neutralisiert* und mit der 2- bis 3fachen Menge reinen Wassers verdünnt werden. Zur Nachbehandlung, vollständigen Ausnutzung der noch vorhandenen Nährstoffe und gleichzeitig zur Kontrolle der biologischen Reinigungswirkung kann ein Fischteich angelegt werden (11).

Für die *Ableitung in städtische Kanalisationsanlagen* sind Flachsröstabwässer nicht geeignet.

Hanfrösten

In den Hanfrösten wird die Röste der Pflanzenstengel in derselben Weise durchgeführt wie in den Flachsröstereien. Der Wasserverbrauch bewegt sich in etwa den gleichen Grenzen, und die Zusammensetzung der anfallenden Abwässer zeigt keine bemerkenswerten Unterschiede; eine geringfügige zusätzliche Verunreinigung wird lediglich durch das z. T. ins Abwasser übergehende Öl der Hanfsamen bewirkt. Die Reinigung der Abwässer kann daher nach den gleichen Gesichstpunkten wie die der Flachsröstabwässer vorgenommen werden.

Die in manchen Flachs- und Hanfröstanstalten betriebene *Kotonisierung* liefert Abwässer von andersartiger Beschaffenheit, was bei der Behandlung des Gesamtabwassers unter Umständen berücksichtigt werden muß.

Bei der Kotonisierung wird der auf trockenem (mechanischem) Wege entholzte Strohflachs bzw. Strohhanf (Grünwerg) durch chemische Behandlung in Bast umgewandelt. Hierfür kommen zwei Verfahren in Betracht:

1. Das *Korte-Verfahren* sieht zunächst eine Vorbehandlung des Grünwerges mit einer dünnen Salzsäurelösung vor, Das Material wird dann mit unterchlorigsauren Salzen und verdünnter Salzsäure aufgeschlossen. Es folgt eine Spülung mit Frischwasser und daran anschließend die Beseitigung der letzten Säurereste in einem Sodabad. Nach einer weiteren Spülung wird die Faser in dünner Natronlauge gekocht, wobei die Hauptmenge der die Faser umhüllenden Pflanzenbestandteile in Lösung geht. Nach Durchlaufen mehrerer Spülbäder wird die fertig aufgeschlossene Faser in einer Waschmaschine gewaschen und schließlich aviviert.

   Bei sparsamstem Wassereinsatz werden für die Verarbeitung von 1 t Grünwerg etwa 90 m³ Wasser benötigt, ferner 52,2 kg Salzsäure, 15 kg kalz. Soda, 10 kg

Ätznatron und 24 kg Avivage, z. B. sulfonierter Talg, verbraucht. Von letzterem verbleibt etwa die Hälfte auf der Faser, während der Rest ins Abwasser übergeht. Außerdem gelangen bei der beschriebenen Behandlung etwa 300 kg organische Substanz in das Abwasser. In 1 Liter des Abwassers sind demnach rund 1 g Salze einschließlich des Avivierungsmittels und 3,3 g gelöste organische Stoffe enthalten. Die organische Verunreinigung entspricht also etwa derjenigen der bei der Bassinröste entstehenden Abwässer.

2. Beim *Laugenverfahren der Bastfaser A.-G.* wird das Grünwerg zuerst in Wasser geweicht, dann mit sehr dünner Natronlauge ohne Druckanwendung gekocht, anschließend mit einer gehaltvolleren, aber immer noch schwach konzentrierten Natronlauge unter Druck aufgeschlossen. Die Aufschlußlaugen werden durch drei Spülbäder entfernt und das restliche Alkali in einem Säurebad neutralisiert. Zur Entfernung der letzten Säurereste dient ein Sodabad. Schließlich wird die Faser in Waschmaschinen gründlich gewaschen und darauf aviviert.
An Chemikalien werden bei diesem Verfahren je t Grünwerg nur 12,5 kg Ätznatron, 4 kg kalz. Soda und 2,5 kg Salzsäure sowie 24 kg Avivage, von der etwa die Hälfte auf der Faser verbleibt, verbraucht. Da der Wasserverbrauch sich praktisch in gleicher Höhe wie beim Korte-Verfahren bewegt, sind also in 1 Liter des Abwassers etwa 340 mg Salze einschließlich des aufgenommenen Avivierungsmittels und 3,5 g gelöste organische Stoffe enthalten.

Das Korte-Verfahren ergibt also saure, das Laugenverfahren alkalische Abwässer. Im übrigen unterscheiden sich die Abwässer durch ihren Gehalt an anorganischen Salzen. Bei der allgemein üblichen gemeinsamen Behandlung der Röst- und Kotonisierungsabwässer ergibt sich bei Anwendung des Korte-Verfahrens ein erhöhter Verbrauch an Kalk durch die notwendige Neutralisation der freien Säure, während beim Laugenverfahren ein etwaiger Kalkverbrauch (für die Neutralisation der Röstabwässer) eingeschränkt wird oder sogar gänzlich entfällt.

Schrifttum

1. Ruschmann, G., Grundlagen der Röste. Leipzig 1923, Verlag S. Hirzel.
2. Rossi, G., Das gewerbsmäßige mikrobiologische Rösten der Gespinstpflanzen. Internat. Agrartechn. Rundschau 7 (1916), 635.
3. Department of Scientific and Industrial Research, Flax retting with aeration. Water Pollution Research Technical Paper no. 10. London 1948, H. M. Stationery Office.
4. Flußüberwachungsstelle Gerstungen, Zweigstelle Kassel. Monatsbericht März 1950.
5. Wagner, H., Die Bewertung von Abwassereinleitungen. Ges.-Ing. 71 (1950), 73 bis 78.
6. Carlsson, C. G. und Lundin, H., Formation of fatty acids during the retting of flax. Arch. Biochem. 12 (1947), 339–347.
7. Meyer, H.-J., Der Stand der landwirtschaftlichen Verwertung gewerblicher Abwässer in Schlesien. Jahrb. v. Wasser 8 (1938), 110–119.
8. Kisker, G. und Lehmann, C., Versuche über die fischereiliche Schädlichkeit der Flachröstabwässer. Zeitschr. f. Fischerei 24 (1925), 97–126.
9. Heitz, K., Die landwirtschaftliche Verwertung der Abwässer der Flachsröste durch Beregnung. Der Kulturtechn. 28 (1925), 191–232.
10. Nolte, E., Die Reinigung von Flachsröstabwässern mittels des Belebtschlammverfahrens, Beitr. z. Wasser-, Abwasser- und Fischereichemie a. d. Flußwasser-Untersuchungsamt Magdeburg 4 (1949), 3–7.

11. Stooff, H., Über die Beschaffenheit und Reinigungsmöglichkeit der Abwässer von Flachsröstanstalten. Ges.-Ing. 46 (1923), 16–23.
12. Baetsle, R., Glyssaert, L. und Verbeke, J., Les eaux de rouissage du lin et leur réemploi. Bull. C. B. D. E. 1956/I, Nr. 31, 2–11.

B. Seidenkochereien

Entstehung und Menge der Abwässer

Naturseide hat niemals mehr als 1% zur Weltversorgung mit Spinnstoffen beigetragen. Zu ihrer Gewinnung muß die von der Raupe zu Kokons versponnene Faser durch Auskochen des Seidenleims (Sericin) entbastet oder degummiert werden. Zu diesem Zwecke werden die Kokons zunächst in einem Wasserbad mit direktem Dampf gedämpft und dann abgehaspelt. Die so gewonnene Rohseide wird dann durch Kochen in einer Seifenlösung, je nach der Dauer der Kochung mehr oder weniger vollständig, vom Seidenleim und natürlichen Farbstoffen befreit. Dem Seifenbad folgen Spülbäder, zunächst mit lauwarmem, sodahaltigem, in der letzten Stufe mit kaltem Wasser.

7–9 kg «gerösteter», d. h. durch Dampfbehandlung abgetöteter Kokons ergeben 1 kg Rohseide. Durch die Entbastung der Rohseide tritt ein Gewichtsverlust von 18–30% ein. Für das Seifenbad werden 1,5 bis 2,0 m^3 je 100 kg Rohseide benötigt. Der Seifenverbrauch beträgt mindestens 25% des Einsatzes an Rohseide. Der gesamte Wasserverbrauch einer Seidenkocherei hängt von der Gründlichkeit der Spülung ab; er kann bis zu 7 m^3 je 100 kg Rohseide betragen.

Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer

Das Gesamtabwasser einer Seidenkocherei ist eine dickflüssige braune Brühe von beträchtlicher Konzentration und hochgradiger Zersetzlichkeit. Die Hauptverunreinigungen sind außer Seife, Netz- und anderen Waschmitteln der aus dem Kokongespinst herausgelöste Seidenleim, Raupenleiber, beschädigte Kokons sowie die natürlichen Farbstoffe des Seidenfadens. Die Abwasserzusammensetzung ergibt sich aus nachfolgender Tabelle (1):

Gesamtrückstand	3100–4300 mg/l
davon Glühverlust	1960–3200 mg/l
Schwebestoffe	132–520 mg/l
bioch. Sauerstoffbedarf (BSB_5) . . .	820–985 mg/l

Nach Geyer (2) beträgt die Gesamtmenge der im Abwasser enthaltenen Verunreinigungen je 100 kg fertiger Seide 30,7 kg. Davon entfallen auf organische Stoffe 22,7 kg, auf Schwebestoffe 3,7 kg. Der organischen Substanz entspricht ein biochemischer Sauerstoffbedarf von 6,99 kg (BSB_5).

Der *Einwohnergleichwert* beträgt für Seidenkochereien etwa 100 je 100 kg fertiger Seide.

Reinigung der Abwässer

Für die Reinigung der Abwässer erscheint das *Faulverfahren* in Form der *anaeroben Zersetzung mit Faulschlamm* (*Schnellfaulung*, s. S. 104, 314) besonders geeignet, da es der leicht zersetzlichen Natur der vorhandenen organischen Verunreinigungen am meisten entspricht. Der weitgehende Abbau durch dieses Verfahren schließt Schwierigkeiten bei der *weiteren Behandlung auf Bodenfiltern, in Verrieselungs- oder künstlichen biologischen Anlagen* (Tropfkörper) aus.

Die *chemische Klärung mit Fällmitteln* ist mit beträchtlichem Chemikalienverbrauch verbunden und liefert sehr viel Schlamm, der wegen seiner schmierigen Beschaffenheit schlecht trocknet. Bei ihrer Anwendung ist aber die *Rückgewinnung des in der verbrauchten Seife enthaltenen Fettes möglich.* Man bedient sich für diesen Zweck des Eisenvitriols als Fällmittel (3). Dieses setzt sich unter Bildung von Eisenhydroxyd und Eisenseifen um, wobei ein leichtflockiger Schlamm entsteht, der sich als Schwimmschicht auf der Oberfläche abscheidet. Er wird abgetrennt und mit Schwefelsäure behandelt. Die entstehenden freien Fettsäuren können zu Seife verarbeitet werden, während die saure Eisenvitriollösung aufs neue als Fällmittel Verwendung finden kann. – Das chemisch geklärte Abwasser ist noch reich an gelösten Verunreinigungen und muß daher bei ungünstigen Vorfluterverhältnissen einer Nachbehandlung unterzogen werden. Diese kann in derselben Weise wie die Endreinigung bei Anwendung des Faulverfahrens vorgenommen werden.

Schrifttum

1. Eldridge, E. F., Industrial waste treatment practice. New York und London 1942.
2. Geyer, J. C., Industrial wastes – textile industry. Industr. Engng. Chem. 39 (1947). 653–656.
3. Sierp, F., Gewerbliche und industrielle Abwässer. 2. Aufl., Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959. Springer-Verlag.

C. Kunstseide- (Reyon-) und Zellwollefabriken

Allgemeines

Der Hauptrohstoff der Kunstseide- und Zellwollefabriken zur Erzeugung künstlicher Spinnfasern (Chemiefasern) ist in Deutschland der aus Fichten- und Buchenholz gewonnene Sulfitzellstoff, der nach verschiedenen Verfahren verarbeitet wird. In geringerem Umfang werden auch eingeführte Baumwollrohlinters als Ausgangsmaterial verwendet. Überwiegend wird nach dem Viskose-Verfahren gearbeitet. Das Kupferoxydammoniak- und das Acetylcellulose-Verfahren treten demgegenüber stark zurück.

Die Welterzeugung an Kunstseide und Zellwolle, die bei gleichen Ausgangsspinnlösungen sich nur durch die Faserlänge unterscheiden, betrug 1957 über 2,4 Mill. t, die Erzeugung in der Bundesrepublik rd. 250000 t. (13).

Entstehung, Menge, Zusammensetzung und Behandlung der Abwässer

1. *Viskose-Verfahren* (1, 2, 8)

Der Zellstoff wird durch kalte, etwa 18%ige Natronlauge in Alkalicellulose übergeführt. Hierbei wird die für den Spinnprozeß unerwünschte Hemicellulose gelöst; sie wird mit der Überschußlauge abgeführt. Die Alkalicellulose wird nach bestimmter «Vorreife»-Zeit in gekühlten Drehtrommeln mit Schwefelkohlenstoff umgesetzt (sulfidiert), wobei die Fasern eine gelbbraune Farbe annehmen und sich in verdünnter Natronlauge zu einer zähen, sirupähnlichen Flüssigkeit lösen. In dieser Lösung (Viskose) liegt die Cellulose als Natriumcellulosexanthogenat vor. Zur Entfernung noch ungelöster Celluloseteilchen und Verunreinigungen mechanischer Art muß die Lösung mehrmals unter Druck filtriert, darauf entlüftet und meistens «nachgereift» werden, bevor sie als Spinnflüssigkeit Verwendung findet. Beim Spinnen wird die Viskose durch feine Düsenöffnungen in

ein aus verdünnter Schwefelsäure, mit mehr oder weniger großen Zusätzen von Natrium-, Magnesium-, Zinksulfat, Glukose u. a. bestehendes Fällbad (Spinnbad) gedrückt. Hierbei bildet sich unter Zersetzung des Xanthogenats ein erhärtender Hydratcellulosefaden, der anschließend mit Wasser säurefrei gewaschen, mit verdünnter Schwefelnatriumlösung entschwefelt, mit Salzsäure schwach angesäuert und dann durch Wasser entsäuert wird. Mit Hypochlorit wird dann (nach Vorbereitung mit Seife) gebleicht, durch ein Bad von verdünnter Salzsäure entchlort und mit Wasser nochmals gespült. Die Faser wird schließlich im Avivierbad, z. B. durch Wein- und andere organische Säuren, mit dem charakteristischen Griff und Glanz versehen und darauf bei etwa 80° C getrocknet.

Die anfallenden *Abwässer* sind mengenmäßig bedeutend. Sie bestehen aus Kühlwässern, den verbrauchten Laugen- und Säurebädern, den Waschwässern und den Spülbädern der Spinnbadfilter mit mehr oder weniger großen Mengen an Chemikalienresten, Hemicellulosen, Viskosebestandteilen und Faserstoffen sowie den Reinigungswässern der verschiedenen Räume, Apparate und Geräte. Ihre Gesamtmenge beträgt – bei weitgehender Rücknahme reiner Kühlwässer – im allgemeinen 300–400–m^3 je t Faser (Zellwolle), also bei einer Fabrik mittlerer Größe (bis 50 t täglich) 15000 bis 20000 m^3 täglich; bei alleiniger Herstellung von Kunstseide kann sie bis 1000 m^3 je t Faser steigen. Wird die Kunstseide bzw. die Zellwolle in der gleichen Fabrik gefärbt, so kommen noch die verschiedenartigen Abwässer der Färbereiabteilung (s. unter Färbereiabwässer) hinzu.

Je t Zellstoff (atro) werden für die Herstellung von Viskoseseide und -zellwolle benötigt:

800 kg Ätznatron (bei Aufarbeitung der Abfallauge mittels Dialyse),
1100 kg Schwefelsäure (SO_3),
290 kg Schwefelkohlenstoff,
49 kg Zinksulfat ($ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$)

und geringfügige Mengen anderer Chemikalien. Abgesehen vom Schwefelkohlenstoff, der zum größten Teil in die Abluft des Spinnbades übergeht, bilden die genannten Stoffe bzw. ihre Umsetzungsprodukte die anorganischen Verunreinigungen der Abwässer. Die organischen Fremdstoffe bestehen praktisch nur aus gefällter Viskose bzw. Viskosefasern und in Lösung übergegangenen Hemicellulosen, deren Menge auf etwa 10% der eingesetzten Cellulose = rund 100 kg/t veranschlagt werden kann, häufig aber auch erheblich kleiner ist. Bestimmend für den Abgang an Hemicellulosen ist der Reinheitsgrad der verwendeten Ausgangscellulose. Aus diesen Zahlen und dem Wasserverbrauch läßt sich die durchschnittliche Konzentration des Gesamtabwassers annähernd berechnen, wobei zu beachten ist, daß etwaige Einrichtungen zur Rückgewinnung der Schwefelsäure und des Glaubersalzes aus der laufend abgestoßenen Spinnbadflüssigkeit sowie die vollständige Erfassung der noch verwertbaren Natronlauge aus den Abfalllaugen der Dialyse (s. unten) zu einer Verminderung der Abwasserkonzentration führen.

Der weitaus größte Teil der verschiedenartigen Viskoseabwässer reagiert deutlich sauer, ein geringer Teil alkalisch. In der Mischung überwiegt daher die Säure (9) (s. Abb. 164). Die Abwässer riechen meistens nach Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff, die in Mengen von wenigen mg bis über 100 mg/l auftreten können. Die Gesamtmenge der ungelösten Stoffe (vorwiegend organisch) kann unter 100 mg/l, aber auch erheblich mehr (bis fast 1 g/l) betragen. Die Ab-

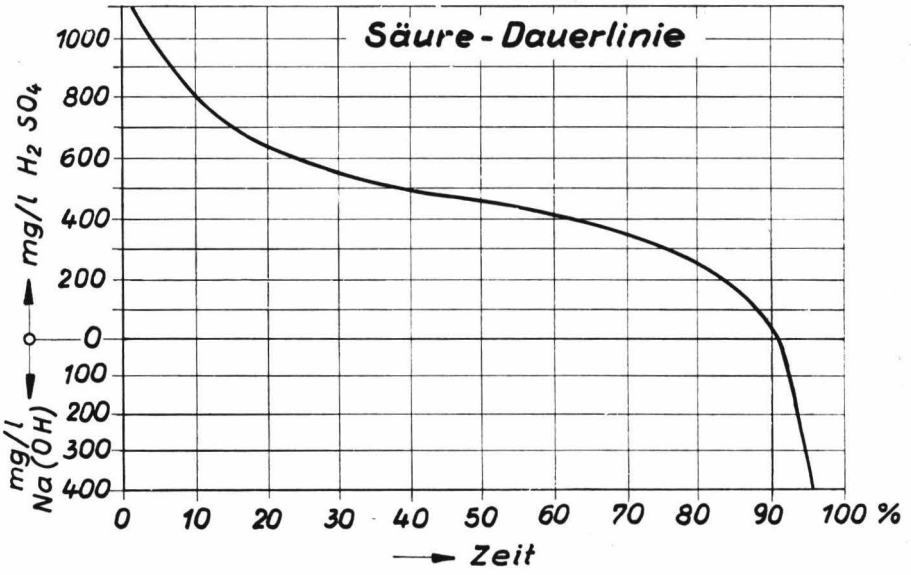


Abb. 164: Säure-Dauerlinie von Viskoseabwässern (nach BOHRISCH)

wässer der Viskosefabriken können, je nach den herrschenden Betriebsverhältnissen und dem Mischungsverhältnis der einzelnen Abwasserarten, sehr verschieden zusammengesetzt sein, was sich grobsinnlich auch in der äußeren Beschaffenheit bemerkbar macht; die sauren Abwässer sind gewöhnlich heller, die alkalischen dunkler gefärbt.

Analysenwerte von Stichproben solcher Abwässer sind in der nachfolgenden Übersicht zusammengestellt:

	alkalische Abwässer	saure Abwässer
pH	über 10	unter 2
Abdampfrückstand . . .	2945 mg/l	6749 mg/l
davon Glühverlust . .	309 mg/l	926 mg/l
Schwebestoffe.	573 mg/l	544 mg/l
Sulfate (SO_4)	389 mg/l	3677 mg/l
H_2S	106 mg/l	11 mg/l
$KMnO_4$-Verbrauch . . .	1169 mg/l	493 mg/l

WAGNER (6) gibt den Einwohnergleichwert von Kunstseide- und Zellwollefabriken mit 700 je t Fertigware an.

Ohne Vorbehandlung ist die Einleitung von Viskoseseide- und -zellwollefabrikabwässern in den Vorfluter nicht zulässig. Es können durch die Faserstoffe, freien Mineralsäuren, flüchtigen Schwefelverbindungen, durch Sauerstoffschwund und Pilzentwicklung (Schimmelpilze, Schwefelbakterien u. a.) Gefahren für das Leben tierischer und pflanzlicher Wasserorganismen auftreten. Ferner können die Sulfate und freien Mineralsäuren Angriffe auf Beton- und Eisenbauwerke im Wasser hervorrufen.

Reinigung der Abwässer

Bei allen Viskoseseide- und -zellwollefabriken sind die in den verbrauchten Laugen und sauren Fällbädern sowie ersten Waschwässern enthaltenen wertvollen Stoffe durch innerbetriebliche Maßnahmen zum größten Teil wiederzugewinnen, bevor sie in die verdünnteren Abwässer gelangen. Die vorherige Abtrennung und – bei Wassermangel – die Rücknahme der reinen Kühlwässer ist ebenfalls zweckmäßig, weil dadurch die Abwasserbehandlung erleichtert und verbilligt wird.

Für die *Regenerierung der alkalischen Ablaugen* sind zahlreiche Vorschläge gemacht worden, von denen das durch CERINI (1926) u. a. verbesserte osmotische Verfahren sich am besten bewährt hat. Bei diesem Verfahren wird die Tauch- und Preßlauge der Zellstoffvorbehandlung durch Dialyse in eine hemicellulosearme Reinlauge und eine hemicellulosereiche Abfallauge zerlegt. Die Dialysierlaugen können in Mehrkörperverdampfern eingedickt und, soweit sie nicht im Betriebe selbst Verwendung finden, verkauft werden (s. S. 138). Die hemicellulosereiche Abfallauge kann zum Fällen der Rückspülwässer der Spinnbadfilter verwendet werden.

Aus den *sauren Fällbädern* einschließlich der ersten Waschwässer läßt sich eine wiedereinsatzfähige Schwefelsäure durch Eindampfen in Vakuumkühlanlagen und Auskristallisieren des Glaubersalzes gewinnen. Dieses für Betriebe mit 50 t Tagesproduktion und mehr rationelle Verfahren ergibt je t Fertigprodukt etwa 200 kg Schwefelsäure, gestattet also eine beträchtliche Einschränkung des Chemikalienbedarfs. Schwierigkeiten bereitet aber der Absatz der als Nebenprodukt anfallenden Glaubersalzmengen, die nicht selten in das Abwasser zurückgegeben werden. Für die meisten Verwendungszwecke muß das Glaubersalz kalziniert werden. Die täglich anfallende Menge beträgt für eine Fabrik der angegebenen Kapazität 52–78 t Glaubersalz oder 22,5–34 t kalz. Natriumsulfat (3) und kann nach THEISSEN (4) sogar auf 40–50 t Na_2SO_4, wasserfrei, gesteigert werden, wenn die mit dem Faserkabel aus dem Spinnbad abgeschleppte Badflüssigkeit durch Ausquetschen zwischen Walzen zu 50% zurückgewonnen wird. Der Kohlenverbrauch einer Kristallisieranlage beträgt je t Zellwolle 1,2 t und steigt durch die Kalzinierung des Sulfates bei 75%iger Ausnutzung des Dampfes um 0,5 t je t Natriumsulfat an. – Versuche halbtechnischen Maßstabes, das Natriumsulfat zu Natronlauge und Schwefelsäure aufzuarbeiten (4, 7, 12), waren erfolgreich. – Ein kleiner Teil des zurückgewonnenen Glaubersalzes kann im Betrieb für die Regeneration der Permutitanlage zur Enthärtung des Betriebswassers anstelle von Kochsalz verwendet werden.

Abgesehen von der Rückgewinnung der Schwefelsäure und des Glaubersalzes, beschränkt sich die Behandlung der Abwässer im allgemeinen auf die Abscheidung der ungelösten Bestandteile, den Ausgleich der Zusammensetzung und die Teilneutralisation der Abwässer sowie die Herabsetzung oder Beseitigung des Schwefelwasserstoff- bzw. Sulfidgehaltes durch Belüftung oder Absorption.

Zur *Zurückhaltung der gröberen ungelösten faserigen Stoffe* kommen Siebanlagen in Betracht, für die mit Rücksicht auf die vorwiegend saure Beschaffenheit der Abwässer korrosionsbeständiges Material, z. B. Vinidur, Holzwolle, Korbgeflecht u. a., verwendet wird. Die *Abscheidung der feineren ungelösten und kolloiden Stoffe* durch Sedimentation verläuft nur bei deutlich saurer Reaktion der Abwässer (pH zwischen 3 und 4 oder darunter) innerhalb der verhältnismäßig kurzen Absetzzeit von etwa 3–4 Stunden befriedigend (2, 8). Bei pH-Werten zwischen 6 und 8 und

darüber bleibt der überwiegende Teil der Hemicellulosen kolloid gelöst (s. Abb. 165). Die Zumischung der die Hemicellulose enthaltenden alkalischen zu den sauren Abwasseranteilen vor der Klärung muß daher gleichmäßig vonstatten gehen. Die Absetzanlagen müssen wegen der Korrosivität der Abwässer säurefest ausgeführt werden. Für diesen Zweck hat sich u. a. die Bitumenbauweise bewährt (9) (s. Abb. 166).

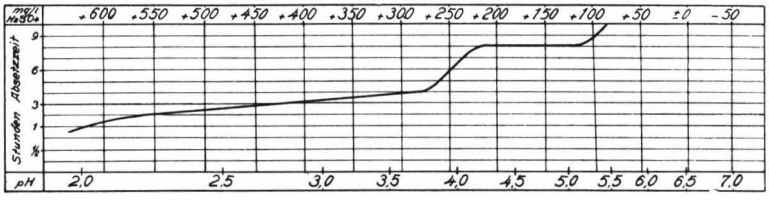


Abb. 165: Dauer der Abscheidung von Hemicellulosen in Viskoseabwässern in Abhängigkeit vom pH-Wert (nach BOHRISCH)

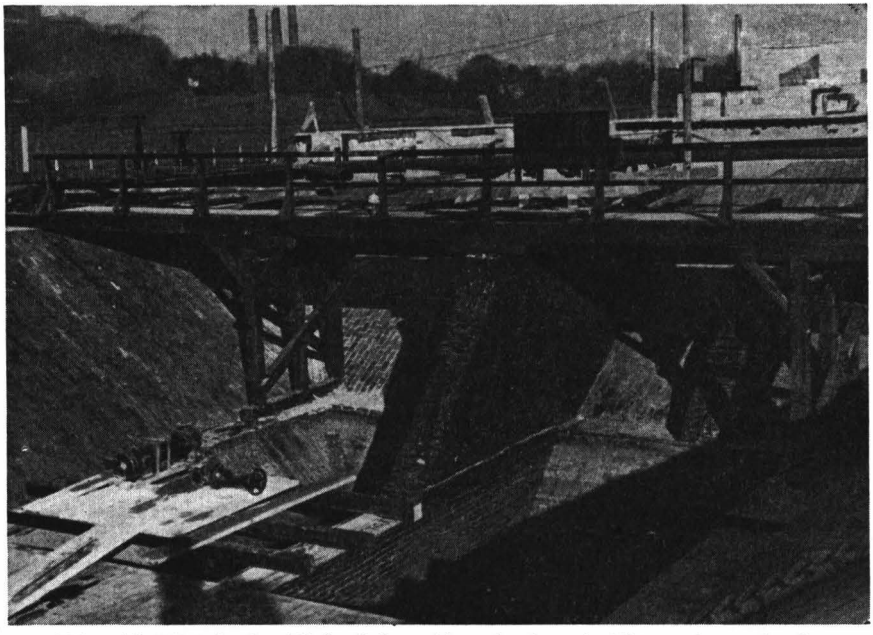


Abb. 166: Blick in den Einlauf eines Absetzbeckens in Bitumenbauweise für Viskoseabwässer (Scheven, Düsseldorf)

Schwefelwasserstoff kann zum großen Teil durch Kaskaden- oder kurzwährende Druckluftbelüftung beseitigt werden. Bei der Kaskadenbelüftung ist eine etwaige Geruchsbelästigung der Anwohnerschaft zu berücksichtigen. Bei der Druckluftbelüftung können derartige Übelstände durch die Abführung der Abluft in den Schornstein vermieden werden. Zur Absorption des Schwefelwasserstoffs kann auch Abfallauge, die im Abzugskamin versprüht wird, verwendet werden.

Freie Säure muß, sofern die alkalischen Abwässer nicht ausreichen und der Vorfluter es verlangt, mit Kalkmilch in genügend großen Absetzanlagen abgestumpft werden. Zwecks inniger Mischung der einzelnen Abwasserarten und Förderung der Ausflockung der Schwebestoffe werden Rührvorrichtungen und mittels elektrischen Antriebes langsam entgegengesetzt zueinander bewegte Schaufelpaare (Flokkulatoren) verwendet. Langsam durchflossene Nachklärteiche (flache Erdbecken) mit Koks- oder Holzwollefiltern als Kolloidfänger haben sich zur Ausscheidung bzw. Zurückhaltung von Hemicellulosen, Farbstoffen u. a. als vorteilhaft erwiesen.

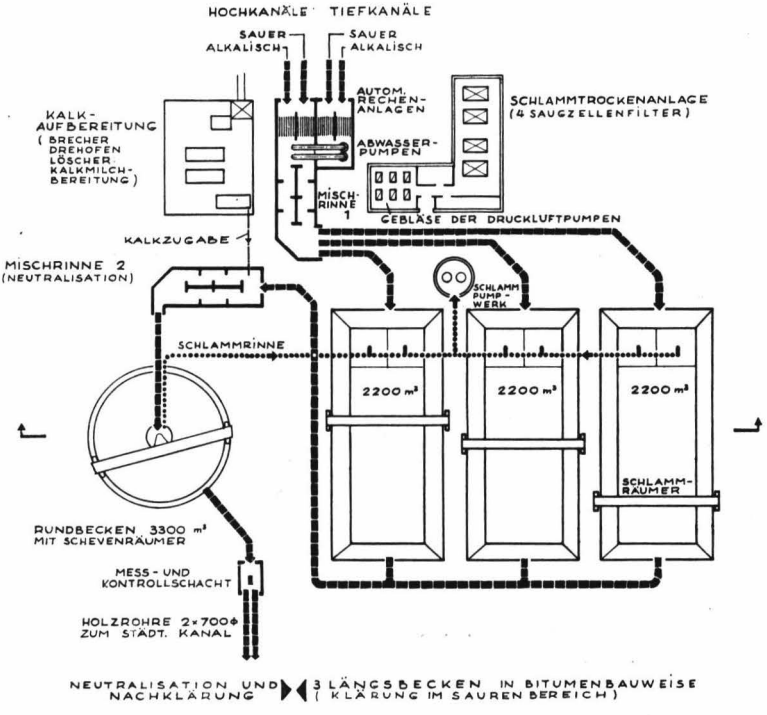


Abb. 167: Schema einer Neutralisations- und Kläranlage für die Abwässer einer Viskose-Zellwollefabrik (Scheven, Düsseldorf)

Eine biologische Reinigung der neutralisierten und geklärten Abwässer ist wegen des beim Viskoseverfahren meist höheren Gehaltes an Schwefelverbindungen und der biologisch einseitigen Abwasserzusammensetzung (Fehlen von Stickstoff- und Phosphorverbindungen) nur mit bedeutendem Aufwand an Mitteln möglich. Sie ist dessenungeachtet u. a. bei den alkalischen Dialysierablaugen in Tropfkörpern unter Benutzung des Rückpumpverfahrens (1:2) und bei schwacher Belastung (0,2–0,25 m³ Abwasser je m³ Tropfkörpermaterial) durchgeführt worden (10). Die gleichen Hinderungsgründe gelten für eine landwirtschaftliche Verwertung der Abwässer, die, wenn überhaupt, nur im Gemisch mit nährstoffreicheren häuslichen oder städtischen Abwässern erwogen werden kann.

2. *Kupferoxydammoniak-Verfahren* (5)

Bei der Herstellung von Kunstseide bzw. Zellwolle nach dem Kupferoxydammoniak-Verfahren erfolgt die Lösung der gegebenenfalls vorher mit Natronlauge veredelten Cellulose durch Einwirkung einer Mischung von basischem Kupfersulfat (20%) und Ammoniak (25%). Diese Lösung wird nach Zusatz organischer Hydroxylverbindungen (Weinsäure, Zuckerarten) unter Druck filtriert und entlüftet und dann aus weiten Spinndüsen in langsam koagulierende Bäder (zuerst warmes, enthärtetes, luftfreies Wasser, dann verdünnte Schwefelsäure) gedrückt. Durch Ausziehen entstehen feine Fäden, die anschließend in verdünnter Schwefelsäure gehärtet und entkupfert, mit schwacher Sodalösung nachbehandelt und mit kaltem Wasser mehrmals gespült werden. Sie erlangen in einem nachgeschalteten Seifenbad Geschmeidigkeit und Weichheit und werden anschließend getrocknet. Als *flüssige Abfallstoffe* kommen die verbrauchten kupferhaltigen Fällbäder (Spinnsäure), die Wasch- und Spülwässer, die verbrauchten Seifenbäder und die ammoniakhaltigen Abwässer (Blauwasser) in Betracht.

Für 1 t handelsübliche Faser mit 10–11% Wassergehalt werden benötigt:

600 kg Ammoniak,
258 kg Kupfer als Sulfat,
100 kg Natronlauge und
1000 kg Schwefelsäure.

Der entsprechende Wasserverbrauch beträgt 1300 m³.

Die *Abwässer beim Kupferoxydammoniak-Verfahren* können teils sauer, teils alkalisch reagieren und außer Kupfer, das aus den Fällbädern und ersten Waschwässern wiedergewonnen wird, Sulfate, Ammoniak, Seifenreste u. a. enthalten.

Die durchschnittliche Reaktion des gut gemischten Abwassers ist infolge der Anwesenheit von freiem Ammoniak vorwiegend alkalisch.

Nach GERSTNER (5) enthalten die beiden Hauptabwasserarten:

	Spinnsäure	Blauwasser
Kupfer (Cu), mg/l	8000–16000	80– 200
Schwefelsäure (H_2SO_4), mg/l . .	12000–65000	750–1200
Ammoniak (NH_3), mg/l	—	über 800
pH-Wert	—	10

Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist an die Rückgewinnung der Chemikalien, insbesondere des Kupfers, aus diesen Abwässern gebunden. Anstelle der früher hierzu benutzten, meistens patentierten chemischen Fällungsverfahren ist die Adsorption in Kunstharzaustauschern (s. S. 81/82) getreten. Diese Austauscher (Wofatit D, Lewatit DN) können bis zu 20% ihres Trockengewichtes an Kupfer aus dem Blauwasser aufnehmen; sie werden mit kupferhaltiger Spinnsäure regeneriert. Aus dem Regenerat wird Kupfer mit Ammoniak bei pH 7 und rund 95°C als basisches Salz mit bis zu 35% Cu-Gehalt ausgefällt. Das bis auf 3 bis 5 mg/l Cu entkupferte, noch bis etwa 0,6 g/l freies Ammoniak enthaltende Wasser gelangt unmittelbar oder nach einer Vakuumdestillation (zur Rückgewinnung des Ammoniaks) in den Betrieb zurück. Ammoniumsulfathaltiges Spülwasser fließt als Abwasser fort. – Die Lewatitmasse verträgt etwa 150 Beladungen.

Großversuche, den Stickstoffgehalt der entkupferten Abwässer landwirtschaftlich nutzbar zu machen, sind durchgeführt worden, haben aber keinen wirtschaftlich voll befriedigenden Erfolg gezeitigt (11).

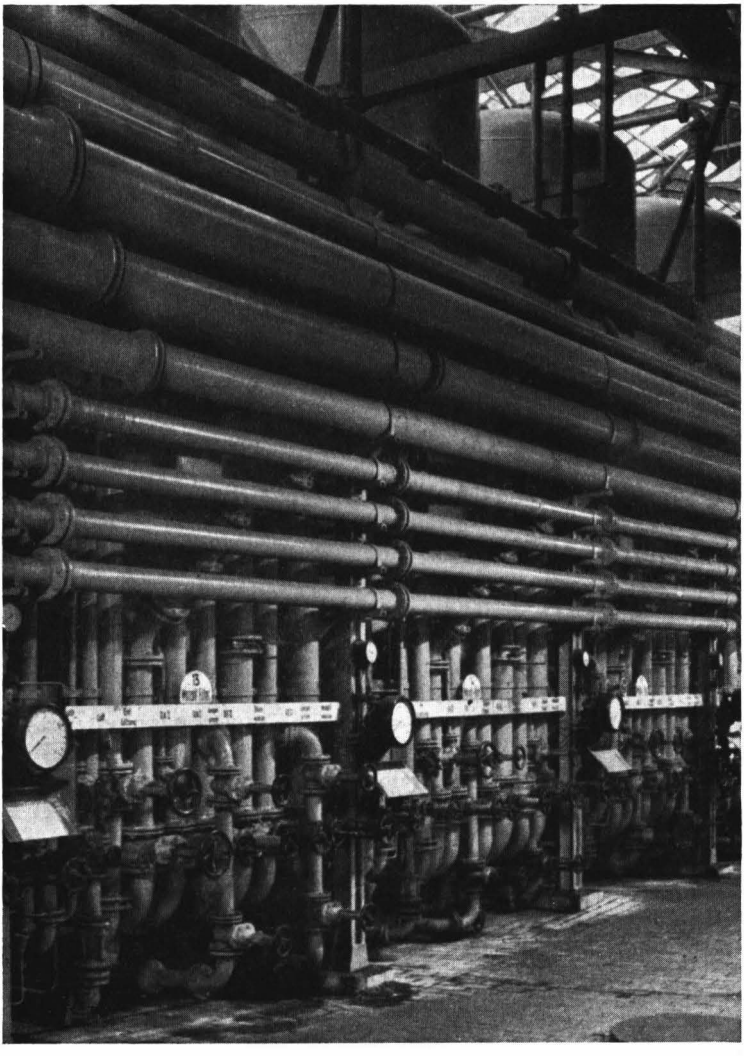


Abb. 168: Anlage zur Rückgewinnung von Kupfer aus den Abwässern einer Kupferseide- und -zellwollefabrik mittels Ionenaustauschern

3. *Acetylcellulose-Verfahren*

Bei diesem Verfahren wird Cellulose durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder Eisessig in Gegenwart von Katalysatoren, wie Schwefelsäure, Überchlorsäure, Zinkchlorid u. a. in Cellulosetriacetat umgewandelt. Das Triacetat wird ausgewaschen, in Aceton gelöst und trocken, d. h. in heißer Luft versponnen.

Die freien anorganischen Säuren, Zinkchlorid usw. werden mit den Waschwässern als Abwasser fortgeleitet, während die wertvollen organischen Chemi-

kalien (Aceton, Essigsäure, Alkohol) größtenteils zurückgewonnen werden. Die *Abwassermenge* ist geringer als bei anderen Verfahren der Kunstseidenherstellung; sie beträgt etwa 10 bis 15 m^3 je t Triacetat.

Das Verfahren liefert stark saure *Abwässer* mit wenig Schwebestoffen (unter 100 mg/l), aber sehr viel gelösten Bestandteilen. Diese bestehen vornehmlich aus Schwefelsäure, Essigsäure, Sulfaten, Chloriden, Perchloraten, Aldehyden u. a. m. und können in Konzentrationen bis über 10 g/l auftreten. Der Kaliumpermanganatverbrauch liegt im allgemeinen unter 100 mg/l, ist also als niedrig zu bezeichnen; der biochemische Sauerstoffverbrauch hingegen erreicht Werte von 300–400 mg/l BSB_5.

Im *Vorfluter* können die Abwässer von Acetatseidefabriken durch ihre stark saure Reaktion und durch die in ihnen enthaltenen leicht abbaufähigen und daher sauerstoffzehrenden Stoffe Schäden verursachen. Auch die beträchtlichen *Schwankungen der Konzentration* können sich nachteilig auswirken. Sie lassen sich durch *Ausgleichsbecken*, die das drei- bis vierfache des Stundenanfalls an Abwasser aufzunehmen vermögen, weitgehend vermindern; gleichzeitig erreicht man damit eine ausreichende *Klärung der Abwässer*. In welchem Umfange außerdem die *Abstumpfung der freien Säuren* notwendig ist, richtet sich nach der Größe und dem Säurebindungsvermögen des Vorfluters. Die *künstliche biologische Reinigung*, z. B. in Tropfkörpern, ist theoretisch zwar möglich, hat aber die vollständige Neutralisation der freien Säuren und – wegen der einseitigen Zusammensetzung der organischen Stoffe – auch die Düngung des Abwassers mit stickstoff- und phosphorsäurehaltigen Nährsalzen zur Voraussetzung. Ebenso erscheint auch die *landwirtschaftliche Verwertung* der neutralisierten Abwässer in Mischung mit städtischen Abwässern möglich (Freiburg i. Br.).

Für die Aufnahme der Abwässer in städtische Entwässetungsanlagen ist wegen der Korrosionsgefahr vollständige Neutralisation und laufende pH-Kontrolle durch einen pH-Schreiber vorzuschreiben.

Schrifttum

1. Sander, P., Die Abwässer des Viskoseverfahrens. Berichte d. Abwassertechn. Vereinigung 3, 134–140. München 1952, Verlag R. Oldenbourg.
2. Barkholt, H., Abwasserfragen in der Zellwolle-Industrie. Kunstseide u. Zellwolle 25 (1947), 312–316.
3. Furkert, H., Natriumsulfatgewinnung bei der Herstellung von Stapelfasern. Reichsamt f. Wirtschaftsausbau, Chem. Ber. Prüf. Nr. 050 (PB 52022), 1943.
4. Theissen, K., Abfallstoffe in der Viskosekunstfaserindustrie und ihre Verwertung. Kunstseide und Zellwolle 27 (1949), 113–116.
5. Gerstner, Fr., Rückgewinnung des Kupfers aus den Spinnabwässern der Kupferseide und -zellwolle mittels Ionenaustauschern. Chem.-Ing.-Techn. 26 (1954), 264 bis 269.
6. Wagner, H., Die Bewertung von Abwassereinleitungen. Ges.-Ing. 71 (1950), 73–78.
7. Vogel, Fr., Verwertung des als Nebenprodukt anfallenden Glaubersalzes bei der Herstellung von Zellwolle nach dem Viskoseverfahren. Chem. Techn. 2 (1950), 334–336.
8. Krüger, K., Abwasserreinigung in Viskose-Kunstfaserfabriken. Reyon, Synthetica, Zellwolle 9 (1951), 362–367.
9. Bohrisch, G., Abwassertechnische Erfahrungen in Zellwollewerken. Ges.-Ing. 72 (1951), 184–187.
10. Hughes, J. W., Industrial waste treatment at a viscose-rayon factory. Surveyor 110 (1951), 781–783.

11. Teller, K.-H., Die Auswirkung des bei der Herstellung der Kupferkunstseide anfallenden Abwassers auf Vorfluter und Boden sowie die Möglichkeit seiner landwirtschaftlichen Nutzung unter besonderer Berücksichtigung von Grünland auf schwerem Boden. Inaug.-Diss., Bonn, 1952.
12. Linström, C. J., Über die Wiedergewinnungsmöglichkeiten von Natronlauge und Schwefelsäure aus den Spinnbädern der Kunstseidenfabrikation. Chem. Techn. 4 (1952), 375–380.
13. Chem. Industrie 10 (1958), 489, 643.

2. Abwässer der Wollwäschereien

Allgemeines

Die Wolle kommt entweder ungereinigt oder bis zu einem gewissen Grade vorgereinigt in die Wäschereien. Auf der ungereinigten Wolle, der die fetthaltigen Hautabsonderungen der Tiere (Wollschweiß, Wollfett) aufkleben, werden alle möglichen Verunreinigungen wie Kot, Stroh, Staub u. a. festgehalten; sie müssen vor der weiteren Reinigung entfernt werden. Die außerhalb der Fabriken stattfindende Vorreinigung der Wolle geschieht in der sogenannten Rückenwäsche, indem die Tiere durch Wasch- und Desinfektionsmittel enthaltendes Wasser getrieben werden, wobei durch Ausdrücken mit der Hand die gröberen Verunreinigungen beseitigt werden.

Die verschiedenen Wollarten werden in den Fabriken nach Kammwolle und Streichwolle getrennt. Kammwolle wird dadurch gewonnen, daß man die kurzen Haare auskämmt, während bei der Streichwolle die feineren kurzen und gewellten Haare durch Streichen und Kratzen eine rauhe Beschaffenheit erlangen.

Entstehung, Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer

Die Rohwolle enthält 30–80% Fremdstoffe (erdige Bestandteile, Kot, Schweißrückstände, Wollfett und pflanzliche Verunreinigungen) und wird in der Fabrik zunächst von den groben Verunreinigungen durch «Reißwölfe» verschiedener Konstruktion befreit. Sodann folgt eine *Vorwäsche* durch Waschen mit nicht erwärmtem Wasser, worauf die Hauptwäsche mit heißen Lösungen von Seife, Alkalien (Soda) u. a. vorgenommen wird. Ob die vorgeschlagene Verwendung von Detergenzien (4) mit niedrigem biochemischem Sauerstoffbedarf an Stelle von Seife das Abwasserproblem wirklich vereinfacht und im Vorfluter nicht neue Schwierigkeiten heraufbeschwört, bleibe dahingestellt. – Die Wollwäsche wird in besonderen Waschmaschinen, sogenannten Leviathans, vorgenommen, in denen die Waschlaugen, Seifen- und Sodalösungen usw. in Bottichen oder Behältern enthalten sind. Nach der letzten Spülung mit kaltem Wasser wird das Wasser aus der Wolle ausgepreßt. Die Entfettung der Wolle *vor* dem eigentlichen Waschvorgang ist *durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln* (3, 7) sowie auch durch *Tieftemperaturbehandlung* (11) versucht worden. Beide Verfahren haben die Vereinfachung der Wollfettgewinnung und der Abwasserreinigung zum Ziele und verdienen daher Beachtung. Bei der Extraktion wird das Lösungsmittel im Kreislauf verwendet und durch Destillation aus dem Extrakt zurückgewonnen, während das Wollfett als Rückstand anfällt. – Bei der Tieftemperaturkühlung auf — 37° C wird das Wollfett hart und spröde, so daß es im Wolf oder in Zyklonen als Staub entfernt werden kann. – Über praktische Erfahrungen mit der Abwasserbeseitigung bei Anwendung dieser Verfahren liegen Angaben nicht vor.

Als ein mögliches Verfahren zur Verhinderung des Anfalls von Wollwaschlaugen ist auch die Faulung der Rohwolle bezeichnet worden. Die Wollfaser wird dabei nicht angegriffen, während Schmutz, Wollfett und Schweiß, ferner auch pflanzliche Bestandteile der Rohwolle zersetzt und in brennbares und damit verwertbares Gas übergeführt werden. Das Verfahren läßt sich kontinuierlich durchführen; Chemikalien und Waschmittel, die bei der herkömmlichen Laugenwäsche einen wesentlichen Ausgabenposten bilden, werden nicht benötigt, die schwierig aufzubereitenden Wollwaschlaugen entfallen. Die Leistung einer Faulanlage wird auf rd. 8 bis 16 kg Rohwolle je m^3 Faulrauminhalt veranschlagt (14).

In Wollwäschereien fallen folgende Abwässer an:

a) Kalte Waschwässer der Vorreinigung, die lösliche Kalisalze und andere Bestandteile des Schweißes neben geringen Mengen sonstiger organischer Stoffe enthalten. Diese Abwasser können eingedampft werden, um Pottasche zu gewinnen; in diesem Falle werden sie zur Anreicherung mehrmals verwendet.
b) Heiße Wollwaschlaugen von der Behandlung der vorgereinigten Wolle mit heißen sodahaltigen Seifenlaugen.
c) Spülwässer.

Die Menge der in einer Wollwäscherei entstehenden Abwässer beträgt etwa 0,8–1,5 m^3/100 kg Wolle. Auf die konzentrierten Wollwaschlaugen entfällt meistens nur etwa $^1/_5$, auf die Wasch- und Spülwässer der Rest der Gesamtabwassermenge. Die Abwässer fallen stoßweise an; in der Zusammensetzung sind sie sehr verschieden.

Die *Wollwaschlaugen* sind stark trübe, von schmutzig-graugelblicher Farbe und alkalischer Reaktion. Sie sind durch die verwendeten Waschmittel und den aus der Wolle aufgenommenen Schmutz und das Wollfett verunreinigt. Ihre Konzentration ist beträchtlich, und zwar liegen die Verunreinigungen sowohl in gelöster als auch in ungelöster bzw. emulgierter Form vor. Obwohl sie zersetzliche Stoffe in großer Menge enthalten, kommt es beim Stehen der Proben dieses Abwassers infolge der alkalischen Reaktion zu keiner fauligen Zersetzung. Nach Neutralisation oder in größerer Verdünnung ist das Abwasser aber hochgradig fäulnisfähig. Die durchschnittliche Zusammensetzung der Wollwaschlaugen zeigt die folgende Tabelle:

Zusammensetzung von Wollwaschlaugen

Gesamtmenge der Verunreinigungen	105,4 g/l	$KMnO_4$-Verbrauch	26,5 g/l
Glühverlust	54,1 g/l	Gesamt-Stickstoff	1,4 g/l
gelöste Bestandteile	36,6 g/l	Alkalität	588 cm^3 n-HCl/l
ungelöste Stoffe	68,8 g/l	BSB_5	10 g/l
Wollfett	32,4 g/l		

Im Gesamtabwasser einer Wollwäscherei macht sich der verdünnende Einfluß der übrigen Wasch- und Spülwässer durch die Herabsetzung der Konzentration bemerkbar. Trotzdem ist der Verunreinigungsgrad noch immer beträchtlich, wie die folgenden Durchschnittswerte zeigen (11):

Durchschnittliche Zusammensetzung des Gesamtabwassers einer Wollwäscherei

Wollfett	8650 mg/l
Schwebestoffe	11520 mg/l
$KMnO_4$-Verbrauch	7320 mg/l
Alkalität	135,6 cm^3 n-HCl/l

Der *Einwohnergleichwert* beträgt für Wollwäschereien nach WAGNER (12) 300 je 100 kg Wolle.

Wegen ihres hohen Gehaltes an Alkalien, Wollfett, organischen Stoffen und Wollfasern können Abwässer von Wollwäschereien nur nach weitgehender Reinigung in den Vorfluter abgelassen werden, da sonst eine starke Beeinträchtigung des Gemeingebrauchs am Wasserlauf, verbunden mit Schädigungen der Fischerei und der sonstigen Nutzungen durch unmittelbare oder mittelbare Einflüsse (Abwasserpilze), u. U. sogar gänzliches Aufhören jeglicher Nutzung eintreten würde.

Reinigung der Abwässer

Wegen der stark unterschiedlichen Zusammensetzung der Abwässer muß deren Reinigung in getrennten Anlagen durchgeführt werden, insbesondere dann, wenn das Wollfett – wie es meistens geschieht – zurückgewonnen werden soll. Dieses ist als Rohstoff für die pharmazeutische und kosmetische Industrie (Lanolin) ein begehrtes Produkt, so daß seine Isolierung in den meisten Fällen gewinnbringend ist.

Die erste Stufe der Reinigung sollte bei allen Abwässern in der Zurückhaltung der mitgeführten Wollfasern bestehen. Für diesen Zweck haben sich Siebtrommeln (s. S. 56) bewährt. Feinrechen haben einen nur geringen Wirkungsgrad.

Die Waschwässer der Vorreinigung werden entweder aufgearbeitet oder in Absetzbecken üblicher Bauart mechanisch geklärt. Der sich absetzende, leicht zersetzliche Schlamm muß in regelmäßigen Zeitabständen, deren Dauer sich aus den Betriebserfahrungen ergibt, ausgeräumt werden. Nach dieser Vorbehandlung sind die Abwässer mit den chemisch behandelten Wollwaschlaugen zusammenzuführen.

Für die *Abscheidung des Wollfettes* aus den Wollwaschlaugen kommen verschiedene Verfahren in Betracht. Der ursprünglich befolgte und auch heute noch meistbenutzte Weg besteht in der Zugabe von *Schwefelsäure*. Diese bewirkt eine Spaltung der Emulsion und zersetzt auch die in der Lauge enthaltenen Seifen. Das auf diese Weise isolierte Fett steigt an die Oberfläche und bildet dort eine mit Verunreinigungen stark durchsetzte Schlammschicht, die durch Abstreifer zusammengeschoben und aus dem Abscheider entfernt wird. Vorheriges Abkühlen des Abwassers begünstigt die Fettabscheidung. – Durch Säurebehandlung der erschöpften Wollwaschlauge wird etwa 70% des Fettes erfaßt. Die Wirkung der Behandlung kann aber durch Zusätze von Flockungsmitteln, insbesondere auch durch Bentonit-Ton bei pH-Werten zwischen 3 und 4 auf 96% erhöht werden. Gleichzeitig wird dabei der biochemische Sauerstoffbedarf um etwa 60% herabgesetzt (2).

An Stelle von Schwefelsäure bewirkt *Chlorcalcium* in Mengen von 0,25–1,25% (bezogen auf die Abwassermenge) in Verbindung mit Rauchgasen eine praktisch vollständige Ausflockung der Seifen, der ungelösten und kolloiden Bestandteile der Waschlauge einschließlich des Wollfettes. Der Fettgehalt wird dabei um 96%, die Menge der Schwebestoffe um 99%, der BSB um 62% herabgesetzt (9). Die Abtrennung des Sinkschlammes kann in Zentrifugen, die des Schwimmschlammes in nachgeschalteten Abscheidern mit halbstündiger Klärzeit erfolgen (13).

Calciumhypochlorit (6, 8) ruft ebenfalls durch Bildung von Kalkseifen eine Ausflockung hervor, die die ungelösten und kolloiden Verunreinigungen zur Abscheidung bringt. Ferner wirkt es oxydierend auf die gelöste organische Substanz des Abwassers ein. Auch in diesem Falle werden 98% des Wollfettes mit dem

Schlamm erfaßt. Der Zusatz an Calciumhypochlorit muß nach dem Soda-Gehalt der Waschlauge bemessen werden und ist praktisch in gleicher Menge wie diese anzuwenden.

Durch *Zentrifugieren* der Wollwaschlaugen ohne chemische Vorbehandlung werden nur etwa 60–70% des Wollfettes erfaßt.

Auf die Möglichkeit der Anwendung von *Flotationsverfahren* für die Reinigung von Wollwäschereiabwässern weist GIBBS (10) hin. Auf diesem Prinzip beruht die Wirkung der Kettwiger Kläranlage des Ruhrverbandes (s. Abb. 169), die seit Jahrzehnten mit gutem Erfolg betrieben wird. Dort wird das vorgeklärte Abwasser in tauchkörperartig ausgebildeten Belüftungsbecken behandelt; der entstehende fetthaltige Schaumschlamm wird durch paddelförmige Abstreifer in eine Sammelrinne befördert, von wo er in die Aufbereitungsanlage abfließt. Das gewonnene Rohfett mit 20–30% Wasser zeichnet sich durch verhältnismäßig große Reinheit aus (1).

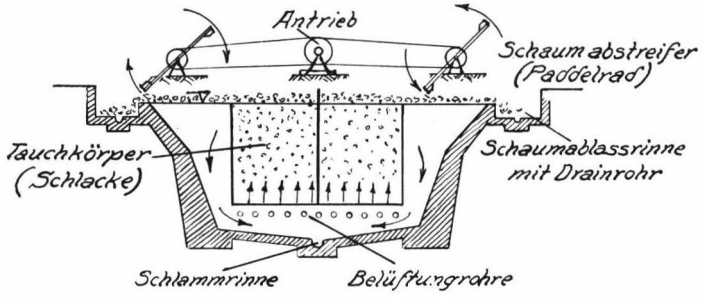


Abb. 169: Rückgewinnung von Wollfett nach dem Verfahren des Ruhrverbandes auf der Kläranlage Kettwig

Der durch Fällung usw. gewonnene fetthaltige Schlamm wird durch Aufschluß mit Säure auf Lanolin verarbeitet. Die Zusatzmenge der Säure muß sich nach der Konzentration der Abwässer bzw. dem Säurebindungsvermögen des Schlammes richten. Das auf diese Weise abgeschiedene Fett wird auf Filter von feiner Asche oder Koks aufgeleitet oder mittels Filtertüchern bis auf einen Wassergehalt von etwa 50% oder mehr entwässert, dann in Filterpressen heiß gepreßt oder mit Extraktionsmitteln behandelt, wobei das Fett als braunes Öl gewonnen wird. In dieser Form wird es in Spinnereien verwendet. Um das Rohöl zu reinigen, muß es umgeschmolzen oder mit heißem Wasserdampf behandelt werden. Das gereinigte Öl kann dann zur Seifenfabrikation oder zur Herstellung medizinischer Präparate verwendet werden. Die Preßrückstände, die aber noch immer fetthaltig sind, können landwirtschaftlich (bei leichten Bodenarten) oder als Feuerungsmaterial (gegenenenfalls unter Zusatz von Kohle) verwendet werden. Für kleinere Wollwäschereien ist es oft praktischer, die Waschlaugen an geeignete Fabriken zur Weiterverarbeitung abzugeben.

Die so vorbehandelten Abwässer einer Wollwäscherei enthalten noch beträchtliche Mengen verunreinigender organischer Stoffe, die nicht ohne weiteres einem Gewässer zugeführt werden dürfen, sondern noch unschädlich gemacht werden müssen. Besonders ist dabei zu berücksichtigen, daß die Abflüsse bei Anwendung der Schwefelsäure-Behandlung in den meisten Fällen sauer sind, da die Zusammenleitung der verschiedenen Abwässerarten oft nicht zu einer völligen Neutralisation

führt. In diesem Falle sind die Abwässer in Neutralisationsanlagen mit Kalk zu versetzen. Der sich dabei ausscheidende Schlamm wird auf Bodenfiltern entwässert. Die *weitere Reinigung der Abwässer* nach ihrer Neutralisation geschieht am sichersten durch Landbehandlung auf *Rieselfeldern, Staufiltern* usw. Die Reinigung mittels *chemischer Zusätze* liefert zwar einen klaren, aber immer noch sehr gehaltvollen Ablauf. Die Zumessung der Chemikalien bereitet infolge des häufigen Wechselns der Abwasserbeschaffenheit Schwierigkeiten, die aber durch Konzentrationsausgleich weitgehend behoben werden können. An Stelle der Landbehandlung ist auch die *künstliche biologische Reinigung auf Tropfkörpern* bei einigen englischen Fabriken sowie in der Wollstadt Bradford (5) mit Erfolg angewendet worden. Eine sorgfältige Überwachung der Anlagen durch geschultes Personal ist hierbei aber unerläßlich. Über die Reinigung von Wollwaschwässern durch zweistufige Tropfkörperbehandlung berichtet McCarthy (15).

Für Wollwäschereien, bei denen auf Rückgewinnung des Wollfettes kein Wert gelegt wird, kann nach Versuchen von Singleton (7) die Schnellfaulung durch *anaerobe Zersetzung des Abwassers mit Faulschlamm* in beheizten Anlagen als Teilreinigungsverfahren in Betracht gezogen werden. Hierbei entsteht ein methanreiches Faulgas, das für die Beheizung der Anlage verwendet werden kann (Gasausbeute 0,54–0,64 m^3 je kg organischer Substanz). In zwanzigtägiger Faulzeit, die aber durch Umwälzen des Abwassers erheblich kürzer gehalten werden kann, wurde die organische Substanz um 65%, der Fettgehalt um 91% abgebaut. Die weitere Reinigung des so vorbehandelten Abwassers kann in Bodenfiltern oder künstlichen biologischen Anlagen ohne Schwierigkeiten durchgeführt werden.

In städtische Kanalisationen können die Waschwässer, die Vorreinigungs- und die Spülwässer *ohne* Vorbehandlung, die Wollwaschlaugen nur nach weitgehender Entfettung abgeleitet werden.

Schrifttum

1. Mahr, G., Erfahrungen beim Bau und Betrieb der Kläranlage Kettwig. Techn. Gem. Blatt 31 (1928), 1–6.
2. Fong, W. und Lundgren, H. P., Treatment of wool scouring wastes with colloidal bentonite. Textile Res. Journ. 25 (1956), 994.
3. Haupt, H., Abfallverwertung in der Textilindustrie. Jahrb. Vom Wasser 9 (1935), 58–61.
4. Masselli, J. W. und Burford, M. G., Pollution sources in wool scouring and finishing mills and their reduction through process and process chemical changes. New England Interstate Water Pollution Control Commission, Boston, Mass., USA, 1954.
5. Wontner-Smith, H., The design and operation of the Esholt-Works of the Bradford Corporation. Surveyor 84 (1933), 33–34.
6. Coburn, S. E., Comparison of methods for treatment of wool-scouring wastes. Sewage Works Journ. 21 (1949), 84–90.
7. Singleton, M. T., Experiments on anaerobic digestion of wool-scouring wastes. Sewage Works Journ. 21 (1949), 286–293.
8. Faber, H. A. und Howard, P. F., Wool-scouring wastes treated by a new chemical process. Water & Sewage Works 93 (1946), 467–473.
9. McCarthy, J. A., Use of calcium chloride in the treatment of industrial wastes. Sewage & Ind. Wastes 24 (1952), 473–479.
10. Gibbs, F. S., Unique flotation unit for industrial waste treatment. Water & Sewage Works 97 (1950), 241–245.

11. GEYER, J. C., Industrial wastes – textile industry. Industr. Engng. Chem. 39 (1947), 653–656.
12. WAGNER, H., Die Bewertung von Abwassereinleitungen. Ges.-Ing. 71 (1950), 73 bis 78.
13. TAYLOR, W. H., Novel method employed for treatment of wool wastes. Wastes Engin. 23 (1953), 350.
14. BUSWELL, A. M. und MUELLER, H. F., Treatment of wool wastes. Proc. 11th Industr. Waste Conf. Purdue 1956. Engng. Bull. Purdue Univ. 41 (1957), H. 2, 160–165.
15. MCCARTHY, J. A., A study of treatment of wool scouring liquors. Sanitalk 3 (1955), 17–18.
16. US Public Health Service Publication Nr. 438 (1955), An industrial waste guide to the wool processing industry.

3. Abwässer von Baumwollbleichereien

Entstehung der Abwässer

In den Baumwollbleichereien wird Rohbaumwolle, vornehmlich aber die daraus angefertigten Garne und Gewebe, die 6% und mehr natürliche und bei der Herstellung aufgenommene Verunreinigungen enthalten, zunächst mit mehr oder weniger stark alkalischen Laugen aus Soda oder Natriumhydroxyd bzw. deren Gemischen in Kochern gekocht. Dann folgt das Bleichen mit dünnen Lösungen von Chlorkalk oder anderen Chlorpräparaten und eine Nachbehandlung mit verdünnten Säuren[1]). Nach jedem einzelnen Arbeitsvorgang werden die behandelten Stoffe reichlich mit Wasser ausgespült.

Die Vorgänge in einer Bleicherei können umfassen:

a) Abkochen (Beuchen) im Niederdruckkocher mit 1- bis 3%iger Soda- bzw. Ätznatronlösung oder deren Gemisch (6 bis 12 Stunden), bzw. bei fertigen Geweben die Entschlichtung mit diastatischen Fermenten,
b) Spülen mit reinem Wasser,
c) Chloren in klarer Lösung von Chlorpräparaten (6 bis 8 Stunden),
d) Spülen mit reinem Wasser,
e) Absäuern durch Behandlung mit verdünnter Säure,
f) dreimaliges Spülen mit reinem Wasser,
g) Mercerisieren in etwa 20%iger Natronlauge mit Zusätzen von Phenolen, Netzmitteln u. a. m. mit nachfolgendem Spülen,
h) Blauen (für Weißgarne) durch Seifenlösung mit oder ohne Zusatz von Ultramarin (Waschblau),
i) Entwässern durch Zentrifugieren und Trocknung.

Zum Bleichen von Baumwoll-Stückware wird folgendes Verfahren angewandt:

a) Sengen und Vorwaschen,
b) Walken mit folgendem Spülen,
c) Säuern mit folgendem Spülen,
d) Kochen mit Harzseife,

[1]) Leinengarne und -gewebe werden in ähnlicher Weise wie Rohbaumwollerzeugnisse gebleicht. Beim Bleichen von Wolle und Seide vermeidet man die Anwendung von chlorhaltigen Mitteln wegen der dadurch herbeigeführten Verminderung der Festigkeit der Faser. An ihrer Stelle werden schweflige Säure bzw. Sulfite und Bisulfite, Hydrosulfit oder Wasserstoffsuperoxyd verwendet.

e) Kochen mit Sodalösung und folgendes Spülen,
f) Bleichen mit Chlorpräparaten,
g) Absäuern mit verdünnter Säure, Spülen,
h) Entwässern und Trocknung.

Es fallen demnach in Bleichereien hauptsächlich folgende Abwasserarten an:

1. Entschlichtungsbäder,
2. Kocherlaugen (alkalisch),
3. gebrauchte Chlorbäder (alkalisch),
4. gebrauchte Säurebäder (sauer),
5. Mercerisierungsablaugen (alkalisch),
6. Spülwässer.

Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer

Bei der *diastatischen Entschlichtung* entstehen je 100 kg Ware etwa 6 m³ Abwasser, die sich aus der erschöpften Badflüssigkeit und den in der mehr als 10fachen Menge der Badflüssigkeit anfallenden Spülwässern zusammensetzen. Die Badflüssigkeit ist trübe und braun gefärbt. Ihr Gehalt an gelösten Verunreinigungen ist sehr hoch, wie aus dem biochemischen Sauerstoffbedarf von 5000 mg/l hervorgeht. Auf 100 kg Ware ergibt sich ein BSB_5 von 6,1 kg. Die organischen Verunreinigungen sind biologisch abbaubar (8).

Die Menge der *Kocherlaugen* beträgt bei Baumwoll- und Leinenbleichereien je t verarbeiteten Materials etwa 4–5 m³, die *Gesamtabwassermenge* bis etwa 400 m³. Von diesen entfällt der weitaus überwiegende Teil auf die *Spülwässer* der einzelnen Arbeitsvorgänge.

Die Kocherlaugen und Badflüssigkeiten fallen stoßweise, die Spülwässer größtenteils kontinuierlich an. Durch sparsame Verwendung des Wassers kann die Abwassermenge beträchtlich eingeschränkt werden.

Die *Kocherlaugen* sind hochkonzentrierte heiße Abwässer. Sie reagieren stark alkalisch und enthalten die verwendeten Chemikalien und bis zu 30 g/l organische Substanz. Letztere besteht aus den natürlichen Verunreinigungen der Faserstoffe, wie Fetten, Wachs, Harzen und Farbstoffen, sowie aus den beim Spinnen und Weben auf den Fasern verbliebenen Bestandteilen, wie Ölen und Fetten, Dextrin und Stärke. Die Kocherlaugen sind dunkelbraun gefärbt. Zahlenmäßige Angaben über die Zusammensetzung sind in den nachfolgenden Analysenwerten von Stichproben der Kocherlauge einer Leinengarn- und einer Baumwollbleicherei enthalten (1):

	Leinengarnbleicherei	Baumwollbleicherei
Reaktion	stark alkalisch	pH 13
Abdampfrückstand, mg/l	60441	13602
davon Glühverlust, mg/l	29420	6189
Gesamtstickstoff, mg/l	691	120
NH_3-Stickstoff, mg/l	21	5
organischer Stickstoff, mg/l	670	115
$KMnO_4$-Verbrauch, mg/l	54000	33180

Bei der weiteren Behandlung der Garne und Gewebe in den *Chlorbädern* fallen weißlich getrübte Abwässer von alkalischer Reaktion an, die freies Chlor enthalten.

Die nach den Chlorbädern folgende Behandlung in den *Säurebädern* ergibt Abwässer von ähnlicher äußerer Beschaffenheit wie die Abflüsse der Chlorbäder; sie reagieren jedoch sauer.

Die Mercerisierungsablaugen sind kalt, enthalten große Mengen von freiem Alkali, aber weniger organische Stoffe als die Kocherlaugen.

Die Abflüsse von der *Spülung* der Stoffe mit reinem Wasser haben je nach der vorangegangenen Behandlungsweise verschiedene Beschaffenheit; sie sind entweder alkalisch oder sauer.

Die Gesamtmenge der in den Abwässern einer Baumwollbleicherei enthaltenen Verunreinigungen beträgt nach GEYER (2) je t verarbeiteten Materials 196,6 kg mit einem Einwohnergleichwert von 6,6. Von der Gesamtmenge der organischen Verunreinigungen entfallen etwa 50% auf die Kocherlaugen und Entschlichtungsbäder. Von WAGNER (3) wird der Einwohnergleichwertt mit 50 je Beschäftigten angegeben.

Auf den *Vorfluter* wirken die Abwässer von Bleichereien durch ihren Gehalt an freiem Chlor und zersetzlicher organischer Substanz sowie durch ihre wechselnde Reaktion schädlich. Bei kleinen Gewässern kann das biologische Selbstreinigungsvermögen streckenweise vernichtet werden, bei wasserreichen Vorflutern kommt es zu Sauerstoffschwund, Abwasserpilzentwicklung und den damit verbundenen unangenehmen Begleiterscheinungen.

Reinigung und Behandlung der Abwässer

Die Konzentration der Abwässer an eingesetzten Chemikalien kann durch wiederholte Verwendung der Kocherlaugen sowie durch die Rückgewinnung des Alkalis in den Mercerisierungsablaugen durch Eindampfung oder Dialyse beträchtlich vermindert werden (4).

Bei der *Zusammenführung der Abwässer in ausreichend bemessenen Ausgleichsanlagen* wird durch gegenseitige Umsetzungen das freie Chlor zersetzt, eine teilweise Neutralisation herbeigeführt und die organische Substanz z. T. oxydiert oder ausgefällt. Der Ausgleich muß sich auf den Abwasseranfall von mindestens 12 Stunden erstrecken. Der Ablauf solcher Anlagen reagiert noch deutlich alkalisch und entspricht hinsichtlich seines biochemischen Sauerstoffbedarfs einem städtischen Abwasser schwacher Konzentration.

Für die *weitergehende Reinigung* der in einer Ausgleichsanlage vorbehandelten Abwässer eignen sich Bodenfilter wegen ihrer Unempfindlichkeit besonders gut. Der Flächenbadarf für solche Anlagen beträgt je 100 m^3 täglichen Abwasseranfalls etwa 0,25 ha. – Auch *künstliche biologische Reinigungsverfahren* können in Betracht gezogen werden, insbesondere dann, wenn den Betriebsabläufen auch häusliche Abwässer nach entsprechender Vorklärung beigemischt werden können. Hierbei wäre in erster Linie an die Verwendung von *Tropfkörpern* (5) zu denken. MEYER (6) berichtet über Versuche zur Reinigung der Abwässer von Langenbielau nach dem *Belebtschlammverfahren*. Von der 7000 m^3 betragenden Gesamtmenge des täglichen Abwasseranfalls entfielen dort rund 5000 m^3 auf die Abwässer von Bleichereibetrieben. Es gelang, ohne Zusatz von Nährsalzen (Magdeburger P-Verfahren) einen 95%igen Abbau der organischen Verunreinigungen durchzuführen, doch wird bei einem geringeren Anteil an häuslichen Abwässern eine Stickstoffdüngung erforderlich; dabei muß ein P : N : BSB_5-Verhältnis von 1 : 2 :60 eingehalten werden. – Versuchsweise ist auch Kocherlauge mit 1% NaOH und

0,25% Netzmittel in Mischung mit städtischem Abwasser (1 : 1) nach dem Belebtschlammverfahren gereinigt worden, und zwar ohne Neutralisation und ohne Nährsalzzusatz (7).

Wegen ihrer biologisch einseitigen Zusammensetzung ist der Düngewert der Abwässer von Bleichereien nur gering. Trotzdem ist nach Ausgleich der *Abwasserzusammensetzung die landwirtschaftliche Ausnutzung* des Wasserwertes möglich. Sie wird an verschiedenen Stellen mit Erfolg betrieben, wobei zweifellos auch der Wärmewert des Abwassers eine gewisse Rolle spielt.

In *städtischen Kanalisationsanlagen* können die Abwässer von Bleichereien durch ihren Gehalt an freien Mineralsäuren Korrosionen an Betonbauwerken hervorrufen. Die Genehmigung zur Einleitung sollte daher an die Bedingung geknüpft werden, daß Ausgleichsanlagen geschaffen und die Reaktion der abfließenden Abwässer laufend durch pH-Registriergeräte überwacht wird. Die Einhaltung von pH-Werten im Bereich zwischen 6,5 und 9,0 ist vorzuschreiben.

Schrifttum

1. Pritzkow, A., Die gewerblichen Abwässer in: Weyl's Handbuch der Hygiene, 2. Aufl., Bd. 2, S. 434–437. Leipzig 1914, Verlag Johann Ambrosius Barth.
2. Geyer, J. C., Industrial wastes – textile industry. Industr. & Engng. Chem. 39 (1947), 653–656.
3. Wagner, H., Die Bewertung von Abwassereinleitungen. Ges.-Ing. 71 (1950), 73 bis 78.
4. Haupt, H., Abfallverwertung in der Textilindustrie. Jahrb. Vom Wasser 9 (1935), 58–61.
5. Bochter, C., Über die Kläranlage der Bleicherei und Appreturanstalt A.-G. Offenhausen, Bayr. Schwaben. Ges.-Ing. 48 (1925), 658–660.
6. Meyer, H.-J., Gewerbliche Abwässer und P-Verfahren. Beitr. z. Wasser-, Abwasser- u. Fischereichemie a. d. Flußwasser-Untersuchungsamt Magdeburg 2 (1947), 36–45.
7. Helmers, E. N. und Sawyer, C. N., Nutritional requirements during aerobic biological stabilization of cotton kiering wastes. Text. Res. J. 21 (1951), 671–680.
8. Nemerow, N. L., Oxidation of enzyme desize and starch rinse textile wastes. Sewage & Industr. Wastes 26 (1954), 1231–1235.

4. Abwässer von Tuchfabriken, Färbereien und verwandten Betrieben

Entstehung der Abwässer

Die Verarbeitung von Textilhalbfabrikaten zu Fertigprodukten in Tuchfabriken, Färbereien, Zeugdruckereien, Bleichereien, Appreturanstalten usw. umfaßt eine Vielzahl nasser Arbeitsgänge, bei denen Abwässer verschiedenartigster Beschaffenheit und Zusammensetzung anfallen.

In den *Tuchfabriken* werden Gewebe durch das «*Walken*» in verdünnten alkalischen Lösungen (Seifenlaugen, z. T. unter Zusatz von Soda) in Tuch verwandelt, indem durch mechanische Bearbeitung eine Verfilzung der Stoffasern bewirkt wird. Dem Walken geht meist eine Vorbehandlung der Soffe mit chemischen Mitteln vroaus; hierbei sollen störende Fremdstoffe, wie Fäden, Holz- und Strohteilchen usw. entfernt werden. Dies geschieht entweder unter Verwendung alkalischer Laugen in Waschmaschinen oder bei aus Wollumpen hergestellter «Kunstwolle» durch «*Karbonisieren*» mit verdünnter Schwefelsäure oder gasförmiger Salzsäure. Das Färben der Tuche in Tuchfabriken wird unter Anwendung der gleichen Verfahren wie in Färbereien durchgeführt. Das gleiche

gilt für die Appretierung der Tuche. Als Nachbehandlung kann auch die *Imprägnierung* in Betracht kommen. «Lodenstoffe» werden zu diesem Zwecke oberflächlich mit Emulsionen von Tonerdesalzen, Stearin, Paraffin, Wachs und Harzen getränkt. Für die Imprägnierung von Baumwollstoffen werden Tonerdeseifen, Kautschuklösungen u. a. benutzt.

In den *Färbereien* geht dem eigentlichen Färbevorgang das *Waschen der Stoffe* mit Seifenlaugen oder Netzmitteln voraus, um das spätere Aufziehen der Farbstoffe zu erleichtern und gleichmäßige Färbungen zu ermöglichen. Für hellere Färbungen muß die Ware außerdem gebleicht werden. Das *Bleichen* kann in Form der Chlor-, der Superoxyd- oder der kombinierten Chlor-Sauerstoffbleiche vorgenommen werden. Für das Bleichen mit Chlor wird gewöhnlich alkalische Hypochloritlösung, für die Sauerstoff- oder Superoxydbleiche eine Lösung von Natriumperoxyd und Wasserglas verwendet. Die Konzentration der Bleichmittel, die Temperatur der Lösungen und die Bleichdauer sind verschieden. «Geschlichtete» Baumwollgewebe müssen vor dem Bleichen *entschlichtet* werden, um die in ihnen enthaltene Stärke usw. zu entfernen. Dies geschieht fast durchweg auf diastatischem Wege und ergibt Abwässer, die reich an löslichen Stärkespaltprodukten sind.

Das *Färben* geschieht meistens maschinell, seltener von Hand, in Bädern, aus denen der echt oder kolloid gelöste Farbstoff auf die Faser aufzieht. Die Zahl der verwendeten Farbstoffe ist überaus groß; die Zusätze und die Färbevorschriften richten sich nach dem chemichen Verhalten der Farbstoffe (1). Den Farbbädern werden stets Netzmittel zugesetzt.

Basische Farbstoffe färben Seide und Wolle unmittelbar, Baumwolle nur in Verbindung mit Beizen. Das Beizen besteht in einer Vorbehandlung der Ware mit Gerbsäure und Brechweinstein oder mit Schweflungsprodukten von Phenolderivaten. An das Färben schließt sich meist eine Nachbehandlung mit bestimmten Salzen in saurer Lösung an. – *Säurefarbstoffe* färben Wolle und Seide in Gegenwart freier Säure direkt, Baumwolle überhaupt nicht. Das Färbebad erhält außer dem Farbstoff Zusätze von Glaubersalz und Schwefelsäure oder Bisulfat, auch Essigsäure, Ameisensäure oder Ammoniumacetat. Beim Färben von Seide wird auch Bastseife zugefügt. – *Substantive Farbstoffe* färben Baumwolle ohne Beizen aus neutralen oder schwach alkalischen Soda- oder Seifenbädern. Der Zusatz von Glaubersalz erleichtert das Aufziehen des Farbstoffes. Wolle kann in neutralen oder schwach sauren Bädern gefärbt werden. Auf Seide färbt man aus einem mit Essigsäure gebrochenen Bastseifenbad. – *Beizenfarbstoffe* färben tierische und pflanzliche Fasern nur unter Mitwirkung metallischer Beizen, die in einem vorgeschalteten Beizbad auf die Faser aufziehen. Als Beizen dienen für Wolle Aluminium- und Chromatsalze, für Baumwolle außerdem Eisensalze. Als Zusätze zum Beizbad werden verwendet Weinstein, Oxalsäure, Milchsäure, Ameisensäure, bisweilen auch Schwefelsäure, Chromfluorid u. a. Die Entwicklung des Farbstofflackes wird beim Nachchromierungsverfahren durch eine nachträgliche Behandlung der Färbung mit Kaliumchromat herbeigeführt. – *Küpenfarbstoffe* ziehen aus der alkalischen Lösung ihrer Leukoverbindungen auf die Faser und werden dort durch Oxydation zurückgebildet. Die Oxydation kann durch Luftsauerstoff oder Oxydationsmittel in Gegenwart freier Säure erfolgen. Als Küpe herrscht heute die Hydrosulfitküpe vor; sie enthält außer Hydrosulfit und dem Farbstoff Natronlauge, Glaubersalz oder Ammonsulfat. Die künstliche Oxydation wird mit Chromkali, Natriumperborat oder Wasserstoffsuperoxyd durchgeführt. Bei starker Verdünnung der Küpe und Mangel an Hydrosulfit fallen die Farbstoffe aus. In Abwässern liegen diese Bedingungen gewöhnlich vor. – *Schwefelfarbstoffe* färben Baumwolle ohne Beizen aus Schwefelnatriumlösung. Durch Luftsauerstoff werden sie in der Faser unlöslich ausgefällt. Als Badezusätze dienen Glaubersalz oder Kochsalz sowie Soda. Dem Färben folgt oft eine Nachbehandlung der Ware mit Metallsalzen, wie Kalium-

bichromat oder Kupfervitriol, bzw. mit Fettemulsionen. Durch Säuren, auch durch Kohlensäure, werden Schwefelfarbstoffe in Abwässern ausgefällt; bei pH-Werten über 9 hingegen nicht, auch nicht durch Eisensalze. Ausgezeichnete Flockung tritt aber bei einem pH-Wert von 5,5 auf Zusatz von 100 mg/l Eisen als $FeCl_3$ ein. – *Entwicklungsfarben* teils organischer, teils anorganischer Natur werden auf der Faser ohne Beizen entwickelt. Hierher gehören chemisch so verschiedene Körper wie die Azofarbstoffe, Anilinschwarz und Mineralfarben (Berlinerblau). Bei der den Azofarbstoffen zuzuzählenden Naphthol-AS-Farbstoffklasse wird die Ware mit der alkalischen Lösung des Naphthols grundiert, anschließend getrocknet, dann in einem zweiten Bad mit einer Diazoverbindung entwickelt und schließlich nachbehandelt. Naphtholfarbstoffe verlieren durch pH-Änderung und Hydrolyse ihre Kupplungsfähigkeit und fallen in verdünnten Abwässern leicht aus. Die Flockung kann durch andere reaktionsfähige Bestandteile des Abwassers begünstigt werden. – Zum Färben von Acetatkunstseide, die sich in ihren färberischen Eigenschaften gänzlich abweichend von anderen Textilfaserstoffen verhält, müssen *Spezialfarbstoffe* verwendet werden. Diese ziehen aus Seifenbädern oder aus ihren wässerigen salzhaltigen Lösungen in die Faser ein. Kupplungsfarbstoffe werden als salzsaure Salze oder in feiner Suspension auf die Faser gebracht und dann diazotiert und mit phenolartigen Verbindungen gekuppelt. – Das Färben von vollsynthetischen Fasern erfordert Farbbäder von höherer Temperatur.

Die verbrauchten Bäder können in manchen Fällen durch neuen Farbstoffzusatz wieder aufgefrischt werden. Häufig werden sie abgelassen und fließen dann mit ihren Inhaltsstoffen als Abwasser fort.

Zeugdruckereien. Beim Zeugdruck, der in verschiedenen Ausführungsformen angewendet wird, werden im Gegensatz zur Färberei die Farben nur an einzelnen Stellen als Muster aufgetragen. Die Muster können entweder farbig auf weißem Grunde oder weiß auf farbigem Grunde sein. Die aus einer Reinigung und Bleichung bestehende Vorbehandlung der Stoffe wird wie in Färbereien durchgeführt. Beim Druck werden die Farbstoffe in Form einer dicken Paste benutzt und in der Druckmaschine durch Farbwalzen auf den Stoff aufgetragen. Als Verdickungsmittel dienen Stärke verschiedener Herkunft, Dextrin, Tragant und andere natürliche Gummiarten, ferner Albumin, Kasein und in manchen Fällen auch Acetylcellulose. Außer dem Farbstoff und den Verdickungsmitteln enthält die Druckfarbe noch andere für die Fixierung des Farbstoffs notwendige Zusätze, wie Tannin, Essigsäure, Metallsalze, Reduktionsmittel, Alkali usw. An das Drucken schließen sich Spül- und Seifenbäder an.

Die anfallenden Abwässer enthalten Farbstoffreste und die oben aufgeführten Chemikalien bzw. deren Umsetzungsprodukte. Sie ähneln daher den Abwässern der Färbereien, enthalten aber als zusätzliche Verunreinigung Verdickungsmittel.

Appreturanstalten. Baumwollstoffe und Kunstseidenmischgewebe erhalten durch die Appretur Steifheit, Dichte und Gewicht sowie ein gefälligeres Aussehen. Als Appretierungsmittel dienen gewöhnlich Stärke, Dextrin, Leim, Wachs, Ton oder Kaolin und Schwerspat, neuerdings auch Kunstharze; sie werden als Kleister oder Paste auf die Stoffe aufgetragen und durch Walzen gleichmäßig verteilt und getrocknet. Abwässer entstehen bei der Reinigung der Räume, Behälter und Apparate; sie enthalten mehr oder weniger große Mengen der Appretierungsmittel in kolloider Lösung oder Suspension.

Seidenstoffe werden durch die Behandlung in Bädern beschwert. Für weiße und helle Farben verwendet man hierbei Zinnchloridlösung; schwarze Seiden werden mit Eisentannat beschwert. Das Zinnchlorid wird aus einer Lösung von der Seide absorbiert und als Hydroxyd oder Phosphat niedergeschlagen. Die Zinnchlorid-Badflüssigkeit wird nach Erschöpfung aufgearbeitet, die Spülwässer als

Abwasser fortgeleitet; aus beiden kann Zinn durch Kalkfällung wiedergewonnen werden. – Bei der Beschwerung mit Eisentannat werden die Stoffe zunächst durch ein Tanninbad geführt. Die Badflüssigkeit wird dann abgequetscht, worauf die Stoffe in einem basisches Eisensulfat enthaltenden Bad behandelt werden. Es folgt dann ein weiteres Bad, in welchem durch Blutlaugensalz ein Niederschlag von Berlinerblau auf der Faser gebildet wird. Die überschüssigen Chemikalien der einzelnen Behandlungsstufen werden durch Spülungen mit z. T. schwach alkalischem Wasser ausgewaschen.

In Ausrüstungsbetrieben der Textilindustrie werden im Mittel 10 bis 15% des Gewichts der Textilien an Stärke in Form von 0,1%igen Lösungen verarbeitet. Die Stärke wird zum großen Teil aus dem Gewebe wieder entfernt und trägt in hohem Maße zur organischen Verunreinigung der anfallenden Abwässer bei.

In Färbereien und Zeugdruckereien kann die Zusammensetzung der Abwässer in günstigem Sinne beeinflußt, die Abwasserlast vermindert werden, wenn in bestimmten Arbeitsgängen an Stelle der vielbenutzten Produkte mit hohem biochemischem Sauerstoffbedarf, z. B. Stärke, Essigsäure, Seifen usw., biologisch nicht abbaubare Stoffe oder Chemikalien mit nur geringem biochemischem Sauerstoffbedarf verwendet werden. Statt Essigsäure, deren BSB-Wert bei über 1000 mg je g Substanz liegt, kann z. B. Ameisensäure mit einem Wert von 250 mg oder auch stark verdünnte Mineralsäure mit dem Wert O, statt Stärke die Carboxymethylcellulose, und zwar sowohl beim Schlichten als auch wahrscheinlich in der Zeugdruckerei verwendet werden. Seife, deren BSB-Wert bei etwa 1500 bis 2000 mg je g Substanz liegt, kann durch synthetische Waschmittel vom Typ der Alkylarylsulfonate ersetzt werden. (Synthetische Waschmittel sind allerdings z. T. biologisch schwer angreifbar und werden daher in Abwasserreinigungsanlagen nicht gänzlich abgebaut. Sie können im Vorfluter durch Schaumbildung Mißstände hervorrufen.) – Es wird angenommen, daß allein durch solche Maßnahmen der Gesamtwert des biochemischen Sauerstoffbedarfs der Abwässer bzw. der Einwohnergleichwert solcher Betriebe bis um 60%–70% herabgesetzt werden kann (9).

Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer

Die Menge und Beschaffenheit der Abwässer ist nicht nur von Betrieb zu Betrieb verschieden, sondern kann auch innerhalb der einzelnen Fabrik, je nach Art und Zahl der Arbeitsvorgänge, stark wechseln. Es ist daher nicht möglich, allgemeingültige Angaben darüber zu machen.

Die *Tagesdurchschnittsprobe einer Tuchfabrik*, die ohne Färberei ausgerüstet war und deren Verunreinigung vornehmlich von den Abläufen der Walkerei herrührte, war stark trübe, schmutzig grau gefärbt, roch nach Seife und hatte alkalische Reaktion. Die Untersuchung ergab:

Ungelöste Stoffe			
Gesamtmenge . .	672 mg/l	Chloride (Cl)	276 mg/l
Glühverlust . . .	602 mg/l	Nitrate	n. n.
Gelöste Stoffe		Nitrite	n. n.
Gesamtmenge . .	897 mg/l	Ammoniak (NH_3) . . .	4 mg/l
Glühverlust . . .	315 mg/l	$KMnO_4$-Verbrauch . .	147 mg/l

Die Abwassermenge betrug 50 l je lfd. m gewebtes Stück, wovon etwa $^4/_5$ auf Wasch- und Spülwässer entfielen.

Die oben erwähnten Maßnahmen bieten die Möglichkeit, die Zusammensetzung der Abwässer in günstigem Sinne zu beeinflussen.

In *Färbereien* sind die Unterschiede der Menge und Zusammensetzung der Abwässer besonders groß. Der Abwasseranfall ist bei Farbstoffen, die unmittelbar auf die Faser aufziehen und keiner Nachbehandlung bedürfen, verhältnismäßig gering; er steigt aber auf ein Vielfaches an, wenn der Färbevorgang mehrere Behandlungsstufen mit dazwischen vorzunehmenden Spülungen umfaßt. Letzteres trifft z. B. für basische Farbstoffe zu, die in der Baumwollfärberei eine Vorbehandlung mit Beizen und eine Nachbehandlung mit sauren Salzlösungen notwendig machen. Mit starkem Wasserverbrauch ist auch das Färben mit Schwefel- und Küpenfarbstoffen (s. oben) verbunden. Als Anhalt mögen die folgenden Angaben über Menge und Zusammensetzung der Abwässer (nach ELDRIDGE) (2) dienen:

Menge und Zusammensetzung von Färbereiabwässern

Farbstoffklasse	m^3 je 100 kg Ware	Alkalität cm^3/l n/10 HCl	BSB_5 mg/l	Einwohnergleichwert je 100 kg Ware
substantive Farbstoffe,				
Baumwollgarn	3,0	137	515	20
dgl. Baumwollgewebe .	5,4	53	163	13
basische Farbstoffe,				
Baumwolle	15,8	25	152	31
Schwefelfarbstoffe	14,4	346	2040	389
Küpenfarbstoffe	15,7	335	137	28
Entwicklungsfarbstoffe,				
Baumwollgarn	8,6	—	230	26

Ein hoher Wasserverbrauch ergibt sich demnach bei Küpen-, Schwefel- und basischen Farbstoffen (Baumwolle), starke Abwasserkonzentration bei den Schwefelfarbstoffen. Der Wasserverbrauch wird durch die Verwendung neuzeitlicher Färbemaschinen, bei denen das Färbebad immer wieder unter Druck durch die fest verpackte Ware hindurchgepumpt wird, erheblich eingeschränkt. Allerdings steigt in diesem Falle die Abwasserkonzentration an, da die gleichfalls in der Färbemaschine vorgenommene Spülung intensiver ist und daher mit kleineren Wassermengen durchgeführt werden kann.

Die höchste Konzentration weisen unter den Abflüssen einer Färberei die *verbrauchten Färbebäder* (Farbbrühen) auf; ihre Menge beträgt aber nur einen Bruchteil des Gesamtwasseranfalls. Für verbrauchte Färbebäder bei der Chromfärberei von Wolle (Beizenfarbstoffe) ermittelte MCCARTHY (3) folgende Werte:

Abdampfrückstand	1300–2670 mg/l
davon Glühverlust	420–820 mg/l
Schwebestoffe	7–185 mg/l
davon Glühverlust	4–46 mg/l
pH	4,3–6,3
Ätherlösliches	60–590 mg/l
Gesamtstickstoff (N)	7–22 mg/l
$KMnO_4$-Verbrauch	500–1350 mg/l
BSB_5	1020–3700 mg/l

Der Einwohnergleichwert (einschl. Spülwässer) betrug 26–33 je 100 kg Wolle.

Für die drei verschiedenen Badflüssigkeiten bei der Färberei von Wolle mit einem Küpenfarbstoff wurden von dem genannten Autor folgende Werte ermittelt:

Zusammensetzung verbrauchter Badflüssigkeiten bei der Küpenfärberei von Wolle

Arbeitsgang	Abdampfrückstand Gesamt-	Abdampfrückstand Glühverl.	pH	$KMnO_4$-Verbr.	BSB_5	Ätherlösliches
I. Färben in der Leukobase .	23400	5400	11,2	2600	1080	100
II. Entwicklung	2150	110	9,8	225	23	20
III. Nachbehandlung	2000	530	5,3	210	1300	180

Weitere Angaben über die Zusammensetzung von Färbereiabwässern macht JUNG (16).

Die *Abwässer der Zeugdruckereien* sind hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Beschaffenheit ähnlich zu bewerten wie die Abwässer von Färbereien; auch hinsichtlich ihrer Eigenschaften und Wirkung auf den Vorfluter verhalten sie sich wie diese. Ihre Menge hält sich etwa in den gleichen Grenzen.

Die *Abwässer von Appreturanstalten* sind, wie schon erwähnt, Reinigungswässer und fallen dementsprechend nur in verhältnismäßig geringer Menge (etwa 0,5 m^3 je 100 kg Ware) an. Sie sind aber reich an leicht zersetzlichen organischen Stoffen, wie Stärke, Dextrin usw., die z. T. in abscheidbarer Form vorliegen, und bedürfen daher der Klärung. Nach mechanischer Behandlung in Absetzbecken können sie, sofern keine anderen Abwässer dazutreten, im allgemeinen in die Gewässer abgeleitet werden.

Der *Einwohnergleichwert* von Färbereien, Walkereien und Stückwäschereien wird von WAGNER (14) mit 80 je Beschäftigten angegeben.

Wirkung auf den Vorfluter. Die Abwässer von Tuchfabriken, Färbereien, Zeugdruckereien usw. verursachen durch die in ihnen gewöhnlich enthaltenen Farbstoffreste in den aufnehmenden Gewässern mehr oder weniger starke und auffällige Verfärbung des Wassers und lassen dadurch die Verschmutzung stärker erscheinen als sie in Wirklichkeit ist; besonders trifft dies für die dunkleren Farbtönungen zu. Farbstoffe beeinträchtigen ferner die Verwendbarkeit des Wassers für gewerbliche und häusliche Zwecke – wenn auch nicht in jedem Falle, so doch meistens – in sehr hohem Maße. Außerdem wird durch die Verfärbung des Wassers dessen Lichtdurchlässigkeit und damit die Assimilation der Wasserpflanzen in ungünstigem Sinne beeinflußt, was nachteilige Auswirkungen auf das Selbstreinigungsvermögen des betreffenden Gewässers und indirekte Schädigungen der Fischerei zur Folge hat; unter Umständen wird dadurch auch das Ausbreiten des Fischlaiches behindert. Toxische Wirkungen der Farbstoffe sind bei den in Betracht kommenden Konzentrationen im allgemeinen nicht zu erwarten, wenn auch manche Farbstoffe gegen niedere Organismen giftig sind. Immerhin ist nach den Feststellungen THIENEMANNS (4) bisweilen eine vorsichtige Beurteilung am Platze (vgl. hierzu den Abschnitt V über die Giftwirkung von Abwasserbestandteilen unter Farbstoffe). In Zweifelsfällen empfiehlt es sich, die Giftwirkung der verwendeten Farbstoffe durch Versuche mit geeigneten empfindlichen niederen Organismen zu ermitteln.

Verfärbungen des Wassers können auch durch Reaktionen seiner natürlichen Bestandteile mit den in der Färberei verwendeten Chemikalien hervorgerufen werden. Z. B. kann Schwefelnatrium oder freien Schwefelwasserstoff enthaltendes

Abwasser in einem eisenhaltigen Gewässer zu Schwarzfärbung durch die Bildung von Schwefeleisen führen. Derartiges Abwasser wirkt bei nicht ausreichender Verdünnung giftig auf die Flora und Fauna des Vorfluters. Sonstige, an sich toxische Bestandteile, wie z. B. Chromatsalze, liegen meistens in zu geringer Konzentration vor, um giftig zu wirken. – Färbereiabwässer können durch ihren chemischen und biochemischen Sauerstoffbedarf Fäulnis oder Sauerstoffschwund verursachen. Schädlich können sie auch dann werden, wenn sie in stärkerem Maße sauer oder alkalisch sind und so eingeleitet werden.

Behandlung und Reinigung der Abwässer

Rückgewinnung verwertbarer Stoffe In manchen Fällen wird die beim Walken der Tuche im ersten Arbeitsgang anfallende seifen- und sodahaltige *Walklauge* in einem Becken aufgefangen und mit Schwefelsäure zur Abscheidung der Fettsäuren versetzt. Das aus dem entstanden Fällungsgut durch Pressen ausgeschiedene Öl wird als Spinnöl in der Spinnerei verwertet. Die bei diesemVerfahren gewonnenen Preßkuchen haben einen beträchtlichen Stickstoffgehalt und können deshalb zu Düngezwecken gebraucht werden.

Zur Entfernung und Wiedergewinnung der in den Abwässern der Walkerei enthaltenen *Faserstoffe* können Fasernfänger, z. B. Siebtrommeln, Rechen usw., (s. S. 56ff.) in die Abflußrinne eingebaut werden.

Die Rückgewinnung der *Farbstoffe* ist im allgemeinen nicht lohnend, jedoch haben Färbereien vielfach mit Erfolg die Wiederverwendung ausgebrauchter Färbebäder nach Zusatz weiteren Farbstoffes betrieben. Die Rückgewinnung des Farbstoffs ist z. B. bei indigohaltigen Färbebädern versucht worden; bei der erschöpfenden Ausnutzung des Farbstoffs in den neuzeitlichen Färbereianlagen verlohnt sich dies aber nicht (5).

Getrennte Abführung der Schmutzwässer. Zur Vereinfachung und Verbilligung der Abwasserreinigung ist eine Trennung der Betriebsabläufe nach stärker verschmutzten Badflüssigkeiten und den mehr harmlosen Spülwässern erwägenswert. Dies ist aber nur dort zweckmäßig, wo das Spülen in anderen Maschinen, Behältern usw. vorgenommen wird wie das Waschen, Färben, Bleichen usw., da sonst durch Unachtsamkeit der Erfolg in Frage gestellt werden kann. Auf diese Weise kann jedenfalls der Anfall an reinigungsbedürftigem Abwasser sehr eingeschränkt, die Kläranlage kleiner gehalten werden.

Misch- und Ausgleichsbecken bilden das einfachste und billigste Verfahren, um einen Ablauf verhältnismäßig gleichbleibender Zusammensetzung und Beschaffenheit zu erzielen. Sie können den bei der Reinigung der Abwässer störenden stoßweisen Anfall konzentrierter Betriebsabläufe so weitgehend ausgleichen, daß die weitere Behandlung durch Fällmittelzusatz oder auf natürlichem oder künstlichem biologischem Wege keine ernsten Schwierigkeiten mehr bereitet. – Die Größe dieser Becken wird am besten für eintägigen Aufenthalt der Abwässer bemessen. Dann wird neben dem Ausgleich der Zusammensetzung auch eine gute Klärung, die gegenseitige Neutralisation saurer und alkalischer Betriebsabläufe, die gegenseitige Umsetzung und Ausfällung schädlicher Abwasserbestandteile und eine oxydative Zerstörung von Schwefelwasserstoff in freier und gebundener Form durch den Luftsauerstoff und sauerstoffhaltige Betriebsabwässer erzielt.

Die mit *Entfärbung der Abwässer* verbundene *Ausfällung der Kolloide* und *Beseitigung des Schwefelwasserstoffgehaltes* läßt sich nach dem *Niersverfahren* (8) oder dem

auf ähnlichem Prinzip beruhenden *Pistaverfahren* (13) durchführen. Bei diesen Verfahren werden Eisenspäne in einem Becken durch einen Schraubenschaufler bzw. Belüftungsflügel in innige Berührung mit Abwasser und Luft gebracht, wobei Eisen vom Abwasser aufgenommen und als Eisenoxydhydrat ausgefällt wird (s. Abb. 170 und 39). Der Adsorptionswirkung der Flocken ist die klärende Wirkung dieser Behandlung zuzuschreiben. Bei 10 Minuten währender Lüftungszeit werden beim Verfahren des Niersverbandes etwa 70 mg/l Eisen vom Abwasser aufgenommen. Dies genügt, um eine ausreichende Ausflockung in einer

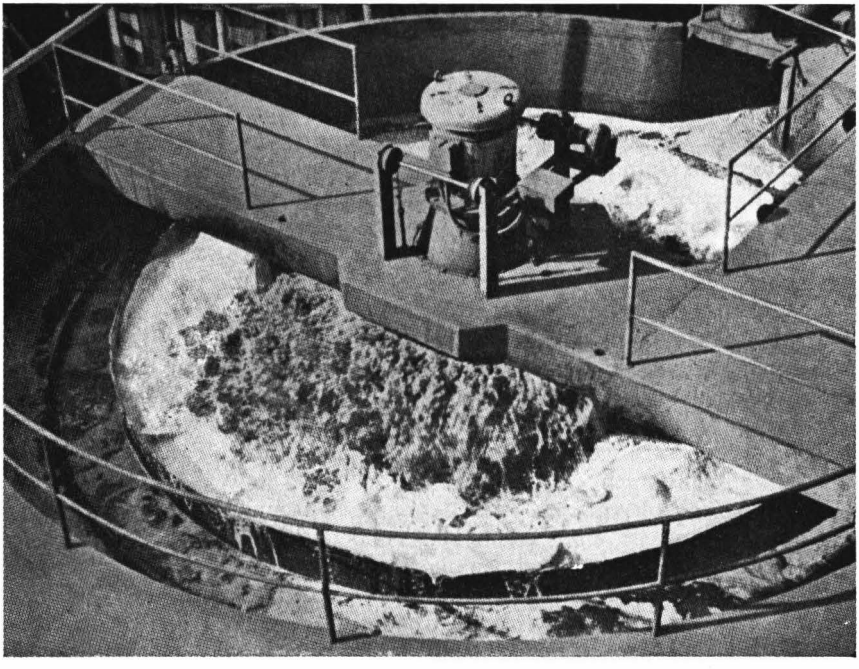


Abb. 170: Eisenfällungsbecken des Niersverbandes im Betrieb

Nachbelüftungsanlage herbeizuführen. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, einen Teil des ausgeschiedenen Eisenschlammes im Rücklaufbetrieb zur Nachbelüftungsanlage zurückzuleiten, um die Adsorptionswirkung voll auszunutzen.

Auf Adsorptionsvorgängen beruht auch die Wirkung der durch *chemische Fällmittel* hervorgerufenen Flockungen. Diese bewirken eine meist völlige Entfärbung und Ausscheidung der Kolloide. Als Fällmittel kommen vor allem Eisensalze (Eisenvitriol, Eisen[III]-chlorid) und Tonerdesulfat, gegebenenfalls in Verbindung mit Kalk bzw. Kieselsol, in Betracht. Zur Erzielung einer guten Flockung ist die Einhaltung eines bestimmten pH-Bereiches erforderlich, der bei Ferrisalzen etwa zwischen 4,5 und 6,0 sowie im stark Alkalischen, bei Tonerdesulfat etwa bei 6,0 und bei Ferrosulfat zwischen 8,5 und 10,0 liegt. Bei Verwendung von Tonerdesulfat als Fällmittel kann die Zusatzmenge erheblich herabgesetzt werden, wenn gleichzeitig kleine Mengen von aktivierter Kieselsäure (Kieselsol) angewandt werden. Das Kieselsäure-Tonerdesulfat-Verhältnis soll dabei etwa 1:5 betragen. Dieses Fällungsverfahren bietet außerdem den Vorteil, daß der

pH-Bereich der wirksamen Flockung bis über den Neutralpunkt hinaus erweitert wird. – Bei Schwefelfarben enthaltenden Abwässern begünstigt Erwärmung auf 65° die Klärung und die Entwässerungsfähigkeit des Schlammes (15). – Für seifenhaltige, gefärbte Abwässer, z. B. von Walkereien, hat sich Kieserit ($MgSO_4$) als geeignetes Fällmittel erwiesen. Es bildet mit der Seife unlösliche Magnesiaseife, die in flockiger Form anfällt und Farbstoffe adsorbiert (9).

Für den Erfolg der chemischen Fällungsverfahren ist die Vorbehandlung der Abwässer in einer Misch- und Ausgleichsanlage ausschlaggebend.

Der *künstlichen biologischen Reinigung* sind die Abwässer von Textilausrüstungsbetrieben zugänglich, wenn auch die starken Schwankungen der Zusammensetzung eine Vorbehandlung notwendig machen und die Anwendung normal betriebener Tropfkörper unzweckmäßig erscheinen lassen. Für die Vorbehandlung sind auch in diesem Falle Misch- und Ausgleichsbecken ausreichender Größe besonders geeignet. Die dann noch auftretenden Schwankungen der Zusammensetzung können durch Rückpumpen des gereinigten Abwassers unschädlich gemacht werden. So berichtet z. B. BOGREN (10) über Versuche mit den Abwässern einer Baumwollfärberei mit angeschlossenem Bleicherei-, Mercerisier- und Appreturbetrieb. Bei einer Flächenbelastung des Tropfkörpers von 9,37 m/Tag und 1,5- bis 2maligem Umpumpen des Abwassers wurde ein Abbau von 60% des biochemischen Sauerstoffbedarfs und vollständige Beseitigung der Färbung erzielt. – Durch verstärktes Umpumpen des Abwassers bis zum sechsfachen des Abwasseranfalls kann das Tropfkörperverfahren auch für die wesentlich ungünstiger zusammengesetzten Abwässer der Wollfärberei mit Chrom- und Küpenfarbstoffen wirksam gestaltet werden. Sofern ein pH-Wert von über 5,5 dabei eingehalten wird, ist eine Belastung des Tropfkörpers mit 0,55 kg BSB_5 je m^3 Material in diesem Falle ohne weiteres zulässig. – Liegen nur die stark alkalischen Abwässer der Küpenfärberei vor, so muß das Umpumpen des Abwassers auf das Verhältnis 1:9, die Tropfkörperbelastung auf 0,37 kg BSB_5 je m^3 Material eingestellt werden (3). – Die Abwässer einer Baumwollfärberei und Zeugdruckerei wurden mit 60%iger Abbauleistung auf einem Spültropfkörper unter viermaligem Umpumpen des Abwassers bei einer Flächenbelastung von 14 m/Tag wirksam gereinigt (11).

Verglichen mit der chemischen Fällung ist die Tropfkörperbehandlung in den Anschaffungskosten etwas teurer, im Betrieb (einschließlich Kapitaldienst) aber wesentlich billiger. Die Reinigungswirkung ist meistens erheblich besser.

Das *Belebtschlammverfahren* ist für die Reinigung von Textilabwässern seiner großen Empfindlichkeit und der Schwankungen der Abwasserzusammensetzung wegen im allgemeinen nicht so geeignet wie das Tropfkörperverfahren. Nach geeigneter Vorbehandlung der Abwässer (s. oben) übt es aber eine gute Reinigungswirkung aus (12). Die biologische Reinigung mit Belebtschlamm wird durch Zusatz von Eisensalzen erleichtert (16).

Die *Landbehandlung* ist verschiedentlich mit gutem Erfolg angewandt worden und verdient mehr Beachtung, als ihr bisher geschenkt wurde, da sie vom Gesichtspunkt der Reinhaltung der Gewässer das wirksamste Reinigungsverfahren darstellt und gleichzeitig auf Weiden oder Wiesen eine erhebliche Steigerung der Erträge ermöglicht. Daß sie auch unter ungünstigen örtlichen Verhältnissen durchführbar ist, lehrt das Beispiel der Färberei Flehmig & Co. in Sparneck (Kr. Münchberg) (s. Abb. 171). Dort wurden früher 800 m^3 Abwasser täglich auf einem Gelände von 76 ha Flächenausdehnung und einer Höhenlage von 750–800 NN

verregnet. Das Gelände hat sandigen Lehm, lehmigen Sand und anmoorigen Boden. Die natürliche Regenhöhe beträgt 1000–1200 mm. Für ein 10 ha großes Gebiet war eine Entwässerung erforderlich. An Abwasserbauwerken wurde lediglich ein Speicherbecken von 650 m³ Inhalt vorgesehen. Bereits nach dem ersten Wachstumsjahr wurden vier volle Schnitte gegen normal eineinhalb Schnitte erzielt. In Anbetracht der an sich nur geringen düngenden Wirkung der Abwässer muß der Erfolg in erster Linie ihrem Wasser- und Wärmewert zugeschrieben werden. – Der Textilveredlungsbetrieb Hermann Windel G.m.b.H. in Windelsbleiche b. Bielefeld beseitigt 10000–11000 m³ Abwasser/Tag vornehmlich durch Verrieselung nach 8- bis 10stündiger Vorklärung auf 84 ha eigener Fläche (Sandboden). Die Dränwässer der Rieselflächen gelangen in einen 4 ha großen Teich. Die Bewässerung der Flächen erfolgt in 10tägigem Turnus mit Abwassergaben von jeweils 100 mm in 2 Tagen (18).

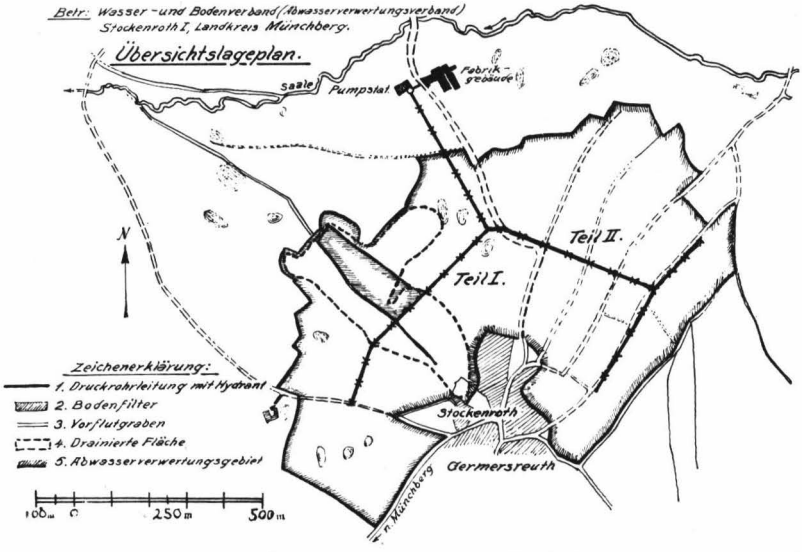


Abb. 171: Verregnungsanlage der Färberei Flehmig & Co. in Sparneck (Kr. Münchberg)

Die *Einleitung der Abwässer in städtische Kanalisationsanlagen* wird in Deutschland in großem Umfange geübt. Beispielsweise entfielen in Guben 83–88% des städtischen Trockenwetterabflusses auf die Abwässer der dort ansässigen Textilindustrie. Sofern nicht besondere Verhältnisse vorliegen, bereitet die gemeinsame mechanische und biologische Reinigung der Abwässer bzw. deren landwirtschaftliche Verwertung, selbst bei starkem Überwiegen der Textilabwässer, keine ernsten Schwierigkeiten. Nur in extremen Fällen kann eine Anpassung an die besonderen Gegebenheiten notwendig sein. Dem etwaigen Anfall saurer Abwässer muß wegen des dann u. U. notwendigen Schutzes des Kanalnetzes Beachtung zugewandt werden. – Alkalische Abwässer der Textilindustrie können im allgemeinen ohne Bedenken in die Kanalisation aufgenommen werden, auch wenn das städtische Abwasser in biologischen Anlagen behandelt wird. Die den biologischen Abbau bewirkende Organismenwelt paßt sich dem hohen pH-Wert des Mischabwassers an, ohne daß die Abbauleistung dre Anlage beeinträchtigt wird (19).

Schrifttum

1. Henglein, F. A., Grundriß der chemischen Technik. 10. Aufl. Weinheim 1959. Verlag Chemie GmbH.
2. Eldridge, E. F., Industrial waste treatment practice. New York und London 1942, McGraw-Hill Book Co., Inc.
3. McCarthy, J., Characteristics and treatment of wool-dyeing wastes. Sewage & Industr. Wastes 22 (1950), 77–86.
4. Thienemann, A., Die Einwirkung von bei der Papierfabrikation verwendeten Farbstoffen auf das Tierleben im Wasser. Zeitschr. f. Untersuchg. d. Nahrungs- u. Genußmittel 22 (1911), 465–468.
5. Geyer, J. C., Industrial wastes – textile industry. Industr. & Engng. Chem. 39 (1947), 653–656.
6. Kehren, M., Die Eisenung von farbstoffhaltigen Abwässern. Ber. ATV 8 (1957), 110–119.
7. Nemerow, M. und Souther, H., Recent developments in textile waste treatment. Proc. 9th Industr. Waste Conf. Purdue 1954. Engng. Ext. Dept., Ext. Series Nr. 87 (1955), 153–161.
8. Jung, H. und Schröder, W., Das Niersverfahren zur Reinigung textiler Abwässer. Textil-Praxis 5 (1950), 534–538.
9. Burford, M. G., Masselli, J. W., Snow, W. J., Campbell, H. und de Luise, F. J., Industrial waste survey of two New England cotton finishing mills. Boston, Mass. 1953. New England Interstate Water Pollution Control Commission.
10. Bogren, G. G., Treatment of cotton-finishing waste liquor. Industr. & Engng. Chem. 42 (1950), 619–621.
11. Coburn, S. E., Treatment of cotton-printing and finishing wastes. Industr. & Engng. Chem. 42 (1950), 621–625.
12. Porges, R. und Miles, H. J., Treatment of sulfur dye waste by the activated sludge process. Sewage Works Journ. 11 (1939), 1038–1044.
13. Bendel, H. L., Das Pista-Eisenungsverfahren zur Wasser- und Abwasserreinigung. Ges.-Ing. 72 (1951), 231–234.
14. Wagner, H., Die Bewertung von Abwassereinleitungen. Ges.-Ing. 71 (1950), 73–78.
15. Porges, R., Horton, R. K. und Baity, H. G., Textile wastes, chemical precipitation. Sewage Works Journal 11 (1939), 829–863.
16. Jung, H., Ein Beitrag zur Reinigung der Abwässer der Textil- und Lederindustrie. Ber. Abwassertechn. Vergg. 3 (1952), 95–110.
17. Kehren, M., Wasser und Abwasser in der Textilindustrie. Herausg. Schweiz. Vereinigg. v. Färberei-Fachleuten, Basel, 1951.
18. Hess, F. E., Abwasserlandbehandlung des Textilveredlungsbetriebes Hermann Windel G.m.b.H. in Windelsbleiche b. Bielefeld. Wasser u. Boden 9 (1957), 474–475.
19. Meinck, F. und Schwarz, U., Untersuchungen über die Wirkung hoher Alkalität auf Beschaffenheit und Verhalten städtischer Abwässer bei der Reinigung. Jahrb. v. Wasser 24 (1958), 294–314.

5. Abwässer von Waschanstalten

Entstehung, Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Abwässer

Waschanstalten können selbständige gewerbliche Betriebe sein oder als Einrichtung von Krankenhäusern, Hotels, Kasernen usw. betrieben werden. Die angewandten Arbeitsverfahren sind im Prinzip die gleichen wie im Privathaushalt, doch bedient man sich für die Behandlung der Wäsche allgemein maschineller Einrichtungen, z. B. der Waschtrommel, Entwässerungszentrifuge, Wringmaschine usw. Außerdem sind Waschanstalten gewöhnlich mit Enthärtungsanlagen für das Betriebswasser ausgestattet.

Die überwiegende Menge der *Abwässer einer Waschanstalt* liefert der Waschvorgang selber. Daneben fallen geringe Mengen salzhaltiger *Spülwasser in der Enthärtungsanlage* an, die meistens nach dem Permutitverfahren arbeitet. Das Mengenverhältnis dieser beiden Abwasserarten beträgt etwa 20:1. Für die Abwasserreinigung haben die Spülwässer der Enthärtung nur insofern Bedeutung, als sie vermöge ihres Gehaltes an Härtebildnern die chemische Behandlung der Gesamtabwässer mit Flockungsmitteln erleichtern und verdünnend wirken.

Der gesamte Waschprozeß umfaßt sieben bis acht verschiedene Gänge. Der *Vorspülung* mit soda- und netzmittelhaltigem Wasser folgt der *Waschgang* mit heißem Wasser (Kochgang) unter Verwendung von Soda, Seife und synthetischen Waschmitteln. An diesen schließen sich mehrere *Spülgänge* mit heißem und mit kaltem Wasser an. Das Flottenverhältnis bewegt sich zwischen 1:3 und 1:6. Der Waschprozeß ist in etwa einer Stunde beendet. Ein Beispiel für die Waschvorschrift einer Wäscherei ist in der folgenden Tabelle angegeben:

Vorgang	Zusätze	Flotten-verhältnis	Dauer
Vorspülen	Soda	1 : 4,5	10 Min.
Kochen	Soda, Seifenpulver, Waschmittel	1 : 3	10 Min.
1. Spülung (heiß)	—	1 : 3	8 Min.
2. Spülung (heiß)	—	1 : 4,5	5 Min.
3. Spülung (heiß)	—	1 : 4,5	5 Min.
4. Spülung (kalt)	—	1 : 6	5 Min.
5. Spülung (kalt)	—	1 : 6	5 Min.
6. Spülung (kalt)	Waschblau	1 : 6	5 Min.

Aus dem Flottenverhältnis errechnet sich der Wasserverbrauch oder *Abwasseranfall* zu 3,75 m^3 je 100 kg Wäsche.

Bei Vorhandensein nur eines Waschapparates würde, je nach den Waschgängen, ein in seiner Beschaffenheit stark wechselndes Abwasser anfallen. Da in Waschanstalten meistens mehrere, in großen Betrieben viele Apparate gleichzeitig arbeiten, tritt schon durch die zeitlichen Verschiebungen beim Ablassen der Abwässer ein gewisser Ausgleich ein. Allerdings kann auch der Fall eintreten, daß aus mehreren Waschtrommeln gleichzeitig gerade die konzentrierten Waschlaugen und, etwas später, ebenfalls gleichzeitig, die letzten, verhältnismäßig reinen Spülwässer abgelassen werden. Die *Schwankungsbreite der chemischen Zusammensetzung* der Abwässer wird demnach durch die Konzentration der Waschlauge einerseits und der des letzten Spülwassers andererseits bestimmt.

Als kennzeichnende Bestandteile des Abwassers treten gewöhnlich folgende Stoffe auf:

1. Die zum Waschen verwendeten *Chemikalien* (Soda, Seifenpulver oder Seife, synthetische Waschmittel, sauerstoffabspaltende Präparate, «Calgon», u. U. Chlorpräparate u. a.),
2. der aus der Wäsche aufgenommene, z. T. emulgierte, z. T. gelöste oder in ungelöster Form vorliegende *Schmutz*,
3. *Faserabrieb*.

Die Abwässer sind seifig getrübt bis opalisierend; die Durchsichtigkeit erreicht beim letzten Spülwasser einen Wert von etwa 15 cm, liegt aber bei den Waschlaugen und ersten Spülwässern gewöhnlich unter 1 cm. Die Reaktion ist stark alkalisch, der Gehalt an ungelösten, absetzfähigen Stoffen bewegt sich zwischen 5 und 8,5 cm^3/l, ist also verhältnismäßig gering. Sehr hohe Werte erreichen der biochemische Sauerstoffbedarf und der Kaliumpermanganatverbrauch. Das Nähere ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

Bezeichnung des Abwassers	Durchsichtigkeit/cm	pH	Absetzbares cm^3/l	Abdampfrückstand mg/l	BSB_5 mg/l	$KMnO_4$-Verbr. mg/l	Faulprobe
Vorspülwasser . . .	unter 1	10,9	8,5	7370	1158	2370	negativ
Waschablauge . . .	unter 1	10,9	6,0	16272	1969	3477	negativ
1. Spülwasser . . .	unter 1	10,5	7,5	8602	1098	2275	negativ
2. Spülwasser . . .	unter 1	10,7	4,5	4060	506	1422	negativ
3. Spülwasser . . .	unter 1	10,6	5,0	2138	242	664	negativ
4. Spülwasser . . .	4,2	9,7	5,0	670	66	171	negativ
5. Spülwasser . . .	8,5	8,8	5,0	404	32	51	negativ
6. Spülwasser . . .	13,2	8,3	3,8	360	21	38	negativ
Mischwasser . . .	unter 1	10,5	5,0	4016	515	916	negativ

Die mittlere Konzentration der Abwässer ist demnach ziemlich beträchtlich. Die organische Verunreinigung übertrifft die eines normalen städtischen Abwassers um das zwei- bis dreifache. Fäulnisvorgänge treten bei der Bebrütung des unbehandelten Abwassers nicht auf; neutralisiert man aber die Alkalität und beimpft man die Proben mit faulendem häuslichem Abwasser, so setzt nach kurzer Zeit starke Fäulnis ein, die in unverminderter Stärke etwa vier Wochen hindurch anhält und dann langsam abklingt. Durch ihren Gehalt an synthetischen Waschmitteln zeigen diese Abwässer, gegebenenfalls auch in Mischung mit städtischen Abwässern, eine ausgesprochene Neigung zur Schaumbildung. Synthetische Waschmittel in größerer Menge beeinträchtigen den Kläreffekt von Absetzanlagen und können dadurch den Betrieb von städtischen Abwasserreinigungsanlagen erschweren und deren Leistung herabsetzen (s. S. 209).

Der *Einwohnergleichwert* errechnet sich zu 35 je 100 kg Wäsche.

Im *Vorfluter* können die Abwässer von Wäschereien durch ihre alkalische Reaktion und die organischen Schmutzanteile sowie durch Trübungen die Beschaffenheit des Wassers und seine Verwendbarkeit für Gebrauchszwecke beeinträchtigen. Nur bei sehr wasserreichen Vorflutern erübrigt sich die Reinigung der Abwässer.

Reinigung und Beseitigung der Abwässer (1, 2, 3)

Für eine Waschanstalt besteht die beste Lösung der Abwasserfrage im *Anschluß an die Kanalisation.* In den meisten Fällen wird dieser Weg auch gewählt, da Waschanstalten ihren Standort gewöhnlich im Stadtgebiet haben und der Anschluß an die Kanalisation daher die bequemste Art der Beseitigung der Abwässer ist. Einer vorherigen Klärung der Abwässer bedarf es in diesem Falle nicht. Es genügt die eine Bedingung, daß die *Temperatur* der in das Kanalnetz abgeführten Abwässer eine bestimmte Höchstgrenze, die in den städtischen Bauordnungen gewöhnlich vorgeschrieben ist (äußerstenfalls 45°C), nicht übersteigt. Diese

Bedingung ist leicht einzuhalten, wenn die Abflüsse aus dem Waschraum durch einen Schacht oder eine Grube geführt werden, in der ein Temperaturausgleich stattfinden kann.

Wo Kanalisationsanlagen nicht bestehen, ist nach dem gegenwärtigen Stand die *chemische Behandlung* das wirksamste Reinigungsverfahren. Durch rein *mechanische Klärung* allein kann die Beschaffenheit der Abwässer nur in unwesentlichem Maße verbessert werden, da die Verunreinigungen zum überwiegenden Teil in gelöster oder kolloid gelöster Form vorliegen. *Biologische Verfahren* kommen mit Ausnahme der im Kläreffekt unzulänglichen *Faulkammerbehandlung* ebenfalls nicht ohne weiteres in Betracht, da die Abwässer wegen der starken Schwankungen ihrer Alkalität den auf der Lebenstätigkeit niederer Organismen beruhenden Reinigungsvorgängen schwer zugänglich sind. Auch für die *Behandlung in Bodenfiltern* eignen sich die Abwässer nicht ohne weiteres, weil sie durch ihren Gehalt an Soda und Seife zu einer raschen Verstopfung der Bodenporen führen. In Kombinationen mit anderen Verfahren, z. B. dem Faulverfahren oder der chemischen Behandlung, sind aber mit Bodenfiltern als zweiter Behandlungsstufe ausgezeichnete Reinigungserfolge zu erzielen.

Die *chemische Behandlung* ist mit gewissen Schwierigkeiten verbunden, die aber durch reichliche Bemessung der Reinigungsanlagen und deren sachgemäße Ausgestaltung bisher behoben werden konnten. Die Einführung synthetischer Waschmittel (s. Abwässer bei der Herstellung von Seifen, künstlichen Fettsäuren und synthetischen Waschmitteln [S. 202 ff]) hat allerdings neue Schwierigkeiten heraufbeschworen (4, 5); in Waschanstalten, die diese verwenden (und das sind heute die meisten), sprechen die Abwässer auf Fällmittel schlechter an als in Wäschereien, die mit gewöhnlicher Seife arbeiten. Im Gegensatz zur Seife, die mit den Fällmitteln unlösliche, voluminös-flockige Niederschläge von Kalk-, Aluminium-, Eisenseife usw. bildet, sind die entsprechenden Verbindungen der synthetischen Waschmittel z. T. löslich bzw. nicht unlöslich. Kalksalze und Eisenvitriol sind in solchen Fällen als Fällmittel ungeeignet; bessere Erfolge erzielt man mit dreiwertigen Eisensalzen, gegebenenfalls in Verbindung mit Kalkhydrat und aktivierter Kieselsäure.

Der Erfolg der chemischen Behandlung hängt davon ab, daß der Fällmittelzusatz der Verunreinigung des Abwassers und dessen Menge angepaßt wird. Dies ist nicht ohne weiteres möglich, wenn die Konzentration so starken und plötzlichen Wechseln unterworfen ist wie bei den Abwässern von Waschanstalten. Nach *Ausgleich der Abwässer* kann aber mit gleichmäßigem Fällmittelzusatz gearbeitet werden, und die chemische Behandlung bereitet dann keine Schwierigkeiten mehr. Dieser Ausgleich wird herbeigeführt, indem man sämtliche Abläufe eines Waschvorganges zusammenführt und mischt. Praktisch erreicht man dies durch entsprechende Bemessung des Mischbeckens. Da der vollständige Waschvorgang unter Berücksichtigung des Füllens und Entleerens der Waschtrommel etwa 70 Minuten dauert, muß das Mischbecken die Abwassermenge, die in dieser Zeit anfällt, aufnehmen können. Wenn also beispeilsweise in einer Wäscherei acht Trommeln aufgestellt sind und die Abwassermenge bei vollem Betrieb 30 m^3 in zehn Stunden beträgt, muß das Mischbecken (s. klärtechnischen Teil, S. 53 und 54) mindestens 3,5 m^3 fassen können, um einen wirksamen Ausgleich der Abwasserzusammensetzung herbeizuführen.

Der *Reinigungsvorgang* vollzieht sich wie folgt: Die Abwässer fließen aus dem Waschraum direkt in das Mischbecken und erhalten hier die Zusätze an Chemi-

kalienlösungen. Ein langsam umlaufendes Rührwerk sorgt für guten Ausgleich und innige Verbindung mit den zugesetzten Fällmitteln. In einem praktischen Falle wurde z. B. mit Zusatzmengen von 1,5 kg/m³ Chlorcalcium und 0,2 kg/m³ Eisen-III-Chlorid eine gute Reinigungswirkung erzielt.

Die Klärung der Abwässer muß in einer nachgeschalteten *Absetzanlage* vorgenommen werden. Diese wird wegen des beträchtlichen Schlammanfalls am besten mit trichterförmiger Sohle (Dortmundbecken, Kremerbecken usw.) ausgestattet. – Auch das Flotationsverfahren eignet sich für die Klärung der chemisch behandelten Abwässer (6).

Die Reinigungswirkung der chemischen Behandlung beträgt nach der Abnahme des $KMnO_4$-Verbrauchs und des BSB_5 50–60%.

Eine *weitergehende Reinigung* kann durch nachgeschaltete *Bodenfiltration* erreicht werden. Die Anwendung dieses Verfahrens setzt geeignetes Gelände mit durchlässigem Boden voraus. Da das Abwasser bereits vorgereinigt ist, genügen verhältnismäßig kleine Bodenflächen. Die Belastung kann auf 400 m³ täglichen Abwasseranfalls je Hektar getrieben werden. Die Reinigungswirkung solcher Bodenfilter gegenüber den organischen Verunreinigungen ist nahezu vollkommen. Der Dränabfluß kann daher unbedenklich jedem Vorfluter überantwortet werden.

Der *Schlammanfall* bei der chemischen Behandlung kann mit etwa 5% der Abwassermenge veranschlagt werden. Beim Lagern tritt aber eine Verdichtung ein, bei der das Schlammvolumen auf die Hälfte reduziert wird. Die übliche Form der Schlammbehandlung umfaßt die Entwässerung auf Trockenbeeten und Stapelung oder Kompostierung. An Trockenbeetfläche sind je m³ täglichen Abwassers 5 bis 10 m² vorzusehen. Eine weitere Möglichkeit der Schlammbehandlung dürfte durch Faulung gegeben sein.

Chemische Waschanstalten, welche die Reinigung von Stoffen, Kleidern, Teppichen usw. mit organischen Fettlösungsmitteln vornehmen, liefern im allgemeinen nur reine Kühlwässer, da die Reinigungsmittel im Kreislauf verwendet werden. Sind sie mit Wäschereien verbunden, so können diese Kühlwässer zu Spülzwecken oder zum Verdünnen der eigentlichen Schmutzwässer benutzt werden. Bei gleichzeitigem Färbereibetrieb müssen die für Färbereiabwässer angegebenen Reinigungsverfahren berücksichtigt werden.

Putzlappenwäschereien liefern stark alkalische, überaus konzentrierte und ölhaltige Abwässer, für deren Reinigung besondere Gesichtspunkte (Ölabscheidung) gelten.

Schrifttum

1. US Department of Health, Education and Welfare, An industrial waste guide to the commercial laundering industry. Publ. Health Serv. Publ. 509 (1956).
2. Hommon, H. B., Treated sewage and laundry waste for auxiliary water supply. U. S. Public Health Service Bull. 317 (1929) und Engng. News Record 104 (1930), 111.
3. Boyer, J. A., The treatment of laundry wastes. Bull. Texas Engng. Exper. Stat. Nr. 42 (1933).
4. Wittelsbach, W., Kommende Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung städtischer Abwässer. Ges.-Ing. 70 (1949), 192–193.
5. Manganelli, R., Detergents and sewage treatment. Sewage & Industr. Wastes 24 (1952), 1057–1068.
6. Wollner, H. J., Kumin, V. M. und Kahn, P. A., Clarification by flotation and re-use of laundry waste water. Sewage & Industr. Wastes 26 (1954), 509–519.

k) Abwässer der Leder-, Leim- und Gelatineindustrie

1. Abwässer der Gerbereien und Lederfabriken

Allgemeines

In Gerbereien werden tierische Häute nach einer Vorbehandlung, die zur Entfernung der Oberhaut (Epidermis) und der Unter- oder Fetthaut dient, durch Gerbung nach verschiedenen Verfahren in Leder umgewandelt. Während die Vorbehandlung in fast allen Gerbereien in mehr oder weniger gleichartiger Weise vorgenommen wird, unterscheidet man bei der eigentlichen Gerberei je nach den benutzten Gerbmitteln

1. die vegetabilische Gerbung mit pflanzlichen Gerbstoffen,
2. die Chromgerbung mit Chromsalzen,
3. die Weißgerbung mit Alaun und Kochsalz,
4. die Sämischgerbung mit Tran

und sonstige sowie kombinierte Verfahren. Von den genannten Verfahren nimmt in Deutschland die vegetabilische, insbesondere die Lohgerberei, die bei weitem wichtigste Stellung ein. Im Abstande folgt die Chromgerberei, während die übrigen Gerbverfahren größenordnungsmäßig stark zurücktreten.

In den Lederfabriken werden die fertig gegerbten Leder durch Zurichtung, die bisweilen auch das Färben einschließt, marktfertig gemacht.

Entstehung der Abwässer

Die Vorbehandlung der Häute in der «Wasserwerkstatt» umfaßt:

1. das *Einweichen und Waschen* der z. T. stark gesalzenen Häute. Für getrocknete Häute werden dem Weichwasser Ätznatron, Netzmittel oder Milchsäure zugesetzt. Durch Wasseraufnahme während des Weichens erhält die Haut ihre ursprüngliche Biegsamkeit und Weichheit wieder. – Die anfallenden Wasch- und Weichwässer sind stark salzhaltig und mit Schmutz, Blut und anderen organischen Verunreinigungen angereichert.
2. Das *Kalken in «Äschergruben»*, d. s. zementierte Gruben, in denen die Häute unter gelegentlichem Umschichten 2–4 Wochen lang der Einwirkung von Kalkmilch ausgesetzt werden. Dadurch wird der Verband zwischen Lederhaut und Ober- sowie Unterhaut so weit gelockert, daß die spätere mechanische Abtrennung der letzteren keine Schwierigkeiten bereitet. Häufig, namentlich bei der Chromlederherstellung, wird der *Äscher* durch Zusätze von Schwefelnatrium oder -arsen «geschärft». Hierbei werden je kg Salzgewicht bei Rindhäuten 15 g, bei Bodenleder 6 g und bei Kalbfellen bis zu 25 g an Schwefelnatrium zugesetzt. Der Inhalt der Äschergruben muß von Zeit zu Zeit (etwa in Abständen von 6 Wochen) erneuert werden. Dann fallen hochkonzentrierte, meist sulfidhaltige und besonders schädliche Äscherbrühen an.[1]).
   Für schweres Sohlleder wird an Stelle des Kalkens das Schwitzverfahren angewandt. Hierbei werden die nassen Häute in der «feuchten Kammer» einem Fäulnisprozeß ausgesetzt, der zu einer Verflüssigung der Schleimschicht führt und dadurch die mechanische Ablösung der Ober- und Unterhaut ermöglicht.

---

[1]) Schwefelnatrium wird von Handschuhgerbern und Sämischgerbern gewöhnlich nicht verwendet. Abwässer aus solchen Betrieben sind daher nicht giftig.

3. Dem Kalken folgt eine Spülung in Wasser und dann das *Enthaaren und Entfleischen* der Häute. Hierbei wird von Hand auf dem «Schabebaum» mittels besonderer Werkzeuge erst die Ober,- dann die Fetthaut abgelöst. Die anfallenden Abwässer sind Spülwässer, die Kalkreste und Hautfetzen enthalten.
4. Das *Entkalken* und *Schwellen*, auch «Beizen» genannt, verfolgt den Zweck, den z. T. an Fettsäuren gebundenen Kalk aus der «Blöße» zu entfernen und diese durch Quellen aufnahmefähiger zu machen. Die beiden Vorgänge spielen sich gleichzeitig in sauren Bädern ab. Als Schwellbeize dient für lohgares Leder die ausgenutzte saure Lohbrühe, seltener eine aus Gerstenschrot oder Kleie durch Anrühren mit Wasser und Gärung gewonnene «weiße Sauerbeize». Früher wurden auch Mistbeizen verwendet, die aber immer mehr durch Fermente aus der tierischen Bauchspeicheldrüse (Oropon, Erodin u. a.) verdrängt werden. Für Chromleder wird die Entkalkung durch «Pickeln» mit 1%iger Schwefel-, Salz-, Ameisen- oder Milchsäure in 10–20% Kochsalz enthaltenden Lösungen vorgenommen.

Der Vorbehandlung folgt die eigentliche Gerbung. Bei den *vegetabilischen Gerbverfahren*, unter denen die *Lohgerbung* die weiteste Verbreitung hat, werden als Gerbstoffe vornehmlich Quebracho-Extrakt und die Rinde von Eiche, Fichte, Edelkastanie und anderen Baumarten, ferner Gallen und andere tanninhaltige Pflanzenprodukte, neuerdings in zunehmendem Maße auch künstliche Gerbstoffe («Tanigane»), die durch Kondensation von Formaldehyd mit Phenol, Kresolen, Anthracen und deren Sulfosäuren gewonnen werden, verwandt. Als Streckmittel dient in bescheidenem Umfange auch Sulfitablauge der Zellstoffabriken und daraus gewonnenes Lignin.

Die Gerbung wurde früher ausschließlich als «*saure Grubengerbung*» durchgeführt. Hierbei wurden die geschwellten Blößen mit gemahlener Lohe abwechselnd geschichtet und die Grube dann mit Wasser gefüllt. Der Vorgang mußte unter Umschichtung der Blößen mehrmals wiederholt werden, so daß der ganze Gerbprozeß unter Umständen mehrere Jahre dauerte. In abgewandelter Form ist die Grubengerbung noch heute in Gebrauch, aber bereits weitgehend durch die *Schnellgerbung* in Gerb- oder Walkfässern verdrängt. Die Beschleunigung des Gerbvorganges beruht darauf, daß in den Fässern die Blößen nicht mehr ruhig in den Brühen stehen, sondern in ständiger Bewegung gehalten werden. Diese Art der Gerbung erfordert stärkere Brühen; daher wird von Gerbextrakten weitgehend Gebrauch gemacht. Zur Bekämpfung der Schimmelbildung wird der Gerbbrühe vielfach p-Nitrophenol als Konservierungsmittel zugesetzt.

Die ausgenutzten Brühen werden als Abwasser abgestoßen.

In der *Chromgerberei* unterscheidet man das Einbad- und Zweibadverfahren. Für das *Einbadverfahren* wird eine mit Soda schwach basisch gemachte Lösung von Chromalaun oder anderen Chromsalzen mit Zusätzen von Kochsalz verwendet; die geschwellten Blößen werden zunächst mit schwächeren, dann mit stärkeren Brühen im Walkfaß behandelt. Der Gerbvorgang dauert 6 Stunden bis 2 Tage. Der Salz- und Sodaüberschuß wird durch Waschen aus der fertig gegerbten Haut entfernt.

Beim immer seltener verwendeten *Zweibadverfahren* werden die Blößen zunächst in eine schwach angesäuerte Lösung von Kaliumbichromat eingebracht und mehrere Stunden darin bewegt, wobei das Bichromat gleichmäßig in die Blöße einzieht. Dann folgt in einem zweiten Bad die Reduktion des Bichromats zu Chromoxydsalz durch Thiosulfat, das in einer ebenfalls leicht angesäuerten Lö-

sung angewandt wird. In der dreiwertigen Form wird das Chrom von der Hautsubstanz gebunden. Nach beendeter Gerbung werden die Häute in warmem Wasser ausgewaschen und dann mit Borax- oder Natriumbikarbonatlösung zur Entfernung der letzten Säurereste gewalkt.

Bei beiden Verfahren können die chromhaltigen Brühen aufgearbeitet werden; vielfach werden sie auch abgestoßen. Als Abwässer fallen ferner die Wasch- und Spülwässer an, die ebenfalls chromhaltig sind. – Ein teilweiser Ersatz des Chroms durch Natrium- oder Calciumformiat kann Vorteile bringen, da in Gegenwart dieser Verbindungen die vorhandene Chrommenge besser ausgenutzt wird. Hierbei ergeben sich günstige Rückwirkungen auf die Zusammensetzung der Abwässer.

Für die *Weißgerbung* wird das Schwellen der Blößen mit «weißer Sauerbeize» (s. oben) durchgeführt. Der Gerbvorgang besteht in einer Behandlung mit 20%iger Salzlösung, die sich zu $^2/_3$ aus Alaun, zu $^1/_3$ aus Kochsalz zusammensetzt. Nach der Behandlung werden die Blößen 24 Stunden gelagert und dann ungewaschen getrocknet.

Die Abwässer bestehen aus verbrauchten Brühen uud Reinigungswässern und zeichnen sich durch ihren Gehalt an Aluminiumsulfat und Formaldehyd aus.

Bei der *Sämischgerberei* wird die Blöße durch Kneten mit fetten Ölen, gewöhnlich Tranen, in Leder umgewandelt. Der Vorgang ist so zu erklären, daß aus den Ölen durch Aufnahme von Sauerstoff Oxyfettsäuren entstehen, die sich mit der Hautsubstanz fest verbinden. Das der Gerbung vorangehende Schwellen der Blöße wird mit Kleienbeize (s. oben) durchgeführt, während die Gerbung in einer mehrmaligen Behandlung mit Tran im Walkfaß besteht. Nach jedesmaligem Walken werden die Blößen an die Luft gehängt. Zuletzt läßt man sie in Wärmkammern etwas angären. Das überschüssige Fett muß ausgepreßt oder mit Sodalösung ausgewaschen werden und liefert das in der Zurichterei verwendete «Dégras».

Die anfallenden Abwässer enthalten in erster Linie emulgierte Fette, daneben Netzmittel und Emulgatoren, anorganische Salze, organische Säuren, Hautbestandteile und, an Mikroorganismen, Spalt- und Sproßpilze sowie Bakterien.

Der *Abwasseranfall in Gerbereien* beträgt je nach der Größe und den Einrichtungen des Betriebes und der Art der Gerbung 0,7 bis 5,0 m^3 für jede größere Haut. Im Mittel werden 1,0 bis 1,5 m^3 Wasser verbraucht. Die Abwassermenge einer mit Chrom- und Lohgerberei arbeitenden Gerberei verteilte sich auf die einzelnen Arbeitsgänge wie folgt:

Einweichen und Waschen	22,5 %
Äschern	17,5 %
Entkalken	5,5 %
Schwellen und Beizen	19,0 %
Chromgerbung	2,0 %
Lohgerbung	2,0 %
Waschen und Walken	31,5 %

Der Abwasseranfall vollzieht sich ungleichmäßig. Während zwei Stunden des Vormittags fallen gewöhnlich 250% des Stundenmittels als Spitzenstoß an; während der übrigen Stunden des Tages werden nur 50% des Stundenmittels gemessen.

Nach Erhebungen in einer Feinlederfabrik (7), in der Häute von Schafen, Ziegen und Kälbern verarbeitet wurden, fielen bei den einzelnen Arbeitsgängen folgende Abwassermengen an:

Arbeitsgang	Liter Wasser je Fell			Anteil am Gesamtanfall
	Schafe	Ziegen	Kälber	
Weiche	15	12	36	5–12,5 %
Äscher	15	15	36	5–12,5 %
Spülung	200	90	97	33–66 %
Beize	7	5	18	2,5– 6 %
Gerbung	6	6	9	2– 3 %
Spülung	7	7	8	2– 3,5 %
Färbung	50	65	86	17–32,5 %

Zusammensetzung, Eigenschaften und Wirkungen der Abwässer

Für die hygienische Beurteilung der Abwässer von Gerbereien ist ihre Milzbrandinfektiosität (3) bestimmend. Während Häute der einheimischen Produktion und solche aus Ländern mit planmäßig und straff durchgeführter Seuchenbekämpfung als milzbrandfrei anzusehen sind, weisen Importe aus China, Indien, Mittel- und Südamerika, Nordafrika, den Balkanländern u. a. vielfach infizierte Häute auf. Sie bilden daher nicht nur für die mit ihnen in Berührung kommenden Transport- und Gerbereiarbeiter eine Gefahr, sondern infizieren auch die bei ihrer Verarbeitung in den Gerbereien und Lederfabriken entstehenden Abwässer.

Durch die Einleitung der Gerbereiabwässer in Vorfluter oder durch ihre Aufbringung auf Weideflächen ist auch das Vieh milzbrandgefährdet (Abb. 172).

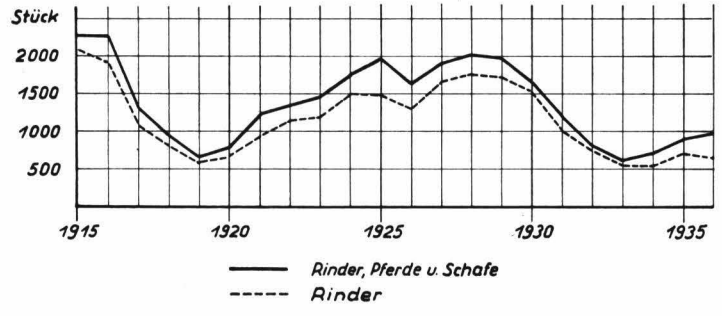


Abb. 172: Milzbranderkrankungen an Vieh im Deutschen Reich 1915–1936. Der Rückgang während der Jahre 1915–1919 beruht auf Drosselung der Einfuhr, der Rückgang von 1928 an auf veterinärsanitäre Maßnahmen des In- und Auslandes. Die Milzbrand-Erkrankungen an allen Vieharten betrugen in der Bundesrepublik:

1951	81	1955	128
1952	119	1956	135
1953	87	1957	112
1954	108	1958	163

Die Sporen des Milzbranderregers zeichnen sich durch außerordentliche Virulenz und Widerstandsfähigkeit gegenüber chemischen und physikalischen Einflüssen aus. Sie vertragen Temperaturen von 100°C für mehrere Minuten und werden durch die üblichen Desinfektionsmittel, wie Chlor, Chlorpräparate, Ätzkalk,

Formaldehyd, Säure, Sublimat usw., nach langer Reaktionszeit nur dann mit Sicherheit abgetötet, wenn das betreffende Mittel in beträchtlicher Konzentration angewandt wird. Bei Verwendung von Chlorkalk sind z. B. nach VINCENT Mengen von 16 kg/m³ Abwasser erforderlich. Aus diesem Grunde war die *Desinfektion der Gerbereiabwässer ein bisher ungelöstes Problem.* Als geeignetes Desinfiziens gegen Milzbrandsporen ist neuerdings (6) Chloramin bezeichnet worden. Bei einstündiger Einwirkungszeit wirken 20 mg/l Chloramin auf Milzbrandsporen abtötend. Über die praktische Bewährung bei Gerbereiabwässern fehlen noch Angaben.

Milzbrandsporen behalten in Schlamm und Erde selbst nach jahrelanger Lagerung ihre Virulenz und können im Gegensatz zu den meisten anderen pathogenen Bakterien durch schon vereinzeltes Auftreten Erkrankungen hervorrufen. Milzbrand verläuft bei Menschen in 20–25% der Fälle mit tödlichem Ausgang.

An Maßnahmen zur Einschränkung der Milzbrandgefahr hat es in der Vergangenheit nicht gefehlt. Ein Runderlaß des Preußischen Landwirtschaftsministeriums vom 1. Dezember 1934 zur Verhütung der Einschleppung des Milzbrandes durch eingeführte Häute schreibt die bakteriologische Prüfung der Importe nach dem Ascoli-Verfahren vor, hat sich aber als unzureichend erwiesen. Die Empfehlung, die Häute vor der Gerbung nach einem vom Reichsgesundheitsamt und vom Veterinäruntersuchungsamt in Potsdam erprobten Pickelverfahren (vierzigstündige Lagerung in einer 10%igen Kochsalz- und 1–2%igen Salzsäurelösung) zu desinfizieren, wurde nicht befolgt. Andere Desinfektionsverfahren haben sich teils aus wirtschaftlichen Gründen, teils wegen befürchteter Beeinträchtigung der Lederbeschaffenehit nicht durchzusetzen vermocht. *Daher muß das Abwasser von Gerbereien, die milzbrandverdächtige Häute verarbeiten, als wahrscheinlich verseucht betrachtet und dementsprechend behandelt werden.*

In chemischer Hinsicht haben Gerbereiabwässer stark unterschiedliche Zusammensetzung. Bei der Chromlederherstellung überwiegen die alkalischen Abwässer; bei der Bodenlederherstellung ist die Alkalität weniger ausgeprägt. Lederzurichtereien ohne Wasserwerkstatt haben ein deutlich saures Abwasser. In der nachfolgenden Tabelle sind die Analysenwerte verschiedener Abwasserarten einer Chromgerberei, die täglich 130–135 gesalzene Häute mit einem Wasserverbrauch von 100–110 m³ (= 0,7–0,8 m³ je Großviehhaut) verarbeitete, zusammengestellt:

Bestandteile	Weichwässer	Äscherwässer	Entkalkgs.-wässer	Chrombrühen	Spülwässer	Färbereiabwässer	Gesamtabfluß
pH	7–8	> 10	< 3	5–6	7–8	7–8	8,2
Ungelöstes							
Gesamtmenge, mg/l	402	62956	2274	400	120	6932	126
Glühverlust, mg/l	261	3374	844	247	113	5086	104
Abdampfrückstand							
Gesamtmenge, mg/l	29874	56344	58344	41434	1436	3950	2879
Glühverlust, mg/l	2365	33511	26478	4870	148	317	101
Chloride (Cl), mg/l	17200	11200	19520	20000	240	376	376
Gesamt-N, mg/l	335	3765	93	11	1	6	13
organ.-N, mg/l	181	3434	80	4	1	3	8
$KMnO_4$-Verbrauch, mg/l	4108	29704	869	6320	190	474	111
Faulprobe	neg.	pos.	pos.	pos.	neg.	pos.	neg.
Chrom (Cr_2O_3), mg/l	—	—	—	6170	—	—	32

Die Analyse einer *ausgenutzten Lohbrühe* (Grubengerbung) ergab:

Äußere Beschaffenheit: dunkel graubraun gefärbt, stark getrübt, nach Lohe riechend.

pH	4,9	Chloride (Cl)	56 mg/l
Schwebestoffe		Sulfate (SO_3)	18 mg/l
Gesamtmenge	812 mg/l		
Glühverlust	748 mg/l	Gesamt-N	53 mg/l
Abdampfrückstand		Organ.-N	36 mg/l
Gesamtmenge	3096 mg/l	Ammoniak-N	17 mg/l
Glühverlust	2092 mg/l	$KMnO_4$-Verbrauch	5369 mg/l

Faulprobe: negativ,
dgl. nach Neutralisation: negativ.

Der biochemische Sauerstoffbedarf (BSB_5) ausgenutzter Lohbrühen beträgt nach SOUTHGATE (12) 4340–5730 mg/l.

Allgemein ist über die Zusammensetzung von Gerbereiabwässern zu sagen: *Weichwässer* sind durch ihren Gehalt an Blutserum, Kotresten und anderen Auslaugungen der Rohhäute reich an zersetzlicher organischer Substanz und neigen daher zur Fäulnis, die aber durch hohen Kochsalzgehalt gehemmt wird. Ihr biochemischer Sauerstoffbedarf beträgt 1100 mg/l (12). – *Ascherwässer* enthalten viel freien Ätzkalk, meistens auch beträchtliche Mengen von Schwefelnatrium. Sie üben daher eine starke Ätz- und Giftwirkung auf die Wasserflora und -fauna aus und sind, da sie gewöhnlich stoßweise in Mengen bis zu etwa 15–20 m^3 abgelassen werden, als die für den Vorfluter gefährlichsten Abwässer einer Gerberei zu betrachten. Außer den genannten Bestandteilen enthalten sie ferner, mengenmäßig mehr zurücktretend, Haare und von aufgelöster Haar- und Hautsubstanz herrührende organische Stoffe. Der biochemische Sauerstoffbedarf beträgt 6320 mg/l BSB_5 (12). – Die beim *Enthaaren und Entfleischen* der Häute entstehenden Abwässer (Spülwässer) zeichnen sich vor allem durch sehr hohen Gehalt an ungelösten Bestandteilen aus, da mit ihnen die beim Schabebaum abfallenden Fellhaare und Hautfetzen fortgeschwemmt werden. Außerdem sind sie hinsichtlich der gelösten Bestandteile mäßig gehaltvoll. Der biochemische Sauerstoffbedarf schwankt zwischen 140 und 830 mg/l BSB_5 (12). – Die *Entkalkungswässer* enthalten vornehmlich gelöste anorganische Verbindungen, können aber, je nach den benutzten Arbeitsverfahren, u. U. auch hochgradige organische Verunreinigung aufweisen. Sie haben saure Reaktion. Ihr biochemischer Sauerstoffbedarf beträgt etwa 1700 mg/l BSB_5 (12). – Unter den *Abwässern der Gerbwerkstatt* sind die *ausgenutzten Lohbrühen* durch ihre dunkle, rotbraune bis graubraune Farbe charakterisiert und erscheinen daher konzentrierter (und gefährlicher), als sie in Wirklichkeit sind. Trotzdem gehören aber auch sie zu den gehaltvollen Abwässern. An gelösten Veruneinigungen enthalten sie Gerbstoffe, durch Zersetzung von Holzzuckerarten entstandene organische Säuren, peptonisierte Hautbestandteile und eine reiche Bakterienflora. – Der biochemische Sauerstoffbedarf (BSB_5) des Gesamtabwassers von Lohgerbereien bewegt sich zwischen etwa 400 und 900 mg/l. – *Ausgenutzte Chrombrühen* haben meist schwach saure Reaktion,weisen eine beträchtliche organische Verunreinigung auf und sind reich an gelösten Salzen. Kennzeichnend ist für sie der Gehalt an Chromoxydsalzen (etwa 5–6 g/l) (4). Die Rückgewinnung dieser Salze ist möglich und wird von Chromgerbereien vielfach betrieben. – Die in der Gerbwerkstatt von *Weißgerbereien* anfallenden

Abwässer sind kochsalz- und alaunhaltig; die organische Verunreinigung tritt stark zurück. – Die Zusammensetzung der Abwässer von Gerbereien kann in günstigem Sinne beeinflußt, die Reinigung vereinfacht werden, wenn zum Schärfen der Äscher an Stelle des bisher gebräuchlichen Schwefelnatriums bzw. Schwefelkalks Dimethylamin verwendet wird. Dimethylamin ist ein vollwertiger Ersatz für diese Chemikalien (8).

Die Abwässer von *Pelzzurichtereien* sind stets sauer. Sie enthalten anorganische Säuren in beträchtlicher Menge und müssen daher meistens neutralisiert werden. Außerdem sind sie durch Farbstoffreste gewöhnlich dunkel gefärbt. Hierbei handelt es sich um Entwicklungsfarbstoffe, die in Verbindung mit Bichromaten verwendet werden. Der Gehalt an Bichromaten kann Spitzenwerte von 2000 mg/l erreichen.

Als *Einwohnergleichwert* von Gerbereien gibt WAGNER (13) 5000 je t Häute an.

Die *Auswirkungen der Gerbereiabwässer auf die Vorflutergewässer* sind gewöhnlich sehr stark und haben vielfach zu unerträglichen Mißständen geführt. Nicht zuletzt ist dies auch darauf zurückzuführen, daß die meisten Gerbereien an wenig leistungsfähigen Gewässern liegen, deren Selbstreinigungsvermögen der Belastung durch die Abwässer nicht gewachsen ist. Auf die Milzbrandgefahr, die nicht nur von den durch die Abwässer verseuchten Gewässern selbst, sondern auch von den im Überschwemmungsgebiet liegenden Geländeflächen ausgeht, wurde bereits hingewiesen (s. oben). In sonstiger Hinsicht führen die organischen Verunreinigungen der Abwässer, die starken Schwankungen ihrer Reaktion und Zusammensetzung, die stoßweise in beträchtlicher Konzentration darin auftretenden Gifte, wie Schwefelnatrium, Chromverbindungen und einzelne Gerbstoffe (1), je nach der Wasserführung des Vorfluters, zu Pilzwucherungen, Schaumbildung (s. Abb. 173), Sauerstoffschwund, Fischsterben, Fäulniserscheinungen, Geruchsbelästigungen oder zu einem praktisch gänzlichen Erliegen der biologischen Selbstreinigung. In Vorflutern mit eisenhaltigem Wasser rufen die schwefelnatrium-

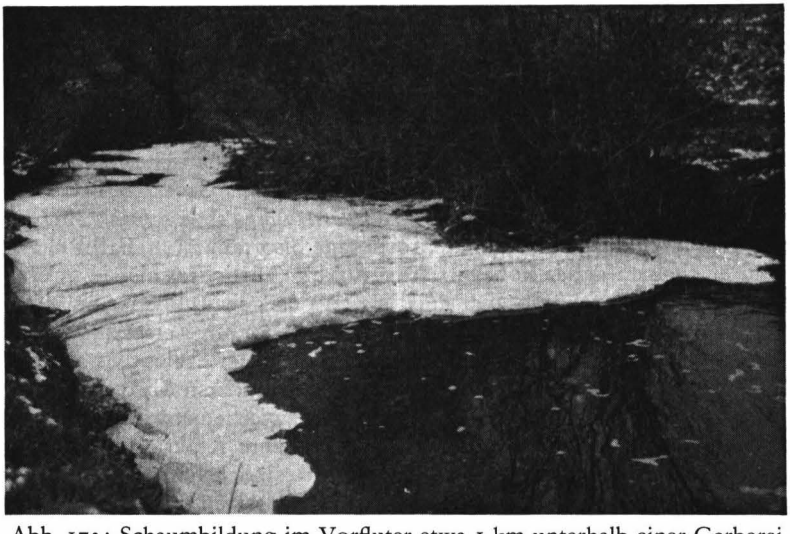


Abb. 173: Schaumbildung im Vorfluter etwa 1 km unterhalb einer Gerberei (nach H. SCHMASSMANN)

und gerbstoffhaltigen Abwässer Schwarzfärbung hervor. Die Schlammablagerung im Vorfluter wird durch den hohen Gehalt an Kolloiden, die den Hauptanteil der organischen Verunreinigung bilden, begünstigt.

Reinigung und Beseitigung der Abwässer

Für die Reinigung von Gerbereiabwässern ist vom Arbeitsausschuß «Gewerbliche Abwässer» der Abwassertechnischen Vereinigung ein Entwurf von Richtlinien aufgestellt worden, die nachfolgend auszugsweise im Wortlaut wiedergegeben sind:

Richtlinien für die Reinigung von Gerbereiabwässern (Auszug) (18)

A. Einleitung in Öffentliche Gewässer

I. Rechen und Siebe

Rechen und Siebe dienen zur Zurückhaltung von Haut- und Fleischfetzen sowie von verfilzten Haaren insbesondere vor Pumpen. Vom Standpunkt der Aufsichtsbehörde sind sie als Reinigungsmittel vor der Einleitung in öffentliche Gewässer ohne nachfolgende Entschlammung des Abwassers in Absetzbecken ungenügend.

II. Getrennte Vorbehandlung

Die Abläufe der Kalkäscher sind in der Regel vor ihrer Zusammenführung mit anderen Betriebsabwässern durch Absetzgruben zu leiten. Der dort abgesetzte Kalkschlamm ist rechtzeitig immer wieder auszuräumen. Er kann mit anderem Schlamm kompostiert oder gelagert werden.

Die Zweckmäßigkeit der getrennten Vorbehandlung anderer spezifisch verschmutzter Abwässer – z. B. die Neutralisation von Pickelbrühen oder die Abscheidung der Rückstände aus vegetabilischer Gerbbrühe – ist zu prüfen.

III. Reinigung des Gesamtabwassers

a) Mischung und mechanische Reinigung

1. Unbeschadet einer etwaigen getrennten Vorbehandlung einzelner Abwasserarten nach A II ist eine Mischung und mechanische Reinigung des Gesamtabwassers einer Gerberei in jedem Falle notwendig. Durch diese Maßnahme sollen die absetzbaren Stoffe des Abwassers ausgeschieden und die Unterschiede in der Zusammensetzung der verschiedenen Teilabwässer ausgeglichen werden. Gleichzeitig wird dabei die gegenseitige Abstumpfung der sauren und alkalischen Anteile und in gewissem Umfange eine Ausflockung der Kolloide erreicht. Wo sulfidische Schärfungsmittel im Äscher verwendet werden, müssen erforderlichenfalls geeignete Sicherungen gegen eine Vergiftung der Raumluft durch Schwefelwasserstoff beim Zusammentreffen der Äscherabläufe mit sauren Betriebsabwässern getroffen werden.
2. Die mechanische Reinigung ist in Becken durchzuführen, die durch ihre Anordnung, Größe oder bauliche Gestaltung gute Wirksamkeit gewährleisten.
3. Die mechanische Reinigungsanlage muß bei Kleinbetrieben, in denen nur ein- bis zweimal wöchentlich eine Äschergrube oder ein Gerbfaß entleert wird, einen Ausgleich über mehrere Tage hinweg bewirken.

   In Mittelbetrieben bis etwa 200 m^3 täglichen Wasserverbrauchs ist die Speicherung und Mischung eines vollen Tagesanfalls notwendig.

   Betriebe mit über 200 m^3 täglicher Abwassermenge benötigen – je nach dem zeitlichen Anfall der sauren und alkalischen Anteile – Anlagen zur Speicherung des gesamten oder eines Teiles des Tagesanfalls.

4. Die Verteilung des Ablaufs der gereinigten Abwässer über 24 statt 8 Stunden hat eine dreifach bessere Verdünnung im Vorfluter zur Folge, wodurch die Selbstreinigungsvorgänge in den Gewässern unterstützt und etwaige Abwasserschäden gemildert werden.

b) Weitergehende Reinigung der Abwässer

Die weitergehende Reinigung der Abwässer ist vorzusehen, wenn die geringe Selbstreinigungskraft bzw. die wasserwirtschaftliche Bedeutung des Vorfluters dies notwendig macht oder wenn es sich um milzbrandverdächtige Abwässer handelt. Die Entscheidung hierüber liegt bei den Wasseraufsichtsbehörden, die sich entsprechender fachlicher Beratung bedienen.

Für die weitergehende Reinigung der Abwässer kommen in Verbindung mit der Behandlung nach III a folgende Verfahren in Frage:

1. Die *chemische Fällung*. Diese wird durch dosierte Zusätze von Flockungsmitteln (Eisensalze, Aluminiumsulfat, gegebenenfalls in Verbindung mit Silikasol) oder durch Eisenung (Niers-Verfahren, Pista-Verfahren) bewirkt.
   Im *kontinuierlichen* Fällungsbetrieb (vorzugsweise in größeren Werken) werden folgende Einrichtungen benötigt:
   Ein mit Umwälzvorrichtung ausgestattetes Mischbecken für eine Aufenthaltszeit von mindestens 1 Stunde,
   eine den Schwankungen des Abwasseranfalls folgende Dosierung,
   ein Nachklärbecken mit einer Durchflußzeit von mindestens 90 min.
   Im *diskontinuierlichen* Fällungsbetrieb (vorzugsweise in kleineren Gerbereien) können unter gegebenen Voraussetzungen die unter III a 2 genannten Becken zur Fällung und Nachklärung benutzt werden.
2. Die *Bodenfiltration*. Diese setzt durchlässigen (am besten feinsandigen) Boden voraus. Sie ist im allgemeinen auf dränierten Flächen vorzunehmen. An Filterfläche werden mindestens 0,25 ha je 100 m^3 des täglichen Abwasseranfalls benötigt.
3. Die *biologische Reinigung*. Diese Art der Behandlung von Gerbereiabwässern (Tropfkörper- oder Belebtschlammverfahren) ist zwar erstrebenswert, aber im allgemeinen nur nach entsprechend weitgehender chemischer Vorbehandlung oder nach Verdünnung bzw. Vermischung mit anderen (z. B. häuslichen) Abwässern möglich.
4. Als sonstiges Verfahren kommt die Verrieselung in Betracht. Hierbei ist der Kochsalzgehalt der Abwässer zu beachten, da Kochsalz in bestimmter Konzentration auf die Pflanzenkulturen und den Boden nachteilig wirkt. – Ferner kann für Kleinbetriebe bei geeigneten Boden- und Grundwasserverhältnissen die Beseitigung der Abwässer in Sickergräben anwendbar sein. – Die Zersetzung in Abwasserteichen ist wegen der dabei unvermeidlichen Geruchsbelästigungen nicht zu empfehlen.

IV. Schlammbehandlung

Der Schlamm aus Gerbereikläranlagen kann als Bodenverbesserungsmittel für landwirtschaftlich genutzte Flächen verwertet werden.

Die hierfür notwendige Entwässerung des Schlammes kann auf dränierten Schlammbeeten erfolgen. Die Filterfläche dieser Beete muß aus durchlässigem Material (Sand, feine Schlacke u. dgl.) bestehen. Ist für den stichfesten frischen Schlamm keine Nachfrage vorhanden, kann durch Kompostierung oder Heißvergärung mit oder ohne Zusatz von anderem organischen Material ein humusreiches, meist gut absatzfähiges Produkt gewonnen werden. Die jeweils notwendige Art der Nachbehandlung des anfallenden Frischschlammes muß sich nach den örtlich gegebenen Absatzmöglichkeiten richten.

Andere Entwässerungsmöglichkeiten, wie z. B. durch Vibrationsfilter, befinden sich noch im Versuchsstadium. Saugfilter sind im allgemeinen nur für große Fabriken wirtschaftlich tragbar.

B. Einleitung in die Ortskanalisationen

I. Der Anschluß an die Ortskanalisation ist im allgemeinen zu empfehlen, weil Gerbereiabwässer in Mischung mit häuslichem Abwasser sich wirksamer und wirtschaftlicher reinigen lassen. Er kann durch Ortssatzung vorgeschrieben werden.

II. Die Art der etwa notwendigen Vor- und Sonderbehandlung der Gerbereiabwässer vor Eintritt in die Ortskanalisation richtet sich nach den Bedingungen, die von der Gemeinde an die Aufnahme in das Kanalisationsnetz geknüpft werden. In der Regel ist die Einhaltung eines pH-Wertes zwischen 7 und 9 anzuempfehlen (bei Einleitung von Abwässern in öffentliche Gewässer wird meist die Einhaltung eines pH-Wertes zwischen 6 und 8 gefordert), um einerseits das Freiwerden von Schwefelwasserstoff in den Kanälen einzuschränken und um andererseits die biologischen Vorgänge auf der Kläranlage nicht zu gefährden. Ungelöste Kalkreste müssen in jedem Falle aus der Äscherbrühe vorher ausgeschieden werden.

III. Für die Anschlußleitungen von Gerbereien sind Steinzeugrohre zu verwenden.

C. Maßnahmen bei milzbrandverdächtigen Abwässern

Milzbrandverdächtige Abwässer erfordern in jedem Falle eine weitergehende Reinigung als solche, die nicht unter diesem Verdacht stehen. Als milzbrandverdächtig gelten die Abwässer aus Fabriken, die sogenannte Wildhäute sowie Material aus Ländern ohne straff organisierte Seuchenbekämpfung verarbeiten.

Für ihre Reinigung und Beseitigung gelten folgende Richtlinien:

I. Einleitung in öffentliche Gewässer

a) Als zuverlässige Verfahren zur Vermeidung von Infektionen können nach dem heutigen Stand der Klärtechnik lediglich die doppelte Bodenfiltration oder einfache Bodenfiltration nach vorhergegangener chemischer Behandlung sowie ferner die Verrieselung im Untergrund angesehen werden.

b) Die doppelte Bodenfiltration setzt durchlässigen, feinsandigen Boden und genügend tief liegendes Grundwasser voraus. Sie ist derart vorzunehmen, daß das Dränwasser der 1. Stufe ein zweites Mal auf andere Filterflächen aufgebracht wird. Mindestens die Filterfläche der 1. Stufe muß dräniert sein. An Filterfläche werden in jeder Stufe 0,25 ha für 100 m^3 täglichen Abwasseranfalls benötigt. Die Filterflächen sind mit einem 30 m breiten, nicht beschickten Schutzgürtel zu versehen.

c) Die Verrieselung im Untergrund ist nur in Verbindung mit der chemischen Vorbehandlung der Abwässer erfolgversprechend. Sie erfordert durchlässigen Boden von guter Filterwirkung. Ist diese Voraussetzung nicht hinreichend erfüllt, können anstelle der Sickerleitung Sandfiltergräben treten. Für die Länge der Sickerleitung sind die Vorschriften nach DIN 4261 – 5/32 zu beachten.

d) Wo die unter b) und c) genannten Verfahren nicht anwendbar sind, sollten wenigstens die chemische Fällung und die anschließende Entschlammung mit besonderer Sorgfalt vorgenommen werden.

e) Der aus milzbrandverdächtigen Abwässern ausgeschiedene Schlamm kann hochinfektiös sein und bedarf deshalb besonderer Behandlung. Als geeignete Verfahren kommen in Betracht:
Die Entwässerung auf Saugzellenfiltern mit nachfolgender Verbrennung, die Kompostierung mit Ätzkalk. Bei Zusatz von 10% Ätzkalk muß der Schlamm acht Wochen, bei Zusatz von nur 5% dagegen fünf bis sechs Monate lagern. Nach dieser Behandlung ist der Schlamm als Düngemittel in der Landwirtschaft, nicht aber für Gemüsebeete anwendbar.

II. Einleitung in die Ortskanalisation

a) Milzbrandverdächtige Abwässer sollten von der Einleitung in ein nach dem Mischsystem angelegtes Kanalisationsnetz ausgeschlossen werden. Ist aber bei Vorliegen

einer Mischkanalisation eine gemeinsame Reinigung solcher Abwässer mit städtischen Abwässern vorgesehen, so sollten die Gerbereiabwässer erst hinter etwaigen Regenauslässen den städtischen Abwässern beigemischt werden.

b) Die Mitreinigung milzbrandverdächtigen Abwassers in einer Gemeindekläranlage hat in seuchenhygienischer Hinsicht zur Voraussetzung, daß das Mischabwasser außer der mechanischen Reinigung auch einer chemischen oder biologischen Nachbehandlung unterzogen wird.

c) Für die Schlammbehandlung erscheinen in diesem Falle geheizte Faulräume besonders geeignet.

Zu diesen Richtlinien ist ergänzend zu bemerken:

Die *Absiebung der gröberen Abfallstoffe* in den Abwässern ist in jedem Falle zweckmäßig, da deren Menge verhältnismäßig groß ist und die Kläranlagen sonst zu stark belastet. Vornehmlich sind es die Abwässer der Wasserwerkstatt mit abgeschwemmten Hautfetzen, Fleischresten, verfilzten Haarbüscheln usw., die dieser Vorbehandlung bedürfen. Als geeignete Vorrichtungen kommen für kleine Betriebe von Hand bediente Rechen, für Großbetriebe Siebtrommeln oder Rechen mit mechanischer Abstreifvorrichtung in Betracht (s. S. 50, 56). Das Sieb- und Rechengut ergibt, mit Kalk kompostiert, einen brauchbaren Dünger.

Die gleichfalls in *jedem* Falle notwendige *Abscheidung der absetzbaren Schwebestoffe* kann zur Entlastung der Ausgleichsanlage in Absetzbecken üblicher Bauart mit $1^1/_2$ bis 2stündiger Klärzeit (s. S. 65 ff.) vorgenommen werden. Ein solches Vorklärbecken muß über einen ausreichenden Schlammraum verfügen, da mit dem etwa 5fachen des Schlammanfalls in städtischen Abwässern zu rechnen ist. Durch die Zusammenführung der verschiedenen Abwasserarten in der Ausgleichsanlage ergeben sich Ausfällungen, was bei der Wahl der Bauart derAnlage zu berücksichtigen ist (s. S. 53).

Als wirksamstes und zugleich zuverlässigstes Verfahren der weitergehenden Reinigung der Abwässer gilt die Bodenfiltration. Sie ist mehrfach mit bestem Erfolg angewandt worden (5).

Ebenfalls bewährt hat sich bei kleinen Betrieben die Anlage von *Sickergräben*, sofern der Boden genügende Durchlässigkeit besitzt. In einem Falle (Lohgerberei mit einer Verarbeitung von 70 Großviehhäuten wöchentlich) wurde der gesamte Abwasseranfall nach mechanischer Vorklärung von einem 75 m langen und 1 m breiten Sickergraben aufgenommen, der in Wiesengelände längs des Vorfluters, 10 m vom Ufer entfernt, ausgehoben war. Eine Beeinflussung des Vorfluters konnte weder chemisch noch biologisch festgestellt werden.

Nicht minder wirksam als die Bodenfiltration ist auch die Reinigung der Abwässer auf *Rieselfeldern* bzw. ihre landwirtschaftliche Verwertung. Die Belastung gewöhnlicher Rieselfelder kann 100–150 m^3/ha u. Tag betragen. Eine Verregnungsanlage für Gerbereiabwässer ist in Neutauching, Landkreis Regensburg, eine Verrieselungsanlage in Brackwede bei Bielefeld in Betrieb.

Chemische Klärverfahren können, richtig betrieben, eine nahezu vollständige Abscheidung der ungelösten und kolloiden Bestandteile des Abwassers bewirken. Die gelösten Verunreinigungen werden hingegen nur so weit erfaßt, wie sie mit den verwendeten Flockungsmitteln unlösliche Verbindungen ergeben, z. B. Sulfide bei Verwendung von Eisensalzen. Für die Vermischung des Fällmittels mit dem Abwasser sind *Mischbecken mit Umwälzvorrichtung* allen anderen Einrichtungen (Mischgerinne, Mischschnecken usw.) weit überlegen. Sehr bewährt haben sich die Schlammkontaktanlagen, z. B. die der Bauart Cyclator (Lurgi) (s. S. 76). – Die

Zusatzmenge des Fällmittels muß von Fall zu Fall durch Versuche ermittelt werden. Im allgemeinen bewegt sie sich in Grenzen zwischen 200 und 450 g/m³. Auf den Kaliumpermangantverbrauch und biochemischen Sauerstoffbedarf bezogen kann die Reinigungswirkung der chemischen Flockung 60–70% betragen.

Bei der *Eisenfällung von Chromlederabwässern* kommt man mit einem Bruchteil der für die Sulfidfällung erforderlichen Eisensalzmenge aus, wenn man mit der Fällung gleichzeitig eine Oxydation koppelt (7). Hierfür sind in verschiedenen Fällen TNO-Passavant-Bürsten mit sehr gutem Erfolg verwendet worden. In einem Falle wurde die Abwasserfrage wie folgt gelöst (s. Abb. 174):

Die Äscher werden in einem Sonderkanal abgeführt. Dies geschieht in den ersten Morgenstunden. Tagsüber bleibt diese Abwasserart in einem Speicherbecken unbehandelt stehen. Die übrigen Abwässer durchlaufen während der Betriebszeit eine mechanische Kläranlage mit vorgeschaltetem Rechen und Sieb und werden außerdem vor der Klärung noch in einer mit TNO-Passavant-Bürsten ausgestatteten Anlage mit Eisensulfat geflockt, wobei der Kaliumpermanganatverbrauch um etwa 50% zurückgeht. In den Abendstunden erfolgt dann in

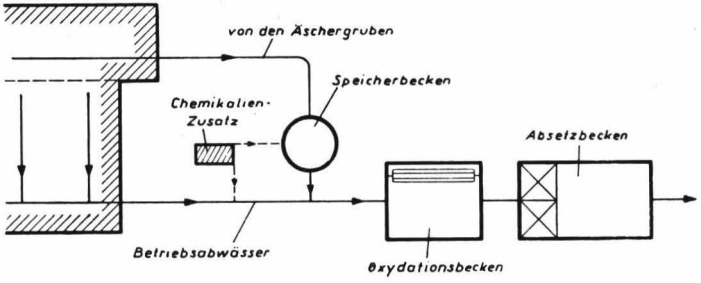


Abb. 174: Schema der Abwasserbehandlung einer Gerberei mit chemischer Fällung und Entgiftung sowie mechanischer Klärung.

der gleichen Anlage die Belüftung der Äscherbrühen mit Eisenschlamm, die die ganze Nacht hindurch fortgesetzt wird. Die Sulfide werden dabei vollständig zersetzt, das Eisen in die 3wertige Form übergeführt. Der Ablauf der Belüftungsanlage geht während der Nacht in das praktisch stillstehende Klärbecken. In der 6 bis 8 Stunden währenden Klärzeit werden die Schwebestoffe restlos abgeschieden. – Eine andere Kläranlage besteht aus einem Pufferbecken, das die qualitativen und quantitativen Schwankungen des Abwasseranfalls ausgleichen soll. Das Becken ist als Rundbecken ausgebildet; die Sedimentation wird durch den Rundräumer verhindert, der in diesem Falle als Mischer wirkt. Aus dem Becken wird das Abwasser im kontinuierlichen Strom über einen Trennkasten abgepumpt. Während das Überschußwasser in das Becken zurückfließt und die Durchmischung unterstützt, gelangt das im Trennkasten abgeteilte Abwasser in ein Reaktionsbecken und erhält aus einer Dosierungsanlage Zusätze von Eisensulfat. Es folgt eine mehrstufige Belüftung durch TNO-Passavant-Bürsten und danach die Klärung in Absetzbecken.

Bei der gemeinsamen biologischen Reinigung von Gerberei- und städtischen Abwässern üben die Salze und der Kalk des Gerbereiabwassers flockende Wirkung aus, so daß die mechanische Klärung des Mischabwassers ziemlich weit ge-

trieben werden kann. Über die erfolgreiche Anwendung des *Tropfkörperverfahrens* in Gloversville (23000 Ew., 21 Gerbereien) berichten VROOMAN und EHLE (17). Durch mehrfaches Umpumpen des Abwassers bei dieser Art der Behandlung kann die nachteilige Wirkung toxischer Bestandteile des Gerbereiabwassers gemildert werden. – Das *Belebtschlammverfahren* ist mit gutem Klärerfolg in Elmshorn (17800 Ew., 8 Gerbereien mit 4000 m³ Abwasser = 40% des täglichen Gesamtabwasseranfalls) angewandt worden (9), mußte aber später aufgegeben werden, da die Anlage infolge Verdoppelung der Abwassermenge zu stark belastet war (10). Die Reinigung mittels des Belebtschlammverfahrens ist versuchsweise auch nach dem Niersverfahren in Waldbröl mit Erfolg versucht worden; das städtische Abwasser besteht dort zu 45% aus Gerbereiabwässern (19).

Die *Schlammbehandlung* beschränkt sich in Gerbereien im allgemeinen auf die *Kompostierung*. Das *Faulverfahren* bereitete bisher Schwierigkeiten, obwohl der Anteil der zersetzlichen organischen Stoffe recht beträchtlich ist. Dies ist weniger dem Chromgehalt, der nach STRELL (11) mehr als 2% der Trockensubstanz betragen kann, ohne fäulnishemmende Wirkungen zu entfalten, als dem aus den Äscherbrühen stammenden freien Ätzkalk zuzuschreiben. Die Vorbehandlung der Äscherbrühen in Absetzgruben dürfte günstigere Voraussetzungen für die Anwendung des Faulverfahrens schaffen. – Schwierigkeiten bei der Schlammfaulung haben sich in allerdings gemildeter Form auch ergeben, wenn der Gerbereischlamm mit städtischem Klärschlamm zusammen behandelt wird (14). In Gloversville (17), wo auf 1 Teil städtischen Klärschlamm 4,66 Teile Gerbereischlamm entfallen, erforderte die Einleitung des Faulprozesses 40 Tage. Einmal im Gange, verlief aber die Faulung glatt und in völlig normaler Weise. An Faulgas wurde 0,74 m³ je kg organischer Substanz in der Trockenmasse gebildet. – Eine andere Art der Schlammzersetzung, die *Heißvergärung*, wurde in Elmshorn mit dem in der dortigen Kläranlage anfallenden Gemisch von städtischem Klär- und Gerbereischlamm erfolgreich erprobt. Zur Beschleunigung der Gärvorgänge wurde auf Trockenbeeten entwässerter Schlamm mit anderem, wasseraufsaugenden organischen Abfallstoffen gemischt und dann erst zu Gärhaufen geschichtet. – In der Lederstadt Neumünster wird der Schlamm in Sickerbecken gepumpt, wo er zunächst drei bis sechs Monate verbleibt, bis er stichfest ist. Alsdann wird er mit 15% Ätzkalk, 20% Pflanzenasche und 10% Torfmull im sog. Dünguhum-Verfahren wie Dünger für die Dauer von 8 Wochen unter amtlicher Kontrolle gepackt. Nach den Untersuchungen des Tierseuchenamtes in Neumünster sind damit Milzbrandkeime abgetötet.

Schrifttum

1. BANDT, H. J., Gerbstoffe im Wasser und Abwasser sowie als Fischgift. Beitr. z. Wasser-, Abwasser u. Fischereichemie a. d. Flußwasser-Untersuchungsamt Magdeburg 3 (1948), 34–45.
2. BÜRGER, B. und NEHRING, E., Die Abwasserbeseitigung der Stadt Neumünster in Holstein. Veröff. a. d. Geb. d. Med.-Verwltg. 19 (1925), H. 10, S. 551–610.
3. BORGMANN, O. und FISCHER, R., Die Bekämpfung der Milzbrandgefahr in den Gerbereien. Schriften a. d. Gesamtgeb. d. Gewerbehyg. Neue Folge, H. 4 (1914), 1–19.
4. v. d. LEEDEN, R., Die Abfallverwertung bei den Gerberei- oder Lederfabrikabwässern. Jahrb. vom Wasser 9 (1935), 87–94.
5. SCHLECHTE, F. M., Die Klärung von Gerberei- und Lederfabrikabwässern. Städtereinig. 28 (1936), 14–18 u. 45–47.

6. Heicken, H., Über die Desinfektion infektiöser Abwässer. Zbl. f. Bakt. 165 (1956), 156–197.
7 Scholz, H., Einige Beobachtungen an organisch verschmutzten Industrieabwässern. Ber. ATV 8 (1957), 88–99.
8. Harnly, J. W., Tanneries. Ind. Engng. Chem. 44 (1952), 520–524.
9. Furkert, H., Mechanische Klärung und biologische Reinigung von hohen Anteilen Gerbereiabwasser in Elmshorn. Techn. Gemeindebl. 39 (1936), 285–287 und 40 (1937), 11–16 und 36–40.
10. Banik, E., Das Problem der Abwasserreinigung in Gerbereien und Lederfabriken. Wasser und Boden 2 (1950), 188–190.
11. Strell, M., Vergasung von Klärschlamm aus Gerbereien mit Gewinnung von brennbarem Gas. Städtereinig. 34 (1942), 79–83 und 90–96.
12. Southgate, B. A., Treatment and disposal of industrial waste waters. London 1948, H. M. Stationery Office.
13. Wagner, H., Die Bewertung von Abwassereinleitungen. Ges.-Ing. 71 (1950), 73–78.
14. Wimmer, Die Abwässer der Gerberstadt Backnang. Ges.-Ing. 58 (1935), 542–544. – Die Kläranlage der Gerberstadt Backnang. Städtereinig. 28 (1936), 494–498 und 517–523.
15. Jung, H., Ein Beitrag zur Reinigung der Abwässer der Textil- und Lederindustrie, Ber. Abwassertechn. Vereinigg. 3 (1952), 95–110.
16. Bendel, H. L., Das Pista-Eisenungsverfahren zur Wasser- und Abwasserreinigung. Ges.-Ing. 72 (1951), 231–234.
17. Vrooman, M. und Ehle, V., Digestion of combined tannery and sewage sludge. Sewage & Industr. Wastes 22 (1950), 94–102.
18. Ges.-Ing. 74 (1953), 238–240.
19. Brühne, A., Bericht über den Bau und Erfolg einer Versuchskläranlage für Gerbereiabwässer in Waldbröl. Gew. u. Abw. 4 (1957), 97–132.

2. Abwässer von Leimfabriken

Allgemeines (1)

Leim wird aus tierischen Abfallstoffen, wie Haut, Sehnen, Knorpeln, Knochen, Leder-, auch aus Fischabfällen gewonnen, deren leimbildende Substanzen (Kollagene) hauptsächlich eiweißartige Abbau- oder Umwandlungsprodukte (Glutin, Ossein) enthalten. Je nach den genannten Ausgangsstoffen unterscheidet man Haut- und Lederleim, Knochenleim sowie Fischleim. Die Herstellung zeigt in allen Fällen ähnliche Arbeitsvorgänge.

Entstehung, Menge und Eigenschaften der Abwässer

a) In den *Haut- und Lederleimfabriken* wird das aus Gerbereien, Schlachthäusern und Tierkörperbeseitigungsanstalten stammende Rohmaterial («Leimleder», neuerdings auch entgerbtes Chromleder) zunächst mit Kalkmilch mehrere Wochen lang in zementierten Gruben oder kürzere Zeit in Drehtrommeln behandelt, um das Gewebe zu lockern, die Fette zu verseifen und nicht leimgebende Haut-, Fleisch- und Blutanteile zu lösen[1]). Hierauf wird mit fließendem Wasser 24–48 Stun-

[1]) Diese verlängerte Äscherung wird neuerdings auch stark abgekürzt oder unterbleibt ganz, wenn das Rohmaterial in Gerbereien bereits mit Kalkmilch vorbehandelt und getrocknet worden ist, so daß die Abwasserfrage der betreffenden Leimfabrik vereinfacht wird. – *Chromlederabfälle* (Falzspäne u. a.) werden mit Alkali und Säure behandelt, die Chromverbindungen durch Oxydation in alkalischer Lösung in Chromate übergeführt und diese vollständig ausgewaschen (was chromathaltige Abwässer ergibt), worauf sich das Verkochen zu Leim anschließt.

den lang in Holländern gewaschen, bisweilen mit schwefliger Säure oder Salzsäure noch entkalkt und abermals gründlich ausgewaschen. Das so gewonnene Leimgut wird dann in offenen Kesseln mit Wasser, unter Zusatz von Chemikalien (Zinkvitriol u. a.) und unter Einhaltung eines bestimmten pH-Wertes (etwa 6,9 bis 7,3) gekocht, wobei der Leim sich löst. Die 10–15%ige Lösung (Leimbrühe) wird abgelassen, geklärt und filtriert, darauf in Mehrkörperverdampfern eingedickt, nach Behandlung mit Konservierungs- und Bleichmitteln in dünnen Schichten auf ebene, von unten mit Wasser gekühlte Leimtische gegossen, als halbfeste Gallerte in Tafeln geschnitten und mittels warmer Luft getrocknet.

Die *Menge* der bei der Vorbehandlung des Leimlieders *entstehenden Abwässer*, der verbrauchten *Kalkbrühen* und namentlich der *Waschwässer*, richtet sich meistens nach dem Zustand des verwendeten Rohmaterials und nach dem zur Verfügung stehenden Wasservorrat. Eine wesentlich geringere Rolle spielen die Kühl- und Kondenswässer von der Leimkochung, -eindampfung und -tischkühlung sowie gegebenenfalls von der Fettrückgewinnung.

In einem mitteldeutschen Betriebe z. B., der größtenteils von Haaren, Blut-, Fleisch- und Fettresten befreite Hautabfälle auf Leim verarbeitete, fielen auf 1 t trockenen Rohmaterials etwa 9–10 m^3 Äscherwässer und 500–700 m^3 Waschwässer, ferner 1,5–2 m^3 reine Kühl- und Kondenswässer, außerdem sehr geringe Mengen säurehaltiger Abwässer der Fettabscheidung an. – In mehreren westdeutschen Leimfabriken wurden je t nassen Leimlieders zwischen 30 und 140 m^3, je t fertigen Hautleimes zwischen 300 und 1200 m^3 Wasser verbraucht.

Die *verbrauchten Kalkbrühen* reagieren stark alkalisch (pH über 10), sehen trübe, graugelb gefärbt aus und enthalten noch größere Mengen von Hautresten, Haaren, Fleischteilchen und anderen suspendierten Stoffen sowie von ausgelaugten oder durch Zersetzung in Lösung übergagangenen kolloiden Bestandteilen. Weniger konzentriert sind die *Waschwässer*, deren Trübungsgrad, pH-Wert (zuerst über 10, schließlich unter 8) und Gehalt an ungelösten wie gelösten Stoffen mit der Zahl der Wäschen abnehmen, wie aus nachstehender Tabelle hervorgeht:

	Verbrauchte Kalkbrühen mg/l	1. Waschwasser mg/l	7. Waschwasser mg/l	Gesamtabwasser mg/l
Ungelöstes				
Gesamt	259	sehr viel	mäßig	551
Glühverlust . .	139			263
Abdampfrückstand				
Gesamt	5206	—	—	1253
Glühverlust . .	2715			244
Chloride (Cl) . . .	160	160	100	68
Stickstoff (N)				
Gesamt	450	stark	deutlich	77
organisch . . .	360			57
$KMnO_4$-Verbrauch	2566	524	84	312
Kalk (CaO)				
frei	1050	2492	Spur	448
gebunden . . .	882	728	152	360

Die verbrauchten Kalkbrühen und die ersten Waschwässer sind nach Neutralisation und Animpfung stark fäulnisfähig. Sie verursachen in den häufig leistungsschwachen Vorflutern starke, mit organischen Stoffen durchsetzte Ablagerungen von Kalkschlamm, ferner Sauerstoffschwund, Pilzentwicklung und Schädigung des Organismenlebens (einschließlich der Fischwelt), mitunter auch Geruchsbelästigungen, stets aber eine Beeinträchtigung des Gemeingebrauchs.

b) In den *Knochenleimfabriken* werden die Knochen, die frisch, aber auch angefault sein können, nach Sortierung und Grobzerkleinerung mit Wasser oder durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln (meistens Benzin) entfettet. Darauf werden sie nochmals zerkleinert und poliert («Knochenschrot»), mit Wasser (ohne oder mit Zusatz von schwefliger Säure) eingeweicht und gewaschen, mitunter zur Lösung des phosphorsauren Kalkes und zur Isolierung des Knochenknorpels mit verdünnter kalter Schwefel- oder Salzsäure aufgeschlossen («mazeriert»), sonst schließlich in mehreren nach dem Gegenstromprinzip betriebenen stehenden Kesseln mit Wasser und zugeleitetem Dampf wiederholt «gedämpft». Die vereinigten, etwa 10–20%igen Leimbrühen werden,wie oben beschrieben, geklärt, filtriert, auch gebleicht und weiter aufgearbeitet. – Die nicht völlig entleimten nassen *Knochenrückstände* stellen nach Trocknung und Mahlung einen 30–35%igen Phosphordünger dar; sie werden auch, ebenso wie die beim Säureaufschluß des entfetteten Knochenschrotes anfallenden verdünnten Säuren zur Herstellung künstlicher Düngemittel benutzt (s. Abwässer von Kunstdüngerfabriken S. 184). – Das rohe *Knochen-* oder *Leimfett* wird häufig mit Schwefelsäure aufgekocht, oben abgeschöpft und an Seifen- und Stearinfabriken verkauft (2).

Die *Abwässer* der Knochenleimfabriken sind je nach den einzelnen Arbeitsverfahren sehr verschieden (3, 4). Ihre Gesamtmenge kann je t verarbeiteter Knochen 8 m^3 und mehr betragen. Den Hauptanteil haben die *Waschwässer* des entfetteten und polierten Knochenschrotes. Beim Knochenaufschluß mit Mineralsäuren fallen *säurehaltige Schmutzwässer* («Mazerationsbrühen») an, während der Dämpfprozeß und die anschließende Verarbeitung der Knochenleimbrühen unter Umständen *organisch verunreinigte Kondenswässer* entstehen lassen. Die *Wiedergewinnung der Lösungsmittel* kann Kühlwässer sowie mit Zersetzungsprodukten der Knochen mehr oder weniger angereicherte Destillate liefern. Von der *Fettreinigung* rühren gewöhnlich schwefelsäurehaltige Abwässer her.

Außer großen Mengen organischer fäulnisfähiger Stoffe enthalten die genannten Abwässer meistens gebundene schweflige Säure, mitunter freie Mineralsäuren und sehr viel Stickstoff- (Ammoniak-) sowie Phosphorverbindungen. Sie können also teils sauer, teils alkalisch reagieren. Je nach dem Überwiegen des einen oder anderen Bestandteils ist ihre Einwirkung auf den Vorfluter ebenfalls verschieden. Schädigungen können sowohl durch den Gehalt an freien Säuren als auch durch die organischen Stoffe hervorgerufen werden. Bei nicht ausreichender Verdünnung überträgt sich der durchdringende, aasartige Geruch, den diese Abwässer oft aufweisen, auch auf den Vorfluter.

Der *Einwohnergleichwert* der unter a) und b) geschilderten Leimfabriken beträgt nach WAGNER (8) etwa 100 je 100 kg erzeugten Leimes, ist also vergleichsweise geringer als der von Gerbereien und Lederfabriken.

c) *Fischleim* ist vereinzelt in nordwestdeutschen Küstenstädten aus frischen oder ungesalzenen Fischhäuten u. a. Fischabfällen hergestellt worden (7). Diese Abfälle werden möglichst frisch mit Kalkmilch behandelt (geäschert), dann mit fließendem Wasser kalkfrei, sonst salzfrei gewaschen und unter Zusatz geringer

Säuremengen verkocht. Die etwa 5—7% Leim enthaltende Dünnbrühe wird im Vakuum auf 40—50% Trockengehalt eingedickt. Nach der Entleimung werden die Abfälle den Fischmehlfabriken zugeführt.

Nach Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften ähneln die bei der Gewinnung von Fischleim entstehenden Abwässer (verbrauchte Kalkbrühen, Waschwässer, Kühl- und Kondenswässer) den Abwässern von Haut- und Lederleimfabriken. Ihr Stickstoff- (Eiweiß-) Gehalt ist jedoch im allgemeinen niedriger, ihr Chlorid- (Kochsalz-) Gehalt unter Umständen höher als die bei a) angegebenen Werte.

Reinigung und Beseitigung der Abwässer

a) Für die Abwässer der *Haut- und Lederleimfabriken* ist eine *Absiebung der gröberen Schwimmstoffe* aus den gleichen Gründen und mit den gleichen Vorrichtungen zu empfehlen, wie bei den Gerbereiabwässern bereits erörtert worden ist.

Zur *Entfernung der absetzbaren Schwebestoffe* sind genügend große Absetzanlagen erforderlich, die bei der meistens periodisch vorgenommenen Ausräumung des Schlammes mindestens den halben Tagesanfall der Abwässer aufspeichern können. Eine Abtrennung der dünneren Waschwässer erleichtert den Absetzvorgang und ermöglicht die Beschränkung des Absetzraumes. Durch vorherige *Einleitung von kohlensäurehaltigen Abfallgasen*, z. B. Rauchgasen, kann ferner in den konzentrierteren Abwässern der gelöste Ätzkalk ausgeschieden und gleichzeitig ein Teil der kolloid gelösten organischen Stoffe mit niedergerissen werden. Für die Begasung eignen sich Belüftungsanlagen Bauart TNO-Passavant, bei denen der Raum unter der Haube durch eine Leitung mit dem Fuchs des Kamins der Fabrik verbunden ist und durch ein Gebläse mit Rauchgas beschickt wird. Die Walzenbürste bringt das Rauchgas in Form feiner Bläschen in innige Berührung mit dem Abwasser. Es gelingt auf diese Weise, die Neutralisation des Abwassers in längstens 10 Minuten durchzuführen. Der Kraftbedarf der Bürste betrug in einem Fall bei einer Abwassermenge von 3 l/s 0,75 kW. Die Flockung wird durch ausfallendes Calciumkarbonat, das Eiweißkolloide mitreißt, gefördert. Der Kaliumpermangnatverbrauch wird durch diese Behandlung um 20 bis 25% herabgesetzt, die Trübung beseitigt (9).

Chemische Klärverfahren führen durch die Zugabe von Aluminiumsulfat, Eisen-III-Salzen und anderen Flockungsmitteln ebenfalls zu einer weitgehenden Niederschlagung der ungelösten und der kolloiden Abwasserbestandteile. Der vorherige Ausgleich der Abwasserzusammensetzung ist zweckmäßig, da dann die Dosierung der Flockungsmittel sich einfacher gestaltet.

Nach guter Vorreinigung werden die Abwässer, wenn kein leistungsfähiger Vorfluter zur Verfügung steht, bei manchen Betrieben noch durch ein System von *Schlängelgräben* geleitet, in denen sich der restliche Kalk und die Hauptmenge der organischen Stoffe abscheiden bzw. mit dem Wasser auch versickern können.

Durch *Bodenfilter* ohne und durch *Rieselfelder* mit landwirtschaftlicher Nutzung auf geeigneten, genügend großen Flächen, deren Belastung den bei den Gerbereiabwässern angegebenen Werten entspricht, können die fäulnisfähigen Bestandteile der Abwässer auf natürlichem biologischem Wege unschädlich gemacht werden. Ein häufiger Wechsel der Flächen ist zweckmäßig, um eine frühzeitige Verkrustung der oberen Bodenschichten zu verhindern.

Die Anwendung *künstlicher biologischer Verfahren*, am besten Tropfkörper, ist mehrfach vorgeschlagen worden. Sie verlangt die vorherige Entfernung des freien Ätzkalks und mechanische Nachklärung.

Bei der bisweilen vorgenommenen *Aufstauung* von Leimfabrikabwässern in *größeren Teichen oder Erdbecken* ist deren sorgfältige mechanische Vorklärung, außerdem die ständige Zuführung sauerstoffreichen Oberflächenwassers oder auch Nitratzusatz (s. S. 102) notwendig, um Schlammablagerungen und Zersetzungsvorgänge zu verhüten.

In *städtische Kanalisationsanlagen* können diese Abwässer nach grober mechanischer Vorreinigung aufgenommen werden.

b) Bei *Knochenleimfabriken* muß sich die Behandlung der Abwässer ihrer durch die geschilderten Betriebsverhältnisse andersartigen Zusammensetzung anpassen. – Am zweckmäßigsten erscheint eine Zusammenführung und innige Mischung der säurehaltigen und der stärker alkalischen Abwässer in einem mindestens den halben Tagesanfall ausgleichenden *Ausgleichs- und Absetzbecken*, wobei durch die gegenseitige Einwirkung der verschiedenen Abwasserarten eine Teilneutralisation und Ausflockung bewirkt werden.

Für die weitergehende Reinigung der auf diese Weise vorbehandelten Abwässer ist die Vervollständigung der Neutralisation durch Zusatz von Kalkmilch notwendig. Die hierbei ausgeschiedenen Stoffe müssen in einer nachgeschalteten *Absetzanlage* zurückgehalten werden. Die Abwässer werden dann zwecks Umwandlung der gelösten organischen Stickstoff- und Phosphorverbindungen am besten auf *Rieselfeldern* (mit Dungwertausnutzung) oder auf *Bodenfiltern* (bei stärkerer Belastung) biologisch weiter gereinigt. Angesichts der häufig leistungsschwachen Vorfluter von Knochenleimfabriken ist diese Schlußbehandlung möglichst anzustreben. Scheidet diese Möglichkeit aus, so kann die Neutralisation mittels Kalk mit der *chemischen Klärung* kombiniert werden, wobei als Flockungsmittel Aluminiumsulfat (gegebenenfalls in Verbindung mit aktivierter Kieselsäure) oder Eisen-III-Salze in Frage kommen.

Künstliche biologische Verfahren (Tropfkörper) sind mit mehr oder weniger Erfolg ebenfalls angewendet worden (5). Die Abwässer müssen vorher besonders sorgfältig neutralisiert und geklärt werden. – Diese Bedingung ist gleichfalls Voraussetzung für ihre *Einleitung in städtische Kanalisationsanlagen.*

c) Für die Abwässer von Fischleimfabriken kommt nach deren Standort hauptsächlich die Einleitung in städtische Kanalisationsanlagen nach genügender mechanischer Vorreinigung in Betracht.

3. Abwässer von Gelatinefabriken

Allgemeines (1)

Gelatine ist ihrem Ursprung nach ein besonders reines Vorprodukt des Leims, in den sie bei längerem Kochen übergeht. Man verwendet für ihre Herstellung in besonderen oder auch gleichzeitig Leim erzeugenden Betrieben nur bestes Rohmaterial, und zwar sowohl Hautabfälle als auch Knochen. Hierbei sind Kalbsköpfe und -hautabschnitte, Röhrenknochen, Schulterblätter, Rippen u. a. die Ausgangsstoffe. Wird ausländisches, z. B. indisches (fettarmes) Knochenschrot benutzt, so können Milzbranderreger eingeschleppt werden, auf deren Abtötung bei der weiteren Verarbeitung zu achten ist (6).

Entstehung, Eigenschaften und Beseitigung der Abwässer

Die Knochen werden, gegebenenfalls nach vorheriger Entfettung, in verdünnte kalte Salz- oder schweflige Säure gelegt, um das in ihnen enthaltene Tricalciumphosphat herauszulösen. In den nach dem Gegenstromprinzip arbeitenden

mehrteiligen Anlagen fallen laufend Mazerationsbrühen – je t Knochen etwa 5 bis 6 m^3 – an. Sie bestehen im wesentlichen aus sauren Lösungen von Monocalciumphosphat, Calciumchlorid und anderen anorganischen Salzen, etwas freier Salzzäure sowie Eiweiß und seinen Abbaustoffen (6). In der Regel werden sie durch Fällen mit Kalkmilch auf phosphorsauren Futterkalk (Dicalciumphosphat) weiterverarbeitet. – Bei milzbrandverdächtigem Knochenmaterial müssen die stark angereicherten Mazerationsbrühen, insbesondere vor der Verarbeitung auf Futterkalk, zwecks Sterilisierung gekocht oder es muß der Futterkalk dreimal 24 Stunden lang auf 70–75°C erhitzt werden (6).

Der ungelöst zurückbleibende Knorpel (Ossein) wird wie die Hautabfälle gründlich mit Wasser gewaschen, mehrmals innerhalb längerer Zeit mit Kalkmilch oder auch mit verdünnter Natronlauge behandelt, zwischendurch wieder mit Wasser gewaschen, schließlich mit ganz schwach saurer Reaktion in heißem Wasser gelöst und in offenen Kesseln mit indirekter Dampfbeheizung bei 35 bis 60°C erwärmt, zuletzt im Vakuum auf nicht über 15% Gehalt eingedampft. Klärung und Filtration der Gelatinelösung, Formung und Trocknung der Gallerte sind ähnlich wie bei Hautleim. Dabei kommen *Reinigungs- und Waschwässer*, ferner *Kondenswässer* vom Eindampfen der Gelatinelösung sowie bei Knochenentfettung von der Wiedergewinnung der Lösungsmittel zur Ableitung. Diese Abwässer reagieren meistens schwach bis deutlich alkalisch und enthalten ungelöste und gelöste, teils organische, teils anorganische Bestandteile. Ihre Menge und ihre Konzentration ist bei den einzelnen Betrieben verschieden, im allgemeinen geringer als bei Leimfabriken. – In leistungsschwachen Vorflutern können namentlich durch die organischen Stoffe Sauerstoffschwund, Pilzentwicklung und andere Mißstände verursacht werden.

Zur *Reinigung und Beseitigung* der Abwässer lassen sich die gleichen Verfahren und Einrichtungen wie bei den Abwässern von Leimfabriken anwenden. Ihre Einleitung in städtische Kanalisationsanlagen ist nach sorgfältiger mechanischer Vorreinigung möglich.

Schrifttum zu 2. und 3.

1. Gerngross, O. und Goebel, E., Chemie und Technologie der Leim- und Gelatinefabrikation. Dresden-Leipzig 1933, Verlag Th. Steinkopff.
2. Fischer, E. J., Abfallstoffe der organisch-chemischen Industrie (S. 165–167). Dresden-Leipzig 1939, Verlag Th. Steinkopff.
3. Pritzkow, A., Die gewerblichen Abwässer und ihre Reinigung in: R. O. Herzog, Chemische Technologie der organischen Verbindungen, 2. Aufl., S. 970/71. Heidelberg 1927, C. Winter's Universitätsbuchhandlung.
4. Sierp, Fr., Gewerbliche und industrielle Abwässer. 2. Auflage, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959. Springer-Verlag.
5. Batek, A., Ein Beitrag zum Studium der Abwässer aus Leim- und Kunstdüngerfabriken. Chem.-Ztg. 40 (1916), 313–315.
6. Wedemann, W., Kann phosphorsaurer Futterkalk, der bei der Verarbeitung milzbrandsporenhaltigen Knochenmaterials in Gelatinefabriken gewonnen wird, noch lebensfähige Milzbranderreger enthalten? Arch. f. wiss. u. prakt. Tierheilkunde 63 (1931), 215–229.
7. Biegler, P. und Obst, W., Der Fischsegen des Meeres als Rohstoffquelle. Chem.-Ztg. 62 (1938), 277–280.
8. Wagner, H., Die Bewertung von Abwassereinleitungen. Ges.-Ing. 71 (1950), 73–78.
9. Hubele, Einige Erfahrungen mit Reinigungsmethoden für gewerbliche Abwässer. Ber. ATV 8 (1957), 274–290.

1) Abwässer von Kunststoffindustrien

Vorbemerkungen

Kunststoffe (plastische Massen) im weitesten Sinne werden aus hochmolekularen Naturstoffen, z. B. Cellulose, durch Einwirkung von Chemikalien hergestellt oder synthetisch aus niedermolekularen Rohstoffen durch Kondensation, Polymerisation und ähnliche Vorgänge aufgebaut (1). Dabei entstehen Abwässer hauptsächlich in denjenigen Betrieben, die sich mit der Herstellung und Gewinnung der Ausgangsmaterialien und Zwischenprodukte befassen. Aber auch in den Fertigungsbetrieben, welche die besonderen physikalischen Eigenschaften der Kunststoffe als Werkstoff, für Textil-, Anstrich-, Klebstoff- und zahlreiche andere Zwecke nutzbar machen, fallen häufig Abwässer an.

Die Arbeitsverfahren der Kunststoffindustrien sind zum Teil einfacher Art und deswegen in ihren Wasser- und Abwasserverhältnissen leicht zu übersehen. Zum Teil umfassen sie aber verschiedene aufeinanderfolgende Vorgänge, die mit und ohne Wasserverbrauch sich abspielen und flüssige und feste Abfallstoffe mit anorganischen und organischen Bestandteilen ergeben. Letztere zeichnen sich häufig durch besondere Eigenschaften und Wirkungen aus, die bei der Aufarbeitung und Reinigung der Abwässer zu beachten sind.

Die deutsche Kunststoffindustrie stellte 1957 im Bundesgebiet rund 600000 t Kunststoffe her, was etwa 15% der Welterzeugung (hauptsächlich in USA) entsprach.

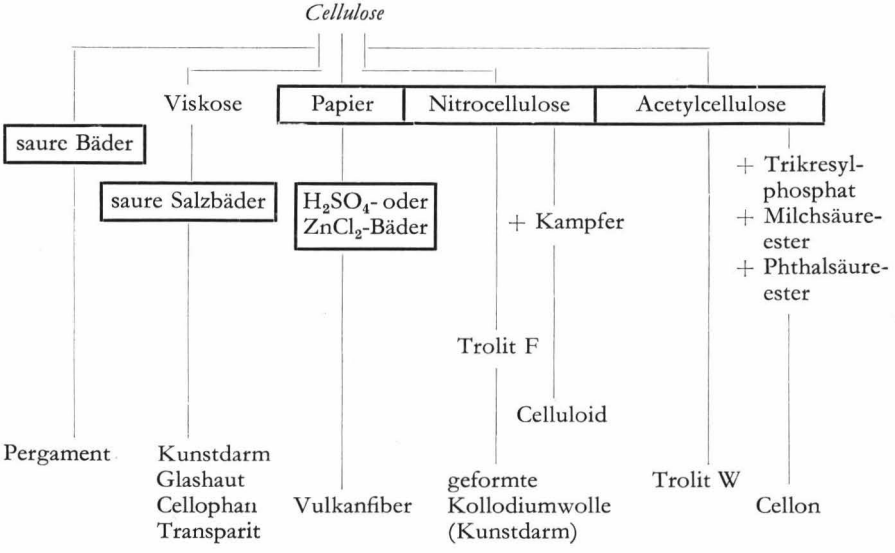
In den folgenden Darstellungen sollen die abwasserliefernden Fabrikationsstufen der wichtigsten Gruppen von Kunststoffen (in den schematischen Übersichten durch Einfassung kenntlich gemacht) besprochen werden.

I. Kunststoffe auf Cellulosebasis

Hierher gehören seit langem *vegetabilisches Pergament* und *geformte Kollodiumwolle*, die durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure bzw. Salpetersäure auf Cellulose erzeugt werden. Die dabei anfallenden Abwasser sind Waschwässer, die eine mehr oder weniger saure Reaktion aufweisen und gegebenenfalls neutralisiert werden müssen. Die Abfallsäuren können eingedampft und nach Zusatz von frischer Säure wieder verwendet werden (s. Abwässer von Papierfabriken, S. 416).

Die *Kunstdarmfabrikation* (3) nach dem abgeänderten *Chardonnetverfahren*, das in der Rückbildung von geformter Kollodiumwolle (Nitrocellulose) zu Cellulose durch Denitrierung mit Natriumsulfid (in Natronlauge) und nachfolgender Wäsche besteht, ergibt verdünnte alkalische Ablaugen. Von den in diesen enthaltenen Bestandteilen, nämlich Natriumpolysulfid, -hydrosulfid, -nitrit, Ammoniak u. a., wirken sich am störendsten die Schwefelverbindungen aus. Sie können mit Hilfe kohlensäurehaltiger Abgase oder säurehaltiger Betriebsabwässer zur Schwefelwiedergewinnung benutzt werden. – Nach dem *Viskoseverfahren* wird die Cellulose in Alkalicellulose und Cellulosexanthogenat übergeführt, dieses in verdünnter Natronlauge zu Viskose gelöst und durch Pressen und Ziehen in sauren Fällbädern zu Schläuchen geformt. Die geformten Schläuche werden durch Spülen mit Wasser von der Hauptmenge der noch anhaftenden Fällmittel befreit, darauf mit einer verdünnten, etwa 60° warmen Natriumsulfidlösung zum Herauslösen des bei der Fällung ausgeschiedenen Schwefels behandelt, wieder mit

Wasser gewaschen, zur Entfernung der letzten Verunreinigungen mit verdünnter Hypochloritlösung oxydiert, schließlich mit kaltem und warmem Wasser nachgewaschen. Als Abwässer kommen also verbrauchte saure Fällbäder, ferner teils schwach saure, teils schwefelnatrium-, teils hypochlorithaltige Spül- und Waschwässer in Betracht. Erstere können in verschiedener Weise aufgearbeitet, letztere durch gegenseitige Beeinflussung in besonderen Misch- und Absetzbecken unschädlich gemacht werden.



Die bei der *Herstellung durchsichtiger Folien* (Glashaut, Cellophan, Transparit usw.), ebenfalls aus Viskose durch Fällung in schwefelsauren Salzbädern, entstehenden Abwässer sind ähnlich beschaffen und in ähnlicher Weise aufzuarbeiten wie die Abwässer der Viskose-Kunstfaserfabriken (s. S. 430).

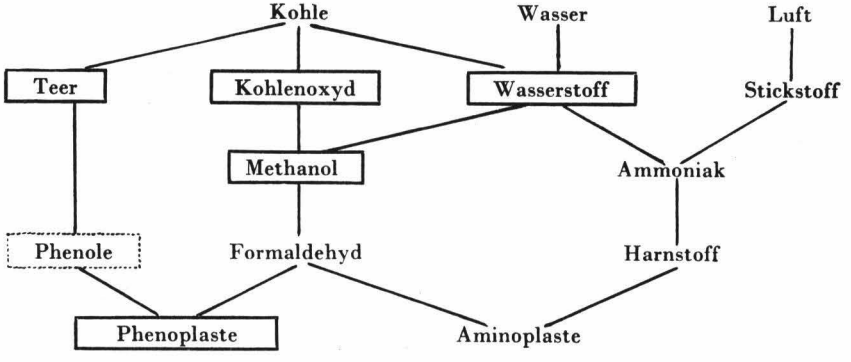
Die Herstellungsverfahren der *Vulkanfiber*, bei denen Papierstoff der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure (kalt) oder 70%iger Zinkchloridlösung (warm) unterworfen wird, liefern Auslaugungs- bzw. Spülwässer, die neutralisiert und geklärt werden müssen. Abfallsäuren werden in gleicher Weise wie bei der Pergamenterzeugung aufgearbeitet. Die verbrauchten Zinkchloridlaugen und ersten Auslaugungswässer, die 1 g/l Zn und mehr enthalten können, werden von organischen (schleimigen) und anorganischen Verunreinigungen nach verschiedenen Verfahren (DRP. 451532, 544931 u. a.) befreit und in Vakuumapparaten eingedampft. Vor Einleitung derartiger zinkhaltiger Abwässer in städtische Entwässerungsanlagen ist die Errichtung einer Zinkausscheidungsanlage (Fällung mit Kalkmilch, Absetzbecken) notwendig, damit Störungen der biologischen Vorgänge in Kläranlagen vermieden werden (4).

Trolit F und *Celluloid* werden aus Nitrocellulose in wasserfeuchtem Zustande bzw. mit einer konzentrierten Lösung von Kampfer und Alkohol ohne Entstehung von Abwässern gewonnen. Die bei der Herstellung des Ausgangsstoffes anfallenden Abfallsäuren und sauren Waschwässer sind bereits im Abschnitt IV c 7 (Pulver- und Sprengstoff-Fabriken) erörtert worden.

Trolit W und *Cellon*, bei deren Herstellung von Acetylcellulose ausgegangen wird, liefern ebenfalls keine Abwässer. Die bei der Gewinnung von Acetylcellulose entstehenden Abwässer sind mit denen der Acetat-Kunstfaserfabriken identisch (s. Abschnitt IV i 1).

II. Kunststoffe als Kondensationsprodukte

Unter den Kondensationsprodukten, d. h. Verbindungen verschiedener organischer Molekülgruppen unter Austritt von Wasser u. a. haben namentlich die Phenoplaste und Aminoplaste große Bedeutung erlangt (1, 2). Die *Phenoplaste* (Phenolharze, z. B. Bakelite) entstehen durch Zusammenschluß von Formaldehyd und Phenolen unter Verwendung von Katalysatoren bei verschiedenen Bedingungen. Formaldehyd wird aus Methylalkohol in Betrieben der Holz- und der Kohleveredlungsindustrie (s. Abschnitt IV g 1), Phenole werden aus Teer, aus phenolhaltigen Abwässern (s. Abschnitt IV g 3) und auch synthetisch gewonnen (5).



Die *Phenolsynthese*, die meistens vom Benzol ausgeht, wird nach einem der gebräuchlichen Verfahren durch Sulfurieren von Benzol, Überführen der entstandenen Benzolsulfosäure durch Natriumsulfit in Natriumbenzolsulfonat, Schmelzen des letzteren mit Ätznatron zu Natriumphenolat und Abscheidung des Phenols mit Schwefelsäure durchgeführt. Bei der zweiten Umsetzung fällt konzentrierte Natriumbisulfit-, bei der letzten Umsetzung konzentrierte Natriumsulfatablauge an. Daneben entstehen Kühl-, Kondens- und Spülwässer, die neutral bis schwach alkalisch reagieren und Phenole bzw. Sulfite enthalten. Die Sulfatablauge reagiert sauer (pH 2–3), hat einen Abdampfrückstand von über 350 g/l und enthält über 180 g/l gebundene Schwefelsäure (SO_3) und rund 14 g/l gebundene und freie schweflige Säure (SO_2). Der Phenolgehalt beträgt rund 5,5 g/l, der biochemische Sauerstoffbedarf 15,2 g/l BSB_5 und der Kaliumpermanganatverbrauch 84 g/l.

Bei der Kondensation zu den oben genannten Kunstharzen fallen außer größeren Mengen von Kühlwässern (über 100 m^3 je t Fertigprodukt) und geringen Mengen von alkalischen Reinigungswässern noch sog. *Reaktionswässer* an (etwa 60–80 l je t Fertigprodukt). Diese Abwässer sind häufig trübe, hellgelblich gefärbt, riechen stark nach Phenol (Phenolgehalt etwa 2 bis 6%) und reagieren stark sauer (pH unter 1). Sie zeigen einen Kaliumpermanganatverbrauch bis über 100, einen biochemischen Sauerstoffbedarf (BSB_5) von etwa 32 g/l und einen Formal-

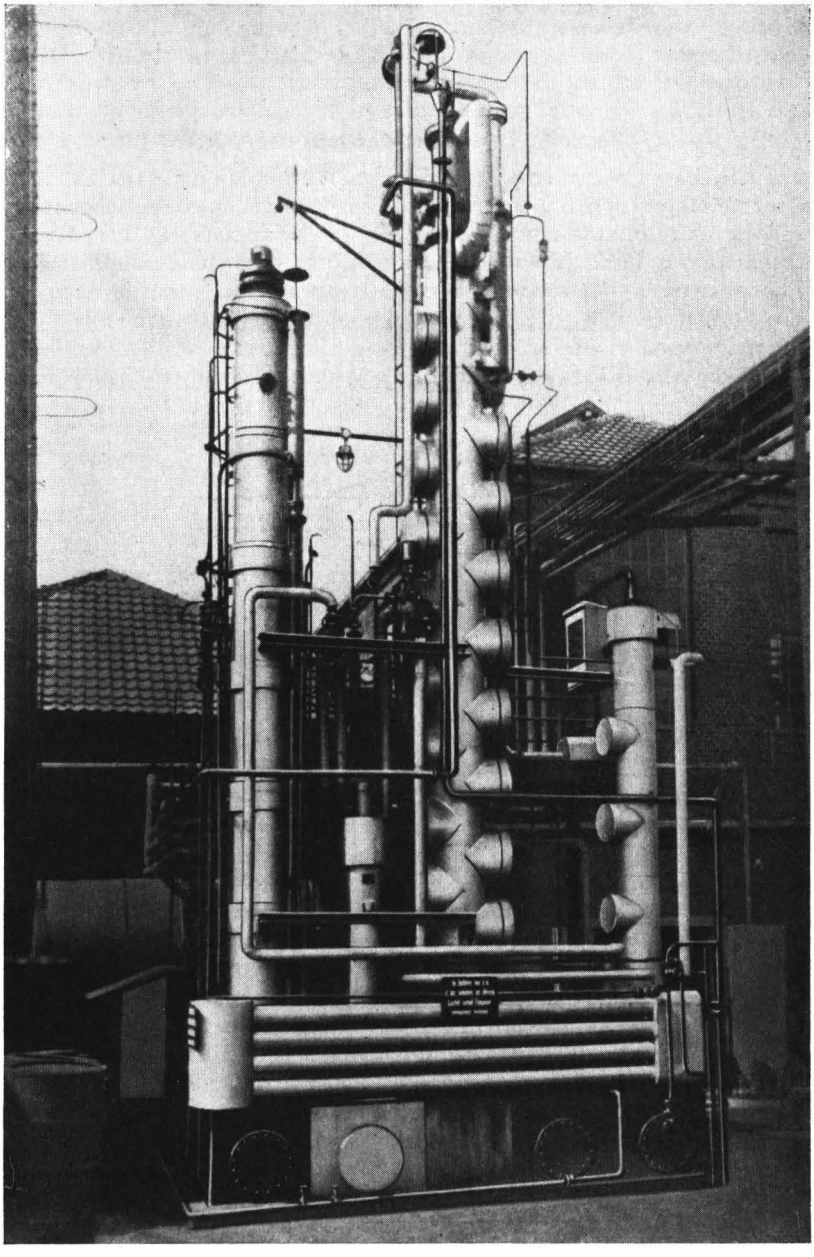


Abb. 175: Phenosolvan-Kleinanlage der Lurgi GmbH. für Abwassermengen von max. 1 m³/h. Links der Extraktionsturm, in der Mitte die Destillierkolonne für das phenolhaltige Lösungsmittel, rechts die Abtreibekolonne für die Rückgewinnung restlicher Lösungsmittelmengen aus dem Abwasser

dehydgehalt von 0–5%. Sie können durch Extraktion oder auf anderem Wege entphenolt, durch Eindampfen und Verbrennen vernichtet oder durch biologische Verfahren abgebaut werden. Eine Entphenolungsanlage für Abwassermengen bis unter 1 m³/h zeigt die Abb. 175. In dieser Anlage wird das Reaktionswasser eines Kunstharzbetriebes von einem Anfangsgehalt von 40 g/l auf 20 bis 50 mg/l entphenolt. – Bei der Verwendung von Benzol als Extraktionsmittel ergeben sich beträchtliche Schwierigkeiten durch Emulsionsbildung. Aus diesem Grunde ist auch Isopropyläther als Extraktionsmittel empfohlen worden (12).

Die biologische Reinigung ist nach WALDMEYER (13) nach Vorbehandlung der Abwässer in einem Erdbecken mit einmonatiger Verweilzeit in einer aus Belebtschlammbecken und Tropfkörper bestehenden Anlage mit Erfolg durchgeführt worden. Hierbei wurde durch die Zumischung häuslicher Abwässer für eine ausreichende Zufuhr von Nährsalzen gesorgt.

Die Ableitung des Reaktionswassers in leistungsschwache Vorfluter, ebenso ihre Versickerung in den Untergrund ist zu vermeiden. In städtische Entwässerungsanlagen können sie nach Neutralisation und ausreichender Verdünnung mit Kühlwässern bzw. Vermischung mit häuslichen Abwässern aufgenommen werden.

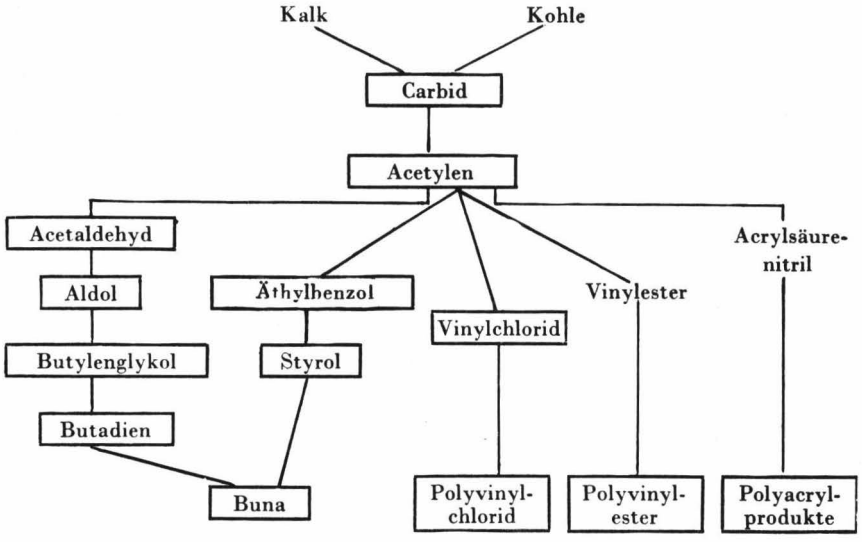
Die *Aminoplaste* (Harnstoffharze, z. B. Pollopas) bilden sich in analoger Weise wie die Phenoplaste durch Kondensation von Formaldehyd mit Harnstoff bzw. Thioharnstoff bei Verwendung von Katalysatoren und Einhaltung bestimmter Bedingungen. In abwassertechnischer Hinsicht kommt lediglich die Ammoniaksynthese als Vorstufe der Harnstoffgewinnung in Betracht (s. Abwässer von Kunstdüngerfabriken, Abschnitt IV c 5).

III. Kunststoffe als Polymerisationsprodukte

Als Ausgangsmaterial für die technisch wichtigeren Polymerisationsprodukte, die also durch Zusammenschluß mehrerer Moleküle einer organischen Stoffgruppe ohne Abspaltung eines Reaktionsproduktes (Wasser u. a.) entstehen, haben vor allem das Acetylen, ferner auch Äthylen und Propylen größte Bedeutung erlangt (1, 2). Das Acetylen wird in Deutschland teils nach dem Carbidverfahren, dessen Abwasserverhältnisse bereits im Abschnitt IV c 11 besprochen worden sind, teils aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen in elektrischen Lichtbogenöfen (Hüls) gewonnen. Seine Umsetzung mit Wasser zu Acetaldehyd, dessen weitere Verarbeitung über Aldol und Butylenglykol (Butol) zu *Butadien* führt, liefert ein Vorprodukt zur Herstellung *synthetischen Kautschuks* (*Buna*). Das andere Vorprodukt *Styrol* (Vinylbenzol), das u. a. im Steinkohlenteer vorkommt, erhält man durch Anlagerung von Benzol an Acetylen oder aus Äthylbenzol (dieses aus Benzol und Äthylen) durch Chlorieren, indem man aus Chloräthylbenzol Salzsäure abspaltet (s. auch Abwässer petrochemischer Anlagen).

Sowohl Butadien als auch Vinylderivate sind einzeln und in Mischung polymerisationsfähig. Die Polymerisation, die in mehreren Stufen verläuft, kann durch Licht, Wärme, Druck, Bewegung sowie Katalysatoren beeinflußt werden (2).

Acetylen gibt ferner mit Salzsäure Vinylchlorid, mit Fettsäuren Vinylester, mit Blausäure Acrylsäurenitril, die zu *Polyvinylchlorid* (Igelit, Mipolam, Vinidur, PC-Faser, Vestolit u. a.), *Polyvinylestern* (Vinapas, Vinoflex u. a.) und *Polyacrylprodukten* (Acronal, Plexigum, Dralon-, Orlon-Faser u. a.) polymerisiert bzw. verarbeitet werden können.



Äthylen und Propylen werden durch Krackung von Erdöldestillaten gewonnen. Das Äthylen ist Ausgangsprodukt für Polyäthylen (Lupolen, Vestolen u. a.) und Polystyrol (Vestyron u. a.) sowie für gechlorte Kohlenwasserstoffe, Äthylenoxyd und dessen Derivate sowie für zahlreiche andere Verbindungen (s. auch Abwässer petrochemischer Anlagen).

Als technisch wichtigstes Arbeitsverfahren für den Aufbau der genannten Verbindungen zu hochmolekularen Kunststoffen hat sich immer mehr die sog. *Emulsionspolymerisation* durchgesetzt (6). Hierbei werden die verschiedenen Verbindungen in wässerigen Lösungen von Emulgiermitteln, z. B. Alkalisalzen höherer Karbonsäuren, Sulfonaten höherer Alkohole, organischen Basen, feinst verteilt, darauf durch wasserlösliche Katalysatoren (Oxydationsmittel), z. B. Wasserstoffsuperoxyd, organische Peroxyde, Persulfate, zur Keimbildung angeregt und durch Puffersubstanzen u. a. Regler in ihrem Zusammenschluß gesteuert. Nach beendeter Polymerisation werden teilweise die nicht polymerisierten Anteile mit Wasserdampf abdestilliert, wobei konzentrierte, leicht zur Verharzung neigende *Abwässer* entstehen. Der Wasserdampfdestillation folgt die Ausflockung des Polymerisats durch Säurezusatz und meistens ein Waschprozeß, der ebenfalls Abwässer liefert.

Als typisches Beispiel eines in großem Maßstabe hergstellten Polymerisationsproduktes soll die *Bunafabrikation mit ihren Abwässern* erörtert werden.

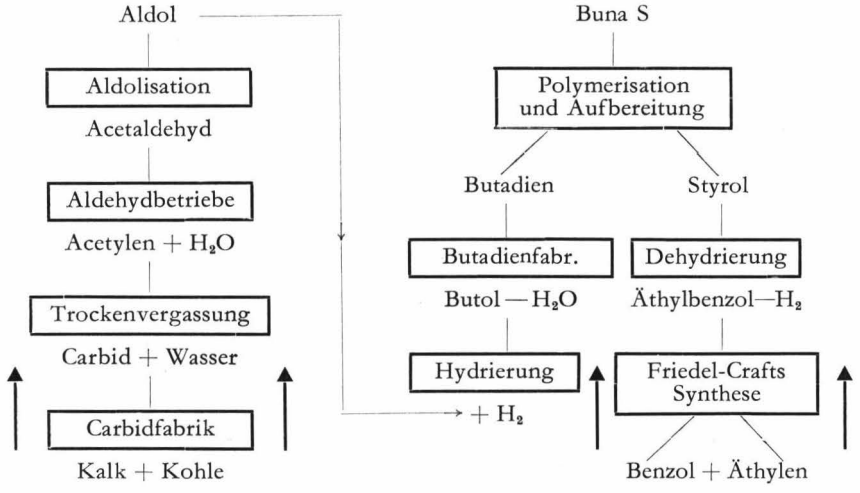
Abwässer der Bunafabrikation

Entstehung, Menge und Zusammensetzung der Abwässer

Das Schema der auf Kalk und Kohle einerseits, auf Benzol und Äthylen andererseits aufbauenden Bunafabrik in Schkopau ist aus der Darstellung ersichtlich.

Aus Kalk und Kohle entsteht in der Carbidfabrik Carbid, das mit Wasserdampf in der Tockenvergasung Acetylen ergibt. Das Acetylen wird in der Aldehydfabrik zu Acetaldehyd verarbeitet. Die weitere Verarbeitung führt über Aldol und Butol zum Butadien (s. auch Abwässer petrochemischer Anlagen).

Ferner entsteht aus Benzol und Äthylen durch die FRIEDEL-CRAFTS-Synthese Äthylbenzol, das durch die Dehydrierung in Styrol übergeht. – Die Bunawerke Hüls G.m.b.H. gehen vom Normalbutan aus. Hieraus entsteht durch Dehydrierung bei 600°C Rohbutadien, und aus diesem durch Destillation der für die Absorption benutzten Ammoniakkupferacetatlösung das reine Produkt. Der zweite Rohstoff, das Styrol, wird bezogen (14).



Butadien und Styrol werden in der Polymerisation und Aufarbeitung umgesetzt und polymerisieren zum Buna S, das zunächst als Latex vorliegt und durch Essigsäure in Form feiner Flöckchen koaguliert. Es liefert dann auf der einer Papiermaschine ähnelnden Bandmaschine ein zusammenhängendes breites Band, das in Rollenform die Fabrik verläßt.

Menge und Art der Abwässer der wichtigsten abwasserliefernden Betriebe sind aus nachfolgender Zusammenstellung ersichtlich; als weiteres Abwasser treten bei Anwendung des Aschespülverfahrens im Kraftwerk die Aschenspülwässer auf. Diese enthalten Asche und lösliche Aschenbestandteile.

Herkunft des Abwassers	Anfall je t fertigen Produktes	Verunreinigungen
1. Carbidfabrik	200 m^3	2–4 kg/m^3 Kalkkohlenstaub
2. Trockenvergasung	39 m^3	ges. Kalkwasser, H_2S
3. Chlorfabrik	60 m^3	$CaCl_2$, NaCl
4. Aluminiumchlorid	28 m^3	$AlCl_3$, $TiCl_4$, $CaCl_2$, SiO_2, Cl_2
5. Aldehydfabrik	168 m^3	schwach aldehydhaltig, Essigsäure
6. Butol-Aldol-Triol-Betrieb	47 m^3	Aldehyde, höhere Alkohole
7. Kontaktfabrik	1–2 m^3	Graphitstaub
8. Äthylbenzol	1–2 m^3	etwa 15 kg/m^3 $AlCl_3$
9. Acetylenhydrierung	15 m^3	Spuren von Öl, Aldehyde
10. Butadien	5 m^3	organ. Säuren, unges. Aldehyde
11. Styrol	6,5 m^3	benzolhaltig [NaCl, Emulgator
12. Polymerisation und Aufarbeitung	175 m^3	Kautschukflocken, Essigsäure,

Im einzelnen ist zu den Abwässern folgendes zu bemerken:

Das *Abwasser der Aldehydfabrik* fällt in klarem und nahezu farblosem Zustand an; es neigt aber zur Ausharzung und setzt dabei mäßige Mengen eines rostbraunen flockigen Niederschlages ab. Es hat saure Reaktion. Charakteristisch ist der durch die organische Verunreinigung verursachte hohe biochemische Sauerstoffbedarf (600 mg/l BSB_5) und der ebenfalls hohe Kaliumpermanganatverbrauch (rd. 700 mg/l). Diese sind auf die Gegenwart leicht oxydierbarer und zersetzlicher Aldehyde zurückzuführen. Das Abwasser ruft demzufolge starke Sauerstoffzehrung im Vorfluter hervor.



Abb. 176: Ein durch Ansätze von Polystyrol verstopfter Kanalschacht (11)

Das Destillat der Wasserkolonne in der Butoldestillation gehört seinem Gehalt an organischen Fremdstoffen nach zu den am stärksten verunreinigten Abwässern der Bunafabrikation. Es hat einen stechenden Aldehydgeruch und sehr hohen Kaliumpermanganatverbrauch (rd. 14 g/l) sowie einen biochemischen Sauerstoffbedarf von 1672 mg/l. Das Abwasser nimmt beim Stehen braungelbliche Färbung an und neigt ebenfalls zum Ausharzen.

Das *Abwasser der Butadienfabrik* fällt als milchig getrübtes Destillat an und enthält sehr viel Butadienöl in emulgierter Form. Es hat einen außergewöhnlich hohen Kaliumpermanganatverbrauch, der mit rd. 70 g/l den aller anderen Abwässer der Fabrik über-

trifft, und einen ebenfalls ungewöhnlich hohen biochemischen Sauerstoffbedarf (rd. 20 g/l). Obwohl dieses Abwasser mengenmäßig hinter den übrigen Betriebsabläufen zurücktritt, ist es bestimmend für den Verunreinigungsgrad des Gesamtabwassers. Die Abläufe der Butadienfabrik verursachen mit anderen stark riechenden Abwässern den charakteristischen «Buna»-Geruch des gesamten Werksabwassers.

Der Ablauf der Dampfstrahler in der *Styroldestillation* weist einen niedrigen Kaliumpermanganatverbrauch (84 mg/l) und biochemischen Sauerstoffbedarf (170 mg/l BSB_5) auf. Es ist vornehmlich durch aufgenommenes Styrol und sehr beträchtliche Benzolmengen verunreinigt, die beide schwer oxydierbar und biologischen Abbauvorgängen wenig zugänglich sind. Styrolhaltige Abwässer neigen zur Ausharzung, was einerseits die Reinigung erleichtert, andererseits aber den Kanalisationsbetrieb innerhalb der Fabrik erschwert (vgl. Abb. 176). Der Styrolgeruch wird durch Benzol verdeckt.

Das *Abwasser der Aufarbeitung*, das im wesentlichen von den Abläufen der Bandmaschine gebildet wird, weist als charakteristische äußere Merkmale den stechenden, vornehmlich von Styrolresten herrührenden «Buna»-Geruch auf und ist reich an ungelösten Bestandteilen, die ausschließlich aus koaguliertem Buna bestehen. Es enthält gelöste Salze (NaCl) und organische Säuren (Essigsäure) in ziemlich beträchtlichen Mengen; es besitzt ferner einen hohen $KMnO_4$-Verbrauch (1248 mg/l), aber verhältnismäßig niedrigen biochemischen Sauerstoffbedarf (165 mg/l BSB_5).

Das *Gesamtabwasser der Fabrik* ist nach mechanischer Klärung im allgemeinen sehr klar und hellgelblich gefärbt. Es hat einen stechenden «Buna»-Geruch; die Reaktion ist stark alkalisch (pH 11,8), was auf freien Ätzkalk aus den Abläufen der Carbidfabrik und Trockenvergasung zurückzuführen ist. Unter den gelösten Bestandteilen (Mittelwert 5250 mg/l) überwiegen bei weitem die anorganischen Stoffe (Kochsalz, Härtebildner). Die Menge der organischen Fremdstoffe ist aber ebenfalls ziemlich beträchtlich; der $KMnO_4$-Verbrauch bewegt sich um etwa 900 mg/l, der biochemische Sauerstoffbedarf um 430 mg/l BSB_5.

Einwirkung auf den Vorfluter. Sofern nicht eine mindestens 400- bis 500fache Verdünnung der Abwässer gewährleistet ist, muß mit dem Auftreten von Mißständen gerechnet werden. Der charakteristische «Buna»-Geruch überträgt sich auch auf den Vorfluter; er ist z. B. in der Saale unterhalb der Bunawerke in Schkopau noch 35 km flußabwärts wahrzunehmen. In solchem Wasser lebende Fische nehmen einen dem «Buna»-Geruch ähnlichen Geschmack an (8). Die zersetzungsfähigen organischen Bestandteile der Abwässer verursachen Störungen des Sauerstoffhaushaltes. Da sie z. T. leicht abbaubar sind, wie z. B. Essigsäure, geht bei aeroben Abbauvorgängen im Fluß der Entzug von Sauerstoff unter Umständen mit größerer Geschwindigkeit vor sich als die Sauerstoffaufnahme aus der Atmosphäre, so daß streckenweise völlige Sauerstoffleere eintreten kann. – Als weitere Folge der Belastung mit zersetzungsfähiger organischer Substanz läßt sich im Vorfluter, sofern die Verschmutzung nicht überhand nimmt, ein üppiges Wachstum von Abwasserpilzen beobachten. Aus der Verpilzung – in der Hauptsache handelt es sich dabei um *Sphaerolitus natans* – ergeben sich Nachteile für die Fischerei, Erschwernisse im Betrieb der Filteranlagen, die Beeinträchtigung der allgemeinen Verwendbarkeit des Wassers und schließlich auch ein Zurückdrängen der normalen Organismenwelt des Wassers, auf deren Lebenstätigkeit die Selbstreinigungskraft beruht. Durch die hohe Alkalität der Abwässer kann die vorhandene freie Kohlensäure des Vorfluterwassers restlos abgebunden werden und verschwinden. Daraus können sich nachteilige Auswirkungen auf die Lebenstätigkeit der für die Durchlüftung des Wassers wichtigen chlorophyllhaltigen Organismen ergeben.

Aufbereitung und Reinigung der Abwässer

Grundlage der Abwasserreinigung bildet im Bunawerk Schkopau die gegenseitige Ausfällung der aluminiumchloridhaltigen Abwässer der Aluminiumchloridfabrik und des Äthylbenzolbetriebes einerseits und der ätzkalkhaltigen Abwässer der Carbidfabrik und Trockenvergasung andererseits bei ihrem Zusammenfluß in den Abflußkanälen. Die dabei entstehende Ausflockung von Aluminiumhydroxyd wird durch andere Schwebestoffe der Abwässer, insbesonder Kalk- und Ascheteilchen, beschwert und wirkt niederschlagend auf alle in ungelöster oder halbgelöster Form vorliegenden Verunreinigungen.

Mischung der Abwässer. Um den Erfolg dieser von selbst sich vollziehenden chemischen Klärung zu gewährleisten, sind besondere Einrichtungen nicht erforderlich. Der Anfall der maßgeblichen Abwässer erfolgt mit großer Stetigkeit, und da infolgedessen im Mengenverhältnis von Kalk und Aluminiumchlorid keine wesentlichen Schwankungen eintreten, kann auf Ausgleichsbecken, Abflußregler, Dosierungsanlagen, pH-Regler und andere, bei der chemischen Klärung gewöhnlich benötigte Einrichtungen verzichtet werden. Es genügt, am Endpunkt des Abflußkanals ein Mischgerinne anzuschließen, um alle für die einwandfreie Klärung notwendigen Voraussetzungen zu erfüllen. Dieses Mischgerinne ist in der Bunafabrik in Schkopau so ausgebildet, daß trotz der ausgesprochenen Neigung des Abwassers zur Schaumbildung und der großen Haltigkeit des Schaumes bei Gegenwart ungelöster Stoffe keine betrieblichen Schwierigkeiten durch das Schäumen in der Rinne eintreten. An Stelle der turbulenten Mischung, wie sie bei älteren Ausführungsformen solcher Rinnen, etwa durch eingebaute Prallwände, bewirkt wurde, tritt eine durch bogenförmige Aus- und Einbuchtungen der Seitenwände erzielte Umwälzung des Abwassers ein. Die Sohle ist schalenförmig und leicht gewellt, wobei die Wellen schräg zur Längsachse verlaufen und daher den Durchfluß des Abwassers spiralförmig gestalten. Die Länge des Mischgerinnes der genannten Fabrik beträgt 75 m.

Mechanische Klärung. Die Klärung des geflockten Abwassers muß wegen des starken Schlammanfalls, der etwa 5 bis 6% der Abwassermenge beträgt, in Anlagen mit kontinuierlichem Schlammabzug erfolgen. Für diesen Zweck haben sich z. B. Kremer-Klärbecken mit in Trichter aufgelöster Sohle bewährt (s. S. 69). Eine einstündige Klärzeit hat sich als ausreichend erwiesen, um einen klaren, schwebestofffreien Ablauf zu erzielen. Als Reserve sind etwa 25% des erforderlichen Klärraums vorzusehen. — Die Neigung der ungelösten Stoffe, sich an Luftbläschen anzulagern und aufzutreiben, ist bei der *Schaumkraft des Abwassers* sehr groß; durch Besprühen der Wasseroberfläche mit feinen Wasserstrahlen kann ihr in wirksamer Weise begegnet werden.

Schlammbehandlung. Die Klärrückstände bestehen zum weitaus überwiegenden Teil aus anorganischer Substanz und sind nicht zersetzlich. Hauptbestandteile sind gelöschter Kalk, Ascheteilchen und Aluminiumhydroxyd. Die Schlammentwässerung wurde in den Buna-Werken in Schkopau ursprünglich auf Trommelfiltern Bauart «Imperial» (s. S. 60) durchgeführt, war aber mit Schwierigkeiten verknüpft, da der gelöschte Kalk eine rasche Verkrustung und Verstopfung der Filter bewirkte. Man hat aus diesem Grunde die Schlammfiltration aufgegeben und pumpt die Klärrückstände jetzt in flüssigem Zustande auf die Aschenhalde. Dort lagern sich die Feststoffe ab, während das Schlammwasser in geklärtem Zustande in die Werkskanalisation abfließt.

Getrennte Aufbereitung einzelner Betriebsabläufe. Die gesonderte Vorbehandlung einzelner Betriebsabwässer *vor* ihrer Ableitung in die Werkskanäle kann die Rückgewinnung verwertbarer Bestandteile oder die Beseitigung störender Stoffe bezwecken. Getrennt behandelt werden:

a) die *Abwässer der Carbidfabrik*, vornehmlich um die Alkalität des Gesamtablaufs und daraus sich ergebende nachteilige Auswirkungen auf den Vorfluter zu vermindern. Der in ungelöster Form vorliegende Kalk sollte zum größeren Teil den übrigen Betriebsabwässern ferngehalten werden; das Kalkwasser hingegen erleichtert die Ausflockung der aluminiumchloridhaltigen Abwässer und damit auch die Gesamtabwasserreinigung der Fabrik. – Der abgeschiedene Kalk kann als Bodenverbesserungsmittel landwirtschaftlich verwertet werden. Zur Abscheidung des Kalkes genügt eine einfache Absetzgrube, die verhältnismäßig klein gehalten werden kann. Ausreichende Klärwirkung ist mit einer 30 Minuten währenden Durchflußzeit zu erzielen;

b) die *Abwässer der Aldehydfabrik* zwecks Rückgewinnung der von ihnen mitgeführten Teilchen der Kontaktsubstanz. Für die Sedimentation in Absetzanlagen oder -gruben genügt, da die Kontaktsubstanz ein hohes spezifisches Gewicht hat, eine Klärdauer von 20 Minuten. – Durch anschließende Belüftung der Abwässer kann der biochemische Sauerstoffbedarf rasch herabgesetzt werden; der leichtflüchtige Acetaldehyd wird dabei ausgetrieben (11);

c) die *Abwässer des Styrolbetriebes.* Diese enthalten Benzol und müssen vor ihrer Ableitung in die Werkskanalisation durch einen Ölabscheider geführt werden, da sonst Explosionsgefahr besteht. Mit Benzin- und Benzolabscheidern üblicher Bauart ist wegen der in Betracht kommenden Abwassermengen (s. oben) keine ausreichende Wirkung zu erzielen. In diesem Falle sind vielmehr größere Becken oder Gruben mit entsprechenden Vorrichtungen zur Zurückhaltung des Benzols, wie z. B. Tauchwände, Schwimmstoffabstreifer, Ölsümpfe usw. am Platze. Da das Benzol nicht in emulgierter Form vorliegt, läßt sich mit einer $1^1/_2$- bis 2stündigen Klärzeit eine praktisch vollständige Abscheidung erreichen. – Die Neigung des Styrols zu polymerisieren und dann auszuharzen kann mit Erfolg bei der Reinigung der styrolhaltigen Abwässer ausgenutzt werden (s. unten, Abwässer des Butadienbetriebes);

d) die *Abwässer der Aufarbeitung.* Die Abläufe der Bandmaschine enthalten größere Mengen verwertbarer Buna-Teilchen, deren Erfassung möglich und lohnend ist. Man bedient sich dabei der Flotation, da hierfür durch die Anwesenheit von Emulgatoren, die als Schäumer wirken, günstige Voraussetzungen gegeben sind. Besonderer Zusätze bedarf es nicht. Die Buna-Teilchen steigen als breiiger Schaum an die Wasseroberfläche auf und werden zur Bandmaschine zurückbefördert. – Die Flotation wird in den Buna-Werken in Schkopau in Wolf-Schwimmstoffängern (s. S. 61) durchgeführt. Die Reinigungswirkung war nahezu vollkommen. Was an Schwebestoffen im Abwasser verblieb, waren geringfügige Mengen, die vernachlässigt werden konnten. Ihre entgültige Abscheidung erfolgte in der Kläranlage für das Gesamtabwasser der Fabrik. – Um den Gehalt der Abwässer an stark riechenden Stoffen herabzusetzen, müßten vor allem die konzentrierten Anteile für sich abgeführt und belüftet werden;

e) die *Abwässer des Butadienbetriebes.* Eine weitgehende Rückgewinnung des Butadienöls läßt sich innerhalb des Betriebes durch verbesserte Ölabscheidung erreichen. Auf diese Weise kann der Kaliumpermanganatverbrauch des Abwassers von durchschnittlich 75 auf 20 bis 30 g/l herabgesetzt werden.

Zur vollständigen Beseitigung des Geruches sowie zur weitgehenden Herabsetzung des Verunreinigungsgrades dieser Abwässer hat sich das Magdeburger P-Verfahren (s. S. 91) als geeignet erwiesen (7). Der Durchsatz an Butadienabwasser konnte in einer 100 m³ fassenden Versuchsanlage auf 25 bis 30 m³ in 24 Stunden gesteigert werden. Bei höherer Belastung versagte der biologische Abbau. – Das gereinigte Abwasser hatte einen nur eben noch wahrnehmbaren lackartig-aromatischen Geruch. Es war praktisch farblos, von mäßigem Kaliumpermanganatverbrauch (rd. 300 mg/l) und geringfügigem biochemischem Sauerstoffbedarf.

Bei stark alkalischer Reaktion neigen butadienhaltige Abwässer zum Ausharzen. Diese Eigenschaft tritt in Gegenwart von Styrol verstärkt hervor. Praktisch läßt sich dies bei der Reinigung der Abwässer ausnutzen, wenn man Styrol- und Butadienabwässer mit Kalkrückständen und Asche zusammenführt und sie z. B. auf der Schlammhalde ausreagieren läßt (11).

Die Einleitung der Abwässer einer Bunafabrik in Gemeindekanalisationsanlagen kommt nicht in Betracht, weil sie durch ihre Menge und Zusammensetzung große Schwierigkeiten in der Gemeinde-Kläranlage verursachen würden. Für die Versickerung in den Untergrund sind die Abwässer ebenfalls ungeeignet, weil sie die Grundwasserbeschaffenheit nachteilig beeinflussen würden. Unter bestimmten Voraussetzungen und kontrollierten Bedingungen kann aber die Versickerung einzelner, stark verunreinigter Anteile des Werksablaufes die Lösung der Abwasserfrage erleichtern.

IV. Vollsynthetische Fasern

Im Zusammenhang mit der Herstellung von Polyvinyl-, Polyacryl- und Polyesterverbindungen sind Schwierigkeiten bei der Reinigung und Beseitigung der Abwässer bisher nicht in Erscheinung getreten. Wahrscheinlich werden etwaige nachteilige Eigenschaften der Abwässer durch ihre Mischung mit anderen Werksabläufen verdeckt.

Außer diesen zu den Kunststoffen im weitesten Sinne gehörenden Erzeugnissen haben durch *Polykondensation* bzw. *Polymerisation* von höheren Amidoverbindungen hergestellte Kunstfasern (Nylon, Perlon u. a.) Bedeutung gewonnen (2). Ausgangsprodukt für diese Fasern ist gewöhnlich Phenol bzw. Benzol, das über Cyclohexanol in Cyclohexanon und nach Zusatz von Hexamethylendiamin bzw. Hydroxylamin in adipinsaures Hexamethylendiamin bzw. ε-Aminocaprolactam umgewandelt wird. Diese beiden Stoffe werden meistens als reine zerkleinerte Salze von chemischen Fabriken bezogen und in den Kunstfaserbetrieben weiterverarbeitet.

In Deutschland (9, 10) wird ε-Aminocaprolactam unter Zusatz von wenig Wasser gelöst, durch Filtration gereinigt und in Autoklaven bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck zu einem *Polyamid* («Perlon L») polymerisiert. Dieses Produkt wird nach Verdampfen des überschüssigen Wassers noch zähflüssig zu einem Band ausgezogen und dann zu Schnitzeln zerkleinert. Die Schnitzel werden in einem Rührwerksbehälter mehrmals mit kochendem (gewöhnlichem, permutiertem und schließlich destilliertem) Wasser gewaschen, um die unveränderten Lactamanteile herauszulösen, in Zentrifugen von den *Waschwässern* getrennt und bei 100–120°C getrocknet. Die durch Spinnen im Schmelzfluß erhaltenen Fäden werden an der Luft gekühlt, auf Zwirnmaschinen unter Verwendung fein emulgierter mineralischer Öle verstreckt und durch kurze Nachbehand-

lung mit heißem bzw. warmem Wasser (Druckwäsche) von den letzten Lactamresten befreit. – Aus den Waschwässern kann durch Eindampfen Lactam zurückgewonnen werden; das abdestillierte Wasser läßt sich von neuem zur Auslaugung der Polyamidschnitzel verwenden.

Die auf die geschilderte Weise entstehenden *Abwässer der Perlonseideerzeugung* (je t Fertigprodukt etwa 4–5 m^3) sind kolloid getrübt, gelblichgrau gefärbt, ohne besonderen Geruch und von schwach alkalischer Reaktion (pH unter 7,5). Sie sind arm an Schwebestoffen und enthalten rund 2,5 g/l gelöste, überwiegend organische Bestandteile; davon sind über 200 mg/l ätherlöslich (Öl u. a.). Ihr hoher Stickstoffgehalt (fast 500 mg/l) rührt nahezu ausschließlich von organischen Verbindungen her. Da diese einfach zusammengesetzte Amidokörper (ohne Benzolkern oder Doppelbindungen, ferner schwefelfrei) sind, ist der Kaliumpermanganatverbrauch nicht besonders hoch (rund 500 mg/l). Ihr biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB_5) liegt unter 50 mg/l. Auffällige Zersetzungserscheinungen machen sich nicht bemerkbar. – Für sich allein sind diese Abwässer einem biologischen Abbau nur schwer zugänglich; sie wirken auf chlorophyllhaltige Wasserpflanzen nicht schädlich. – Vor Einleitung in städtische Entwässerungsanlagen ist eine Abkühlung und ein Ausgleich der Abwässer in einem Aufhaltebecken für den halben Tagesanfall notwendig. In Mischung mit fäulnisfähigen häuslichen Abwässern im Verhältnis von mindestens 1 + 3 können sie biologisch gereinigt werden.

Schrifttum zu IV 1:

1. Henglein, F. A., Grundriß der chemischen Technik, 10. Aufl., Weinheim 1959, Verlag Chemie G.m.b.H.
2. Chem. Industrie 3 (1951), Nr. 10, Sonderheft «Kunststoffe in Deutschland». Düsseldorf, Verlag Handelsblatt G.m.b.H.; Kunststoffe 48 (1958), 133.
3. Weingand, R., Die Herstellung von künstlichen Därmen aus Cellulose. Chem.-Ztg. 62 (1938), 7–9.
4. Niersverband (Viersen), Jahresbericht 1938, 15/16.
5. Meis, H., Rohstoff-Fragen der Kunststoffsynthese. Kunststoffe 44 (1954), 6–7.
6. Konrad, E., Über die Entwicklung des synthetischen Kautschuks in Deutschland. Angew. Chem. 62 (1950), 491–496.
7. Nolte, E., Versuche zur Reinigung verschiedener industrieller Abwässer und Abwasserstoffe mittels des Magdeburger P-Verfahrens (Unterabschnitt «Bunen-Abwässer der Bunaherstellung»). Beiträge zur Wasser-, Abwasser- und Fischereichemie a. d. Flußwasser-Untersuchungsamt Magdeburg 1947, H. 2, 28–29.
8. Bandt, H.-J., Geschmacksverschlechterung bei lebenden Speisefischen. Ebd. 1946, H. 1, 36–39.
9. Böhringer, H. und Schuller, E., Herstellung und Eigenschaften der Perlonseide. Kunstseide und Zellwolle 28 (1950), 113–116.
10. Jentgen, H., Spinnverfahren bei der Herstellung von Nylon und Perlon. Reyon, Synthetica, Zellwolle 29 (1951), 9–20.
11. Bordo, J. A., Abwasserreinigung in einem chemischen Großbetrieb. Die Deutsche Wasserwirtschaft 41 (1951), 239–246.
12. Kirchgessner, N. H., Phenole recovery by use of isopropylether. Sewage & Industr. Wastes 30 (1958), 191–198.
13. Waldmeyer, T., Treatment of formaldehyde wastes by activated sludge methods. Journ. Proc. Inst. Sewage Purific. 1952, I, 52–59.
14. Baumann, P., Die Bunawerke Hüls (Ein neuer Großbetrieb der petrochemischen Industrie). Erdöl u. Kohle 11 (1958), 833–835; ferner: Abwasserreinigung in der chemischen Industrie. Ber. ATV 7 (1956), 196–211.

m) Abwässer der photochemischen und Filmindustrie

Allgemeines

Die photochemische und Filmindustrie umfaßt Fabriken zur Herstellung photographischer Papiere, lichtempfindlicher Platten und Filme, Kopieranstalten und Betriebe zur Anfertigung illustrierter Postkarten und Bilder. Mit der Abfallverwertung befassen sich Betriebe, in denen verbrauchte Filmstreifen unter Rückgewinnung des Silbers der lichtempfindlichen Schicht zu einem Rohstoff für die Lackindustrie aufgearbeitet werden. Die Herstellung der Rohfilmstreifen selbst fällt in das Gebiet der Kunststoffindustrie; bezüglich der dabei anfallenden Abwässer s. IV 1.

Entstehung, Menge und Zusammensetzung der Abwässer

Photographische Filme, *Platten* und *Papiere* erlangen ihre Lichtempfindlichkeit durch eine aufgetragene Gelatineschicht, in der lichtempfindliche Silbersalze (Bromsilber, Chlorsilber oder ein Gemisch beider) in feiner Emulsion enthalten sind. Zur Herstellung dieser Schicht wird Brom- bzw. Chlorsilber aus den entsprechenden Kaliumsalzen und Silbernitrat in warmer Gelatinelösung gefällt und einer nachträglichen Wärmebehandlung (Reifung) unterzogen. Zur Sterilisation der Gelatine werden u. a. auch Phenole zugesetzt. Man läßt dann die Emulsion durch Abkühlung erstarren, entfernt durch Waschen die löslichen Salze und Desinfektionsmittel, schmilzt wieder und trägt die Gelatine schließlich auf die Platten, Filme usw. auf. Als letzter Arbeitsgang folgt dann das Trocknen.

Die anfallenden Abwässer sind *Reinigungswässer*, die Reste der oben genannten Stoffe enthalten. Sie entstehen nur in verhältnismäßig geringer Menge, sind aber konzentriert. Ferner fallen *Wasch-* und *Spülwässer* an, mit denen die Salze und Desinfektionsmittel aus der Emulsion herausgelöst werden. Diese Abwässer sind von mehr harmloser Beschaffenheit; ihre Menge ist aber beträchtlich und steigt in größeren Betrieben auf mehrere 1000 m^3 täglich an. – Als Verunreinigung enthalten die Abwässer solcher Betriebe vornehmlich Gelatine, außerdem – stark zurücktretend – gelöste Salze und Spuren bis geringe Mengen von Silber. Die Silberkonzentration ist zu schwach, um auf niedere Organismen, insbesondere Bakterien, toxische Wirkungen auszuüben (1). Bei der Untersuchung eines solchen Abwassers stellte KAMMANN (1) einen Gesamtstickstoffgehalt von 50 mg/l N und einen $KMnO_4$-Verbrauch von 300–400 mg/l fest. In einem anderen Falle ergab die mehrfach wiederholte Untersuchung der Abwässer einer Filmfabrik einen $KMnO_4$-Verbrauch zwischen 50 und 60 mg/l und Stickstoffwerte unter 25 mg/l Gesamt-N. Die pH-Werte schwankten zwischen 7,18 und 7,33; der Gesamtgehalt an gelösten Bestandteilen lag stets unter 250 mg/l. Die Abwässer erwiesen sich als fäulnisunfähig.

In Kopieranstalten und *Betrieben zur Herstellung von illustrierten Postkarten und Bildern* sind es die gleichen Arbeitsvorgänge, wie sie im kleinen jedes photographische Laboratorium anwendet. Sie umfassen das Entwickeln, Fixieren und Härten der Negative, Kopieren und Färben der Abzüge u. a. m. Die anfallenden Abwässer bestehen einerseits aus den verbrauchten Badflüssigkeiten, andererseits aus den Spül- und Waschwässern, die beim Wässern der Aufnahmen und Abzüge entstehen. Die Abwassermenge kann bei größeren Betrieben mehrere 1000 m^3 am Tage betragen. An dieser Menge sind nach PRITZKOW (2) verbrauchte Badflüssigkeiten etwa im Verhältnis 1:100 beteiligt.

Die *Verunreinigung der Abwässer* wird durch die im Betriebe verwendeten Chemikalien bedingt. Hierzu gehören u. a.: Entwicklersalze (vornehmlich mehrwertige Phenole, Aminoderivate des Phenols und solche der Phenolabkömmlinge), Thiosulfat, Natriumsulfit, Pottasche, Kochsalz, Chlorcalcium, Borax, Calciumsulfat, Eisenchlorid, Eisenoxalat, Alaun, Ferri- und Ferrocyankalium, Bleinitrat, Kupferchlorid, Chromsalze, Salzsäure, Hypochlorit usw., sowie daraus während der Arbeitsvorgänge oder beim Zusammenfließen verbrauchter Badflüssigkeiten entstehende Umsetzungsprodukte.

Über die Menge und Konzentration der in einem speziellen Fall zur Ableitung gelangenden wichtigsten Badflüssigkeiten finden sich folgende Angaben in der erwähnten Veröffentlichung von PRITZKOW (2):

Art des Abwassers	Häufigkeit des Anfalls	Menge m^3	Bestandteile
Thiosulfatbad . . .	1 mal täglich	1,5–2,0	10%ige Lösung von Thiosulfat und Umsetzungsprodukten
Essigsäurebad . .	1 mal täglich	4–5	Essigsäure (1%), $CaCl_2$, KCl, $CaSO_4$, $FeCl_3$
Hypochloritbäder .	mehrmals täglich	0,6	2–3% stark verbrauchtes Hypochlorit
Salzsäurebäder . .	mehrmals täglich	0,6	stark verbrauchte 1–2%ige Salzsäure
Ferricyankalibad . .	unregelmäßig	0,6	20–25 kg Ferricyankalium, 5–6 kg Ferrocyankalium, 2 kg KBr
Entwicklerbad . .	unregelmäßig	0,6	8 kg Na_2SO_3, 6 kg K_2CO_3, 1–2 kg Eikonogen, KBr
Alaunbäder	2–3 mal wöchentlich	0,6	7% Alaun
Kochsalzbäder . .	2–3 mal wöchentlich	0,5–0,6	25% Kochsalz, Ferricyankalium, $Pb(NO_3)_2$, $FeCl_3$
Kupferchloridbad .	unregelmäßig		30 kg $CuSO_4$, 60 kg NaCl,
Boraxbäder	in großen Zeitabständen	0,5	3 kg H_2SO_4 in 100 l 2% Borax

Diese Badflüssigkeiten verteilten sich auf eine Gesamtabwassermenge von 1500 m^3 täglich. Tagesdurchschnittsproben des Abwassers reagierten schwach sauer bis schwach alkalisch und hatten einen Abdampfrückstand von 253 bis 578 mg/l.

In Betrieben, die sich mit der *Verwertung von abgespielten Filmstreifen* befassen, wird das Material zunächst zwecks Aufweichung der Gelatineschicht in Bädern mit reinem Wasser, dann zur Zerstörung der Schicht mit 10%iger Natronlauge behandelt. Die nach dieser Behandlung durchsichtigen Filmstreifen werden anschließend in Spülbädern von mitgeschleppten Laugenresten befreit, in Zentrifugen entwässert und schließlich getrocknet. In der Natronlauge sammeln sich Silberrückstände als feinflockiger Bodensatz an; sie werden durch Zentrifugieren abgetrennt. Ein kleinererer Teil der Natronlauge wird täglich abgelassen und durch frische Lauge ersetzt, während der restliche Teil im Kreise umläuft.

Die anfallenden *Abwässer* haben stark alkalische Reaktion und enthalten nur wenig Ungelöstes. Je nach dem Anteil der verdünnend wirkenden Wasch- und Spülwässer schwankt die Zusammensetzung etwa innerhalb folgender Werte:

Abdampfrückstand	1740–5878;	im Mittel 3920 mg/l
davon Glühverlust	600–2626;	im Mittel 1350 mg/l
Gesamtstickstoff (N)	88–419;	im Mittel 248 mg/l
$KMnO_4$-Verbrauch	730–2915;	im Mittel 1630 mg/l
Alkalität (cm^3n/10 HCl je Liter)	94–268;	im Mittel 200 cm^3

Faulprobe nach Neutralisation: fast ausnahmslos negativ

Der einem täglichen Verbrauch von 60 kg Ätznatron entsprechende tägliche Abwasseranfall beträgt 25 bis 40 m^3.

Reinigung und Beseitigung der Abwässer

Die bei der *Herstellung photographischer Filme, Platten und Papiere* anfallenden, nur wenig verunreinigten Waschwässer können nach Abscheidung der ungelösten Bestandteile einem leistungsfähigen Vorfluter ohne weitere Behandlung zugeführt werden. Die Reinigungswässer bedürfen u. U. einer besonderen Behandlung, namentlich wenn sie Phenole in größerer Menge enthalten, da sie zur Massenentwicklung von Abwasserpilzen und zu anderen Mißständen führen. Die Reinigung kann auf Bodenfiltern oder auf künstlichem biologischem Wege in Tropfkörpern durchgeführt werden (1). Wegen der einseitigen Zusammensetzung der Abwässer ist die Beimischung von häuslichen Abwässern zweckmäßig. Die Bemessung der Anlagen kann nach den üblichen Grundsätzen erfolgen (s. S. 83).

Für die Reinigung der *Abwässer von Kopieranstalten* und von Betrieben zur Herstellung von illustrierten Postkarten usw. ist in jedem Falle die Abtrennung und gesonderte Behandlung der konzentrierten Anteile, d. s. die Badflüssigkeiten, am Platze. Die verbrauchten Bäder können entweder aufgearbeitet werden oder durch gegenseitige Neutralisation und Umsetzung von schädlichen Eigenschaften z. T. befreit werden, ohne daß es einer besonderen chemischen Behandlung bedarf. Wegen des in letzterem Falle unter Umständen beträchtlichen Schlammanfalles müssen die zur Aufnahme der Abwässer dienenden Reaktionsbecken, um gleichzeitig auch als Ausgleichsanlage dienen zu können, hinreichend groß bemessen sein. Dies ist im allgemeinen der Fall, wenn das Becken den gesamten Anfall an Badflüssigkeit von mindestens drei Tagen bis einer Woche aufzunehmen vermag. – Für die Aufarbeitung von silberhaltigen Fixierlösungen benutzt Piontelli (3) ein elektrolytisches Verfahren, bei welchem die Fixierlösung gleichzeitig regeneriert wird. Auf chemischer Fällung mit Magnesiumsulfat in Verbindung mit Alkalien oder Kalk beruht ein Verfahren der Eastman Kodak Co. (US-Pat. 2507175). Ferner sind für diese Zwecke auch Kunstharzaustauscher verwendet worden (4).

Die Konzentration der in dieser Weise vorbehandelten Abwässer ist zwar noch beträchtlich, auch können schädliche Bestandteile, wie z. B. freie Säuren, Chlor, mehrwertige Phenole und Phenolderivate usw., in störender Menge darin enthalten sein, doch wird im Regelfalle eine Gefährdung des Vorfluters vermieden, wenn die in großer Menge anfallenden Spül- und Waschwässer zur Verdünnung herangezogen werden. Da dabei mit nachträglichen Fällungen und Ausflockungen zu rechnen ist, muß das Mischabwasser vor seiner endgültigen Ableitung durch ein Reaktionsbecken geführt werden, in welchem sich die ausgeschiedenen Stoffe

absetzen können. Der Größe nach muß dieses Aufhaltebecken den Tagesanfall an Abwasser aufnehmen können. Der größeren Betriebssicherheit wegen ist seine Zweiteilung ratsam, damit die von Zeit zu Zeit notwendige Entschlammung ohne Unterbrechnung des Betriebes vorgenommen werden kann.

Die Reinigung der Abwässer von Betrieben, die sich mit *Aufarbeitung von Filmabfällen* befassen, kann entweder auf chemischem oder auf biologischem Wege durchgeführt werden. Als Fällmittel eignen sich Kaliumpermanganat, das in Mengen von 500 mg/l angewandt werden muß, und Kalk, der bei Zusätzen von etwa 2,5 g/l eine gute Flockungswirkung ausübt. Die organische Substanz des Abwassers wird durch die chemische Fällung nur etwa zur Hälfte erfaßt. – Die *biologische Reinigung* ist aus praktischen Gründen nur in Mischung mit häuslichen Abwässern durchführbar, wobei ein Mischungsverhältnis von einem Teil oder mehr häuslichen Abwassers auf drei Teile Betriebsabwasser gegeben sein muß. Unter diesen Umständen läßt sich in einer Mehrkammerfaulgrube ein weitgehender Abbau der organischen Substanz durchführen, ohne daß die alkalische Reaktion des Abwassers dabei störend in Erscheinung tritt. Das durch Faulung vorgereinigte Abwasser ist der Tropfkörperbehandlung zugänglich. Auf die organische Substanz bezogen, läßt sich durch die Faulung eine etwa 66%ige, durch Faulung und nachfolgende Tropfkörperbehandlung eine 90%ige Reinigungswirkung erzielen.

Einleitung in städtische Entwässerungsanlagen. Gegen die Aufnahme der Abwässer von Filmfabriken und Filmabfall-Verwertungsbetrieben in Gemeindekanalisationen sind im allgemeinen keine ernsthaften Einwände zu erheben. Das gleiche gilt auch für die Abwässer von Kopieranstalten und verwandten Betrieben, sofern diese vorher durch den Aufenthalt in einer Ausgleichsanlage ihre korrosiven Eigenschaften eingebüßt haben.

Schrifttum

1. Kammann, O., Die Beseitigungsmöglichkeiten neuartiger Abwässer. Techn. Gemeindebl. 26 (1923/24), 27–32.
2. Pritzkow, A., Abwässerbeseitigung einer Fabrik photographischer Papiere und Bilder. Mitt. a. d. Kgl. Prüf.-Anst. f. Wasserversorgg. u. Abw.-Beseitigg. H. 14 (1911), 103–118.
3. Piontelli, R., Neuartige Methode und Vorrichtung zur Rückgewinnung von Silber aus photographischen Fixierbädern unter Regeneration der Badflüssigkeit. Chim. e. Industr. 29 (1947), 238. Ital. Pat. 421922.
4. Gregor, H. P. und Sherman, N. N., Demineralization of photographic wash water by ion-exchange. Journ. Soc. Motion Pictures Eng. 53 (1949), 183–192.

V. Giftwirkung von Abwasserbestandteilen auf Pflanzen und Tiere

Vorbemerkungen

Für die Beurteilung der Giftwirkung von Abwässern ist nicht allein ihr Verhalten gegenüber Fischen und Fischnährtieren im Vorfluter, sondern auch gegenüber Bakterien und anderen niederen Organismen sowie Pflanzen in Abwasserreinigungsanlagen, auf Rieselfeldern und in Vorflutergewässern zu berücksichtigen. In der folgenden Zusammenstellung sind Literaturangaben hierüber zusammengetragen und in knapper Form wiedergegeben.

Die Zusammenstellung kann auf die vielen Fragen, die sich hinsichtlich der Giftwirkung bestimmter Abwässer ergeben, keine erschöpfende Antwort geben, sondern soll, worauf besonders hingewiesen sei, lediglich eine vorläufige Orientierung ermöglichen und dem an diesen Fragen interessierten Leser das Auffinden der einschlägigen Literatur erleichtern.

Die Angaben beruhen zum weitaus größten Teil auf den Ergebnissen von Laboratoriumsversuchen, die unter wenig einheitlichen Bedingungen, meist mit beschränkter Zielsetzung und fast in allen Fällen mit starker, aber ebenfalls uneinheitlicher Beschränkung der Versuchsdauer durchgeführt wurden. Daraus erklären sich z. T. die Widersprüche in den Angaben verschiedener Autoren. Die Bemühungen um die Vereinheitlichung der Versuchsdurchführung sind erst jüngeren Datums.

Für die Kennzeichnung der Giftigkeit eines Stoffes gegenüber Fischen sind seine Konzentration und die Einwirkungszeit von Bedeutung. Die Wechselbeziehungen zwischen diesen beiden Faktoren ändern sich, wenn andere Einflüsse eine Änderung erfahren, und es können sich dann, je nach der Fischart, dem pH-Wert, der Temperatur und dem Sauerstoffgehalt des Wassers beträchtliche Abweichungen ergeben.

Innerhalb der Einwirkungszeit werden folgende Phasen unterschieden:

Eintrittszeit = Zeitdauer bis zum ersten Sichtbarwerden einer Giftwirkung,

Manifestationszeit = Widerstandsdauer = Zeitdauer bis zum Eintritt des Gleichgewichts- oder Bewegungsverlustes,

Letalzeit = Zeitdauer, innerhalb der die Versuchsfische soweit geschädigt werden, daß sie nach Wiedereinbringen in frisches Wasser sich nicht mehr erholen.

Todeszeit = Zeitdauer vom Beginn der Giftwirkung bis zum Tode des Tieres.

Der Schwellenwert entspricht derjenigen Giftkonzentration im Wasser, welche beim Fisch gerade noch eine akute Vergiftung hervorruft. Nach BANDT ist unter «Schwellenwert der Giftwirkung» die niedrigste Konzentration zu verstehen, bei der im Aquarienversuch innerhalb einer Beobachtungszeit von 3 bis 4 Tagen noch eine wesentliche Beeinflussung (zumeist Seitenlage) eintritt und auf Grund vieler Bestätigungen in der Praxis mit fischereilichen Schädigungen (Abwanderung, Fischsterben) zu rechnen ist.

Die Tödlichkeitsgrenze entspricht derjenigen Konzentration, bei der das Gift noch eine tödliche Wirkung ausübt; sie steht in Wechselbeziehung zur Einwirkungszeit.

Ferner ist zu beachten, daß die praktisch bedeutsame Frage, welche Verdünnung notwendig ist, um den Fischbestand eines Gewässers zu erhalten, durch die Angabe der Schädlichkeitsgrenze nicht beantwortet wird. Die Schädlichkeitsgrenze gibt im allgemeinen lediglich die Konzentration an, die während *kurzer* Versuchsdauer ohne erkennbare dauernde Schädigung gerade noch ertragen wird. Bei *Dauereinwirkungen* muß die Verunreinigung des Wassers in wesentlich engeren Grenzen gehalten werden, um das Abwandern der Fische oder die Verödung des Gewässers zu vermeiden. – Außer den rein toxischen Wirkungen spielen bei der Beurteilung von Fischereischäden auch die Geschmacksbeeinflussung des Fischfleisches und die Beeinträchtigung der Lebensbedingungen der Fische, z. B. durch Temperatureinflüsse, Rückgang des Nahrungszuwachses, Verfärbung des Wassers usw., eine nicht unerhebliche Rolle. Sie müssen ebenfalls berücksichtigt werden, wenn auch nähere Angaben darüber in dieser Zusammenstellung fehlen.

Erhöhte Wassertemperaturen verstärken im allgemeinen die Wirkung der Gifte, da mit der erhöhten Atmungstätigkeit mehr Gift in der Zeiteinheit aufgenommen wird. Erhöhte Giftwirkung kann sich auch durch die Kombination verschiedener Gifte (24, 47) ergeben; ferner können sich Giftwirkungen gegenseitig aufheben. Die Angaben in der Literatur hierüber sind spärlich.

Acetaldehyd. *Fische:* Bei 24 Stunden Einwirkungszeit wirkt Acetaldehyd in einer Konzentration von 60 mg/l noch nicht tödlich. Die unterste Grenze der Letalwirkung liegt bei 70 mg/l (119).

Acetaldol. *Niedere Organismen:* Acetaldol wirkt in Komzentrationen über 600 mg/l auf Bakterien toxisch (130).

Acridin. *Fische:* Acridin wirkt auf Fische in einer Konzentration von 0,7 mg/l tödlich (131).

Acrylnitril. *Fische:* Die mittlere Toleranzgrenze für Acrylnitril beträgt bei 24 Stunden Einwirkungszeit 24,5 mg/l. Eine Konzentration von 30 mg/l wirkt mit 100%iger Mortalität (119).

Niedere Organismen: Die biologischen Abbauvorgänge bei der Bestimmung des 10tägigen biochemischen Sauerstoffbedarfs werden durch Acrylnitril in Konzentrationen bis zu 1 g/l nicht beeinflußt (130).

Alkalien. Alkalien üben nach BANDT (1) auf Fische keine eigentliche Giftwirkung aus, sondern bewirken Verätzungen der Oberhaut und der Kiemen. Fische gehen durch allmähliche Zerstörung ihres Atmungsorganes an Erstickung zugrunde. Die Grenze, von der an das pH im alkalischen Bereich tödlich wirkt, beträgt für

Bachforellen	9,2
Regenbogenforellen	9,2
Barsche	9,2
Plötzen	10,4
Kaulbarsche	9,2
Hechte	10,7
Karpfen	10,8
Schleien	10,8
Krebse (Fluß-, Amerikanerkrebse, Wollhandkrabbe)	10,2

Aluminiumsalze. Die Schädlichkeitsgrenze des Aluminiumsulfats gegenüber *Fischen* liegt nach HELFER (3) bei 1000 mg/l. – PULLEY (106) berichtet über Untersuchungen, in denen eine Konzentration von 44 mg/l Aluminiumchlorid von Seewasserfischen, Garneelen und Austern ertragen wurde. 88 mg/l $AlCl_3$ führten aber bei einigen Versuchsfischen nach mehr oder weniger langer Einwirkungszeit zum Tode. Bei 132 mg/l $AlCl_3$ gingen die meisten Fische innerhalb weniger Stunden, der Rest innerhalb weniger Tage zugrunde. Bei 176 mg/l $AlCl_3$ trat der Tod bei allen Fischen nach wenigen Stunden ein. Austern sind unempfindlicher gegen die Wirkung von Aluminiumchlorid. PULLEY hebt hervor, daß die toxische Wirkung des Aluminiumchlorids nicht auf der Erniedrigung des pH-Wertes beruht, da durch die natürliche Pufferung des Meerwassers die bei der Hydrolyse des Aluminiumsalzes gebildete Säure abgestumpft wird. – Nach JONES (116) übt Aluminium als Nitrat, Sulfat oder Alaun bei einwöchiger Einwirkungszeit in sehr weichem Wasser schon in Konzentrationen von etwa 0,1 mg/l eine Giftwirkung aus. Von mehreren anderen Autoren werden als toxische Grenze Werte zwischen 0,5 und 10 mg/l Al angegeben (117).

Niedere Organismen: Bakterien der Gattung *Escherichia coli* vertragen Konzentrationen von 100 mg/l Aluminiumion ohne erkennbare Schädigung, Kleinkrebse der Gattung *Daphnia* sogar Konzentrationen von 1 g/l. Die Schädlichkeitsschwelle für Algen der Gattung *Scenedesmus* liegt aber bei 1,5 mg/l (139). Nach ANDERSON (13) beginnt die Giftwirkung des Aluminiumions auf *Daphnia magna* bei 136 mg/l.

Pflanzen: Nach neueren Erkenntnissen (14) ist die Ursache des schädlichen Einflusses stark saurer Böden auf das Pflanzenwachstum in erster Linie auf die Wirkung des Aluminiums zurückzuführen. Al-Ionen haben Giftwirkung auf Keimlinge von Kürbis, Mais, Lupinen und Bohnen. Die schädliche Wirkung erstreckt sich ferner auch auf Reis, Weizen und besonders Rotklee. Bei pH-Werten unter 5 setzen sowohl lösliche Al-Salze als auch Tonerdehydrat die Aufnahme der Phosphorsäure herab. Daneben übt das Aluminium auch eine unmittelbar pflanzenphysiologisch schädliche Wirkung aus (Wurzelgift). Bei Hirse und Gerste treten die Schadwirkungen bereits auf, wenn das Aluminium in Konzentrationen von 1 mg/l vorliegt. Roggen ist weniger empfindlich. Bei Wasserpflanzen werden Entstärkung und Assimilationsstörungen durch die Gegenwart von 0,005 bis 0,01% Aluminiumsalz hervorgerufen.

Versuche in Sandkultur mit steigenden Mengen von Aluminium von 10^{-10} bis 100 mg als $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$ zu Weizen, Roggen, Gerste, Hafer und Mais ergaben, daß Gerste, Weizen und Roggen durch Al-Ionen fast durchweg in allen Konzentrationen geschädigt wurden. Bei Hafer und insbesondere bei Mais waren dagegen vielfach leichte Ertragsförderungen zu beobachten, außer bei den Gaben 10 und 100 mg, bei denen sich die Erträge stark verringerten. – Wasserkulturversuche zu Mais mit steigenden Mengen Al (10^{-10} bis 100 mg Al als $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$ je Liter Nährlösung) ergaben, daß mit Ausnahme der Konzentrationen 10^{-10} und 10^{-8}, bei denen leichte Ertragssteigerungen beobachtet wurden, der Mais im Wachstum und Ertrag beeinträchtigt wurde. Das Wurzelwachstum wurde durch alle Gaben geschädigt.

Ameisensäure. *Niedere Organismen:* Die biologischen Abbauvorgänge bei der Bestimmung des 10tägigen biochemischen Sauerstoffbedarfs werden durch Cacliumformiat in Konzentrationen von 1 g/l nicht beeinflußt (130).

Bakterien der Gattung *Escherichia* coli werden durch Ameisensäure in Konzentrationen von 1 g/l nicht geschädigt. Die Schädlichkeitsschwelle für Algen der Gattung *Scenedesmus* liegt bei 100, für Kleinkrebse der Gattung *Daphnia* bei 120 mg/l (139).

Amine. *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze (111):

Amin	Tödlichkeitsgrenze mg/l	Amin	Tödlichkeitsgrenze mg/l
Äthylendiamin	30–60	Monoamylamin	30–50
Äthyldiäthanolamin	160–200	Monoäthylamin	30–50
Diamylamin	5–20	Monoäthyläthanolamin	40–70
Diäthylamin	70–100	Mono-n-butylamin	30–70
Diäthylamin · HCl	4000–6000	Mono-sek.-butylamin	20–60
Diäthyläthanolamin	80–120	Mono-iso-butylamin	20–60
Diäthylnitrosoamin	900–1100	Mono-iso-propylamin	40–80
Di-n-butylamin	20–60	Monomethylamin	10–30
Di-sek.-butylamin	15–40	Mono-n-propylamin	40–60
Di-iso-butylamin	20–40	Triäthylamin	50–80
Dimethylamin	30–50	Tri-n-butylamin	20–40
Di-n-propylamin	20–60	Tri-n-propylamin	30–70
Di-isopropylamin	40–60		

Niedere Organismen: Das Wachstum von Algenkulturen wurde durch die quaternären Ammoniumbasen Arquard C, S und 2 C S in Konzentrationen von 15 mg/l verhindert. Bei Oscillatoria spec. genügten 5 mg.

p-Aminophenol. *Niedere Organismen:* Die Schädlichkeitsschwelle des p-Aminophenols für Bakterien der Gattung *Escherichia coli* liegt bei 8 bis 10 mg/l, für Algen der Gattung *Scenedesmus* bei 6 mg/l und für Kleinkrebse (*Daphnia*) bei 0,6 mg/l (139).

Ammoniak. *Fische:* Nach Steinmann und Surbeck (2) werden Regenbogenforellen bei einer Konzentration von 5 mg/l, Ukeleis bei 2 mg/l in kurzer Zeit getötet. Helfer (3) gibt die Schädlichkeitsgrenze mit 1,25 mg je Liter an. Für den Döbel beträgt nach Wuhrmann und Woker der Schwellenwert von Ammoniak 1,0 bis 1,2 mg/l. Jungfische der Regenbogenforellen zeigen eine größere Empfindlichkeit; für sie beträgt der Schwellenwert 0,3 bis 0,4 mg/l (88).

Fischnährtiere: Wasserasseln werden bei mehrstündiger Einwirkung von Ammoniak in einer Konzentration von 10 mg/l abgetötet. Hüpferlinge (Kleinkrebse) sterben bei 8 mg/l (28).

Niedere Organismen: Organismen der oligosaproben und ß-mesosaproben Zone werden durch Ammoniak in Konzentrationen von 0,08 bis 0,4 mg/l abgetötet, solche der α-mesosaproben Zone durch Konzentrationen von 0,3 bis 4,3 mg/l NH_3. Die Organismen der polysaproben Zone werden durch Konzentrationen zwischen 3,2 und 220 mg/l NH_3 abgetötet (120).

Ammoniumverbindungen. Ammoniumsalze werden in Wasser unter Bildung von freiem Ammoniak (s. o.) hydrolytisch gespalten. Der Dissoziationsgrad ist vom pH-Wert und der Temperatur abhängig (88) (vgl. Abb. 177).

Die Giftwirkung der Ammoniumsalze gegenüber *Fischen* ist wesentlich geringer als die des freien Ammoniaks, äußert sich aber in ähnlichen Merkmalen. Nach einer Zusammenstellung von Bodmer (4) liegt die Tödlichkeitsgrenze

von *Ammoniumkarbonat* bei 100 mg/l, von *Ammoniumbikarbonat* bei 500 mg/l, die Schädlichkeitsgrenze von *Ammoniumchlorid* bei 400 mg/l, von *Ammoniumsulfid* bei 40 mg/l und von *Ammoniumrhodanid* bei 1700 mg/l. – Nach anderen Angaben (74) führt eintägige Einwirkung von 1600 mg/l Ammoniumrhodanid bei Goldfischen und Schleien zum Tode. Als Tödlichkeitsgrenze von Ammoniumchlorid und Ammoniumsulfat für Karpfen gibt KRAUSS (80) 500 mg/l an. – In destilliertem Wasser und bei einer Einwirkungszeit von 6 Stunden trat der Tod bei Elritzen erst bei Konzentrationen von 4000 bis 4500 mg/l Ammoniumchlorid oder -sulfat ein (112).

Auf bestimmte *Fischnährtiere* (Chironomidenlarven, Sialislarven, Carinogammarus) wirkt *Ammoniumsulfat* (5) in Konzentrationen von 100 mg/l bereits giftig. Unempfindlich dagegen ist *Asellus aquaticus*. – *Rhodanammonium* ist für

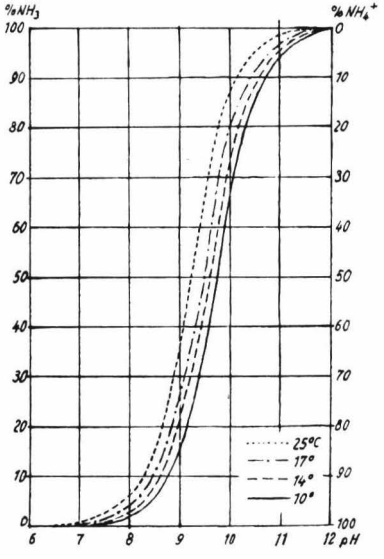


Abb. 177: Prozentuale Dissoziation von Ammoniumbase in Abhängigkeit vom pH-Wert und von der Temperatur (nach WOKER)

Fischnährtiere weniger giftig als das Sulfat. Die Larve von *Chironomus plumosus* vermag allerdings Konzentrationen von 50 mg/l längere Zeit nicht zu ertragen.

Amylacetat. *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 50 bis 120 mg/l (111).

Niedere Organismen: Bakterien der Gattung *Escherichia coli* vertragen Konzentrationen von 1 g/l ohne erkennbare Schädigung. Für Algen (*Scenedesmus*) beträgt die Schädlichkeitsschwelle des Amylacetats 180 mg/l, für Kleinkrebse (*Daphnia*) 120 mg/l (139).

n-Amylalkohol *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 350 bis 500 mg/l (111).

Niedere Organismen: Bakterien der Gattung *Escherichia coli* vertragen Konzentrationen von 1 g/l Amylalkohol ohne erkennbare Schädigung. Für Algen

(*Scenedesmus*) beträgt die Schädlichkeitsschwelle 280 mg/l, für Kleinkrebse (*Daphnia*) 440 mg/l (139).

tert. Amylalkohol. *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 1300 bis 1500 mg/l (111).

Amylamin (mono). *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 30 bis 50 mg/. (111).

Anilin wirkt auf Fische in Konzentrationen von 100 mg/l tödlich (4).

Niedere Organismen: Bakterien der Gattung *Escherichia coli* vertragen Konzentrationen von 1 g/l ohne erkennbare Schädigung. Für Algen der Gattung *Scenedesmus* liegt die Schädlichkeitsgrenze des Anilins bei 10 mg/l, für Kleinkrebse (*Daphnia*) bei 0,4 mg/l (139).

Anilinsulfat. *Niedere Organismen:* Bakterien der Gattung *Escherichia coli* vertragen Konzentrationen von 1 g/l ohn erkennbare Schädigung. Die Schädlichkeitsgrenze für Algen (*Scenedesmus*) liegt bei 32 mg/l, für Kleinkrebse (*Daphnia*) bei 0,6 mg/l (139).

Arsenverbindungen. Über die Wirkung auf Fische macht THUMANN (6) folgende Angaben:

Fisch	letale Konzentr. mg/l As	Versuchs-Dauer (Tage)	noch ertragen mg/l As	Versuchs-Dauer (Tage)	Speicherg. mg As/kg
Zander	1,1–2,2	2	0,7–1,1	62 u. 48	0
Plötzen	2,2	3	1,1–1,6	11 u. 48	0,09
Karpfen	3,1	4–6	2,2	13	0,19
Aale	3,1	3	2,2	13	Sp.
Krebse	4,3	11	3,1	90	7,95

Hinsichtlich der Wirkung auf *Fischnährtiere* ergab sich als Schädlichkeitsgrenze von Natriumarsenit auf *Daphnia magna* 9,1 mg/l (7). Algen werden in 0,1%iger Lösung *arsensaurer* Salze nicht abgetötet. Auch niedere Pilze werden durch die Arsensäure in dieser Konzentration nicht geschädigt. Bakterien wachsen sogar in Gegenwart von 1% arsensaurem Kalium. Sproßpilze werden in dieser Lösung binnen zwei Tagen nicht getötet. Auf niedere Organismen wirkt die *arsenige Säure* giftiger; in 0,03%iger Lösung kommt die Gärung und Vermehrung von Hefe zum Stillstand (8).

Pflanzen: Die arsenige Säure wirkt auf Phanerogamen in Nährlösungen mit 3 mg/l As tödlich. 0,025% As_2O_3 in Sand-, Kalk- oder Lehmboden wirken schon nachteilig; die Wirkung ist im Lehmboden am schwächsten (9). Bei Mais, Erbsen, Bohnen, Hafer, Roggen, Weizen, Gerste und Senf bewirkt nach STOCKLASA (10) $^1/_{100\,000}$ Mol As_2O_3 in 1 l Nährlösung eine deutliche Störung des Pflanzenorganismus. Die Störung erstreckt sich in erster Linie auf den Chlorophyllapparat. Nach WÖBER (11) bewirken 10 mg/l As_2O_3 in Nährlösungen starke Schädigungen, 100 mg/l töteten die Versuchspflanzen. Am empfindlichsten sind Leguminosen, dann folgen Gerste, Hafer, Weizen, Mais, Roggen – *Arsensäure* erwies sich in Wasserkulturen als weniger giftig, in Gefäßkulturen aber als giftiger als arsenige Säure. Calciumarsenat bewirkte in Gaben von 600 kg/ha auf tonigem Lehm Ertragssteigerungen bei Erbsen und Baumwolle, auf grobsandigem Lehm hingegen wirkten bereits 100 kg/ha schädlich (12).

Äthylalkohol. *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 7000 bis 9000 mg/l (111).

Äthylamin. *Niedere Organismen:* Die Schädlichkeitsschwelle des Äthylamins für Algen der Gattung *Scenedesmus* liegt bei 10 mg/l. Bei Kleinkrebsen der Gattung *Daphnia* läßt sich eine beginnende Schädigung beobachten, wenn die Konzentration 140 mg/l übersteigt (139).

Äthyldiäthanolamin. *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 160 bis 200 mg/l (111).

Äthylendiamin. *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 30 bis 60 mg/l (111).

Niedere Organismen: Die Schädlichkeitsschwelle des Äthylendiamins für Bakterien der Gattung *Escherichia coli* liegt bei 200 mg/l. Algen sind empfindlicher; eine beginnende Schädigung läßt sich bei *Scenedesmus* beobachten, wenn die Konzentration 20 mg/l übersteigt. Kleinkrebse der Gattung *Daphnia* werden bereits durch 8 mg/l Äthylendiamin geschädigt (139).

Äthylenthioharnstoff. *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 6 bis 8 mg/l (111).

Äthylformiat. *Niedere Organismen:* Die biologischen Abbauvorgänge bei der Bestimmung des 10tägigen biochemischen Sauerstoffbedarfs werden durch Äthylformiat in Konzentrationen von 1 g/l nicht beeinflußt (130).

Bariumsalze. *Fische:* Gegenüber Stichlingen ist Bariumnitrat bei einwöchiger Einwirkungszeit in Konzentrationen von 500 mg/l giftig (116).

Pflanzen: Von SCHARRER und SCHROUP (15) mit steigenden Bariummengen (10^{-10} bis 10 Millival Barium als $BaCl_2 \cdot H_2O$) angestellte Keimversuche mit Weizen, Roggen, Gerste und Hafer ergaben, daß etwa folgende Reihe von schwacher zu starker Empfindlichkeit besteht: Weizen, Hafer, Gerste, Roggen. Wasserkulturversuche mit steigenden Bariummengen (10^{-10} bis 10 Millival Ba als $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$) zu Mais zeigten, daß mit Ausnahme der höchsten Bariumgabe durchweg sowohl im Sproß- als auch im Wurzeltrockengewicht deutliche Ertragssteigerungen eintraten.

Niedere Organismen: Bakterien der Gattung *Escherichia coli* vertragen Bariumsalze in Konzentrationen von 1 g/l Ba ohne erkennbare Schädigung. Für Algen (*Scenedesmus*) liegt die Schädlichkeitsgrenze bei 34 mg/l, für Kleinkrebse (*Daphnia*) bei 170 mg/l (139).

Bariumsalze wirken giftiger als Strontiumsalze.

Benzaldehyd. *Niedere Organismen:* Die biologischen Abbauvorgänge bei der Bestimmung des 10tägigen biochemischen Sauerstoffbedarfs werden durch Benzaldehyd in Konzentrationen von 400 mg/l an aufwärts gestört (130).

Benzin. Die Tödlichkeitsgrenze für Regenbogenforellen ist 100 mg/l. 50 mg/l Benzin rufen bei Regenbogenforellen und *Alburnus bipunctatus* nach 15 Minuten erhöhte Reizbarkeit, nach 60 Minuten Ermattung hervor. Die Schädlichkeitsgrenze für diese Arten ist etwa 40 mg/l (16).

Benzol. Tödlichkeitsgrenze für Regenbogenforellen 10 bis 20 mg/l. Schädlichkeitsgrenze für Regenbogenforellen 5 mg/l (2). – Bei 6 Stunden Einwirkungszeit in destilliertem Wasser von 18° genügten 5 bis 7 mg/l, in hartem Wasser von 16° 8 bis 9 mg/l Benzol, um bei Elritzen den Tod herbeizuführen (112).

Benzylalkohol. *Niedere Organismen:* Bakterien der Gattung *Escherichia coli* vertragen Benzylalkohol in Konzentrationen von 1 g/l ohne erkennbare Schädigung.

Für Algen (*Scenedesmus*) liegt die Schädlichkeitsgrenze bei 640 mg/l, für Kleinkrebse (*Daphnia*) bei 360 mg/l (139).

Benzylamin. *Niedere Organismen:* Bakterien der Gattung *Escherichia coli* vertragen Konzentrationen von 1 g/l ohne erkennbare Schädigung. Für Algen (*Scenedesmus*) liegt die Schädlichkeitsgrenze bei 6 mg/l, für Kleinkrebse (*Daphnia*) bei 60 mg/l (139).

Berylliumverbindungen. *Fische:* Bis 28,5 mg/l nicht giftig für Goldfische, Elritzen und Schnecken (128).

Bleiverbindungen. *Fische:* In sehr weichen Wässern üben Bleiverbindungen eine sehr heftige Giftwirkung auf Fische aus. Bei der Hälterung in einem durch bleihaltige Grubenwässer beeinflußten Gewässer mit Bleigehalten zwischen 0,1 und 0,4 mg/l Pb gingen Elritzen, Stichlinge und Forellen zugrunde (118).

Pflanzen: Durch geringe Gaben von Bleisalzen zum Boden werden die Nitrifikationsvorgänge gefördert, die Ammonifikation dagegen gehemmt (17). In Wasserkulturversuchen mit Hafer und Kartoffeln hat Bleinitrat in Konzentrationen von 1,5 bis 25 mg/l eine fördernde Wirkung. Bei Konzentrationen über 50 mg/l gingen jedoch sämtliche Versuchspflanzen innerhalb von acht Tagen ein. Gegenüber Bleichlorid waren die Pflanzen noch empfindlicher (18). – Bei Sandkulturversuchen mit Bleiacetat in Konzentrationen von 10^{-10} bis 100 mg zu Weizen, Roggen, Gerste, Hafer und Mais wurde Mais am wenigsten geschädigt. Auch Roggen war gegenüber Blei-Ionen sehr widerstandsfähig. Dagegen zeigten Gerste, Hafer und besonders Weizen eine außerordentlich große Empfindlichkeit. Weizen wurde durchweg im Wachstum und Ertrag beeinträchtigt (19). Blei verzögert das Wachstum der Wurzeln und ruft deutliche Verringerung der Atmung hervor (20). Es wirkt nicht so schädlich wie Zinksalze. Die Wirkung hängt von der Pflanzenart, Bodenbeschaffenheit und Art der Bleiverbindung ab. Die Schädigung ist wahrscheinlich in sauren Böden stärker als in neutralen oder alkalischen.

Mikroorganismen: Die am aeroben Abbau der organischen Substanz beteiligten Mikroorganismen zeigen Vergiftungserscheinungen, wenn die Bleikonzentration 0,1 mg/l oder mehr erreicht. Die Giftwirkung gegen Flagellaten und Infusorien beginnt bei 0,5 mg/l, gegen nitrifizierende Bakterien bei 0,5 bis 1,0 mg/l und gegen andere Bakterien bei 1 mg/l (21).

Borverbindungen. *Fische:* Bei 6 Stunden Einwirkungszeit in Wasser von 20°C beträgt die Tödlichkeitsgrenze von Borsäure für Elritzen 18000 bis 19500 mg/l. Unter den gleichen Bedingungen betragen die Tödlichkeitsgrenzen von Natriumborat in destilliertem Wasser 3000 bis 3300 mg/l, in hartem Wasser 7000 bis 7500 mg/l (112).

Pflanzen: 0,56 mg/l Bor im Rieselwasser schadet den Kulturen nicht. 1 mg/l Bor kann bei empfindlichen Pflanzen bereits Schädigungen hervorrufen, weniger empfindliche vertragen aber 3 bis 4 mg/l (22).

Brenzkatechin. *Fische:* Die Wirkung des Brenzkatechins ähnelt der des Phenols. Die Tödlichkeitsgrenze für Barsche ist 5 bis 10 mg/l (16) (s. auch unter Phenol).

Buttersäure. *Fische:* Die Tödlichkeitsgrenze für *Salmo irideus* ist 400 mg/l; die Schädlichkeitsgrenze für Salmoniden liegt bei etwa 100 mg/l (2). – Versuche von BORGMANN (79) mit 44 und 22 mg/l Buttersäure verliefen für Forellen tödlich. Allerdings trat der Tod erst nach Abbruch des Versuches ein.

Niedere Organismen: Für Algen (*Scenedesmus*) liegt die Schädlichkeitsgrenze der Buttersäure bei 200 mg/l, für Kleinkrebse (*Daphnia*) bei 60 mg/l (139).

Butylacetat.

Niedere Organismen: Bakterien der Gattung *Escherichia coli* vertragen Butylacetat in Konzentrationen von 1 g/l ohne erkennbare Schädigung. Für Algen (*Scenedesmus*) liegt die Schädlichkeitsgrenze bei 320 mg/l, für Kleinkrebse (*Daphnia*) bei 44 mg/l (139) (s. auch Phenosolvan).

Butylalkohol. *Fische:* Die Tödlichkeitsgrenze beträgt für Gründlinge bei n-Butylalkohol 1000 bis 1400 mg/l, bei tert. Butylalkohol 3000 bis 6000 mg/l (111).

Butylkatechin s. Phenole.

p-Butylphenol s. Phenole.

Cadmiumverbindungen. *Fische:* Gegenüber Stichlingen ist Cadmiumnitrat bei einwöchiger Einwirkungszeit in Konzentrationen von 0,3 mg/l Cd giftig (116).– In Kombination mit Zink tritt eine normale Addition, in Kombination mit Kupfer eine vielfache Verstärkung der Giftwirkung auf Fische ein (47).

Niedere Organismen: Für Bakterien (*Escherichia coli*) liegt die Schädlichkeitsgrenze des Cadmium-Ions bei 0,15 mg/l, für Algen (*Scenedesmus*) und für Kleinkrebse (*Daphnia*) bei 0,1 mg/l (139).

Calciumsalze. *Fische:* Doudoroff und Katz (117) führen mehrere Autoren an, denen zufolge die Giftigkeit von Calciumchlorid und -nitrat zwischen 300 und 1000 mg/l Ca liegt. Im allgemeinen werden aber höhere Werte (über 2500 mg/l) angegeben.

Carbolineum, Rohcarbolöl. *Fische:* 20 mg/l rufen bei *Alburnus bipunctatus* schwere Vergiftungserscheinungen hervor (2). Die Tödlichkeitsgrenze ist für Stichlinge, Elritzen, Goldorfen, Karauschen, Zwergwelse, Aale und Schlammbeißer 10 mg/l, die Schädlichkeitsgrenze 1 bis 3 mg/l (23).

Kleinorganismen; Die Wirkung einzelner Fraktionen des Rohcarbolöls auf Gammariden ermittelte Ebeling (24). Seine Versuche ergaben:

Fraktion °C	Konzentration	Phenol mg/l	Zahl der eingegangenen Gammariden nach Stunden (Zahl der Versuchstiere: jeweils 25)							
			2	4	6	8	20	24	36	48
90–170	1 : 100000	—	—	—	—	—	—	—	—	normal
190	1 : 50000	8	—	—	7	—	—	19	25	—
190	1 : 100000	4	—	—	—	—	—	1	—	normal
190–200	1 : 100000	3,5	—	—	6	—	—	13	—	15
200–210	1 : 100000	3	—	—	7	16	—	25	—	—
210–220	1 : 100000	2,5	—	—	—	12	—	24	25	—
220–230	1 : 100000	1,9	—	—	—	25	—	—	—	—
230–250	1 : 100000	1,0	6	—	—	25	—	—	—	—
über 250	1 : 100000	0,5	5	22	25	—	—	—	—	—
über 250	1 : 166000	0,3	—	—	15	—	25	—	—	—
über 250	1 : 250000	0,2	—	—	13	—	25	—	—	—
über 250	1 : 500000	0,1	—	—	6	—	—	—	—	normal

Der Phenolgehalt der Lösung ist demnach für ihre physiologische Wirkung nicht ausschlaggebend. Es sind vor allem die höher siedenden Fraktionen von 230°C an am wirksamsten. Diese unterstützen und verstärken die Giftwirkung des Phenol-Kresol-Gemisches.

Chinhydron. *Niedere Organismen:* Für Bakterien (*Escherichia coli*) liegt die Schädlichkeitsgrenze bei 5 mg/l, für Algen (*Scenedesmus*) bei 4 mg/l und für Kleinkrebse (*Daphnia*) bei 0,4 mg/l (139).

Chinolin. *Fische:* Chinolin ist in Konzentrationen von 7,5 mg/l für Fische tödlich (131).

Niedere Organismen: Bakterien (*Escherichia coli*) vertragen Chinolin in Konzentrationen von 1 g/l ohne erkennbare Schädigung. Für Algen (*Scenedesmus*) liegt die Schädlichkeitsgrenze bei 140 mg/l, für Kleinkrebse (*Daphnia*) bei 52 mg/l (139).

Chinon. *Fische:* Chinon wirkt stärker als Phenol und Brenzkatechin auf Fische ein. Die Tödlichkeitsgrenze für Barsche ist 5 bis 10 mg/l (16).

Niedere Organismen; Chinonverbindungen in Mengen unter 1 mg/l sind selektiv giftig für Blaualgen; nicht giftig sind sie dagegen für die meisten Grünalgen und höheren Pflanzen in dieser Konzentration (121). – Für Bakterien der Gattung *Escherichia coli* beträgt die Schädlichkeitsgrenze des Chinons 55 mg/l, für Algen der Gattung *Scenedesmus* 6 mg/l und für Kreinkrebse (*Daphnia*) 0,4 mg/l (139).

Chlor. *Fische:* 0,15 bis 0,2 mg/l Chlor erwies sich bei 19tägiger Einwirkung bei niedriger Temperatur (4 bis 5°C) als für Karpfen tödlich. Bei höheren Temperaturen war bei dieser Konzentration aber noch keine sichtliche Schädigung zu beobachten (25).

Niedere Organismen: Zusätze von 0,2 bis 0,5 mg/l Überschußchlor führen in der Regel zur raschen Vernichtung von zahlreichen Protozoen und Bakterien. Die Widerstandsfähigkeit der Organismen gegen Chlor ist aber sehr unterschiedlich. Am unempfindlichsten sind Organismen, die Schleim- oder Gallerthüllen besitzen oder in solchen eingebettet liegen (Crenothrix, Zoogloeen bildende Bakterien, gewisse Kieselalgen usw.). Ausgesprochen chlorresistent sind Chlorellen, Chlamydomonas-Arten, Scenedesmus, Ankistrodesmus, Pediastrum, Oocystis und Tetraedron. Große Widerstandsfähigkeit zeigen die Wasserassel, Zuckmücken- und Köcherfliegenlarven und die Strähnen von Cladophora sowie bestimmte Würmer (28).

Chlorate. *Fische:* Als Schwellenwert der Giftwirkung wird von BANDT für Barsche 11000 mg/l, für Plötzen 13000 mg/l Natriumchlorat angegeben. Die entsprechenden Werte für Kaliumchlorat waren 2500 bis 3000 mg/l. Während diese Versuche mit Leitungswasser durchgeführt wurden, ergab ein weiterer Versuch mit destilliertem Wasser und Zander als Testfisch einen Schwellenwert des Kaliumchlorats von 1250 mg/l (132).

Niedere Organismen; Kaliumchlorat ist für Mikroorganismen verhältnismäßig wenig schädlich. In 0,1%iger Lösung schädigt es Algen und Pilze innerhalb von 24 Stunden. Spirogyren sterben in 0,1%iger Lösung nach einer Reihe von Tagen ab. Das gleiche trifft auch für *Cladophora* zu. *Infusorien* sind weniger empfindlich. Große Unempfindlichkeit gegen Chlorate zeigt die Hefe; ihr Wachstum wird selbst durch eine 0,5%ige Lösung des Salzes nicht verhindert (8).

Chlorcamphen. Die Tödlichkeitsgrenze ist für Forellen 0,005 mg/l, für verschiedene andere Fischarten 0,02 mg/l (26).

Chlorcyan. Die kleinste Menge, bei der eine Giftwirkung auf Regenbogenforellen beobachtet wurde, war 0,08 mg/l (27).

Chlordioxyd. *Niedere Organisman:* Chlordioxyd wirkt in Mengen, die einem Restchlorgehalt von weniger als 0,1 mg/l Cl_2 entsprechen, bei Temperaturen zwischen 5 und 20°C und pH-Werten über 7 bakterizid auf *Eberthella typhosa*, *Shigella dysenteriae*, *Salmonella paratyphi* u. a. Bakterienarten ein. Die keimtötende Wirkung nimmt mit steigendem pH des Wassers zu (Gegensatz zu Chlor). Die Temperatureinflüsse sind nur gering (91).

Chloride. *Fische:* Die Tödlichkeitsgrenze von Natriumchlorid gegenüber Elritzen beträgt bei destilliertem Wasser von 18° 10 g/l, in hartem Wasser von 19° 11,15 bis 12,5 g/l (Einwirkungszeit 6 Stunden) (112).

Pflanzen: Die Wirkung der Chloride auf den Boden beruht auf der durch die Auslaugung von Pflanzennährstoffen herbeigeführten Ausmagerung, ferner auf Verschlämmung, Verdichtung und Verkrustung. Die Versäuerung und Versumpfung wird begünstigt. Die Vorgänge bei der Auslaugung sind so zu erklären, daß das Humusgel im Boden durch Basenaustausch in Lösung geht, wobei Natrium-Ionen die Calcium-Ionen verdrängen. Durch die Auslaugung des Humus verliert der Boden seine Krümelstruktur und dadurch seine wasser- und nährstoffhaltende Kraft. Besonders ungünstig liegen die Verhältnisse bei Sandboden. Diese Wirkung beginnt bei Konzentrationen von etwa 0,5 g/l NaCl.

Das Magnesiumchlorid steht in der Wirkung auf den Boden dem Kochsalz etwa gleich.

Bei der Konzentration von 0,5 g/l kann auch der Beginn der direkten Schädlichkeit für Pflanzen liegen.

Bei Überflutung von Wiesen mit salzhaltigem Wasser von an sich noch nicht schädlicher Konzentration ist die Möglichkeit einer Anreicherung der Salze durch Verdunstung zu berücksichtigen (48).

Niedere Organismen: Natriumchlorid hat in den praktisch in Betracht kommenden Konzentrationen keine unmittelbar schädigende Wirkung auf niedere Wassertiere. Beispielsweise hatten 2300 mg/l NaCl keine deutliche Schädigung von Gammariden und Chironomiden zur Folge. Magnesiumsalze üben ebenso wenig wie Natriumsalze eine Giftwirkung auf niedere Wassertiere aus (29). Chlorcalcium erwies sich in einer Konzentration von 1332 mg/l als giftig für *Daphnia magna* (30). Auf Milchsäurebakterien wirken Konzentrationen von mehr als 4% NaCl wachstumshemmend (31). – Über Umstimmung der Organismenwelt eines Gewässers durch salzhaltige Abwässer s. Kaliendlaugen.

Chlorkalk. *Fische:* Forellen und Aeschenbrut, die eine Stunde lang der Konzentration von 0,5 mg/l freiem Cl_2 ausgesetzt waren, erholten sich in reinem Wasser nicht mehr, sondern gingen innerhalb von 13 Stunden ein (79). Die Schädlichkeitsgrenze für Fische liegt somit noch unter 0,5 mg/l freiem Chlor.

Chlornaphthalin s. Xylamon.

Chromverbindungen

1. *Chromisalze. Fische:* Bei 6 Stunden Einwirkungszeit in destilliertem Wasser von 21° wirken 130 bis 160 mg/l Chromsulfat auf Elritzen tödlich (112). Jones (116) führt als Grenzwert der Giftigkeit in sehr weichem Wasser bei einer Einwirkungszeit von 1 Woche 1,3 bzw. 2,0 mg/l Cr an.

Niedere Organismen: Der anaerobe Abbau von Essigsäure durch Methanbakterien wird durch die tägliche Zufuhr von 3 bis 6 mg/l Cr als Chromichlorid nicht beeinflußt. Tägliche Gaben von 10 mg/l Cr an haben ein Nachlassen der Gärintensität zur Folge. Bei stoßweiser Beschickung mit größeren Chromisalz-

gaben (50 bis 200 mg/l) wird die Gärung vorübergehend stark verzögert bzw. gänzlich unterbunden. Das Chrom wird jedoch im Laufe kurzer Zeit ausgefällt und büßt dabei seine toxische Wirkung ein (38). – Nach STRELL (32) wirken Chromisalze in einer Verdünnung von 1:25 000 (= 40 mg/l) auf Bakterien und niedere Organismen nicht mehr tödlich. Abwasserschlamm kann bis zu 3% seines Trockengewichtes mit 3wertigem Chrom angereichert werden, ohne daß der bakterielle Abbau der organischen Substanz dabei eine Einbuße erleidet. – Nach BRINGMANN (139) werden Bakterien der Gattung *Escherichia coli* durch Chromisalze in einer Konzentration von 100 mg/l nicht geschädigt. Für Algen der Gattung *Scenedesmus* liegt die Schädlichkeitsschwelle bei 4 mg/l, für Kleinkrebse der Gattung Daphnia bei 42 mg/l.

Pflanzen: Die Giftwirkung von Chromisalzen auf Pflanzen äußert sich in einer allgemeinen Verkümmerung sämtlicher Pflanzenteile und einer allmählichen Abtötung des Chlorophyllapparates. 3wertige Chromverbindungen sind aber von wesentlich geringerer Giftwirkung als die Verbindungen der Chromsäure. – Bei Sandkulturversuchen mit steigenden Chrommengen (10^{-10} bis 100 mg $Cr_2(SO_4)_3$) wurden nach SCHARRER und SCHROPP (33) Hafer und Roggen nur durch 100 mg Cr geschädigt, die anderen Chrommengen waren meist von günstigem Einfluß auf den Ertrag. Weizen und Mais verhalten sich ähnlich, während Gerste und Erbsen viel empfindlicher gegen Chrom sind. Bei Wasserkulturen mit Mais wurden bis 1 mg/l Cr größtenteils Steigerungen des Sproßgewichtes und des Wurzelgewichtes erzielt. Höhere Gaben bewirkten eine sehr starke Schädigung des Wachstumes und Ertrages.

2. *Chromate. Fische:* Aus Schrifttumsangaben, zusammengesetellt von DOUDOROFF und KATZ (117), geht hervor, daß Chromate in Konzentrationen unter 20 mg/l Cr auf Fische nicht mehr giftig wirken. Von den meisten Autoren wurden Giftwirkungen erst bei Konzentrationen über 50 mg/l Cr beobachtet. Chromate wirken demnach auf Fische offenbar weniger giftig als Chromisalze. *Niedere Organismen:* Nach BOKORNY (8) wirkt Kaliumchromat auf Algen stark und sehr rasch ein. Es läßt in den Verdünnungen 0,1 bis 0,001% keine Hefe aufkommen, während einige Bakterien bei 0,0005% sehr kümmerlich, bei 0,0001% etwas reichlicher gediehen. Die Schädlichkeitsgrenze von Kaliumchromat gegenüber Bakterien liegt nach FRED (34) bei einer Konzentration von 1:500000 (= 2 mg/l). – Unter besonderer Berücksichtigung der praktisch bestehenden Verhältnisse hat MONK (35) die Wirkung des Abwassers einer Verchromungsanstalt auf *Bacterium aerogenes*, das als Repräsentant für die an der biologischen Abwasserreinigung beteiligten Bakterien angesehen wird, untersucht. Bei sämtlichen untersuchten Konzentrationen (10 bis 500 mg/l CrO_3) erwiesen sich die Kulturen nach 4 Stunden als praktisch steril. Die unterste Grenze der Schädlichkeit ist nicht ermittelt worden. – Nach SOUTHGATE (36) wird die Abbauleistung biologischer Anlagen durch die Anwesenheit von 1 mg/l beeinträchtigt; die Nitrifikationsvorgänge werden unterbunden, wenn die Chromatmenge 0,9 mg/l übersteigt (37). – Bei Versuchen mit Kulturen von *Esch. coli*, *Bact. paracoli* und *Bact. aerogenes* erwiesen sich Kaliumbichromat und Chromsäure als giftig gegenüber *Bact. aerogenes;* Konzentrationen von 0,001 mg/l Kaliumchromat hingegen hatten stimulierende Wirkung und waren erst in der zehnfachen Konzentration giftig. *Bact. paracoli* und *Esch. coli* erwiesen sich als widerstandsfähiger gegen Chromate (105). – Nach BRINGMANN (139) liegt die Schädlichkeitsschwelle der Chromate für Bakterien der

Gattung *Escherichia coli* sowie für Algen der Gattung *Scenedesmus* bei 0,7 mg Cr/l. Der Abbau von Essigsäure durch Methanbakterien wird durch Chromatzusätze bis zu 1,5 mg/l nicht beeinflußt. Höhere Gaben hatten ein Nachlassen der Intensität der Gärung zur Folge. Das 6wertige Chrom wird während der Gärung reduziert und ausgefällt. Die Giftwirkung hört damit auf (38). Chromate wirken oxydierend auf Verbindungen mit der Sulfhydrilgruppe, die im Stoffumsatz der anaeroben Organismen eine wichtige Rolle spielen.

Fischnährtiere: Die Schädlichkeitsgrenze von Natriumchromat auf *Daphnia magna* ist 0,32 mg/l. Von gleicher Giftwirkung ist auch Kaliumbichromat (13). Brlngmann (139) gibt als Schädlichkeitsschwelle 0,7 mg Cr/l an.

Pflanzen: In Sandkulturversuchen riefen Natriumchromatgaben von 0,1 mg Cr meist starke Schädigungen an Weizen, Roggen, Gerste, Mais und Erbsen hervor. Eine wachstumsfördernde Wirkung konnte bei Weizen bis zur Gabe von 10^{-10} beobachtet werden, bei den übrigen Pflanzen wurden auch durch die niedrigen Chromatgaben fast nur Schädigungen erzielt (33).

1-Cyan-1,3-Butadien. *Fische:* Die mittlere Toleranzgrenze beträgt bei 24 Stunden Einwirkungszeit 71,5 mg/l (119).

Cyanide. *Fische:* 0,02 mg/l CN als Natriumcyanid ist ohne erkennbare Wirkung auf den Fisch. Eine Konzentration von 0,05 mg/l wirkt innerhalb von 5 Tagen auf Forellen tödlich, eine solche von 1 mg/l innerhalb weniger Stunden (39).

Niedere Organismen: Die Methangärung von Calciumacetat wird durch Cyankalium in Konzentrationen von 33 mg/l fast gänzlich unterbunden (127). – 40 mg/l KCN führen nach halbstündiger Einwirkungszeit bei Rotatorien und Bosminen den Tod herbei, während Euchlanis, Muschellarven und farblose Protozoen am Leben bleiben. Von den untersuchten pflanzlichen Wasserorganismen zeigten Aphanizomenon und Anabaenen nach 20 Minuten Einwirkungszeit Verfärbung, dagegen blieben Kieselalgen, Pediastren und Cladophora-Fäden ungefärbt (40).

In städtischen Abwässern werden Cyanide bei der biologischen Reinigung abgebaut. Konzentrationen von 2 mg/l CN beeinträchtigen aber bereits die Nitrifikationsvorgänge in Tropfkörpern, und von 4 mg/l an wird auch die Abbauleistung beeinflußt. Die Tropfkörper arbeiten sich aber mit der Zeit ein und können dann Mengen von 30 mg/l vertragen und abbauen (41).

Als Schädlichkeitsgrenze für *Daphnia magna* ergab sich bei 48stündiger Beobachtungszeit 3,4 mg/l CN (13).

Cystin. *Niedere Organismen:* Organische Schwefelverbindungen beeinflussen, soweit sie nicht eine unmittelbare Giftwirkung ausüben, die Faulung nach Maßgabe ihrer Umwandlung zu Sulfiden. Cystin wird zu Sulfid abgebaut und vermag daher in Konzentrationen von 100 mg/l S die Faulung zu verzögern, in höheren Konzentrationen sie zu verhindern (138).

DDT (Dichlor-diphenyl-trichlormethylmethan)

Fische: Als Staub im Wasser in Konzentrationen von 0,0025 bis 0,0019% noch absolut tödlich, von 0,001% noch mit 70% Mortalität wirkend. Als Spritzmittel (gelöst) in Konzentrationen von 0,00025% (= 2,5 mg/l) noch mit 100% Mortalität wirkend (42).

Eine DDT-Lösung in Alkohol wirkte in der Verdünnung 1:10 Mio. auf alle Versuchsfische innerhalb von 21 Stunden tödlich. Jungfische starben in noch stärkerer Verdünnung. DDT als Gesapon (4%ige Lösung in einem Gemisch von 40 Tln. Aceton, 56 Tln. Alkohol mit 4 Tln. Natriumsulforhizinat)

wirkte in der Verdünnung 1:10 Mio. innerhalb 48 Stunden mit 100%iger Mortalität (Versuche mit *Phallocerus caudimaculatus*) (43).

0,05 mg/l übten auf Forellen eine deutliche Giftwirkung aus (27).

Derris (im Handel auch unter der Bezeichnung «Tubawurzeln»).

Fische: Derris gehört zu den stärksten Fischgiften überhaupt. Die Schädlichkeitsgrenze für Forellen und Barsche ist 0,00001% (= 0,1 mg/l) (42, 44).

Fischnährtiere sind gegen Derris weniger empfindlich als Fische. Auf Daphnien wirkt die Konzentration 1:200000 (= 5 mg/l) erst nach $1^1/_2$ Stunden tödlich. Schnecken (Planarien) werden durch Konzentrationen von 1:500000 (= 2 mg/l) erst nach mehreren Tagen getötet. Auf Chironomus und Gammarus wirkt die Konzentration 1:50000 nach einer oder mehreren Stunden tödlich; schwächere Konzentrationen werden länger ertragen oder schädigen nicht. *Sialis* und *Corixa* ertragen Konzentrationen von 1:100000 (= 10 mg/l) 24 bzw. 48 Stunden. – Wegen dieser verhältnismäßig geringen Empfindlichkeit ist eine Schädigung der Fischnährtiere durch Derrispräparate praktisch unwahrscheinlich (44).

Der wirksame Bestandteil von Derris ist das Rotenon (s. dort).

Diamylamin. *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 5 bis 20 mg/l (111).

Diäthylamin. *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 70 bis 100 mg/l (111).

Niedere Organismen: Bakterien der Gattung *Escherichia coli* werden durch Konzentrationen von 1 g/l nicht geschädigt. Für Algen der Gattung *Scenedesmus* beträgt die Schädlichkeitsschwelle 4 mg/l, für Kleinkrebse (*Daphnia*) 100 mg/l (139).

Diäthylaminchlorhydrat. *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 4000 bis 6000 mg/l (111).

Diäthyläthanolamin. *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 80 bis 120 mg/l (111).

Diäthylnitrosoamin. *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 900 bis 1100 mg/l (111).

Diäthylphosphit. *Niedere Organismen:* Eine beginnende Schädigung macht sich bei Algen der Gattung *Scenedesmus* bemerkbar, wenn die Konzentration 250 mg/l übersteigt. Protozoen der Gattung *Microregma* werden innerhalb 24 Stunden durch 100 mg/l und Kleinkrebse (*Daphnia*) in 48 Stunden bereits durch 25 mg/l geschädigt.

Diäthylphthalate. *Fische:* Fische werden getötet, wenn man in das Wasser Celluloseacetatbögen hineinhängt. Die Harzbildner, Diäthylphthalate, die in das Wasser diffundieren, verursachen die Giftigkeit (123).

Diäthylthioharnstoff. *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 100 bis 300 mg/l (111).

Di-n-Butylamin. *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 20 bis 60 mg/l (111).

Di-sek.-Butylamin. *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 15 bis 40 mg/l (111).

Di-iso-butylamin. *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 20 bis 40 mg/l (111).

1,3-Dibutylthioharnstoff. *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 30 bis 100 mg/l (111).

1,1-Dichloräthan. *Fische:* 250 mg/l 1,1-Dichloräthan wirken innerhalb von 48 Stunden mit weniger als 50% Mortalität; 275 mg/l haben eine mehr als 50%ige Letalwirkung.

1,2-Dichloräthan. *Fische:* 150 mg/l 1,2-Dichloräthan wirken innerhalb von 48 Stunden mit weniger als 50% Mortalität; 175 mg/l haben eine mehr als 50%ige Letalwirkung (133).

p-Dichlordiphenoxymethan. *Fische:* Die Tödlichkeitsgrenze ist 0,1 bis 0,2 mg/l (26).

Dichlordiphenyldichloräthan. *Fischnährtiere:* Durch Behandlung des Wassers von *Clear Lake*, Calif., mit 1 Teil des Präparates auf 75 Mio. Teile Wasser wurden innerhalb von 35 Tagen Larven von *Chaoborus* abgetötet (122).

Dichlor-diphenyl-trichlormethylmethan: s. DDT.

2,3-Dichlornaphthochinon. *Fische:* Gegenüber Elritzen (*Pimephales promelas*) wirkt das Dichlornaphthochinon in Konzentrationen von 0,24 mg/l bei 24-stündiger Einwirkungszeit mit 50% Mortalität. Bei 96 Stunden Einwirkungszeit genügen bereits 0,15 mg/l.

Niedere Pflanzen: 0,25 mg/l Dichlornaphthochinon genügen, um *Microcystis aeruginosa* und *Plectonema nostrocorum* abzutöten. Diese Konzentration wird aber von zahlreichen Grünalgen und Diatomeen noch ertragen. In alkalischer Lösung läßt die Giftwirkung nach, da dann eine Hydrolyse eintritt (133).

2,4-Dichlorphenoxyessigsäure. *Fische:* Als Schwellenwert der Giftwirkung wird von BANDT (132) für Barsch und Plötze die Konzentration von 75 mg/l angegeben.

Dichlorpropylen. *Niedere Organismen:* Eine beginnende Schädigung ist bei Algen der Gattung *Scenedesmus* sowie bei Kleinkrebsen der Gattung *Daphnia* erkennbar, wenn die Konzentration 40 mg/l übersteigt; Protozoen der Gattung *Microregma* werden erst von 100 mg/l an geschädigt.

Dimethylamin. *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 30 bis 50 mg/l (111).

Dimethylphosphit. *Niedere Organismen:* Nach 4tägiger Einwirkungszeit macht sich bei Algen der Gattung *Scenedesmus* eine Schädigung bemerkbar, wenn die Konzentration 12,5 mg/l übersteigt. Protozoen der Gattung *Microregma* vertragen bei 24stündiger Einwirkungszeit Konzentrationen bis zu 500 mg/l, und Kleinkrebse (*Daphnia*) bei 48stündiger Einwirkungszeit bis zu 125 mg/l.

1,3-Dimethylthioharnstoff. *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 7000 bis 15000 mg/l (111).

Dinitrobenzol. Für Elritzen beträgt die Tödlichkeitsgrenze bei 6stündiger Einwirkungszeit in destilliertem Wasser 10 bis 12 mg/l, in hartem Wasser 8 bis 10 mg/l (112). Tödlichkeitsgrenze für Fische 2 mg/l (45).

Dinitro-o-Kresol. *Fische:* Für Elritzen beträgt die Tödlichkeitsgrenze bei 6-stündiger Einwirkungszeit in destilliertem Wasser 1,5 bis 2 mg/l, in hartem Wasser 3 bis 4 mg/l (112). Wirkt auf Stichlinge in Konzentrationen von 0,0003% (= 3 mg/l) (42) tödlich. Selbst 0,5 mg/l sind noch wirksam (57).

Niedere Organismen: Für Bakterien (*Escherichia coli*) liegt die Schädlichkeitsschwelle bei 100 mg/l, für Algen (*Scenedesmus*) bei 36 mg/l, für Kleinkrebse (*Daphnia*) bei 8 mg/l (139).

Dinitrophenol. Für Elritzen beträgt die Tödlichkeitsgrenze bei 6stündiger Einwirkungszeit in destilliertem Wasser 0,5 bis 1,0 mg/l, in hartem Wasser 35

bis 38 mg/l (112). Die unterste Grenze der Giftigkeit des Natriumdiphenolats für Regenbogenforellen und Elritzen ist vermutlich etwa 30 mg/l (46).
Nach WILKINSON (104) wird die biologische Abwasserreinigung durch Dinitrophenol in Konzentrationen bis zu 20 mg/l nicht beeinträchtigt. Nach RICH und YATES (134) hingegen vermögen schon 5 mg/l 2,4-Dinitrophenol nach zweieinhalbstündiger Einwirkungszeit Belebtschlamm unwirksam zu machen.

Die Schädlichkeitsgrenze des 2,4-Dinitrophenols für Bakterien der Gattung *Escherichia coli* liegt über 100 mg/l, für Algen (*Scenedesmus*) bei 40 mg/l und für Kleinkrebse (*Daphnia*) bei 6 mg/l (139).

Dinitrotoluole. Die Tödlichkeitsgrenze für Fische ist 10 mg/l (45).

Di-n-propylamin *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 20- bis 60 mg/l (111).

Di-iso-propylamin. *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 40 bis 60 mg/l (111).

Dodecylacetamidodimethylbenzylammoniumchlorid. *Fische:* Gegenüber Elritzen (*Phimephales promelas*) wirkt dieses Algenbekämpfungsmittel in Konzentrationen von 0,72 mg/l bei 24 Stunden Einwirkungszeit mit 50% Mortalität. Bei 96 Stunden Einwirkungszeit genügen 0,65 mg/l.

Niedere Pflanzen: Das Mittel wirkt in Konzentrationen von 2 mg/l gegen die meisten Algen giftig. Die Kieselalgen *Achnanthes linearis*, *Gonphonema parvulus* und *Nitzschia palea* vertragen nur bis zu 0,5 mg/l. Eine ähnliche oder noch größere Empfindlichkeit zeigen *Stigeoclonium nanum*, *Scenedesmus obliquus*, *Oocystis lacustris*, *Mesotaenium caldariorum*, *Chlamydomonas communis* und *Phormidium tenue* (133).

E 605 Diäthyl-p-nitrophenylthiophosphat.

Die Schädlichkeitsgrenze für Fische ist 1 mg/l, die Tödlichkeitsgrenze 10 mg/l (42).

Eichenlohe s. Gerbstoffe.

Eisensalze. *Fische:* Die Wirkung des gelösten Eisens beruht im wesentlichen darin, daß es sich auf dem alkalischen Kiemenschleim der Fische als Hydroxyd niederschlägt und die Kiemen nicht nur mechanisch verstopft, sondern auch durch Verätzung zerstört. Bei normalen pH-Werten von 6,5 bis 7,5 wirkt die geringe Menge von 0,9 mg/l gelöstem Eisen (Fe) bereits tödlich. In schwach saurem Wasser (pH 6,5 bis 5,5) schaden dagegen selbst etwas größere Eisengehalte noch nicht (46).

Pflanzen: Eisensulfat erleidet im Wasser und im Boden eine hydrolytische Spaltung und Oxydation. Demzufolge findet eine Ablagerung von Eisenoxydhydrat im Boden und eine Auswaschung von Kalk- und Kaliverbindungen statt. Dies führt zu einer Versäuerung des Bodens. Im Vorfluter rufen eisensulfathaltige Abwässer vor allem Verschlammungen und Veränderungen der chemischen Zusammensetzung hervor. – Bei der Berieselung von Wiesen mit eisensulfathaltigem Wasser verschwinden allmählich die Kleearten und süßen Gräser und werden durch Schachtelhalme, saure Gräser und Moose ersetzt (48). – Bei Phanerogamen ist Eisensulfat verhältnismäßig wenig schädlich. Blütenpflanzen bleiben in Nährlösungen mit 0,1% Eisenvitriolgehalt über eine Woche lang lebend (8).

Niedere Organismen: Eisensulfat ist von verhältnismäßig geringer Schädlichkeit. Nach 24stündigem Aufenthalt von Spirogyren in Eisenvitriollösung

1:1000 (= 1 g/l) war ungefähr die Hälfte der Zellen zweifellos abgetötet; die Lösung 1:10000 (= 100 mg/l) hatte eine 20fach geringere Wirkung. Nach sechs Tagen waren allerdings die Algen auch in dieser Lösung zur Hälfte unter Kontraktion des Plasmaschlauches und Blauschwarzfärbung abgestorben. – In Eisenchloridlösung 1:10000 gingen Spirogyren binnen zwölf Stunden nicht zugrunde, die Fäden zeigten aber die Neigung, in einzelne Stücke zu zerfallen. Nach sechs Tagen war eine beträchtliche Anzahl der Zellen abgestorben. – Die tödliche Konzentration des Eisenvitriols bei Hefe liegt zwischen 0,2–0,5 %. Es gehört somit nicht zu den heftigen Giften für Hefe. (Auf wasserfreies Eisensulfat bezogen, müssen obige Zahlen auf etwa die Hälfte reduziert werden.) (8).

Essigsäure. *Fische:* Die Schädlichkeitsgrenze für Regenbogenforellen liegt bei etwa 50 mg/l. Cyprinoiden erwiesen sich als viel widerstandsfähiger. Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze der freien Essigsäure 100 bis 200 mg/l (111). Die freie Säure ist weniger wirksam als das Salz. Auffällig ist besonders die stark narkotische Wirkung des Acetats (2).

Ferricyankalium. Die Schädlichkeitsgrenze für *Fische* ist 1700 mg/l (4). – Eine photochemische Zersetzung des Moleküls tritt aber in direktem Sonnenlicht bei Gegenwart von Sauerstoff ein, und es entstehen einfache Cyanverbindungen oder Blausäure. Die Tödlichkeitsgrenze von 0,3 mg/l CN dürfte unter diesen Umständen erreicht werden, wenn der Gehalt an komplexem Ferricyan-Ion 1,34 mg/l beträgt (93).

Ferrocyankalium. Die Schädlichkeitsgrenze für *Fische* ist 1700 mg/l (4). – Eine photochemische Zersetzung des Moleküls tritt aber in direktem Sonnenlicht bei Gegenwart von Sauerstoff ein, und es entstehen einfache Cyanverbindungen oder Blausäure. Die Tödlichkeitsgrenze von 0,3 mg/l CN dürfte unter diesen Umständen erreicht werden, wenn der Gehalt an komplexem Ferrocyan-Ion 1,45 mg/l beträgt (93).

Farbstoffe. *Fische:* Versuche von HASELHOFF und HÜNNEMAIER (89), die vornehmlich mit Schleien, in einzelnen Fällen auch mit Karpfen durchgeführt wurden, hatten die in der Tabelle auf S. 515 zusammengestellten Ergebnisse.

Der zum Färben der Viskose benutzte Farbstoff «*Luxantholschwarz G*» ist für kleine Guppys bereits in Konzentrationen von 5 mg/l, für Bitterlinge erst bei 75 mg/l schädlich (135). Demgegenüber erwiesen sich die in der Hydrologie bei Färbeversuchen viel benutzten Farbstoffe *Eosin*, *Fluorescein* und *Uranin* in Konzentrationen bis zu 100 mg/l als ungiftig für Forellen und Plötzen (136).

Fischnährtiere: Bei Versuchen mit tierischen Wasserorganismen (*Gammarus*, *Planaria gonocephala*, *Limnaea*, *Agabus* spec., Eintagsfliegen- und *Tendipes*larven, *Asellus*, Stichling, Goldfisch) erwiesen sich die für das Färben von Papier verwendeten Farbstoffe *Orange III*, *Orange R. O.*, *Scharlach* (*Fixierscharlach*), *Bismarckbraun*, *Brillantschwarz B.* erst in Konzentrationen, die praktisch nicht vorkommen, tödlich für niedere Wassertiere. In verdünnteren Lösungen (0,1 g/l) werden sie von den genannten Tieren tagelang ohne Schädigung ertragen. Ebenfalls erst in stärkerer Konzentration wirken *Rhodamin* und *Metanilgelb P. L.* Lösungen von Rhodamin mit weniger als 100 mg/l waren für alle Versuchstiere unschädlich. Metanilgelb ist in Konzentrationen von 10 mg/l noch für *Planaria gonocephala* tödlich.

Die Farbstoffe *Vesuvin*, *Auramin*, *Rhodamin B extra*, *Pulverfuchsin A. B.* sind in Konzentrationen von 10 mg/l nahezu unschädlich. Auramin und Vesuvin sind jedoch in dieser Konzentration bereits tödlich für *Planaria gonocephala*.

Fuchsin wirkt in Konzentrationen von 1 mg/l an hemmend auf die Lebenstätigkeit von Algen der Gattung *Scenedesmus*, von 20 mg/l an auf Kleinkrebse (*Daphnia*). Die entsprechenden Werte bei *Kongorot* sind für Algen 0,6 mg/l, für Kleinkrebse 4 mg/l, und bei *Methylenblau* liegt die Schädlichkeitsgrenze für Algen bei 0,1 mg/l, für Kleinkrebse bei 2 mg/l (139).

Farbstoff	Konzentration mg/l	Versuchsdauer (Tage)	Verhalten der Fische
Methylenblau	217,5–177,5	7	Fische gehen ein
Methylenblau	157,5– 57,5	7	Fische gehen ein
Chrysoidin	5,0	0,3	Fische gehen ein
Bismarckbraun	8,0	4	Fische gehen ein
Bismarckbraun	5,0	4	ohne Einwirkung
Martiusgelb	85	4	Fische gehen ein
Martiusgelb	57,5	4	ohne Einwirkung
Indigotin	471,5	5	ohne Einwirkung
Naphtholschwarz	150	3	ohne Einwirkung
Wollschwarz	150	3	ohne Einwirkung
Diamantfuchsin	125	14	ohne Einwirkung
Metanilgelb	120	14	ohne Einwirkung
Kongorot	110	5	ohne Einwirkung
Azoorseille	100	4	ohne Einwirkung
β-Naphtholorange	100	14	ohne Einwirkung
Naphtholgrün	100	3	ohne Einwirkung
Dinitrokresol	80	3	ohne Einwirkung
Dinitroresorcin	80	6	ohne Einwirkung
Chrysamin	60	3	ohne Einwirkung

Hochgradig giftig sind *Viktoriablau*, *Methylviolett*, *Methylviolett B. B. extra*, *Kohlschwarz B. T.* und *Diamantgrün B.* Sie wirken noch in Mengen von 1 mg/l tödlich auf manche Organismen (49).

Fichtenlohe s. Gerbstoffe.

Fluorverbindungen. *Fische:* Die Schädlichkeitsgrenze von *Fluorwasserstoff* für Fische liegt bei einem Gehalt von 40 bis 60 mg/l, im Mittel bei 50 mg/l. Ausfällung mit Kalkmilch beseitigt praktisch die Giftigkeit fluoridhaltiger Abwässer (50).

Pflanzen; Fluorwasserstoff ruft in Konzentrationen von 0,00033% nach drei- bis vierwöchiger Einwirkung auf Pflanzen (Kiefern, Eichen, Spitzahorn) Verfärbungen hervor, die als gelblicher Rand an den Blättern anfangen und allmählich in einen dunkleren, bräunlichen Ton übergehen. *Fontinalis antipyretica* wird von *Natriumfluorid* in 0,03%iger Lösung nicht mehr geschädigt. *Fluorwasserstoff* erwies sich als schädlicher als das Fluorid. *Elodea densa* wurde schon in einer 0,0008%igen Lösung (8 mg/l) geschädigt. Das Fluor stellt in Verbindung mit Wasserstoff ein besonders wirksames Pflanzengift dar (52).

Kieselflußsäure: Eine 17mal wiederholte Bestäubung von Pflanzen mit einer n/100-Lösung von Kieselflußsäure ergibt sichtliche Schädigungen (51).

Niedere Organismen; Fluoride sind ausgesprochene Zellgifte; sie wirken auch auf niederste, calciumfreie Lebewesen (53). In Konzentrationen bis zu 125 mg/l haben sie allerdings nur geringen Einfluß auf die Geschwindigkeit der biochemischen Oxydationsvorgänge (54). Die Gärtätigkeit der Milchsäurebakte-

rien wird durch *Natriumfluorid* in Konzentrationen von 0,001% gehemmt.- Weniger empfindlich ist die Sproßhefe; 5,5 mg Fluorkalium je 100 cm^3 Zuckerlösung wirken sogar förderlich auf die Gärung. Die Wirkung wird aber bei Anwesenheit von Kalksalzen abgeschwächt. Fluornatrium ist für Fäulnisbakterien weniger schädlich als *Fluorkalium*; denn in einer mit 0,02% Fluornatrium versetzten fäulnisfähigen Flüssigkeit trat nach Animpfung binnen 14 Tagen Fäulnis ein, während die gleiche Flüssigkeit mit 0,02% Fluorkalium hauptsächlich eine Hefevegetation entwickelte. *Fluorammonium* verhindert merkwürdigerweise selbst in der Konzentration von 0,1% die Fäulnis nicht. Eine 0,03%ige Auflösung von *Fluorcalcium* ließ binnen fünf Tagen noch keine Spur von Fäulnis erkennen (8).

(*Fluorose:* Beginnende Veränderungen an den endgültigen Zähnen (trüber Schmelz) von Kindern treten dort auf, wo das Trinkwasser mehr als 1 mg/l F enthält; 3 bis 5 mg/l bewirken schon ernsthafte Veränderungen (55).)

Formaldehyd. *Fische:* Konzentrationen von 200, 100 und 50 mg/l führten bei Aquarienfischen (Guppy) innerhalb zehn Stunden zum Tode. Eine Lösung mit 10 mg/l Formaldehyd wirkte in der gleichen Zeit nicht tödlich (98). Gegen den Bitterling erwiesen sich 18 mg/l Formaldehyd innerhalb von 24 Stunden tödlich (99).

Niedere Organismen: In Konzentrationen von 100 mg/l unterbindet Formaldehyd die normale Schlammfaulung. Aerobe Abbauvorgänge werden durch eine Formaldehydmenge, die zwischen 135 und 175 mg/l liegt, unterbunden (56). – Die Schädlichkeitsschwelle für Bakterien der Gattung *Escherichia coli* liegt bei 1 mg/l, für Algen der Gattung *Scenedesmus* bei 0,3 bis 0,5 mg/l und für Kleinkrebse (Daphnia) bei 2 mg/l (139). – Die an der Methangärung beteiligten Organismen können an Formaldehyd gewöhnt werden und vermögen dann Konzentrationen von 15% Formaldehyd zu ertragen. Das gebildete Gas hat äquimolekulare Anteile von CH_4 und CO_2 (127).

Gelbspritzmittel (Dinitro-o-Kresole). Tödlichkeitsgrenze für Stichlinge 3 mg/l (57).

Gerbstoffe. *Fische: Gerbsäure:* Die Tödlichkeitsgrenze für Regenbogenforellen ist 2000 mg/l. *Squalius leuciscus* zeigt bei dieser Konzentration jedoch nur schwache Vergiftungssymptome. Die Schädlichkeitsgrenze für *Salmo irideus* ist unter 400 mg/l. Für Elritzen beträgt die Tödlichkeitsgrenze bei 6stündiger Einwirkungszeit in destilliertem Wasser 20 bis 25 mg/l, in hartem Wasser 25 bis 30 mg/l (112). – Über einzelne *Gerbstoffe* liegen Angaben von BANDT (58) vor (s. nachstehende Tabelle).

Gesapon (DDT-haltiges Schädlingsbekämpfungsmittel). Schädlichkeitsgrenze je nach dem Gehalt an Wirkstoff, s. unter DDT.

Gesarol (DDT-haltiges Schädlingsbekämpfungsmittel). Tödlichkeitsgrenze eines Präparates mit 5% Wirkstoff: 10,5 mg/l (59).

Gix (DDT-haltiges Schädlingsbekämpfungsmittel). Schädlichkeit je nach dem Gehalt an Wirkstoff, s. DDT.

Glykoldinitrat. *Fische:* Der Schwellenwert der Giftwirkung liegt für Barsche bei 3- bis 4tägiger Einwirkung bei einer Konzentration von 5 mg/l (136).

Gyron (DDT-haltiges Schädlingsbekämpfungsmittel). Schädlichkeit je nach dem Gehalt an Wirkstoff, s. DDT.

Harnstoff. *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 16000 bis 30000 mg/l (111).

Gerbstoff	mg/l	Versuchsfisch	Ergebnis
Quebracho	10	Bachforellenbrut	nach $13^1/_2$ Stunden noch lebend, nach $22^1/_2$ Stunden tot
	5	Bachforellenbrut	nach 72 Stunden ohne Befund
sulf. Quebracho . . .	25	Bachforellenbrut	3 nach 23 Stunden tot, 1 noch lebend, nach 24 Stunden tot
	10	Bachforellenbrut	nach 48 Stunden ohne Befund
Sumach	100	Blei, Barsch, Forellenbrut	nach 27 Stunden ohne Befund
	250	Karpfen	nach 72 Stunden ohne Befund
Tizera	10	Barsch	nach 42 Stunden Seitenlage, nach 52 Stunden tot
	10	Bachforellen	nach 48 Stunden ohne Befund
Fichte, in aqua dest.. .	25	Karpfen, Blei	nach 52 Stunden ohne Befund
Eiche, in aqua dest. . .	25	Barsch	nach 20 Stunden tot
		Kaulbarsch	nach 25 Stunden noch lebend, nach 44 Stunden tot
	10	Barsch	nach 48 Stunden ohne Befund
Weide, in aqua dest. .	100	Barsch	nach 48 Stunden ohne Befund
Tannin DAB 5	25	Bachforelle	nach 5 Std. lebend, nach 24 Std. tot
	10	Bachforelle	nach 30 Stunden ohne Befund
		amerik. Krebse	nach 5 Stunden tot
Tannesco	100	Barsch	nach 23 Stunden tot
	75	Barsch	nach 36 Stunden ohne Befund
Sellatan	25	Barsch	nach 20 Stunden tot
Johimbin	10	Schlei, Plötze	nach 9 Std. ohne Befund, nach 20 Std. tot
		Barsch	nach 9 Stunden ohne Befund, nach 50 Stunden Seitenlage

Harzsäuren (in Abwässern der Zellstoffindustrie).

Fische: Die Schädlichkeitsschwelle liegt bei etwa 5 mg/l Harzsäuren. Bei 2 und 3 mg/l Harzsäuren wurden keine Schädigungen mehr beobachtet. Die Versuchsfische fangen nach acht bis zehn Stunden zu taumeln an, nehmen dann bald Seiten- und auch Rückenlage ein. Der Tod tritt nach 30 bis 40 Stunden ein.

Fischnährtiere: Die niedere Tierwelt ist gegen Harzsäuren bedeutend widerstandsfähiger als Fische. Bei Köcherfliegenlarven, Gammariden, Wasserasseln und roten Chironomidenlarven führen 100 mg/l Harzsäuren nach mehr oder weniger langer Einwirkungszeit zum Tode. Am empfindlichsten sind die Köcherfliegenlarven und Gammariden, wenig empfindlich sind Wasserasseln. – Bei Konzentrationen von 20 mg/l Harzsäuren war die Wirkung bedeutend schwächer (100).

Hexachlorcyclohexan. *Fische:* In einer Konzentration von 0,001% wirkt Hexachlorcyclohexan mit 63% Mortalität, in Konzentrationen von 0,0005 und

0,00025% ist es aber nicht mehr tödlich (42). BANDT (60) bezeichnet es als Nervengift, das langsam zum Tode führt. Bei Versuchen mit «Nexit» (Schädlingsbekämpfungsmittel mit 5% $C_6H_6Cl_6$), das in einer Konzentration von 66,6 mg/l angewandt wurde, zeigten die Fische Störungserscheinungen, die aber im frischen Wasser wieder verschwanden. Als Tödlichkeitsgrenze eines Präparates mit 12% Wirkstoff ermittelte ROEGNER-AUST (59) 10 mg/l.

Fischnährtiere: Bei Versuchen mit «Nexit» (enthaltend 5% Hexachlorcyclohexan) erwiesen sich alle benutzten Fischnährtiere, ausgenommen Egel und – im Abstand – Schnecken, besonders aber die Krebstiere (Asseln und Gammariden) sowie Köcherfliegenlarven als sehr empfindlich. Die Schädlichkeitsgrenze liegt noch unter 5 mg/l «Nexit» (= 0,25 mg/l Hexachlorcyclohexan) (60).

Hexanitrodiphenylamin. *Fische:* Die Tödlichkeitsgrenze ist 0,1 bis 0,2 mg/l (45).

Hydrazinhydrat. *Fische:* 0,7 mg/l führen bei kleinen Regenbogenforellen innerhalb von 24 Stunden zu Gleichgewichtsstörungen (102).

Hydrochinon s. Phenole.

Hydroxylamin. *Niedere Organismen:* Auf die Methanvergärung von Calciumacetat hat Hydroxylamin in Konzentrationen von 33 mg/l eine stark hemmende Wirkung. Bei der 10fachen Konzentration (330 mg/l) kamen die Abbauvorgänge fast gänzlich zum Stillstand (127).

Isopropylalkohol. *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 900 bis 1100 mg/l (111).

Jodverbindungen. *Fischnährtiere:* Bei 48stündiger Beobachtung ergab sich als Schädlichkeitsgrenze von Natriumjodid für *Daphnia magna* 3,3 mg/l (30).

Niedere Organismen: Bakterien *(Escherichia coli)* und Algen *(Scenedesmus)* ertragen Konzentrationeu von 100 mg/l J^- ohne erkennbare Schädigung. (139).

Kaliendlaugen. *Fische:* Kaliendlauge ist in der Verdünnung 1:50 (Chloride = 4980 mg/l Cl) für Fische giftig. Bei dieser Konzentration kann nach 100 bis 300 Stunden der Tod eintreten. Kleine Forellen sind jedoch weniger empfindlich als Karpfen und andere Fische. Bei Verdünnungen von 1:100 waren keine Schädigungen mehr feststellbar (29).

Fischnährtiere: Für Gammariden ist eine Verdünnung von 1:50 ebenfalls schädlich. In der Verdünnung 1:100 (Chloride = 2490 mg/l Cl) können gleichfalls Schädigungen eintreten, bei der Verdünnung 1:200 dagegen ist eine deutliche Wirkung nicht mehr feststellbar. Larven von *Chironomus plumosus* sind widerstandsfähiger. Sie vertragen noch eine Verdünnung von 1:50. Köcherfliegenlarven sind ebenfalls gegen Kaliendlaugen ziemlich widerstandsfähig; in der Verdünnung 1:50 ist die Lauge ohne deutliche Wirkung. Die Grenze der Empfindlichkeit von Schnecken (*Radix auricularia*) liegt zwischen den Verdünnungen 1:50 und 1:100. Sehr empfindlich sind Wasserflöhe (*Daphnia pulex*); in der Verdünnung 1:200 gingen 80% der Versuchstiere nach 22 Stunden ein (29).

Niedere Organismen: Durch dauernde Einwirkung salzhaltiger Abwässer werden bei Salzkonzentrationen von 2 bis 3 g/l die typischen Süßwasserorganismen zugunsten salzliebender Arten zurückgedrängt. Als feinste Salzanzeiger sind bestimmte *Kieselalgen* anzusehen (28). Unter ihnen gelangt *Thalassiosira fluviatilis* zur Massenentwicklung (Wasserblüte) und ruft durch deren Begleiterscheinungen Fischsterben hervor.

Kaliumsalze. *Fische:* In sehr weichem Wasser beträgt die Tödlichkeitsgrenze von Kaliumnitrat für Stichlinge bei einer Einwirkungszeit von einer Woche

70 mg/l K, bei einer Einwirkungszeit von nur einem Tag dagegen 500 mg/l K (116). – Die Schädlichkeitsgrenze von *Kaliumferricyankalium*, *Kaliumferrocyankalium* und *Kaliumrhodanid* ist 1700 mg/l (s. aber Ferri- und Ferrocyankalium).

Fischnährtiere: Kalisalze haben gegenüber *Gammariden*, *Köcherfliegenlarven*, *Schnecken* und *Wasserflöhen* eine schädigende Wirkung. Es handelt sich dabei um eine direkte Giftwirkung, nicht um osmotische Vorgänge, wie sie durch starke Salzlösungen hervorgerufen werden. Es liegt die Schädlichkeitsgrenze für

Gammariden bei 200 mg/l K,
Chironomiden bei 700 mg/l K,
Trichopterenlarven bei 1000 mg/l K,
Schnecken (*Radix auricularia*) bei etwa 400 mg/l K.

Die Giftwirkung des Kaliums wird durch Kalksalze stark gemildert (29).

Kalk, Kalkhydrat, Ätzkalk s. auch Alkalien. *Fische:* Freier Kalk bewirkt starke Schleimabsonderung und führt zu schweren Schädigungen der Kiemen. Mittelgroße Forellen gingen in einem Wasser mit 150 mg/l CaO nach zehn Minuten, mit 70 mg/l nach 26 Minuten Einwirkungszeit zugrunde. Die Schädlichkeitsgrenze wird von HELFER (3) mit 20 mg/l angegeben.

Kieseritwaschwässer s. auch Kaliendlaugen. *Fische:* Kieseritwaschwässer sind selbst in der Verdünnung 1:25 (Chloride = 7760 mg/l Cl) für Fische unschädlich.

Fischnährtiere: Auf *Gammariden* sind sie in der Verdünnung 1:50 (Chloride = 3880 mg/l Cl) nicht mehr deutlich schädigend. Ebensowenig auch auf *Chironomus plumosus*, *Köcherfliegenlarven* (*Limnophilus spec.*) (29).

Kobaltsalze. *Fische:* Bei einwöchiger Einwirkungszeit in sehr weichem Wasser erwiesen sich 15 mg/l Co als Kobaltnitrat für Stichlinge giftig (116). Andere Autoren (117) nennen aber höhere Werte. – In Verbindung mit Nickelsalzen üben Salze des Kobalts eine additive Giftwirkung aus (47).

Pflanzen: 2,0 mg/l CoO als Kobaltsulfat hemmen im Wasserversuch das Wachstum der Pflanzen oder bringen die Pflanzen zum Absterben (61).

freie Kohlensäure. Kohlensäure ruft Vergiftungssymptome in folgender Aufeinanderfolge hervor: 1. Unruhe, 2. Dyspnoe, 3. Taumeln, 4. vorübergehende Seiten- oder Rückenlage, 5. dauernde Seiten- oder Rückenlage, 6. Ausbleiben fast aller Reflexvorgänge, 7. Tod. Besondere Empfindlichkeit zeigen Regenbogen- und Bachforelle. Karpfen und, in noch höherem Grade, Schleien sind erheblich unempfindlicher (95). Die Tödlichkeitsgrenze liegt für Forellen bei 45 mg/l, für Karpfen und Schleien bei 200 mg/l CO_2.

Kresol s. Phenole.

Kupferverbindungen. *Fische:* Die Schädlichkeitsgrenze des Kupfers ($CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$) ist für empfindliche Lachsfische 0,1 mg/l, für Karpfen 0,35 mg/l, für weniger empfindliche Fische 1,0 mg/l Cu. In sehr weichem oder destilliertem Wasser ist die Giftwirkung des Kupfers stärker ausgeprägt; sie kann sich dann bereits in Konzentrationen von 0,01 bis 0,02 mg/l Cu bemerkbar machen (117).

In Verbindung mit Cadmiumsalzen tritt eine vielfache Verstärkung der Giftwirkung ein (47).

Pflanzen: Kupfer ruft bei den Pflanzen sowohl bei den Wurzeln als auch bei den oberirdischen Teilen abnorme Entwicklung hervor. In Nährlösungen wirken 10 mg/l CuO schädigend, 5,0 mg/l ergeben Schadwirkungen nur bei be-

stimmten Pflanzen (62). Bei Wasserkulturversuchen mit Erbsen wirkten 0,0000002 49% $CuSO_4$ schädigend, in der millionenfachen Menge im Boden dagegen stimulierend (63).

Fischnährtiere und niedere Organismen: Zur Abtötung von Algen im Wasserwerksbetrieb genügen im allgemeinen Kupfersulfatmengen von 0,1 bis 0,5 mg/l. Andere Arten vertragen höhere Konzentrationen, z. B. *Staurastrum* 1,5 mg/l, *Eudorina* und *Pandorina* 10 mg/l. Die Schädlichkeitsschwelle für Bakterien der Gattung *Escherichia coli* liegt bei 0,08 mg $Cu^{\cdot\cdot}$/l, für Algen der Gattung *Scenedesmus* bei 0,15 mg/l (139). – Unter den Urtierchen sind besonders die *Ciliaten* kupferempfindlich, und Arten wie *Paramaecium*, *Glaucoma*, *Stylonchia* und *Colpidium* werden im Wasserwerksbetrieb durch Kupfersulfatmengen von 0,2 bis 0,6 mg/l abgetötet. Etwas widerstandsfähiger sind die meisten *Rädertiere* sowie besonders die *Wasserflöhe* (Daphnien, 1 mg/l) und *Hüpferlinge* (über 1 mg/l). Die Vernichtung des *Bachflohkrebses Gammarus pulex* kann bis 10 mg/l, die von *Schlammschnecken* bis 50 mg/l Kupfersulfat erfordern (28). Die Schädlichkeitsschwelle für *Daphnia* liegt bei 0,1 mg/l (139). Die Giftwirkung von Kupfersalzen auf Schnecken ist von der Temperatur stark abhängig. Bei Versuchen mit *Biomphalaria boissyi* wurde die Kupfersulfatmenge, die erforderlich war, um 50% der Versuchstiere zu töten, durch einen Temperaturanstieg von 14 auf 26°C erheblich herabgesetzt, und zwar von 13 auf 0,25 mg/l.

Gegenüber Algen zeigt Kupfersulfat eine selektive Wirkung. Verhältnismäßig unempfindlich sind die Blaualgen *Calothrix braunii* und *Symploca erecta* sowie die Grünalgen *Ankistrodesmus falcatus var. acicularis* und *Scenedesmus obliquus*; zu ihrer Abtötung sind Konzentrationen über 4 mg/l $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ erforderlich. – Konzentrationen unter 2 mg/l vertragen die Blaualge *Nostoc muscorum*, die Grünalgen *Ankistrodesmus falcatus*, *Chlamydomonas communis*, *Chlorococcum botryoides*, *Coelastrum proboscideum*, *Mesotaenium caldariorum*, *Oocystis lacustris*, *Oocystis marsonii*, *Scenedesmus basilensis* und *Stigeoclonium nanum*, während Konzentrationen bis zu 1 mg/l von der Blaualge *Cylindrospermum licheniforme*, der Grünalge *Chlamydomonas paradoxa* und den Kieselalgen *Achnanthes linearis* und *Nitzschia palea* vertragen werden. Als besonders empfindlich erwiesen sich *Microcystis aeruginosa* und die Kieselalge *Gonphonema parvulum*; sie wurden bereits durch 0,25 mg/l $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ abgetötet (133).

Saure Reaktion des Wassers beschleunigt die Wirkung des Kupfers. In hartem Wasser übt Kupfersulfat so lange keine Giftwirkung auf Algen aus, als es in Form von Kupferkarbonat ausgefällt wird (66).

Bei der *Schlammfaulung* rufen 0,5% Kupfer in der Trockensubstanz des Schlammes noch keine Änderungen hervor. Bei größeren Mengen treten Hemmungserscheinungen auf. Die Entwässerungsfähigkeit des Schlammes wird dadurch mehr oder weniger beeinträchtigt. Bei der thermophilen Zersetzung wirkt sich das Kupfer stärker aus, namentlich hinsichtlich der Entwässerungsfähigkeit des Schlammes (64). Nach Rudgal (65) rufen Kufermengen von 0,7 mg/l im Abwasser bereits Störungen der Schlammzersetzung hervor, da das Kupfer während des Absetzvorganges ausgeschieden wird und sich im Schlamm anreichert. Auf die Trockensubstanz des Schlammes bezogen sind 2500 mg/kg ohne nachteilige Wirkung, 5000 mg/kg (= 0,5%) bewirken einen etwa 25%igen ,9000 mg/kg einen 50%igen Rückgang der Gasausbeute. – Bei der *aeroben Abwasserreinigung* machen sich nach Sierp und Fränsemeier (64)

Kupfermengen bis 1 mg/l noch nicht bemerkbar. Allerdings reichert sich das Kupfer in den den biologischen Rasen bildenden Organismen an und vergiftet sie allmählich für die Reinigungsvorgänge.

Nach anderen Autoren wirken 0,5 mg/l Kupfersulfat allen Kleinlebewesen gegenüber toxisch, 0,1 mg/l sind für Bakterien giftig.

In metallischer Form ist Kupfer im Wasser für Fische nicht giftig.

Lactonitril. *Fische:* Die mittlere Toleranzgrenze für Lactonitril beträgt bei 24 Stunden Einwirkungszeit 0,215 mg/l, eine Konzentration von 0,5 mg/l wirkt mit 100%iger Mortalität (119).

Lanthanverbindungen. *Niedere Organismen:* Für Bakterien (*Escherichia coli*) liegt die Schädlichkeitsschwelle des Lanthanions bei 0,4 mg.l, für Algen (*Scenedesmus*) bei 0,15 mg/l, für Kleinkrebse (*Daphnia*) bei 160 mg/l (139).

Lithiumsalze. *Fische:* In einer Konzentration von 100 mg/l wirkt Lithiumchlorid auf Fische giftig; 33 mg/l werden als unschädlich bezeichnet (90).

Pflanzen: Lithiumsulfatmengen von 0,2 mg/l beeinflussen die Entwicklung der meisten Pflanzen ungünstig (89).

Niedere Organismen: Für Bakterien (*Escherichia coli*) und Algen (*Scenedesmus*) liegt die Schädlichkeitsschwelle des Lithiumions über 1 g/l, für Kleinkrebse (*Daphnia*) bei 16 mg/l (139).

Magnesiumsalze (s. auch Chloride). *Fische:* Aus einer Zusammenstellung der Versuchsergebnisse verschiedener Autoren von Doudoroff und Katz (117) geht hervor, daß Magnesiumwerte zwischen 100 und 400 mg/l tödlich wirken können. Bei mehrtägiger Einwirkungszeit sind aber auch höhere Konzentrationen (zwischen 1000 und 3000 mg/l) von Süßwasserfischen ertragen worden.

Pflanzen und niedere Organismen: Das Magnesium ist für Hefe unentbehrlich. Zur normalen Ernährung ist 0,03% Magnesiumsulfat ausreichend. Selbst 2%ige Magnesiumsulfatlösung ist für Hefe nicht schädlich, während bei Phanerogamen Magnesiumsalze, in größeren Mengen dargeboten, namentlich bei zu geringer Calciumzufuhr, oft Schaden tun. Den Kulturpflanzen kommt es auf das Verhältnis des Kalks zur Magnesia an, während dies bei der Hefe ganz gleichgültig ist. Der Kalkfaktor ist sehr wechselnd (8).

Manganverbindungen. *Fische:* Mangansalze wirken auf Fische vermutlich als Nervengift. Die ersten Beeinflussungen traten bei Versuchslösungen mit Mangan(II)sulfat bei einer Konzentration von 0,5 g/l Mn auf. In der doppelten Konzentration führt das Mangan(II) sulfat zum Tode. – Bei Mangan(II)-chlorid wurden die ersten Schädigungen bereits bei der Konzentration 0,33 g/l Mn beobachtet. Die Fische starben, wenn das Mangan(II)chlorid in einer Konzentration von 0,8 g/l vorlag. – Der Flußkrebs (*Cambarus affinis Say*) erträgt Konzentrationen von 1 mg/l Mn ohne jede Schädigung (108). In sehr weichem Wasser betrug bei einer Einwirkungszeit von einer Woche die Tödlichkeitsgrenze von Mangannitrat für Stichlinge 50 mg/l (116). –

Niedere Organismen: Mangansulfat ist wenig schädlich für Mikroorganismen. Selbst in 0,1%iger Lösung scheinen *Infusorien* nach 24 Stunden keinen Schaden genommen zu haben. In 1%iger Lösung starben die meisten Tiere innerhalb von 24 Stunden ab. – *Hefe* wird von Mangansulfat in 1%iger Lösung innerhalb von drei Tagen nicht abgetötet (8). – Die Kugelmuschel (*Sphaerium*) und Libellenlarven der Gattung *Aeschna* ertrugen ebenfalls Konzentrationen von 1 g/l Mn ohne jede Schädigung (108).

Permanganate. Fische: Nach Angaben verschiedener Autoren liegt die Tödlichkeitsgrenze von Kaliumpermanganat für Fische bei Konzentrationen zwischen 2,2 und 4,1 mg/l Mn (117).

Niedere Organismen: Die Giftwirkung des Kaliumpermanganats für *Infusorien, Insektenlarven, Würmer, Diatomeen* usw. scheint bei der Verdünnung 1:100000 aufzuhören. Für *Fäulnisbakterien* ist Kaliumpermanganat ein hochgradiges Gift. In einer fäulnisfähigen Lösung trat nach Zusatz von 0,002% $KMnO_4$ innerhalb von drei Tagen keine Fäulnis ein. – In der Verdünnung 1:50000 verhindert Kaliumpermanganat die alkoholische Gärung von Hefe nicht (8). Gegen *Choleravibrionen* wirkt Kaliumpermanganat noch in der Verdünnung 10^{-6} bakterizid. In Gegenwart organischer Substanz bedarf es aber höherer Konzentration des Salzes, z. B. 1:5000. *E. typhosa* ist gegen wesentlich höhere Konzentrationen noch resistent.

Methionin. *Niedere Organismen:* Zusätze von 1000 mg/l bewirken noch keine nenenswerte Beeinflussung des Faulvorganges. In Mengen von 100 mg/l wirkt das Methionin sogar stimulierend (138).

Methylalkohol. *Fische:* In Konzentrationen bis zu 8100 mg/l übt Methylalkohol innerhalb von 24 Stunden keine schädliche Wirkung auf Forellen aus (102).

Methylamin (mono). *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 10 bis 30 mg/l (111).

Niedere Organismen: Für Bakterien (*Escherichia coli*) liegt die Schädlichkeitsschwelle des Methylamins über 1 g/l, für Algen (*Scenedesmus*) bei 4 mg/l und für Kleinkrebse (*Daphnia*) bei 480 mg/l (139).

2-Methyl-4-Chlorphenoxyessigsäure. *Fische:* Als Schwellenwert der Giftwirkung wird für Barsche eine Konzentration von 200 mg/l, für Plötzen von 215 mg/l genannt (132).

Milchsäure. *Fische:* Die Tödlichkeitsgrenze ist bei *Squalius leuciscus* 1000 mg/l, bei *Salmo irideus* 400 mg/l. Die Schädlichkeitsgrenze ist bei *Salmo irideus* 100 mg/l (2). – Versuche von BORGMANN (79) mit Forellen ergaben, daß 100 mg/l Milchsäure innerhalb von 18 Stunden tödlich wirken. Die Giftwirkung hängt von der Härte des Wassers ab. LECLERC und DEVLAMINCK (112) stellen als Tödlichkeitsgrenze für Elritzen bei 6stündiger Einwirkungszeit in hartem Wasser von 20°C 470 bis 480 mg/l, in destilliertem Wasser hingegen nur 18 bis 20 mg/l fest.

Molybdänverbindungen. *Niedere Organismen:* Bakterien (*Escherichia coli*) und Kleinkrebse (*Daphnia*) vertragen Konzentrationen von 1 g/l ohne erkennbare Schädigung; für Algen (*Scenedesmus*) liegt die Schädlichkeitsschwelle bei 54 mg/l (139).

Monoamylamin. *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 30 bis 50 mg/l (111).

Monoäthylamin. *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 30 bis 50 mg/l (111).

Niedere Organismen: Die Schädlichkeitsschwelle für Algen (*Scenedesmus*) liegt bei 10 mg/l, für Kleinkrebse (*Daphnia*) bei 140 mg/l (139).

Monoäthyläthanolamin. *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 40 bis 70 mg/l (111).

Mono-n-butylamin. *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 30 bis 70 mg/l (111).

Mono-sek.butylamin. *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 20 bis 60 mg/l (111).

Mono-iso-butylamin. *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 20 bis 60 mg/l (111).

Mono-iso-propylamin. *Fische:* Für die Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 40 bis 80 mg/l (111).

Monomethylamin. *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 10 bis 30 mg/l (111).

Mononitrotoluole. *Fische:* Die Tödlichkeitsgrenze liegt zwischen 10 und 20 mg/l (45).

Monopropylamin. *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 40 bis 60 mg/l (111).

Naphthalin. *Fische:* Die Tödlichkeitsgrenze für Aeschen ist 5 mg/l. Konzentrationen von 2,5 mg/l wirken auf Aeschen und Alburnus zwar nicht tödlich, rufen aber schwere Vergiftungserscheinungen hervor. Die Schädlichkeitsgrenze für Aeschen liegt zwischen 1,2 und 1,5 mg/l (2). Die Tödlichkeitsgrenze gegenüber Elritzen beträgt bei 6stündiger Einwirkungszeit in destilliertem Wasser von 19°C 11 bis 13 mg/l, in hartem Wasser von 16°C 15 bis 18 mg/l (112).

Natriumverbindungen s. die betreffenden Salze.

Netzmittel. *Fische* und *Fischnährtiere:* Versuche mit einem deutschen Netzmittel unbekannter Zusammensetzung ergaben, daß Konzentrationen von 20 mg/l innerhalb eines halben Tages tödlich wirken. Bei Konzentrationen unter 100 mg/l erholten sich geschädigte Fische in reinem Wasser wieder.

Versuche mit Fettsäure-Kondensationsprodukten schweizerischer Herkunft, von denen das eine Pyridin enthielt, ergaben, daß Konzentrationen von 7 mg/l die Atmung beeinträchtigen und lähmende Wirkungen auslösten (92). Daphnien, Kaulquappen und verschiedene Fischarten wurden durch Netzmittel in einer Konzentration von 5 mg/l innerhalb 10 bis 100 Stunden (je nach dem Organismus und dem verwendeten Netzmittel) abgetötet. – Bei 6stündiger Einwirkungszeit auf Elritzen beträgt (113) die Tödlichkeitsgrenze von

Natriumlaurylsulfat	6 – 7 mg/l
Dodecylbenzolsulfonat	6 – 7 mg/l
Polyglykoläther	2 – 3 mg/l
N(lauryl-, colamin-, formyl-, methyl)-Pyridiniumchlorid (quat. NH_4-Verbindung)	
a) in destilliertem Wasser	2,5– 3 mg/l
b) in hartem Wasser	19 –20 mg/l

Auf *proteolytische Bakterien* üben anionaktive Netzmittel vom Typ der Alkylarylsulfonate in Konzentrationen von 0,5 bis 2 g/l keinen nennenswerten Einfluß aus, kationaktive Netzmittel vom Typ der quaternären Ammoniumverbindungen wirken bereits in 1 : 500000-molarer Konzentration bakterizid, während das nichtionogene Derivat eines Polyäthylenglykols ausgesprochen stimulierende Eigenschaften zeigt.

Auf *nitrifizierende Bakterien* wirken kationaktive Netzmittel ziemlich heftig ein. Die Wirkung ist schon bei der Konzentration von 0,01 mg/l spürbar. Anionaktive Netzmittel haben eine ähnliche Wirkung erst von 50 mg/l an, während bei den nichtionogenen Netzmitteln die hemmende Wirkung auf nitrifizierende Bakterien erst bei der 10fachen Konzentration beginnt.

Auf *Grünalgen* wirken kation- und anionaktive Netzmittel in ähnlicher Weise ein wie auf nitrifizierende Bakterien. Die algizide Wirkung der nichtionogenen Netzmittel ist außerordentlich heftig. In Versuchslösungen wurde die Entwicklung der Grünalgen bereits durch Konzentrationen in der Größenordnung von 1 mg/l gänzlich unterbunden (126).

Wasserpflanzen. Wasserpflanzen wurden von den Netzmitteln in Konzentrationen bis zu 40 mg/l nicht beeinflußt (109).

Nickelsalze. *Fische:* In sehr weichem Wasser beträgt die Tödlichkeitsgrenze von Nickelnitrat für Stichlinge bei einer Einwirkungszeit von einer Woche 1 mg/l Ni (116). In Gegenwart von Kobaltsalzen tritt eine normale Addition der Giftwirkung beider Metalle ein. Bei gleichzeitigem Auftreten von Zinksalzen ist eine Vervielfachung der Giftwirkung beider Metalle festzustellen (47).

Pflanzen: In Wasserkulturversuchen hemmen 2,5 mg/l NiO als Nickelsulfat das Wachstum der Pflanzen oder bringen die Pflanzen zum Absterben (61).

Niedere Organismen: Für Bakterien der Gattung *Escherichia coli* liegt die Schädlichkeitsschwelle bei 0,1 mg/l (139). – Die Vorgänge bei der Schlammfaulung werden stark gehemmt, wenn der Nickelgehalt des nassen Schlammes 500 bis 1000 mg/l übersteigt (68). Nach RUDOLFS sollen hingegen 500 mg/l Ni ohne Einfluß auf die Fäulnis sein; 1000 mg/l Ni setzen aber die Fäulnis um 35%, 2000 mg/l um 95% herab. – Algen (*Scenedesmus*) werden im Wachstum gehemmt, wenn die Konzentration 0,9 mg/l Ni übersteigt; die Schädlichkeitsschwelle für Kleinkrebse liegt bei 6 mg/l (139).

p-Nitranilin. *Niedere Organismen:* Eine Konzentration von 100 mg/l wird von Bakterien der Gattung *Escherichia coli* ohne erkennbare Schädigung ertragen. Die Schädlichkeitsschwelle für Algen (*Scenedesmus*) liegt bei 20 mg/l, für Kleinkrebse (*Daphnia*) bei 24 mg/l (139).

Nitrate. *Fische:* Natriumnitrat ist in der Konzentration 1:100 (= 10 g/l) für Barsche tödlich. In der Konzentration 1:1000 ist es auf Schleien, Karpfen und Forellen ohne jegliche Einwirkung (90). Die Tödlichkeitsgrenze für Stichlinge in sehr weichem Wasser beträgt bei einer Einwirkungszeit von einem Tag 3000 mg/l Na, bei einer Einwirkungszeit von einer Woche 600 mg/l Na (116).

(*Menschen:* Ein Gehalt von 10 bis 20 mg/l oder mehr N als Nitrat im Trinkwasser wird als Ursache der Methämoglobinämie bei Säuglingen angesehen) (94).

Nitroverbindungen. *Fische:*

Nitroverbindung	Schädlichkeitsgrenze mg/l	Tödlichkeitsgrenze mg/l
Dinitrobenzol	—	2
Dinitro-o-Kresole	—	3
Dinitrophenolat (Na)	30	—
Dinitrotoluole	—	10
Hexanitrodiphenylamin	—	0,1–0,2
Mononitrotoluole	—	10–20
Nitroglykol	5	—
Pikrinsäure, Pikrate	30	—
Trinitrotoluol	—	1,5–2,0

Bei sechsstündiger Einwirkungszeit auf Elritzen ergeben sich für Nitroverbindungen die folgenden Tödlichkeitsgrenzen (112):

Nitroverbindung	Tödlichkeitsgrenze in mg/l			
	in dest. Wasser	Temp. ° C	in hartem Wasser	Temp. ° C
Nitrobenzol	20–24	22	90–100	22
o-Nitrophenol . . .	14–18	22	125–130	22
m-Nitrophenol . .	9–10	22	20–22	22
p-Nitrophenol . . .	4–6	22	30–33	22
o-Nitrotoluol . . .	18–20	23	35–40	22
m-Nitrotoluol . . .	14–18	23	25–30	21
p-Nitrotoluol . . .	20–22	23	45–50	21
Trinitrotoluol . . .	4–5	23	4–5	23

Niedere Organismen: Die Schädlichkeitsschwelle für niedere Organismen beträgt nach BRINGMANN (139):

Nitroverbindung	Schädlichkeitsschwelle in mg/l		
	Bakterien (*Esch. coli*)	Algen (*Scenedemus*)	Kleinkrebse (*Daphnia*)
2,4-Dinitrophenol	100	40	6
Dinitro-o-Kresol	100	36	8
Nitrobenzol	600	40	28
m-Nitrophenol	300	28	24
o-Nitrophenol	1000	36	60
p-Nitrophenol	100	42	14

Oelsaures Natrium. *Fische:* Bei 6stündiger Einwirkungszeit auf Elritzen betrug die Tödlichkeitsgrenze in destilliertem Wasser 11 bis 12 mg/l, in hartem Wasser 1000 mg/l (113).

Oxalsäure. *Fische:* Oxalsäure wirkt im Gegensatz zu anderen Giften auch auf Jugendstadien der Fische stark ein. 100 mg/l waren für die Brut von *Salmo salvelinus* nach 20 bis 22 Minuten tödlich, für einen Regenbogenforellenjährling dagegen erst nach 50 Minuten. – *Alburnus bipunctatus* ist empfindlicher als die Regenbogenforelle, *Squalius leuciscus* etwas widerstandsfähiger und *Cyprinus carpio* außerordentlich unempfindlich. – Die Schädlichkeitsgrenze liegt bei etwa 20 mg/l (2).

Pflanzen und niedere Organismen: Oxalsaures Kalium erweist sich gegen höhere Pflanzen als sehr giftig. Auch bei niederen Pflanzen zeigt sich die Giftwirkung. *Zygnema, Mougeotia, Vaucheria, Sphäroplea, Cladophora, Oedogonium* sterben innerhalb von 24 Stunden unter Verquellung der Chlorophyllkörper in einer Lösung von 0,05% neutralem oxalsaurem Kalium. Bei *Spirogyren* läßt sich gut beobachten, daß zuerst der Zellkern angegriffen wird. Vermutlich nimmt die Oxalsäure den Organkalk des Zellkerns und des Chlorophyllapparates, wenn ein solcher da ist, heraus und tötet dadurch die Zelle. – Gegen *Hefe* wirkt neutrales oxalsaures Kalium selbst in 4%iger Lösung noch nicht giftig (8).

Palmitinsaures Natrium. *Fische:* Bei 6stündiger Einwirkungszeit auf Elritzen betrug die Tödlichkeitsgrenze in destilliertem Wasser 10 bis 11 mg/l, in hartem Wasser 900 bis 950 mg/l (113).

Pedix-Emulsion mit 5% Wirkstoff (DDT + Gamma HCC) ist um eine Zehnerpotenz giftiger als die Einzelkomponenten. Barsche werden von dieser Kombination von Mitteln in Konzentrationen von 0,1 mg/l geschädigt. Für Plötzen liegt der Wert bei 0,5 mg/l (137).

Pentachlordiphenyläthan. Gesarol mit Pentachlordiphenyläthan als Wirkstoff hat bei Barschen und Plötzen eine Schädlichkeitsgrenze von 140 mg/l. Da Gesarol etwa 5% Wirkstoff enthält, dürfte die Schädlichkeitsgrenze von Pentachlordiphenyläthan bei etwa 7 mg/l liegen (69).

Permanganat s. Manganverbindungen.

Phenole. *Fische:* In kleinen Mengen (0,1 bis 0,2 mg/l) beeinflußt *Phenol* den Wohlgeschmack der Fische und macht diese ungenießbar (Phenolgeschmack). STEINMANN und SURBECK (2) geben als Tödlichkeitsgrenze für *Salmo irideus* 10 mg/l, als Schädlichkeitsgrenze etwa 5 mg/l an. Cyprinoiden sind widerstandsfähiger. Alet und Elritze ertrugen bei Versuchen eine Konzentration von 10 bis 15 mg/l ohne tödliche Folgen innerhalb einer Stunde. Dottersackbrut wurde durch 60 Minuten lange Einwirkung einer Konzentration von 200 mg/l nicht dauernd geschädigt. – Als Tödlichkeitsgrenze für Hechte gibt HOLZINGER (70) 5 mg/l an, während HÄRDTL (16) bei Versuchen mit Barschen 5 bis 10 mg/l ermittelte.

Dem Aquariumwasser zugesetzt, hat das *Hydrochinon* gegenüber Goldfischen und *Daphnia magna* eine etwa 100fach stärkere Giftwirkung als das Phenol (Karbolsäure). Innerlich verabreicht, ist die Giftwirkung nur etwa doppelt so stark (107). — Von gleicher Giftigkeit gegenüber Goldfischen wie das Hydrochinon ist das tertiäre *Butylkatechin.* – Die Tödlichkeitsgrenze des *Kresols* für Elritzen beträgt bei 6stündiger Einwirkungszeit in destilliertem Wasser von 20° 8 bis 10 mg/l, in hartem Wasser von 20° 12 bis 14 mg/l. Die entsprechenden Werte für Phenol betragen 24 bis 28 bzw. 18 bis 20 mg/l (112).

Phenolverbindung	Schädlichkeitsgrenze in mg/l		
	Bakterien (*Esch. coli*)	Algen (*Scenedesmus*)	Kleinkrebse (*Daphnia*)
p-Aminophenol	8—10	6	0,6
Brenzkatechin	90	6	4
p-Butylphenol	> 100	10	8
Hydrochinon	50	4	0,6
m-Kresol	600	40	28
o-Kresol	60	40	16
p-Kresol	>1000	6	12
Phenol	>1000	40	16
Phloroglucin	>1000	200	0,6
Pyrogallol	—	8	18
Resorcin	>1000	60	0,8
m-Xylenol	> 100	40	16
o-Xylenol	500	40	24
p-Xylenol	> 100	40	16

Pflanzen: Bei Berieselungsversuchen mit einem Gemisch von städtischem Abwasser und dem *Gaswasser* eines Gaswerks war eine 2%ige Zumischung von Gaswasser (= etwa 40 bis 50 mg/l Phenol) ohne jede nachteilige Wirkung auf die Pflanzenkulturen (71).

Niedere Organismen: Die bei der biologischen Abwasserreinigung wirksamen niederen Organismen vermögen Phenolkonzentrationen von 40 bis 50 mg/l ohne Beeinträchtigung ihrer Lebensfähigkeit zu ertragen. Von höherer Konzentration an tritt eine Umstellung der Organismenwelt ein. Die höchste zulässige Grenze für die biologische Abwasserreinigung liegt bei etwa 75 mg/l. Bestimmte Bakterienarten vermögen aber Phenole noch in Konzentrationen von 2000 mg/l (72) abzubauen.

Phenosolvan. *Fische:* Der Schwellenwert der Giftwirkung beträgt gegenüber Regenbogenforellen 20 mg/l, gegenüber Stichlingen 30 mg/l, gegenüber Karpfen 60 mg/l.

Phenylhydrazin. *Niedere Organismen:* Auf die Methangärung von Calciumacetat hat Phenylhydrazin in Konzentrationen von 108 mg/l eine verzögernde Wirkung; bei der 10fachen Konzentration (1080 mg/l) kommen die Abbauvorgänge fast gänzlich zum Stillstand (127).

Phloroglucin s. Phenole.

Pikrinsäure, Pikrate. *Fische:* Die Schädlichkeitsgrenze für Regenbogenforellen und Elritzen ist etwa 30 mg/l (46).

Niedere Organismen: Bakterien der Gattung *Escherichia coli* vertragen Konzentrationen von 1 g/l ohne erkennbare Schädigung. Für Algen (*Scenedesmus*) liegt die Schädlichkeitsgrenze bei 240 mg/l, für Kleinkrebse (*Daphnia*) bei 88 mg/l (139).

n-Propylalkohol. *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 200 bis 500 mg/l (111).

Pyrethrum enthaltende Schädlingsbekämpfungsmittel üben auf Fische eine starke Giftwirkung aus. Die Tödlichkeitsgrenze für *Karpfen* liegt zwischen 5 und 10 mg/l, die Schädlichkeitsgrenze ist 2 mg/l (73).

Pyridin. *Fische:* Die Schädlichkeitsgrenze für *Alburnus* ist 100 mg/l. Die zehnfache Menge wirkt innerhalb einer Stunde noch nicht tödlich (2).

Pyrogallol. s. Phenole.

Quecksilberverbindungen. *Fische:* In sehr weichem Wasser gehen bei einer Einwirkungszeit von einer Woche Stichlinge zugrunde, wenn die Konzentration 0,02 mg/l Hg in Form von Nitrat beträgt (116). – Die in der Zellstoff- und Papierindustrie als Schleimbekämpfungsmittel verwendeten organischen Quecksilberverbindungen sind für Regenbogenforellen bereits in Konzentrationen von 0,002 mg/l an giftig (140).

Niedere Organismen: Sublimat ruft in 0,001%iger Lösung innerhalb von wenigen Minuten bei Infusorien absolute Unbeweglichkeit hervor. Die Grenze der Reaktionsfähigkeit ist damit sicher noch nicht erreicht. – In Konzentrationen von 1:100000 verhindert Sublimat die *Fäulnis* von fäulnisfähigen Flüssigkeiten; bei Konzentrationen von 1:500000 aber nicht mehr. – Das Auskeimen von *Milzbrandsporen* wird durch Konzentrationen von 1:300000 verhindert. – *Spirogyren* werden durch Sublimat in der Verdünnung 1:100 Mio. noch geschädigt (8). Die Schädlichkeitsschwelle für Bakterien *(Escherichia coli)* beträgt 0,2 mg/l, für Algen *(Scenedesmus)* und für Kleinkrebse *(Daphnia)* 0,03 mg/l (139).

Quebracho-Extrakt s. Gerbstoffe.

radioaktive Stoffe. KAMMANN (125) beobachtete, daß Kaulquappen im Fluß unterhalb des Einlaufs einer Fabrik radioaktiver Präparate auffällige Mißbildungen aufwiesen. Weitere Angaben s. S. 220–223.

Rhodanverbindungen. *Fische:* In einer Zusammenstellung von BODMER (4) ist die Schädlichkeitsgrenze von Rhodankalium und Rhodanammonium für Fische mit 1700 mg/l angegeben. Als Tödlichkeitsgrenze bei eintägiger Einwirkung auf *Goldfische* und *Schleien* nennt HASENBÄUMER (74) 1600 mg/l Rhodanammonium.

Fischnährtiere: Bei 48stündiger Beobachtung ergab sich als Schädlichkeitsgrenze für *Daphnia magna* bei Verwendung von Rhodannatrium 11,4 mg/l (30). Silislarven, *Carinogammarus* und *Asellus aquaticus* vertragen Konzentrationen von 100 mg/l Rhodanammonium ohne erkennbare Schädigung. Größere Empfindlichkeit zeigen die Larven von *Chironomus plumosus*; sie werden von Lösungen mit 50 mg/l dieses Salzes nach längerer Einwirkung abgetötet (5).

Rosinamin-D-acetat. *Fische:* Wirkt in Konzentrationen von 0,23 mg/l bei 24 bis 96 Stunden Einwirkungszeit gegenüber Elritzen (*Pimephales promelas*) mit 50% Mortalität.

Niedere Pflanzen: Die meisten der untersuchten Spezies von Blau-, Grün- und Kieselalgen vermochten Konzentrationen über 1 mg/l nicht zu ertragen. Bei einigen Kieselalgen (*Nitzschia palea*, *Achnanthes linearis*) und bei den Grünalgen *Sphaerella lacustris* und *Gloeocystis grevellei*, ferner bei *Microcystis aeruginosa* war die Giftwirkung schon bei 0,125 mg/l erkennbar (133).

Rosinamin-D-sulfat. *Fische:* Wirkt in Konzentrationen von 0,33 mg/l bei 24 Stunden Einwirkungszeit gegenüber Elritzen (*Pimephales promelas*) mit 50% Mortalität. Bei 96 Stunden Einwirkungszeit genügen bereits 0,16 mg/l.

Niedere Pflanzen: In seiner Wirkung auf Algen zeigt das Rosinamin-D-sulfat Ähnlichkeit mit dem Acetat. Im ganzen ist aber die Giftwirkung des Acetats etwas stärker (133).

Rotenon (wirksamer Bestandteil von Tuba-Wurzeln, Derrispräparaten). *Fische:* Die Schädlichkeitsgrenze für kleine Fische (Stichlinge, kleine Karauschen) liegt zwischen 0,01 und 0,1 mg/l (75).

Rübensaponin. *Fische:* Die Wirkung der Saponine beruht auf einer Schädigung der zarten Kiemenepithelien; auch werden die obersten Hautschichten angegriffen. EBELING (97) vermutet, daß sich das Saponin mit dem im Protoplasma enthaltenen Cholesterin verbindet und daß dadurch eine Lockerung des Zellgewebes eintritt, so daß es schließlich zum Abstoßen von Epithelfetzen kommt. Die Schädlichkeitsgrenze des Rübensaponins für Fische liegt bei etwa 5 mg/l. Von dieser Konzentration an werden besonders Aale stark geschädigt. Karpfen und Schleien können Konzentrationen von 5 mg/l einige Zeit ertragen.

Rubidiumsalze. *Niedere Organismen:* Bakterien (*Esch. coli*) und Kleinkrebse (*Daphnia*) vertragen Konzentrationen von 1 g/l Rb ohne erkennbare Schädigung; für Algen (*Scenedesmus*) liegt die Schädlichkeitsschwelle bei 14 mg/l (139).

Salze s. die betreffenden Metalle und Säuren. *Pflanzen:* Im Rieselwasser soll der Gehalt an Elektrolyten 525 bis 1400 mg/l betragen. Das Verhältnis Na: (Ca + Mg + Na + K) soll den Wert 40–60: 100 nicht übersteigen (22). – Über die Umstimmung der Organismenwelt von Gewässern durch salzhaltige Abwässer s. Kaliendlaugen.

Salpetrige Säure. *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze von Natriumnitrit 400 bis 2000 mg/l (111).

Saponine s. Rübensaponin.

Sauerstoff. Gegen *Sauerstoffübersättigung* sind Fische und insbesondere Fischbrut sehr empfindlich. Nach Versuchen von HAEMPEL (90) mit Karpfen, Schleien, Forellen und Zandern in künstlich bis zu 44,3 mg/l mit O_2 übersättigtem Wasser sind besonders Salmoniden empfindlich. In frisches Wasser gebracht, erholen sie sich jedoch wieder. Nur jüngere Fische gingen nach längerer Einwirkung ein.

Gegen *Sauerstoffmangel* sind die einzelnen Fischarten verschieden empfindlich. Forellen brauchen mindestens 5 mg/l, fühlen sich jedoch bei 10 bis 12 mg/l erst richtig wohl, während die anspruchsloseren Karauschen mit 6 mg/l noch gut auskommen und sogar in Wasser mit nur 0,7 mg/l Sauerstoffgehalt noch auszuhalten vermögen. Fische wandern ab, wenn der Sauerstoffgehalt auf 3 bis 4 mg/l absinkt (3).

Säuren. *Fische:* Erkrankung und baldiger Tod treten bei *Karpfen* bei pH 4,8 ein. *Forellen* sind gegen Säurewirkung empfindlicher, *Hechte* und *Schleien* aber sehr viel weniger empfindlich. Schleien sterben bei pH 4,6 erst nach zwei Tagen (76).

Bei Vorhandensein größerer Mengen von Eisen genügt bereits ein weniger saures Wasser (pH etwa 5,5), um gemeinsam mit dem an den Kiemen sich ausscheidenden Eisen den Tod herbeizuführen (s. auch unter Eisen) (47).

Über die Wirkung von Butter-, Essig-, Gerb-, Milch-, schwefliger Säure u. a. s. dort.

Niedere Organismen: Nach der Widerstandsfähigkeit gegen Säuren unterscheidet SKADOWSKY (77) zwei Gruppen von Organismen:

stenoazidoaktive, z. B. *Paramaecium*, *Volvox*, *Asplanchna intermedia*, für welche pH-Werte von 4,0 tödlich sind,

euryazidaoktive, z. B. *rote Chironomidenlarven*, die noch höhere Säuregrade vertragen.

Die Fauna eines von SKADOWSKY untersuchten Moorgewässers, dessen pH-Wert sich zwischen 3,2 und 3,8 hielt, war reich an

Flagellaten (besonders farblose Formen): *Menoidium* spec., *Astasia Dangeardii*, *Chylomonas oblonga*, *Charteria obtusa* u. a.,

Rotatoria: Elosa Worallii, *Microcodides doliaris*, *Monommata longiseta*, *Diaschiza gibba*, *Monstyla lunaris*,

Protozoa: Arcella discoidea, *Difflugia globulosa*, *Nebella collaris*, *Assulina seminulum*, *Hyalosphenia papilio* u. a.,

Crustacea; Chydorus ovalis, *Cyclops languidus* (wenig).

Pflanzen; Alle stärker dissoziierten Säuren hemmen von 1 Mol auf 6400 l an das Wachstum der Keimwurzeln. Die entsprechende Konzentration beträgt bei

Salzsäure	1:175000	oder rd.	6	mg/l,
Schwefelsäure . . .	1: 65000	„ „	15	„
Salpetersäure	1:102000	„ „	10	„ .

Schwache Konzentrationen bewirken eine Herabsetzung der Wasseraufnahme. Die Transpiration wird bei schwacher Säurewirkung gefördert, bei stärkerer Säurewirkung gehemmt. Niedrig basische Säuren wirken stärker transpirationsfördernd als höher basische. Organische Säuren, namentlich Oxysäuren, sind wirksamer als anorganische. Bei gleicher molarer Konzentration kommt es außer auf den pH-Wert auch auf die Natur der Anionen an (48).

Schwefelkohlenstoff. *Fische:* Der Schwellenwert der Giftwirkung liegt für Barsche und Plötzen bei 35 mg/l CS_2 (137).

Schwefelwasserstoff. *Fische:* Die Tödlichkeitsgrenze beträgt für Schleien 10 mg/l, die Schädlichkeitsgrenze für Forellen 1 mg/l (78). – Natriumsulfid hat gegenüber Elritzen eine Tödlichkeitsgrenze in destilliertem Wasser von 12 bis 13 mg/l, in hartem Wasser von 10 bis 12 mg/l (112). Natriumhydrosulfid hat gegenüber Gründlingen die Tödlichkeitsgrenze 4 bis 10 mg/l (111).

Niedere Organismen: Topinska-Luchter (114) untersuchte die Mikroflora in Wasser bei verschiedenen Gehalten an Schwefelwasserstoff. In Wässern, die bis zu 50 mg/l H_2S enthalten, sind Schwefelbakterien von verschiedenen Arten und auch Blaualgen vertreten. Wässer mit einem höheren Gehalt an Schwefelwasserstoff als 50 mg/l enthalten jedoch nur rote Schwefelbakterien. – Bei H_2S-Gehalten von 10 mg/l gehen Organismen der oligosaproben Zone in 1,5 bis 6 Stunden zugrunde, solche der β-mesosaproben Zone in 3 Stunden bis 3 Tagen, solche der α-mesosaproben und der polysaproben Zone in 14 Stunden bis 5,5 Tagen (120). – Natriumsulfid war in Konzentrationen von 780 mg/l Na_2S ohne Einfluß auf die Methangärung von Calciumacetatlösung. Die Abbauvorgänge kamen aber bei der 5fachen Konzentration des Natriumsulfids (3900 mg/l) fast gänzlich zum Stillstand (127).

Pflanzen: Schwefelwasserstoff bewirkt die Umwandlung des Chlorophylls in Phäophytin. Später verschwindet das Phäophytin, und es tritt eine Bleichung ein. Bei *Elodea canadensis* wurde erst bei Konzentrationen über 1 : 19600 (= 50 mg/l) eine Schädigung durch Schwefelwasserstoff festgestellt (79). – Auf das Wachstum von Gerstenkeimlingen in Nährlösungen wirken 0,3 mg/l H_2S stimulierend, 3 bis 30 und mehr mg/l hemmend (48).

Schweflige Säure. *Fische:* In der Konzentration 1:1 Mio. (= 1 mg/l) wirkt schweflige Säure auf Schleien innerhalb von zwei Stunden tödlich. Forellenbrut geht bei etwa einstündiger Einwirkung von schwefliger Säure in der Konzentration 1:2 Mio. (= 0,5 mg/l) zugrunde (79). – Dir Tödlichkeitsgrenze von Natriumbisulfit für Elritzen beträgt bei 6stündiger Einwirkungszeit in destilliertem Wasser 60 bis 65 mg/l, in hartem Wasser 80 bis 85 mg/l. Ähnliche Werte ergeben sich für Natriummetabisulfit (112).

Niedere Organismen: Gewöhnliche *Wasserbakterien* und *Monadinen* werden selbst durch 1%ige Lösungen von schwefligsauren Salzen nicht im geringsten geschädigt. *Infusorien* und *Diatomeen* sterben allerdings meist sehr bald in 1%igen Lösungen von Sulfiten. *Spirogyren* kränkeln erst nach einigen Tagen in Lösungen von dieser Konzentration (8).

Seifen. *Fische:* Bei 6stündiger Einwirkungszeit auf Elritzen betrug die Tödlichkeitsgrenze von

Natriumpalmitat	a) in dest. Wasser	10– 11 mg/l	
	b) in hartem Wasser	900–950 „	
Natriumoleat	a) in dest. Wasser	11– 12 „	
	b) in hartem Wasser	1000 „	
Natriumstearat	a) in dest. Wasser	10–12 „	
	b) in hartem Wasser	250–300 „	(113).

Silbersalze. *Fische:* In sehr weichem Wasser beträgt die Tödlichkeitsgrenze von Silbernitrat für Stichlinge bei einer Einwirkungszeit von einer Woche 0,004 mg/l Ag, bei einer Einwirkungszeit von einem Tag 0,1 mg/l Ag (116).

Niedere Organismen: Die Schädlichkeitsschwelle für Bakterien (*Escherichia coli*) liegt bei 0,04 mg/l, für Algen (*Scenedesmus*) bei 0,05 mg/l und für Kleinkrebse (*Daphnia*) bei 0,03 mg/l (139).

Stearinsaures Natrium s. Seifen.

Stickstoffwasserstoffsäure. *Niedere Organismen:* Die Methangärung von Calciumacetat wird durch Natriumazid in Konzentrationen von 65 mg/l gehemmt; bei der 10fachen Konzentration (650 mg/l) kamen die Abbauvorgänge fast gänzlich zum Stillstand (127).

Strontiumsalze. *Fische:* Die Tödlichkeitsgrenze für Stichlinge in sehr weichem Wasser beträgt bei einer Einwirkungszeit von einem Tag 10000 mg/l, bei einer Einwirkungszeit von einer Woche 1500 mg/l Sr (116).

Niedere Organismen: Die Schädlichkeitsschwelle für Kleinkrebse (*Daphnia*) liegt bei 210 mg/l. Bakterien (*Escherichia coli*) und Algen (*Scenedesmus*) vertragen Konzentrationen von 1 g/l ohne erkennbare Schädigung (139).

Sulfate. *Fische:* In der Konzentration 1:1000 (= 1 g/l) ist *Natriumsulfat* nach dreistündiger Einwirkung ohne erkennbaren Einfluß auf Forellen (79). Bei langer Einwirkungszeit ergaben sich folgende Feststellungen (101):

Konzentration der Lösung an Na_2SO_4	Fischart	Befund
0,5–1,25 %	Karauschen	keine Schädigung in 4 Wochen
1,5 %	Karauschen	nach 24 Tagen tot
0,5 %	Schleien	keine Schädigung in 4 Wochen
1,0 %	Schleien	nach 21 Tagen tot
0,5 %	Barsche	keine Schädigung in 4 Wochen
0,75 %	Barsche	in 24 Tagen z. T. tot
0,75 %	Schneider	nach 10–14 Tagen tot
0,5 %	Regenbogenforellen	nach 1–6 Tagen tot

Ammoniumsulfat hat gegenüber Karpfen die Tödlichkeitsgrenze 500 mg/l (80). – *Kalialaun* wirkt in der Konzentration 100 mg/l tödlich auf Lachs und Forelle (79).

Fischnährtiere: Die Schädlichkeitsgrenze von *Natriumsulfat* für Daphnien und Strudelwürmer liegt bei etwa 0,25%, für Köcherfliegenlarven und Schnekken bei 0,5%. Urtierchen bleiben in dieser Konzentration noch voll lebensfähig. Die Schädlichkeitsgrenze für Süßwasserpolypen (Hydra) ist 0,1% (81).– Bei Versuchen von langer Einwirkungszeit (101) zeigten Protozoen eine sehr große Toleranz gegenüber Natriumsulfat. Die Konzentration 0,5% wurde 28 Tage ertragen von Rhizopoden: *Amoeba* und *Actinophris*, von Flagellaten: *Euglena* und verschiedenen Monadinen, von Ciliaten: *Paramaecium*, *Colpidium*, *Stylonchyia*, *Coleps* und *Vorticella*. – In 2%iger Lösung wurden nach dieser Zeit vereinzelt noch beobachtet: kleine Monas und *Cyclidium*.

0,1% wirkt bei längerer Versuchsdauer schädlich auf Hydren und Strudelwürmer (*Stenostonum* und *Planaria gonocephala*). – Planktonkrebse (Daphnien und *Diaptomus*) sind gegen Konzentrationen von 0,25 bis 0,5% empfindlich. 0,5% wirkt nach Tagen auch auf Schnecken (*Limnaea stagnalis*, *L. ovata*, *Planorbis carinata*, *Valvata piscinalis*, *Bythinia tentaculata*) schädlich und führt bei Köcherfliegenlarven nach 15 bis 19 Tagen zum Tode.

Die Entwicklung von Kaulquappen wird durch Konzentrationen von 0,5 bis 0,6% nicht behindert; sie bleibt aber in 1%iger Lösung aus.

Pflanzen: Grünalgen und Kieselalgen entwickeln sich in 1,5%igen Lösungen noch reichlich.

Bei längerer Einwirkungsdauer liegt die Schädlichkeitsgrenze für *Potamogeton* bei 0,5 bis 0,6%. *Ceratophyllum demersum* verträgt 0,3, *Myriophyllum verticillatum* 1% und vielleicht sogar 1,25% ohne Schaden. *Elodea canadensis* wird durch Konzentrationen von 0,25%, Lemna durch solche von 1% geschädigt. Fontinalis verträgt 0,5 bis 0,8%.

Niedere Organismen: Auf die Methangärung von Calciumacetat waren 126 mg/l Natriumsulfat ohne Einfluß; in der 10fachen Konzentration (1260 mg/l) wurde die Gasentwicklung jedoch durch das Sulfat um 70% zurückgedrängt (127).

Sulfide. *Fische:* In Konzentrationen von 30 bis 115 mg/l wirkt *Schwefelnatrium* stark schädigend auf Schleien ein. Die Versuchsfische entfärben sich und nehmen Seitenlage ein (79).

Fischnährtiere: Bei 48stündiger Beobachtung ergab sich als Schädlichkeitsgrenze von *Schwefelnatrium* für *Daphnia magna* 9,4 mg/l (13).

Niedere Organismen: Die Wirkung von Sulfiden auf die Vorgänge bei der Faulung hängt davon ab, in welcher Form und Menge sie vorliegen. Lösliche neutrale Sulfide beeinträchtigen die Faulung, wenn ihre Menge 100 mg/l und mehr beträgt.

Sulfite. *Niedere Organismen:* Sulfite wirken giftig auf anaerobe Mikroorganismen; 50 mg/l Sulfitschwefel verzögern, 100 mg/l verhindern die Faulung (138).

Sumach s. Gerbstoffe.

Tannesco s. Gerbstoffe.

Tannin s. Gerbstoffe.

Teeröl (Steinkohlenteeröl) (s. auch Carbolineum). *Fische:* 4 mg/l wirken auf Salmoniden innerhalb einer Stunde zwar noch nicht tödlich, rufen aber schwere Vergiftungserscheinungen hervor. Tödlichkeitsgrenze für *Forellen* und *Cyprinoiden* ist 4 mg/l. – Jungbrut von Forellen erwies sich als sehr widerstandsfähig. 40 mg/l wurden sechs Stunden lang ohne dauernde Schädigung ertragen (2).

Terpene s. Thujaöl.

Tetraäthylpyrophosphat (TEPP). Die Tödlichkeitsgrenze für Fische ist 0,25 mg/l (26).

Thiosulfat. *Niedere Organismen:* Natriumthiosulfat kann für niedere Organismen nur als äußerst schwaches Gift bezeichnet werden. Gewöhnliche *Wasserbakterien* und *Monadinen* werden selbst durch 1%ige Lösungen nicht im geringsten geschädigt. *Infusorien* und *Diatomeen* sterben allerdings sehr bald in 1%igen Lösungen. Einige bleiben nach fünf Tagen am Leben, wenn 0,1%ige Lösungen verwendet werden. *Spirogyren* kränkeln nach einigen Tagen in 1%iger Lösung, erleiden aber keine Schädigung, wenn die Konzentration auf 0,1% absinkt. *Nematoden*, *Planarien* u. a. niedere Wassertiere bleiben in 0,1%iger Lösung am Leben (8).

Thoriumsalze. *Niedere Organismen:* Die Schädlichkeitsschwelle für Bakterien (*Esch. coli*) liegt bei 0,8 mg/l, für Algen (*Scenedesmus*) bei 6 mg/l; Kleinkrebse (*Daphnia*) vertragen Konzentrationen von 1 g/l ohne erkennbare Schädigung (139).

Thujaöl. Thujaöl, bestehend aus den Terpenen d-Pinen, l-Borneol, Thujon und l-Fenchon wurde von Ebeling (96) auf seine Giftwirkung gegenüber Wasserorganismen untersucht.

Fische: In einer Konzentration von 2 mg/l ruft Thujaöl nach etwas über dreistündiger Einwirkungszeit bei Forellen den Tod hervor. Karpfen und Barsche sind widerstandsfähiger. Vergiftungssymptome treten auch bei Konzentrationen von 1 mg/l auf, in reinem Wasser erholen sich die Fische aber wieder.

Fischnährtiere usw. Gegen eine Lösung von zwei Tropfen *Thujaöl* in 150 cm^3 Wasser erwiesen sich *Libellula*, *Agrion*, *Cloeon*, *Trichopteren*larven, *Dreissensia* als unempfindlich.

Titansalze. *Niedere Organismen:* Bakterien (*Esch. coli*) vertragen Konzentrationen von 1 g/l ohne erkennbare Schädigung. Die Schädlichkeitsschwelle für Algen (*Scenedesmus*) liegt bei 2 mg/l, für Kleinkrebse (*Daphnia*) bei 4,6 mg/l (139).

Tizeras s. Gerbstoffe.

Toluidin. Die Tödlichkeitsgrenze für Fische ist 100 mg/l (4).

Bakterien (*Esch. coli*) vertragen o-, m- und p-Toluidin in Konzentrationen von 1 g/l ohne erkennbare Schädigung. Für Algen (*Scenedesmus*) liegt die Schädlichkeitsschwelle des o- und p-Toluidins bei 10 mg/l, des m-Toluidins bei 8 mg/l. Für Kleinkrebse liegt die Schädlichkeitsschwelle des o-Toluidins bei 8 mg/l, die des m- und p-Toluidins bei 0,6 mg/l (139).

Toluol. *Fische:* Dottersackbrut des Saiblings konnte ohne Schädigung eine Konzentration von 40 mg/l ertragen. Die Tödlichkeitsgrenze für Regenbogenforellen ist 10 mg/l (6).

Niedere Organismen: Die Schädlichkeitsschwelle für Bakterien (*Esch. coli*) liegt bei 200 mg/l, für Algen (*Scenedesmus*) bei 120 und für Kleinkrebse (*Daphnia*) bei 60 mg/l (139).

Toxaphen s. Chlorcamphen.

Triäthylamin. *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 50 bis 80 mg/l (111).

Niedere Organismen: Bakterien (*Esch. coli*) vertragen Konzentrationen von 1 g/l ohne erkennbare Schädigung. Für Algen (*Scenedesmus*) liegt die Schädlichkeitsschwelle bei 1 mg/l, für Kleinkrebse bei 200 mg/l (139).

Tri-n-butylamin. *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 20 bis 40 mg/l (111).

Trichloracetat («Nata»). *Fische:* Als Schwellenwert der Giftwirkung des Natriumsalzes der Trichloressigsäure wird für Barsche 10000 mg/l, für Plötzen 11000 mg/l angegeben. Die freie Trichloressigsäure wirkt als Säure, da die kritischen pH-Werte (unter pH 5,0) bereits durch etwa 600 mg/l dieser Substanz erreicht werden (132).

1,1,1-Trichloräthan. *Fische:* 75 mg/l wirken innerhalb von 48 Stunden mit weniger als 50% Mortalität, 100 mg/l haben aber eine mehr als 50%ige Letalwirkung (119).

1,1,2-Trichloräthan. *Fische:* 150 mg/l wirken innerhalb von 48 Stunden mit weniger als 50% Mortalität; 175 mg/l haben aber eine mehr als 50%ige Letalwirkung (119).

Trichloräthylen. *Fische:* Trichloräthylen ruft bei Sturen (Elbfischen) in der Verdünnung 1:1600 (0,66 g/l) sofort Unruhe, Atemnot und Taumeln, nach 5 Minuten dauernde Seiten- und Rückenlage, nach 15 Minuten Tod hervor. In der Verdünnung 1:18000 (55 mg/l) wurden die Fische nach 5 Minuten unruhig, nach 10 Minuten völlig betäubt. Sie erholten sich aber wieder in frischem Wasser.

Fischnährtiere: Muscheltiere (Ostrakoden) und Daphnien wurden bei der Verdünnung 1:1600 nach 4ostündiger Einwirkung abgetötet. In der Verdünnung 1:10000 war das Trichloräthylen ohne jede Einwirkung.

Pflanzen: Chlorophyllhaltige Algen und Pflanzen wurden bei der Verdünnung 1:1600 entfärbt und abgetötet (110).

2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure. *Fische:* Als Schwellenwert der Giftwirkung wird für Barsche die Konzentration 55 mg/l, für Plötzen von 60 mg/l genannt (132).

Tri-n-propylamin. *Fische:* Für Gründlinge beträgt die Tödlichkeitsgrenze 30 bis 70 mg/l (111).

Trinitroluol. *Fische:* Die Tödlichkeitsgrenze liegt zwischen 1,5 und 2,0 mg/l (45).

Niedere Organismen: In schwacher Konzentration wird Trinitrotoluol im Wasser durch biochemische Prozesse zerstört; es dient dabei den Mikroorganismen als Nährstoffquelle. In Mengen von 0,5 bis 1 mg/l hemmt es aber schon biochemische Vorgänge. Die höchstzulässige Menge von Trinitrotoluol soll im Vorfluter nicht über 1 mg/l, in Abwässern nicht mehr als 10 mg/l betragen (103).

Tubawurzeln s. *Derris.*

Wasserstoffsuperoxyd. *Fische:* In Konzentrationen über 40 mg/l ist H_2O_2 für Forellen giftig (102).

Xylamon (bestehend aus Chlornaphthalinen). *Fische:* Xylamon wirkt bereits in Konzentrationen ab 5 mg/l auf Bleie und Plötzen giftig (137).

Xylenole. s. Phenole.

Xylol. *Fische:* Die Tödlichkeitsgrenze für Regenbogenforellen ist 10 mg/l (2).

Zinkdimethyldithiocarbamat (Algenbekämpfungsmittel). *Fische:* Dieses Produkt wirkt bereits in Konzentrationen von 0,02 mg/l bei 24stündiger Einwirkungszeit gegenüebr Elritzen (*Pimephales promelas*) mit 50% Mortalität; bei 96 Stunden Einwirlungszeit genügen schon 0,008 mg/l.

Niedere Pflanzen: Alle untersuchten Blau-, Grün- und Kieselalgen wurden durch Konzentrationen über 1 mg/l abgetötet. Gegenüber Kieselalgen ist eine selektive Wirkung erkennbar; die toxische Grenze liegt bei diesen meist noch unter 0,125 mg/l (133).

Zinksalze. *Fische:* 25 mg/l Zinksulfat genügen, um bei *Salmo gardneri* den Tod innerhalb von 133 Minuten herbeizuführen (46). 10 mg/l erwiesen sich nach BORGMANN (79) bei 30stündiger Einwirkung als tödlich für Forellen. In sehr weichem Wasser beträgt die Tödlichkeitsgrenze des Zinksulfats für Stichlinge bei einer Einwirkungszeit von einem Tag 1,5 mg/l, bei einer Einwirkungszeit von einer Woche 0,4 mg/l Zn (116). – In Verbindung mit Cadmiumsalzen tritt eine normale Addition, mit Kupfer- oder Nickelsalzen eine Vervielfachung der Giftwirkung ein (47).

Pflanzen: Zinksalze bewirken bei Pflanzen eine Zerstörung des Chlorophyllapparates und damit eine Schädigung der Assimilationstätigkeit. 1 mg/l Zn als lösliches Salz ist für alle Pflanzen umschädlich, 2,0 bis 3,3 mg/l Zn beeinflussen das Längenwachstum nachteilig, 5,0 mg/l Zn ist die Grenze der ausnahmslosen Schädlichkeit (82).

In starker Verdünnung üben Zinksalze hingegen einen günstigen Einfluß auf das Wachstum der Pflanzen aus. Erbsen in Wasserkultur werden durch Zusätze von 0,03 bzw. 0,015 mg/l Zinksulfat im Wachstum gefördert (83). Eine Steigerung des Ertrages bei Gramineen konnte durch Zusätze von 0,2 bis

4 mg/kg Boden erzielt werden (84). Nach CARCANIN (85) wirkt das Zinkion anregend auf das vegetative Wachstum der niederen Pflanzen und die Samenkeimung, doch beeinflußt es die Entwicklung der grünen Pflanzen immer im toxischen Sinne.

Bezüglich des Wachstums der Pflanzen entwickeln Zinkverbindungen eine starke Giftigkeit, die schon in Konzentrationen von 1:1 Mio. und sogar 1:10 Mio. in Erscheinung tritt. Durch die Anwesenheit von Eisen wird aber die Giftwirkung des Zinks vermindert (86).

Für die *Verrieselung* sind zinkhaltige Abwässer wegen der unvermeidlichen Anreicherung von Zink im Boden nicht geeignet (87).

Niedere Organismen (87): Zinkmengen bis zu 1 mg/l wirken deutlich stimulierend auf die Nitrifikation ein; Mengen über 10 mg/l rufen aber bereits starke Schädigungen hervor. Bei Mengen über 20 mg/l treten Vergiftungserscheinungen auf. Es kommt zu einer Verzögerung der biologischen Vorgänge im Wasser, erkennbar an der Verminderung der Sauerstoffatmung und an der starken Beeinflussung des Stickstoffumsatzes. – Auf die *Schlammfaulung* wirken Zinkmengen bis zu 0,1% der Trockensubstanz stimulierend, und zwar sowohl in gelöster als auch in ungelöster Form. Von 0,3 bis 1% werden die den Abbau bewirkenden oder in Symbiose lebenden Organismen geschädigt: Protozoen gehen zurück, Bakterien entwickeln sich stärker. Von 1% Zink in der Trockensubstanz an hören Gasentwicklung und Fettabbau praktisch auf. – Bei *anaeroben Selbstreinigungsvorgängen* liegt die toxische Wirkung der Zinksalze bei 10 bis 20 mg/l Zn. Bei der *aeroben Zersetzung* von Abwasser wirken Konzentrationen über 3 mg/l Zn hemmend. Ab 20 mg/l gehen Protozoen, in erster Linie Ciliaten, zurück. – Zink reichert sich im biologischen Rasen von *Tropfkörpern* an. Maßgebend für etwaige Schadwirkungen ist daher nicht der Zinkgehalt des Abwassers, sondern die in der Trockensubstanz des Rasens ermittelte Zinkmenge. Zinkmengen von 1% und mehr in der Trockensubstanz führen zu einer Lähmung der Organismen (*Vorticella*) und Störung der Reinigungsvorgänge. – Die Schädlichkeitsschwelle für Bakterien der Gattung *Escherichia coli* sowie für Algen (*Scenedesmus*) liegt bei 1,4 mg/l. Für Kleinkrebse (*Daphnia*) beginnt die Schädigung, wenn die Konzentration über 1,8 mg/l hinausgeht (139).

Schrifttum

1. BANDT, H.-J., Ztschr. f. Fischerei 34 (1936), 359–361.
2. STEINMANN, P. und SURBECK, G., Schweiz. Fischerei-Ztg. 1922, H. 5.
3. HELFER, H., Kl. Mitt. Ver. f. Wasser-, Boden- u. Lufthyg. 12 (1936), 32–62.
4. BODMER, G., Mon. Bull. Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachm. 25 (1945), 237–246.
5. THUMANN, F. E., Abhdlgn. a. d. Fischerei, 2. Liefrg., 327–348.
6. THUMANN, M. E., Zeitschr. f. Fischerei 38 (1940), 659–679.
7. ANDERSON, B. G., Sewage Works Journ. 18 (1946), 82–87.
8. BOKORNY, TH., Zentr.-Bl. f. Bakt. II 35 (1912), 118–197.
9. KÖNIG, J., Untersuchung landwirtschaftlich wichtiger Stoffe (1899), 311.
10. STOCKLASA, Zeitschr. f. landwirtsch. Versuchswesen i. Österr. 1 (1898), 155–193.
11. WÖBER, Angew. Bot. 2 (1920), 161–178.
12. PADEN, W. R., Journ. Amer. Soc. Agron. 24 (1932), 739.
13. ANDERSON, B. G., Sewage Works Journ. 16 (1944), 1156.
14. ORNSTEIN, O., Acta path. microbiol. Scand. 21 (1944), 815–832.
15. SCHARRER, K. und SCHROPP, W., Bodenkde. u. Pflanzenernährg. 3 (1937), 369.
16. HÄRDTL, H., Zeitschr. f. Fischerei 32 (1934), 459–531.

17. Lipman und Burgess, Univ. Calif. Publ. Agric. Science 1 (1914), 127.
18. Berry, Journ. Agric. Science 14 (1924), 58.
19. Scharrer, K. und Schropp, W., Zeitschr. f. Pflanzenernährg., Düngg. u. Bodenkde. 43 (1936), 34.
20. Bonnet, E., Comptes rend. de l'Acad. d. Sc. 174 (1922), 488.
21. Kalabina, M. M., Mudretzowa-Viss, K. A., Rasumow, A. S. und Rogowskaja, Z. I., Gigiena i. Sanit. 9 (1944), 1–7.
22. Wilcox, L. V., Sewage Works Journ. 20 (1948), 24–35.
23. Speyer, W., Anz. f. Schädlingskde. 3 (1927), 76–77, und Zeitschr. angew. Entomol. 20 (1934), 565–588.
24. Ebeling, G., Jahrb. Vom Wasser 14 (1939/40), 81–91.
25. —, — und Schräder, Th., Zeitschr. f. Fischerei 27 (1929), 417ff.
26. Linduska, J. P. und Surber, E. W., Circ. U. S. Fish & Wildlife Serv. 15 (1948).
27. Report of the Water Pollution Research Board for 1947. London 1949.
28. Beger, H., Trink- und Brauchwasserbiologie. Stuttgart 1950.
29. Ebeling, G., Jahrb. Vom Wasser 7 (1933), 272–288.
30. Anderson, B. G., Sewage Works Journ. 16 (1944), 1156.
31. Camien, M. N., Dunn, M. S. und Salle, A. J., Journ. Biol. Chem. 168 (1947), 33–42.
32. Strell, M., Städtrg. 27 (1935), 357–359 und 379–382.
33. Scharrer, K. und Schropp, W., Zeitschr. f. Pflanzenernährg., Düngg. u. Bodenkde. 7 (1935), 137–149.
34. Broun, F. E., Zentr.-Bl. f. Bakt. II 31 (1912), 185–245.
35. Monk, H. E., Surveyor 94 (1939), 69–71.
36. Southgate, B. A., Publ. Health & Munic. Engng. Congr. v. 15. 11. 1948.
37. Baffa, J. J., Sewage Works Engng. 19 (1949), 238.
38. Pagano, J. F., Teweles, R. und Buswell, A. M., Sewage and Industr. Wastes 22 (1950), 336–345.
39. Harsten, A., Blackhill Eng. 22 (1934), 145–174.
39a. Schout, G. G., Journ. Amer. Water Works Assoc. 31 (1939), 771–822.
40. Marsson, M. und Weldert, R., Mitt. a. d. Kgl. Landesanst. f. Wasserhyg. 22 (1917), 237.
41. Pettett, E. V. und Thomas, H. M., Chemical Age 59 (1948), 779.
42. Roegner-Aust, S., Ges.-Ing. 70 (1949), 286.
43. de Almeda, P. R., Arch. Inst. Biol. Def. Agric. Anim., S. Paolo 18 (1947/48), 31–37.
44. Scheuring, L. und Heuschmann, O., Allg. Fischerei-Ztg. 60 (1935), 370–378.
45. Nicht veröffentl. Ermittlungen der «Landesanstalt», s. Seifert, F., Jahrb. Vom Wasser 17 (1949), 89.
46. Grindley, J., Ann. Appl. Biol. 33 (1946), 103–112.
47. Bandt, H.-J., Beitr. z. Wasser-, Abwasser- und Fischereichem. a. d. Flua Magdeburg 1 (1946), 15–23.
48. Tiegs, E., Abwasserschäden, in: Sorauer's Handbuch der Pflanzenkrankheiten. Berlin 1934.
49. Thienemann, A., Zeitschr. f. Untersuchg. d. Nahrungs- u. Genußmittel 22 (1911), 465–468.
50. Strell, M., Allg. Fischerei-Ztg. 57 (1931), 197–201.
51. Roholm, K., Fluorschädigungen. Leipzig 1937.
52. Bursche, E.-M., Inaug.-Diss., Berlin 1949.
53. Rost, E., Arch. f. Gewerbepath. u. Gewerbehyg. 8 (1937), 256–265.
54. Ruchhoft, C. C., Sewage Works Journ. 21 (1949), 877–883.
55. Smith, M. C. u. Mitarbeiter, Journ. Amer. Dental Assoc. 22 (1935), 817.
56. Gellman, I. und Heukelekian, H., Sewage & Industr. Wastes 22 (1950), 1321 bis 1325.

57. Speyer, W., Nachr.-Bl. f. d. deutsch. Pflanzenschutz 19 (1939), 43–44.
58. Bandt, H.-J., Beitr. z. Wasser-, Abwasser- und Fischereichem. a. d. Flua. Magdeburg 3 (1948), 34–45.
59. Roegner-Aust, S., Jahrb. Vom Wasser 17 (1949), 22–37.
60. Bandt, H.-J., Beitr. z. Wasser-, Abwasser- u. Fischereichem. a. d. Flua. Magdeburg 4 (1949), 21–27.
61. Haselhoff, E., Landwirtsch. Jahrb. 22 (1893), 862–863 und 24 (1895), 959–961.
62. —, —, Landwirtschaftl. Jahrb. 21 (1892), 263–276.
63. Masayasu Kanea, J., College of Science, Tokyo, 19 art. 13.
64. Sierp, F. und Fränsemeier, F., Jahrb. Vom Wasser 7 (1933), 239.
65. Rudgal, H. T., Sewage Works Journ. 18 (1946), 1133–1134.
66. Pesch, K. L. und Sauerborn, E., Zeitschr. f. Ges.-Techn. u. Städtehyg. 24 (1932), 277–286.
67. Baffa, J. J., Sewage Works Engng. 19 (1949), 238.
68. Wischmeyer, W. J. und Chapman, J. T., Sewage Works Journ. 19 (1947), 791.
69. Bandt, H.-J., Beitr. z. Wasser-, Abwasser- und Fischereichem. a. d. Flua. Magdeburg 1 (1946), 42–43.
70. Holzinger, K., Zeitschr. f. Fischerei 25 (1927), 155 ff.
71. Kolkwitz, R., Weldert, R., Ziehe, Nehm, Köhler, H., Bausch, H. und Langbein, F., Gas- u. Wasserfach 74 (1931), 1005–1010 und 1030–1036, 75 (1932), 926–930.
72. Sierp, F. und Fränsemeier, F., Jahrb. Vom Wasser 8, 1 (1934), 85–107.
73. Bandt, H.-J., Mitt. d. Fischerei-Ver. Ost 25 (1933), 165–166.
74. Hasenbäumer, J., Zeitschr. f. Untersuchg. d. Nahrungs- u. Genußmittel 11 (1906), 97–101.
75. Danneel, R., Arch. exper. Pathol. 1933 und Zeitschr. f. wiss. Biol. Abh. C, 18 (1933).
76. Schäperclaus, W., Zeitschr. f. Fischerei 24 (1926), 493.
77. Skadowsky, S. N., Verhdlgn. Internat. Ver. f. theor. u. angew. Limnologie, Kiel 1922, 342–358.
78. Weigelt, C., Arch. f. Hyg. III, 1885.
79. —, —, Vorschriften für die Entnahme und Untersuchung von Abwässern und Fischwässern. Berlin 1900.
80. Krauss, D., Zeitschr. f. Fischerei 34 (1936), 787–817.
81. Scheuring, L., Allg. Fischerei-Ztg. 75 (1950), 309–310 und 335–336.
82. Baumann, A., Landwirtschaftl. Vers.-Stat. 31 (1885), 1 ff.
83. Kanda, M., Journ. Cl. Science, Tokyo, 19 (1904), 1.
84. Javillier, M., Ann. Inst. Pasteur 22 (1908), 720–727.
85. Gracanin, M., Biochem. Zeitschr. 194 (1928), 215.
86. Mevius, W., Jahrb. f. wiss. Botanik 69 (1928), 119.
87. Sierp, F. und Ziegler, H., Jahrb. Vom Wasser 16 (1943/44), 72–139.
88. Woker, H., Internat. Ver. f. theoret. u. angew. Limnologie 10 (1949), 575–579.
89. König, J., Die Verunreinigung der Gewässer, Bd. II, 339. Berlin 1899.
90. Graf, Fr., Abwasserbeseitigung und Gewässerverunreinigung in: Handbuch der Binnenfischerei Mitteleuropas, Bd. IV, Liefrg. 3, Stuttgart 1928.
91. Ridenour, G. M. und Armbruster, E. H., Journ. Amer. Water Works Assoc. 41 41 (1949), 537–550.
92. Schmassmann, H., Schweiz. Fisch.-Ztg. 1946, H. 10. – ref. i. Water Poll. Abstr. 23 (1950), Nr. 1527.
93. Burdick, G. E. und Lipschuetz, M., Trans. Amer. Fish. Soc. 78 (1948), 192–202, ref. i. Water Poll. 23 (1950), 1526.
94. Waring, F. H., Journ. Amer. Water Works Assoc. 41 (1949), 147–150.
95. Reuss, H., Ber. kgl. Bayr. Biol. Versuchsstat. München, Bd. 2, Stuttgart 1909.
96. Ebeling, G., Zeitschr. f. Fischerei 28 (1930), 433–452.

97. —, —, Zeitschr. f. Fischerei 29 (1931), 53–95.
98. Mann, H., Deutsche Aquarien- und Terrarien-Zeitschr. 3 (1950), 105–106.
99. Persönliche Mitteilung von H.-J. Bandt.
100. Ebeling, G., Jahrb. Vom Wasser 5 (1931), 192–200.
101. Scheuring, L. und Stetter, H., Jahrb. Vom Wasser 18 (1950/51), 78–100.
102. Water Pollution Research Board, Department of Scientific and Industrial Research, Report for the year 1950. London 1951, H. M. Stationery Office.
103. Rogowskaja, Z. I., Russische Mikrobiologie 20 (1951), 265–272.
104. Wilkinson, R., Industr. Chem. chem. Mfr. 27 (1951), 9–12 und 59–64.
105. Gruschko, Y. M., Gigiena (USSR) 1950, 2, 17–19.
106. Pulley, T. E., Texas Journal of Science 2 (1950), 405–411; ref. i. Water Poll. Abstr. 24 (1951), Nr. 1070.
107. Sollmann, T., Journ. gen. Physiol. 32 (1948/49), 671–679; ref. i. Water Poll. Abstr. 24 (1951), Nr. 1069.
108. Lüdemann, D., Schriftenreihe Ver. f. Wasser-, Boden-, Lufthyg. Nr. 7. Stuttgart 1953.
109. Degens, P. N., Zee, H. V. D., Kommer, J. D. und Kamphuis, A. H., J. Proc. Inst. Sewage Purif. 1950, Tl. I, 63.
110. Kammann und Keim, Ges.-Ing. 43 (1920), 109–112.
111. Gilette, L. A., Miller, D. L. und Redman, H. E., Sewage & Industr. Wastes 24 (1952), 1397–1401.
112. Leclerc, E. und Devlaminck, F., Bull. C.B.D.E. 15 (1952/I), 66–67.
113. Dieselben, Bull. C.B.D.E., 17 (1952/III), 165–171.
114. Topinska-Luchter, Dissertat. Pharm. 3 (1951), 225.
115. Goodman, J. R., Calif. Fish. Game 37 (1951), 191–194.
116. Jones, R. E., Journ. Exp. Biol. 16 (1939), 425–437.
117. Doudoroff, B. und Katz, M., Sewage & Industr. Wastes 25 (1953), 802–839.
118. Carpenter, K. E., Ann. Apl. Biol. 12 (1925), 1–3.
119. Garrett, J. T. und Daugherty, F. M., Texas Journ. Scienc 3 (1951), 391–396.
120. Stammer, H. A., Jahrb. Vom Wasser 20 (1953), 34–71.
121. Fitzgerald, G. P., Gerloff, G. C. und Skoog, F., Sewage & Industr. Wastes 24 (1952), 888.
122. Lindquist, A. W. und Roth, A. R., Journ. Econ. Ent. (1950), 328–332.
123. Maramorosch, K., Science 115 (1952), 236.
124. Williams, O. B., Groninger, C. R. und Albritton, N. F., Producers Monthly 16 (1952), 14.
125. Kammann, O., Ges.-Ing. 44 (1921), H. 25/26.
126. van Beneden, G., Bull. C.B.D.E. 17 (1952/III), 159–164.
127. Banrick, H. F. und Muller, F. M., Antonie van Leeuwenhoek 17 (1951), 171.
128. Pomelee, C. S., Sewage & Industr. Wastes 25 (1953), 1424.
129. Bandt, H. J., Dtsche. Akad. d. Landw. Wissensch. xu Berlin, Wiss. Abhdlg. 33 (1958).
130. Mills, E. J. und Stack, V. T., Proc. 8th Industr. Waste Conf., Purdue 1954. Ext. Series 83 (1955), 492–517.
131. South Metropolitan Gas Co., J. Soc. Chem. Ind. 56 (1937), 184 T.
132. Bandt, H. J., Z. f. Fischerei u. deren Hilfswiss. VI N. F. (1957), 121–125.
133. Maloney, T. S. und Palmer, C. M., Water & Sewage Wrks. 103 (1956), 509 ff.
134. Rich, L. G. und Yates, O. W., Appl. Biol., Baltimore, 3 (1955), 95–98.
135. Lüdemann, D., Ztschr. Angew. Zool. 44 (1957), 97–102.
136. Bandt, H. J., Dtsche. Fisch.Ztg. 4 (1957), 170–171.
137. Bandt, H. J., Dtsche. Fisch.Ztg. 2 (1955), 306–308.
138. Aulenbach, D. B. und Heukelekian, H., Sewage & Industr. Wastes 27 (1955), 1147–1159.
139. Bringmann, G. und Kühn, G., Ges.-Ing. 80 (1959), 115–120.
140. Stammer, H. A., Papier 12 (1958), 41–44.

VI. Einwohnergleichwerte (Schmutzbeiwerte) industrieller Abwässer

Die nachfolgende Tabelle soll eine Bewertung von industriellen oder gewerblichen Abwässern auf der Grundlage der von ihnen mitgeführten Verunreinigungen ermöglichen. In der ersten Zahlenreihe sind die von der Bundesanstalt für Gewässerkunde unter maßgebender Mitwirkung des Fachausschusses «Reinhaltung der Gewässer» der Abwassertechnischen Vereinigung aufgestellten Schmutzbeiwerte aufgeführt. Der Begriff «Schmutzbeiwert» deckt sich bei organisch verunreinigten Abwässern, bei denen als Vergleichsgrundlage für die sauerstoffzehrenden Eigenschaften das häusliche Abwasser dient, mit dem des «Einwohnergleichwertes». Die Einwohnergleichwerte bzw. Schmutzbeiwerte beziehen sich auf das Rohabwasser der betreffenden Betriebe. Bei Vorhandensein von Klär- oder Behandlungsanlagen müssen entsprechende Abstriche gemacht werden.

In der von WAGNER (1) verfaßten Veröffentlichung dieser Zahlen wird auf den zunächst noch vorläufigen Charakter der Zusammenstellung hingewiesen. Tatsächlich sind für die Bewertung von Abwässern bisher noch keine allgemeingültigen, einheitlichen Maßstäbe eingeführt worden, bei denen alle für die Auswirkungen auf den Vorfluter in Frage kommenden Eigenschaften berücksichtigt werden. Dies erscheint aber im Hinblick auf die große Verschiedenartigkeit der Abwässer notwendig. Aus diesem Grunde kann die Wiedergabe der Zahlen nur mit Vorbehalt erfolgen. Bei ihrer Benutzung ist Vorsicht und Erfahrung um so mehr am Platze, als die Angaben verschiedener Autoren über Einwohnergleichwerte z.T. beträchtlich voneinander abweichen. Beispiele dafür zeigt die Spalte 4 der Tabelle.

Einwohnergleichwerte (Schmutzbeiwerte) industrieller Abwässer

Art des Betriebes	Bezugsgröße	Einwohnergleichwert (Schmutzbeiwerte) nach WAGNER	nach anderen Autoren
Abdeckereien (Tierkörperbeseitigungsanstalten)	1 Stück Großvieh	300	—
	1 Stück Kleinvieh	150	—
Aluminiumbeizereien	1 Beschäftigter	10[1])	—
Appreturanstalten	1 Beschäftigter	10	—

[1]) Ausschlaggebend für die Schädlichkeit der Abwässer ist u. a. auch der Säure- bzw. Alkaliverbrauch des Betriebes. Für jede im Monat verbrauchte Tonne Salz- oder Salpetersäure handelsüblicher Konzentration ist mindestens eine Grundzahl von 2, für jede verbrauchte Tonne Schwefel- oder Flußsäure eine Grundzahl von 4 zu rechnen, wenn sich dadurch eine höhere Bewertung ergibt. Wird nachweislich Beizflüssigkeit zur Aufbereitung aufgefangen, so ermäßigen sich die Bewertungszahlen entsprechend.

Für jede im Monat verbrauchte Tonne Natronlauge und übriger Chemikalien ist mindestens eine Grundzahl von 4 zu rechnen.

Art des Betriebes	Bezugsgröße	Einwohnergleichwert (Schmutzbeiwert) nach Wagner[1])	nach anderen Autoren
Baumwollbleichereien	100 kg Fertigware	50	—
bei 1facher Kochung	100 kg Fertigware	—	21[11])
bei 2facher Kochung	100 kg Fertigware	—	26[11])
Peroxydbleiche			
bei 1facher Kochung	100 kg Fertigware	—	13,9[11])
bei 2facher Kochung	100 kg Fertigware	—	18,1[11])
Brauereien (ohne Mälzerei)	1 hl Bier	100	32[2])
Braunkohlenbrikettfabriken	1 t Kohle	50	—
	1 kg Feststoffe in der Trübe	mind. 5	—
Braunkohlengeneratorenanlagen	1 t Kohle	500	—
Braunkohlenschwelereien	1 t Kohle	500	—
Brotfabriken	1 Beschäftigter	1,5	—
Chem. Reinigungsanstalten	1 Beschäftigter	4	—
Dampfkraftwerke	1 Beschäftigter	3	—
Eisenbahnwerkstätten	1 Beschäftigter	10	—
Eisenbeizereien	1 Beschäftigter	10*)	—
Eisen- und Metallwerke *ohne* Beizereien	1 Beschäftigter	1	—
Erzaufbereitungsanlagen	1 Beschäftigter	40	—
	1 kg Feststoffe in der Trübe	mind. 10	—
Erzwäschen	1 Beschäftigter	40	—
	1 kg Feststoffe in der Trübe	mind. 5	—
Farbenfabriken	1 Beschäftigter	20	—
Färbereien	1 Beschäftigter	80	—
bei basischen Farbstoffen	100 kg Fertigware	—	31[11])
bei substant. Farbstoffen	100 kg Fertigware	—	13–20[11])
bei Entwicklungsfarben	100 kg Fertigware	—	22–24[11])
Indigofärberei	100 kg Fertigware	—	15,9[11])
bei Küpenfarbstoffen	100 kg Fertigware	—	28,4[11])
bei Naphtholfarbstoffen	100 kg Fertigware	—	4,6[11])
bei Schwefelfarbstoffen	100 kg Fertigware	—	79–391[11])
Fischkonservenfabriken und -räuchereien	100 kg Fisch	50	—
Fischmehlfabriken	100 kg Fisch	20	37–74[3])
Flachsrösten	100 kg Flachsstroh	300	129[4])
Fleischwarenfabriken mit eigener Schlachtanlage	1 Stück Großvieh	200	49,2[11])
	1 Stück Kleinvieh	100	28,6[11])
	1 Schlachtung	—	63[5])
Galvanotechnische Betriebe	1 Beschäftigter	100	—
Gaswerke	1 t Kohle	300	—
Gelbbrennen	1 Beschäftigter	15*)	—
Generatorenanlagen			
Steinkohlen-	1 t Kohle	300	—
Braunkohlen-	1 t Kohle	500	—

*) Siehe Anm. Seite 539.

Art des Betriebes	Bezugsgröße	Einwohnergleichwert (Schmutzbeiwerte) nach WAGNER[1]	Einwohnergleichwert (Schmutzbeiwerte) nach anderen Autoren
Gerbereien	100 kg Häute	500	—
bei Chromgerbung	100 kg Häute	—	244[11]
bei Lohgerbung	100 kg Häute	—	150[11]
Glasschleifereien und -ätzereien	1 Beschäftigter	400	—
Gurkeneinlegereien	100 kg Rohware	50	—
Hanfrösten	100 kg Rohware	—	130[3]
Holzschleifereien			
Braunschliff	100 kg Holz	30	—
Weißschliff	100 kg Holz	10	—
Holzverkohlungsbetriebe	100 kg Holzkohle	200	—
Holzverzuckerungswerke	1 hl Alkohol	700	—
Kaffeeröstereien	1 Beschäftigter	1,5	—
Kartoffelbrennereien	100 kg Kartoffeln	150	—
Karoffelflockenfabriken	100 kg Kartoffeln	50	—
Kieswäschen	1 Beschäftigter	40	—
	1 kg Feststoffe in der Trübe	mind. 5	—
Kohlenwäschen	1 t Kohle	100	—
	1 kg Feststoffe in der Trübe	mind. 10	—
Kokereien	1 t Kohle	300	—
Kokslöschanlagen	1 t Kohle	10	—
	1 kg Feststoffe in der Trübe	mind. 5	—
Kondensmilchfabriken	100 kg Kondensmilch	10	—
	1000 l Milch	—	18,5[11]
Konservenfabriken	100 kg Rohware	50	—
rote Beete	100 kg Rohware	—	23,3[4]
Mohrrüben	100 kg Rohware	—	23,3[4]
Rübchen	100 kg Rohware	—	23,3[4]
Sellerie	100 kg Rohware	—	8,8[4]
Spinat	100 kg Rohware	—	23[6], 29[7]
Tomaten	100 kg Rohware	—	10[6], 18[7]
Aprikosen	100 kg Rohware	—	25[6]
Birnen	100 kg Rohware	—	20[6]
Pfirsiche	100 kg Rohware	—	20[6]
Kornbrennereien	100 kg Getreide	200	—
Kosmetikafabriken	1 Beschäftigter	10	—
Kunstseidenfabriken	100 kg Fertigware	70	—
Lackfabriken	1 Beschäftigter	20	—
Lederwaren-, Schuhfabriken	1 Beschäftigter	1	—
Leichtmetallbeizereien	1 Beschäftigter	10*)	—
Leimfabriken	100 kg Leim	100	—
Lumpenhalbstoffgewinnung	100 kg Fertigware	250	—
	100 kg Lumpen	—	192[4]
Lüstereien	1 Beschäftigter	10	—
Mälzereien	100 kg Getreide	10	11[3]

*) Siehe Anm. Seite 539.

Art des Betriebes	Bezugsgröße	Einwohnergleichwert (Schmutzbeiwert) nach Wagner[1])	Einwohnergleichwert (Schmutzbeiwert) nach anderen Autoren
Margarinefabriken	100 kg Fertigprodukt	50	—
Marmeladenfabriken	1 Beschäftigter	3	—
Maschinenfabriken	1 Beschäftigter	1	—
Melassebrennereien	1 hl Melasse	600	—
Mercerisieranstalten	1 Beschäftigter	50	—
Metallbeizereien	1 Beschäftigter	15 *)	—
Metzgereien	1 Beschäftigter	15	—
Molkereien			
Frischmolkereien	1000 l Milch	30	15[11])
Butterbereitung, zusätzlich	100 kg Butter	100	62[4])
Käsebereitung, zusätzlich	100 kg Käse	100	—
(mit Molkenablauf)	1000 l Milch	—	167[8])
(mit Molkenablauf)	100 kg Käse	400	—
Kondensmilchfabriken	100 kg Fertigprodukt	10	—
	1000 l Milch	—	18,5[11])
Trockenmilchanlagen	1000 l Milch	—	18,5[11])
Nährmittelfabriken	1 Beschäftigter	1,5	—
Natronzellstoffabriken	100 kg Zellstoff	50	—
Obstmostereien	100 kg Obst	50	—
Ölmühlen	100 kg Fertigprodukt	50	—
Papierfabrikation			
Zellstoff und Holzschliff	100 kg Fertigprodukt	20	—
andere Rohstoffe	100 kg Fertigprodukt	100	—
Papierwarenfabriken	1 Beschäftigter	1	—
Pappenfabriken (Schrenzpappe)	100 kg Pappe	100	107[8]), 90[9])
Preßhefefabriken	1 hl Melasse	600	—
Sandwäschen	1 Beschäftigter	40	—
	1 kg Feststoffe in der Trübe	mind. 5	—
Sauerkrautfabriken	100 kg Rohware	50	—
Schlachthöfe	1 Stück Großvieh	200	19,6[11])
	1 Stück Kleinvieh	100	7,5[11])
	1 Schlachtung	—	63[5])
	dgl. kleine Betriebe	—	42[8])
	dgl. große Betriebe	—	23[8])
Schokoladenfabriken	1 Beschäftigter	1,5	—
Schrenzpappenfabriken	100 kg Pappe	100	107[8]), 90[9])
Seidenbeschwerung	1 Beschäftigter	10	—
Seidenkochereien	100 kg Seide	—	74–97[11])
Seifenfabriken	100 kg Fertigware	100	—
Sirupfabriken	100 kg Rüben	25	—
Speisefettfabriken	100 kg Fertigprodukt	50	—
Spinnereien	1 Beschäftigter	0,5	—
Stärkefabriken	100 kg Rohware	50	—
Steinkohlengeneratoren	1 t Kohle	300	—
Strohpappenfabriken	100 kg Fertigware	250	26–50[10])
Strohzellstoffabriken	100 kg Fertigware	50	32[4])

*) Siehe Anm. Seite 539.

Art des Betriebes	Bezugsgröße	Einwohnergleichwert (Schmutzbeiwerte) nach Wagner[1])	nach anderen Autoren
Sulfatzellstoffabriken	100 kg Fertigware	50	—
Sulfitzellstoffabriken	100 kg Fertigware	500	350[3])
Tierkörperbeseitigungsanstalten	1 Stück Großvieh	300	—
	1 Stück Kleinvieh	150	—
Viskosefabriken	100 kg Fertigware	70	—
Walkereien	1 Beschäftigter	80	—
Walzwerke	1 Beschäftigter	1	—
Wäschereien	100 kg Wäsche	—	35[3]), 52[8])
Webereien	1 Beschäftigter	0,5	—
Werkstätten der Eisenbahn und Straßenbahn	1 Beschäftigter	10	—
Wollwäschereien	100 kg Wolle	300	—
Wurst- und Fleischwarenfabriken mit eigener Schlachtanlage	1 Stück Großvieh	200	—
	1 Stück Kleinvieh	100	—
Zellstoffabriken			
Sulfatzellstoff-	100 kg Fertigprodukt	50	—
Sulfitzellstoff-	100 kg Fertigprodukt	500	350[3])
Zeugdruckereien	1 Beschäftigter	40	—
Zuckerfabriken	100 kg Rüben	70	28[12]), 11,1[4]), 12,6[11])
Schwemm- und Waschwässer	100 kg Rüben	—	5,0[4]), 2,2[11])
Diffusionsablauf- und Schnitzelpreßwässer	100 kg Rüben	—	4,2[4]), 4,0[11])
Scheideschlammwasser	100 kg Rüben	—	0,9[4]), 0,4[11])
Fallwasser	100 kg Rüben	—	1,0[4])
Melasseendabläufe	100 kg Rüben	—	6,0[11])
Zuckerwarenfabriken	1 Beschäftigter	3	—

Schrifttum

1. Wagner, H., Die Bewertung von Abwassereinleitungen. Ges.-Ing. 71 (1950), 73 bis 78.
2. Stecher, E., Der Einfluß der Brauereiabwässer auf die städtischen Abwässer von München. Ges.-Ing. 62 (1939), 394–398.
3. Eigene Ermittlungen.
4. Nach Angaben von Southgate, B. A., in: Treatment and disposal of industrial waste waters. London 1948, H. M. Stationary Office.
5. Stecher, E. und Rupprecht, G., Die Münchener Schlachthofabwässer und ihr Einfluß auf die städtischen Abwässer. Ges.-Ing. 63 (1949), 151–155.
6. Kimball, J. H. und May, H. L., Dvelopments in cannery waste studies at Palo Alto. Sewage Works Journ. 13 (1941), 731.
7. Gregory, T. R. und Kimball, J. H., Cannery wastes at Palo Alto. Sewage Works Journ. 9 (1937), 607–614.
8. Calvert, C. K. und Parks, E. H., The population equivalent of certain industrial wastes. Sewage Works Journ. 6 (1934), 1159–1164.
9. Brookover, T. E., The paper industry and stream pollution. Paper Trade Journ. 131 (1950), 20–27.

10. Hommon, H. B., The treatment and disposal of strawboard wastes. Paper Trade Journ. 79 (1924), Techn. Sect. 100.
11. Eldridge, E. F., Industrial waste treatment practice. New York u. London 1942. McGraw-Hill Book Co., Inc.
12. Nolte, E., Drei Jahrzehnte Erfahrungen mit Zuckerfabrikabwässern. Beitr. z. Wasser-, Abwasser- und Fischereichemie a. d. Flua. Magdeburg 1 (1946), 24–33.
13. Meinck, F., Über den Einwohnergleichwert industrieller Abwässer. Ges.-Ing. 76 (1955), 225–229.

VII. Verunreinigungsgrad und Verdünnungsverhältnis gewerblicher Abwässer im Hinblick auf den Vorfluter

Unter den verschiedenen Einflüssen, die für die schädliche Wirkung eines Abwassers auf den Vorfluter bestimmend sind, hat der Verunreinigungsgrad des Abwassers ausschlaggebende Bedeutung. Er kann aber nicht zum alleinigen Maßstab für die Beurteilung der Vorfluterbeeinflussung gemacht werden, etwa indem man allgemeingültige Grenzzahlen (Abwassernormen) für den zulässigen Verunreinigungsgrad aufstellt, weil noch ein zweiter Faktor, das Verdünnungsverhältnis im Vorfluter, hierfür entscheidend ist. Ein dritter, ebenfalls maßgebender Gesichtspunkt, der bei der Beurteilung von Abwasserwirkungen berücksichtigt werden muß, ist die Nutzungsart des Vorfluters in wasserwirtschaftlicher Hinsicht. Die sonstigen Einflüsse, wie z. B. Temperatur, Vorbelastung, Selbstreinigungsvermögen des Vorfluters usw., wirken im Sinne einer Verstärkung oder Milderung der nachteiligen Erscheinungen.

Der Gedanke, diese Zusammenhänge in einem Schema der behördlichen Auflagen bei der Genehmigung von Abwassereinleitungen zu verwerten, wurde erstmals in England mit Erfolg durchgeführt. Die «Royal Commission on Sewage Disposal» hat in ihrem 8. Bericht (1912) Richtlinien für die Behandlung von Abwässern in Abhängigkeit vom Verdünnungsverhältnis im Vorfluter gegeben und Grenzwerte für den zulässigen Verschmutzungsgrad der Abwässer festgesetzt. Die Empfehlungen der Kommission sind im nachfolgenden Schema zusammengefaßt:

Verdünnung	Zulässiger Verschmutzungsgrad	Erforderliche Behandlung
über 1 : 500	—	soweit angezeigt erscheint, Siebe und Sandfänge
über 1 : 300	150 mg/l Schwebestoffe	mechanische Klärung
über 1 : 150	60 mg/l Schwebestoffe	mechanische Klärung unter Zusatz chemischer Fällmittel
unter 1 : 150	30 mg/l Schwebestoffe 20 mg/l BSB_5	vollbiologische Reinigung

Diese Empfehlungen waren, wie ausdrücklich hervorgehoben werden muß, zunächst auf städtische Abwässer zugeschnitten. Die klare Formulierung der

Forderungen hat die Tätigkeit der englischen Wasserpolizeibehörden beträchtlich erleichtert und wesentlich dazu beigetragen, die englischen Gewässer vor übermäßiger Belastung zu schützen. Der strengen Beachtung dieser Richtlinien ist der allgemein hohe Stand der Reinigung städtischer Abwässer in England zuzuschreiben. – Für gewerbliche Abwässer erwiesen sich diese Empfehlungen aber vielfach als unzureichend. Eine befriedigende Lösung konnten auch die Empfehlungen des 9. und abschließenden Berichtes dieser Abwasserkommission (1915) nicht bringen.

Ein auf zuverlässiger Grundlage beruhendes Verfahren zur Bestimmung des erforderlichen Grades der Abwasserreinigung ist in einem amerikanischen Vorschlag enthalten, nach welchem als Maßstab für die dem Vorfluter zuführbare Schmutzmenge der Einwohnergleichwert dienen soll, während das Verdünnungsverhältnis dadurch berücksichtigt und zugleich aus dem Schema eliminiert wird, daß die Schmutzmenge auf die Einheit der Wasserführung (1 Liter je Sekunde) bezogen wird. Nach diesem Vorschlag genügt für eine Belastung des Vorfluters mit

7–10 Ew./l/s . . .	einfache mechanische Klärung,
12–18 Ew./l/s . . .	chemische Fällung,
18–35 Ew./l/s . . .	biologische Reinigung in Hochlasttropfkörpern,
23–35 Ew./l/s . . .	biologische Reinigung in schwach belasteten Tropfkörpern,
35–70 Ew./l/s . . .	biologische Reinigung in Belebtschlammanlagen,
70–350 Ew./l/s . . .	biologische Reinigung in Bodenfiltern.

Dieses Verfahren ist für gewerbliche Abwässer bereits bedingt brauchbar, wenn es sich dabei um organisch verunreinigte Abläufe handelt, deren Auswirkungen auf den Sauerstoffhaushalt durch den Einwohnergleichwert gekennzeichnet sind. Insbesondere trifft dies für die Abwässer der Lebensmittelindustrien zu.

Für die großen Gruppen der gewerblichen Abwässer mit vorwiegend anorganischen bzw. teils organischen, teils anorganischen Fremdstoffen ist das obige Schema aber nicht brauchbar. Dies liegt darin begründet, daß die für die Beurteilung wichtigen Wesensmerkmale dieser Abwässer gänzlich von denen der städtischen Abwässer abweichen und durch den Einwohnergleichwert entweder überhaupt nicht oder in nur sehr unzulänglicher Weise erfaßt werden können. In einem Falle kann es der Salzgehalt, im anderen der Säuregrad oder der Gehalt an Metallverbindungen, die Farbe, die Giftwirkung, die Temperatur usw., vielfach auch das Zusammenwirken mehrerer Komponenten sein, die mehr noch als der Gehalt an abbaufähigen organischen Schmutzstoffen die Schadwirkungen eines gewerblichen Abwassers bestimmen. – Um alle diese voneinander so stark abweichenden und hinsichtlich ihrer Wirkungen auf den Vorfluter so verschieden zu bewertenden Eigenschaften in ein den praktischen Erfordernissen genügendes Schema zu bringen, genügt es nicht, vom Verunreinigungsgrad des Abwassers und dem Verdünnungsverhältnis im Vorfluter allein auszugehen. Der wichtige Gesichtspunkt, welchem Verwendungszweck bzw. welcher Art der Nutzung das Wasser des Vorfluters dienen soll, muß ebenfalls berücksichtigt werden.

Die Ansprüche, die in dieser Hinsicht an die Beschaffenheit des Wassers gestellt werden, gehen, wie in den einleitenden Abschnitten dargelegt wurde, weit auseinander. Ein erster Versuch, auch die Nutzungsformen in ein Schema zur Reinhaltung der Gewässer einzubeziehen, wurde in Deutschland bei der Aufstellung von Versalzungs- und Verhärtungshöchstwerten für die Vorfluter der Kali-

fabriken unternommen. Hierbei kam es in erster Linie darauf an, die schädlichen Auswirkungen der ungeregelten Ableitung der salzreichen Kaliendlaugen auf eine möglichst kleine Anzahl von Wasserläufen zu beschränken, im übrigen aber Grenzen festzusetzen, die einer – allerdings etwas beeinträchtigten – Nutzung noch Raum ließen. Der leitende Gedanke dabei war die Sicherung der Produktion der Kaliindustrie.

Generell kann eine so betonte Herausstellung der Belange eines einzigen Industriezweiges nicht zum Grundsatz erhoben werden, weil sich dies allein schon mit Rücksicht auf die entgegenstehenden Belange der am Wasser konkurrierenden Industrien verbietet und weil außerdem damit eine heute nicht mehr vertretbare Benachteiligung anderer Nutzungsformen verbunden wäre. Für die Lösung des Problems der Reinhaltung der Gewässer war es aber bedeutsam, daß nicht die Beschaffenheit der Abwässer, sondern die des Vorfluters zur Richtschnur für die Genehmigung von Abwassereinleitungen gemacht wurde.

Die Ansprüche, die im Einzelfall der Nutzung an den Reinheitsgrad des Vorfluterwassers gestellt werden, lassen sich zahlenmäßig ausdrücken. Ebenso läßt sich auch eine Vielzahl von Nutzungsarten hinsichtlich der zu stellenden Mindestansprüche zusammenfassen und auf einen gemeinsamen Nennen bringen. Wird in dieser Weise bei ganzen Wasserläufen oder Teilstrecken von solchen verfahren, so ergibt sich fast von selbst eine Einteilung der Gewässer nach Güteklassen mit Normzahlen der Wasserbeschaffenheit. Nach diesem Prinzip wird teilweise bereits verfahren; Vorbilder hierfür ergeben sich aus der russischen Praxis und der amerikanischen Fachliteratur. Auch in deutschen Fachkreisen wird die Einteilung der Gewässer nach Güteklassen erwogen.[1])

---

[1]) Bei den *russischen* Normen wird unterschieden zwischen a) Gewässern, die der öffentlichen Wasserversorgung dienen oder im Schutzbereich einer staatlichen Fischzuchtanstalt liegen, b) Gewässern, aus denen Einzelwasserversorgungsanlagen für Haushalts- oder Industriebrauchzwecke gespeist werden oder in denen sich Laichgründe finden, c) Wasserläufen in Gebieten mit geschlossener Bebauung ohne Nutzung für Haushaltszwecke, jedoch mit Freibädern bzw. Wasserläufen, die von Wanderfischen durchzogen werden. Die Normen beziehen sich auf das Wasser des Vorfluters, und zwar auf die Zunahme der Schwebestoffe, den Geruch und Geschmack, den Sauerstoffgehalt, den biochemischen Sauerstoffbedarf, den pH-Wert, die Färbung und die bakteriologische Beschaffenheit. Für eine Reihe von giftig wirkenden Stoffen sind Grenzwerte angegeben.

Der in der *amerikanischen* Literatur veröffentlichte Entwurf eines Reinhaltungsplanes für die kalifornischen Gewässer unterscheidet folgende Nutzungsarten: Trinkwasserversorgung, Flußbadeanstalten, Fischerei, Naturschutz, Bewässerung landwirtschaftlich genutzter Flächen, Lebensmittelindustrien, sonstige Industrien. In diesem Plan sind Mindestansprüche bezüglich des Keimgehaltes und der Colizahl, des pH-Wertes, Sauerstoffgehaltes, biochemischen Sauerstoffbedarfs, der Härte, des Salzgehaltes und verschiedener Abwassergifte aufgeführt.

Ein *deutscher* Vorschlag unterscheidet vier Reinhaltungsstufen: a) hohe Reinhaltungsansprüche bei der Trinkwasserversorgung, bei Flußbadeanstalten und hochwertigen technischen Zwecken, b) mittlere Reinhaltungsansprüche bei Viehtränken, Fischerei, Sport und normalen technischen Zwecken, c) geringe Reinhaltungsansprüche für Verkehr, gewöhnliche landwirtschaftliche und technische Zwecke sowie Wasserkraftnutzung, d) keine Reinhaltungsansprüche für Abwasserflüsse. Die Mindestansprüche beziehen sich auf die grobsinnliche Beeinflussung des Vorfluters, die Colizahl, Versalzung, den Kaliumpermanganatverbrauch, Sauerstoffgehalt und biochemischen Sauerstoffbedarf. Mindestforderungen an die Abwasserreinigung sind angegeben.

An der Richtigkeit dieses Prinzips kann nach den vorliegenden Erfahrungen kein Zweifel bestehen. In welcher Zahl Reinhaltungsstufen oder Güteklassen bei der Einteilung der Gewässer aufgestellt werden, ist eine Zweckmäßigkeitsfrage, deren Entscheidung je nach der Struktur und Vielgestaltigkeit der Wasserwirtschaft von Land zu Land verschieden ausfallen kann. Nach der Güteklasse des aufnehmenden Gewässers muß sich der Grad der Abwasserreinigung richten. Diese muß in jedem Falle so weit getrieben werden, daß den Mindestansprüchen an den Reinheitsgrad des Vorfluters voll entsprochen wird. Ob bzw. in welchem Umfange die durch die Grenzwerte gegebene Belastbarkeit des Gewässers von einem Abwassererzeuger für sich allein in Anspruch genommen werden darf, wird dem pflichtgemäßen Ermessen der Aufsichtsbehörde überlassen bleiben müssen. Letztere wird bei ihren Entscheidungen die summierende Wirkung anderer Abwassereinleitungen sowie auch die voraussichtliche künftige Entwicklung der Wassernutzung an der betreffenden Gewässerstrecke berücksichtigen müssen und bei der Erteilung von Genehmigungen sich durch Vorbehaltsklauseln die Möglichkeit offenhalten, zu gegebener Zeit eine Neuordnung der Abwasserverhältnisse vorzunehmen.

Die Reinhaltung der Gewässer ist nur durch Aufstellung von Grenzwerten der zulässigen Vorfluterbeeinflussung zu erreichen. Die Festsetzung allgemeingültiger Grenzwerte für abzuleitende Abwässer führt nicht zum Ziel, es sei denn, daß man ihre Gültigkeit auf bestimmte Gewässer oder Gewässerstrecken beschränkt. In dieser Richtung bewegen sich für die internationalen Gewässer die Bestrebungen der »Förderation Europäischer Gewässerschutz«.

Register

Abdeckereien s. Tierkörperbeseitigungsanstalten
Abdichtung 6
Abfallbeizen 133–135, 138–148
Abfallaugen 138, 383, 387, 392, 405, 431
Abfallsäuren 170, 199, 383, 416, 433
Abortabwässer 5
Absetzanlagen, Allgemeines 65–73
Absetzbecken 65–73, 546
—, Bemessung 66
—, horizontal durchströmte 66–70
—, senkrecht durchströmte 71–73
—, Rechteckbecken 66, 68
—, zweistöckige 71
—, Rundbecken 70
—, Trichterbecken 68
Absiebung s. Siebanlagen
Abtropfeinrichtungen 155
Abwasseranfall 14
—, Ganglinien des 47, 55
Abwasserbeseitigung
—, Allgemeines 8–46
—, Einleitung in Gewässer 9–31
—, Einleitung in städtische Entwässerungsnetze 31–36
—, Fischteiche 103
—, Versenkung 37–39
—, landwirtschaftliche Verwertung 40–42
—, Vernichtung 42–44
Abwasserlast 19, 24–31, 44
Abwassermengen-Messer 47–50
Abwassernormen 545
Abwasserpilze 2, 13, 31, 403, 414, 416, 432, 441, 446, 468, 477, 489, 496
Abwasserreinigungsanlagen (Technische Übersicht) 47–113
Abwasserrücknahme 3, 85, 247–250, 257, 402, 405, 406, 414, 419
Abwasserstöße 36
Abwasserteiche 102, 286, 304, 315, 419, 470, 479
Acetaldehyd 392, 486, 488, 491, 499
Acetaldol 486, 487, 499
Acetatkunstseide 430, 437ff., 449
Acetylcellulose-Verfahren 430, 437ff.
Acetylenerzeugungsanlagen 216–218, 394, 487
Acridin 499
Acrylnitril 393, 499
Adka-Flotationsstoffänger 72, 406
Adsorption 108
Aegagropila sauteri 22
Änderung des Fabrikationsvorganges 4
Aeroaccelator 76
aerober Abbau 2, 17, 82
Aeroflotor 63
Äscherbrühen 462, 467, 476
Äthylalkohol, Giftwirkung 504
Äthylalkoholsynthese 392
Äthylamin 504
Äthylbenzol 487
Äthyldiäthanolamin 501, 504
Äthylen 394
Äthylendiamin 501, 504
Äthylenoxyd 392
Äthylenthioharnstoff 504
Äthylformiat 504
Ätzkalk, Giftwirkung 519
Aldehydgewinnung 487, 488
Alkalibindungsvermögen 16
Alkalien 33, 41
—, Giftwirkung 499
Alkalifabriken 171–172
alkoholische Gärung 289
Aller 23
Altpapierverarbeitung 415
Aluminiumbeizereien 132, 539
Aluminiumchloridgewinnung 487
Aluminiumsalze 71, 122
—, Giftwirkung 500
Ameisensäure 30, 500
Amine 501
p-Aminophenol 501
Aminoplaste 483

Ammoniak, Giftwirkung 501
Ammoniaksodaprozeß s. Sodafabriken
Ammoniaksynthese 185
Ammoniumverbindungen 33, 501, 502
Amoeba limax 20
Amylacetat 502
Amylalkohol (n) 502
Amylalkohol (tert.) 503
Amylamin (mono) 503
anaerober Abbau 3, 17, 83
anaerobe Zersetzung mit Faulschlamm s. Faulung
Anfeuchtungswert 41
Anilin, Giftwirkung 503
Anilinsulfat 503
Ankistrodesmus falcatus 20
Anreicherungsverfahren(Holzverkohlung) 339
Anschwemmfilter 417
Anthophysa vegetans 18
Antibiotica-Herstellung s. Penicillin-Herstellung
API-Abscheider 388
Appreturanstalten 423, 449, 539
Arsengewinnung 116
arsenhaltige Erze 116
Arsenverbindungen 37, 116, 123, 191, 192, 503
Ascoli-Verfahren 466
Asphaltfabrik 385
Aspidisca lynceus 20
Assimilation 19, 25, 26
Astasia Klebsii 18
Atomgrabstelle 230
Atommüll 228–230
Auflagen s. behördliche Vorschriften
Auflandungsteiche 67
Ausdämpfen 106, 387
Ausdämpfverfahren 106, 366–368
Ausgleichsanlagen 33, 54–56, 137, 446, 453, 479
Azeotrope Verfahren 322, 339

Babrowski-Sieb 57
Badeabwässer 5
Bakelite 483
Bariumsalze 504
Bassinröste 424
Baumwollbleichereien 423, 444ff., 540
Baustoffe 6, 32, 33, 34
Begasungsanlagen 33, 106, 394, 478
Beggiatoa alba 16
behördliche Vorschriften 8, 9
Beizereien 13, 131–150, 542
Beizereispülwässer 133, 134, 148
Belastbarkeit der Gewässer 24, 25–31, 546
Belebtschlamm-Verfahren 88–92
s. auch biologische Reinigung
Belüftung, chemisch-physikalische Behandlung 106
Belüftung, biologische Behandlung s. Belebtschlammanlagen
Benzaldehyd 504
Benzin, Giftwirkung 504
Benzol, Giftwirkung 504
Benzolfabrikabwässer 355
Benzylalkohol 504
Benzylamin 505
Benzinabscheider 65
Bergwerke 114–125
Berylliumverbindungen 505
Beschwerungsmittel 417, 449
biochemischer Sauerstoffbedarf 2, 24, 26–31
—, u. Kaliumpermanganatverbrauch 30
biologische Lüftung 93
biologischer Rasen 83
biologische Reinigung 82–104, 391, 410, 419, 422, 427, 429, 435, 438, 443, 446, 455, 470, 472, 478, 546
Blähschlamm 91
Blausäure 37, 394
Blauwasser 436
Bleiverbindungen, Giftwirkungen 505
Bleiazid-Herstellung 198
Bleicherde 383, 384
Bleichereien 423
Bleichung v. Zellstoff 401, s. auch Chlorbäder
Bodenfilter 93, 94, s. auch Landbehandlung
Bodo putrinus 17
Bohrlochwasser d. Erdölgewinnung 382, 384, 386
Borverbindungen 505
Brauchwasser, Eigenschaften 12
Brauereien 12, 14, 292–297, 540
Braunkohlenbrikettfabriken s. Brikettfabriken
Braunkohlengeneratorenanlagen 540
Braunkohlengruben 119
Braunkohlenschwelereien 43, 350, 355, 540
Braunkohlenschwelwässer 45, 337, 352, 355, 356, 358, 361, 365, 366, 371, 374, 375
Braunkohlenteeröle 366
Braunschleifereien 398
Brennereien 14, 297–299, 303–304
Brennstoffverarbeitende Industrien 337 bis 397

Brenzkatechin 505
Brikettfabriken 119, 342, 348, 540
Brotfabriken 540
Brüdenkondensate 255, 323, 330, 332, 382, 405
Brühverfahren (Zuckerindustrie) 239
Bunafabrikation 14, 486ff.
«Buna»-Geruch 14, 489
Butadien 488, 491
Buttersäure 30, 41, 505
Butterwaschwässer 260, 262
Butylacetat 395, 396, 506
Butylalkohol 506
Butylkatechin 506
p-Butylphenol 506

Cadmiumsalze 506
Calciumhypochlorit 77
Calciumsalze 506
Calothrix parietina 22
Carbidabwässer s. Acetylenerzeugungsanlagen
Carbidnaßkalk s. Acetylenerzeugungsanlagen
Carbolineum 506
Carnallit 172–174
Carnallitfabriken 172
Cederquist-Verfahren 407
Cellon 483
Cellophan 482
Celluloid 482
CEPI-Verfahren 407
Ceratium hirundinella 20
Cerini-Verfahren 433
Chardonnet-Verfahren 481
chemische Behandlung 73–78, 391, 417, 430, 441, 443, 454, 460, 471, 472, 478, 479, 546
chemische Industrien 12, 41, 169–232
chemische Reinigungsanstalten 540
Chinhydron 507
Chinolin 507
Chinon 507
Chironomus thummi 17
Chlamydomonas debaryana 18
Chlor 33, 35, 77, 95, 507
Chloramine 77
Chlorate 32, 171, 507
Chlorbäder 415, 445
Chlorcamphen 507
Chlorcyan 507
Chlordioxyd 77, 508
Chlorfabriken 171–172
Chloride 508
chlorierte Kohlenwasserstoffe 394
Chlorkalk 77, 508
Chlorkupferverfahren 415
Chlornaphthalin s. Xylamon
Chlorung 35, 65, 76–78, 162, 193, 200, 206, 243, 249, 287, 335, 377, 415
Chrombrühen 466, 467
Chromgerberei 462ff.
Chromrückgewinnung 4
chromsäurehaltige Abwässer 162–165
Chromverbindungen 153, 154, 162–165, 508
Ciliaten 17
Cladophora glomerata 18
Coleps hirtus 20
Conti-Thermo-Preß-Verfahren 205–206
Cryptomonas erosa 18
1-Cyan-1,3-Butadien 510
cyanhaltige Badflüssigkeit 152–162
Cyanide 37, 126, 151, 152, 153, 157–162, 510
Cyclator 76, s. auch Schlammkontaktanlagen
Cyclidium citrillus 18
Cyclotella bodanica 22
Cyclotella Meneghiniana 18
Cystin 510
Dampfkraftwerke 540
Darmsaitenfabriken 319
Darmzubereitungsanstalten 319
DDT 510
Dekontamination 223ff.
Dephimeter 80
Derris 511
Desinfektion 35
Desodorierung 335
Detergenzien s. Netzmittel, synthetische Waschmittel
Diäthyläthanolamin 501, 511
Diäthylamin 501, 511
Diäthyl-p-nitrophenylthiophosphat 513
Diäthylnitrosoamin 501, 511
Diäthylphosphit 511
Diäthylphthalate 511
Diäthylthioharnstoff 511
Dialyse 107, 431, 433
Diamylamin 501, 511
Diatomeen 19
Di-iso-butylamin 501, 511
Di-n-butylamin 501, 511
Di-sek.-butylamin 501, 511
1,3-Dibutylthioharnstoff 511
1,1-Dichloräthan 512
1,2-Dichloräthan 512
p-Dichlordiphenoxymethan 512
Dichlordiphenyldichloräthan 512

Dichlordiphenyltrichlormethylmethan 512
2,3-Dichlornaphthochinon 512
2,4-Dichlorphenoxyessigsäure 512
Dichlorpropylen 512
Difflugia pyriformis 20
Diffusionsablaufwässer 239, 241, 242, 243, 246, 247, 249, 250, 404
Dileptus anser 22
Dimethylamin 501, 512
Dimethylphosphit 512
1,3-Dimethylthioharnstoff 512
Dinitrobenzol 512
Dinitro-o-Kresol 512
Dinitrophenol 512
Dinitrotoluole 513
Diplosiga frequentissima 22
Di-iso-propylamin 501, 513
Di-n-propylamin 501, 513
Dismulgan 386
Dismulgatoren 382, 386
Dodecylacetamidomethylbenzylammoniumchlorid 513
Doktorbehandlung 384, 385
Donau 23
Dorr-Schlammfilter 109
Dortmund-Brunnen 71
Dosierungsanlagen 78–81, 136
Dränung 93, 96
Dreiblasenverfahren (Holzverkohlung) 338
Druckluftpegel 49
Düngewert 40–42
Düsenkanalwasser s. Tonerdefabriken

E 605 513
Eichenlohe, Giftwirkung s. Gerbstoffe
Eindampfanlagen 41, 43, 106, 225, 256, 261, 318, 333, 368, 379, 405, 407, 433
Einleitung gewerbl. Abwässer in die Gewässer 9–31
Einschränkung des Abwasseranfalls 4, 43
Einschränkung des Wasserverbrauchs 3
Einspritzkondensatoren 170, 171, 199, 205, 212, 233, 240, 277, 322, 331, 382, 391
Eintrittszeit d. Giftwirkung 498
Einwirkungszeit von Giften 498
Einwohnervergleichwert 2, 539, 546
Eisenbahnwerkstätten 540
Eisenbeizereien 133, 540
Eisenhütten 125–128, 540
Eisenoxydfarben 145
Eisensalze 65, 71, 115, 137–147, 513
Eisenschlamm 114
Eisensteingruben 105, 114
Elbe 23
Elektrofilter 127, 170, 233, 234, 343, 404
Elektrolyse 107
Elektrolytische Enteisenung 149
—, Entkupferung 149
Emaillierwerke 131
Emulsionsspaltung 34, 386
Endlaugen, Sodafabriken 182, 183
Endschlämme der Sodafabriken 182, 183
Entfärbung 192, 193, 200, 287
Entgiftungsanlagen 191–192, 215
Enthärtungsanlagen 458
Entkalkungswässer 467
Entphenolung 359ff., 485
Entschlichtungsbäder 445
Entstaubungsanlagen 342–343
Entfärbung von Abwässern 453
Entölung 34, 130
Entgiftungsanlagen 33, 154–159
Entsalzung von Grubenwässern 122
Entwässerung von Gewerbebetrieben 4ff.
Erdbecken 67
erdölchemische Industrie 392ff.
Erdölindustrie 382ff.
Eristalis tenax 17
Erzaufbereitungsanlagen 114–116, 540
Essigsäure 30, 514
Essigsäuregärung 290
Euglena viridis 18
Euplotes charon 20
Ex-Abwasser (Holzverkohlung) 339
explosive Stoffe 32, 34, 195, 201
Extraktion mit Lösungsmitteln 107 s. auch Entphenolung

Fabrikationsvorgang, Änderung 4
Fällmittel 73, 178
Fällung s. chemische Behandlung
Färbebäder 448, 451
Färbereien 12, 423, 447ff., 540
Fallwässer 239, 241, 243, 246, 248, 250, 415
Fangsiebe 56
Farbbäder 448, 451
Farbstoffe in Abwässern 3, 514
Farbstoffabriken 14, 187–190, 191–193, 540
Faserplattenfabriken 398
Faserstoffänger 72
Faserstoffrückgewinnung 59, 61, 71, 72, 405ff., 416ff., 453
Faulanlagen 103, 104
Faulung 17, 83, 103–104, 421, 429, 440, 443, 472, 474
Feinlederfabriken 465
Ferricyankalium 514

Ferrocyankalium 514
Fett 3, 32, 34, 37
Fettabscheider 34, 63–65, 206, 209, 267, 278, 311, 335, 441
Fetthärtung 276
Fettrückgewinnung 130, 213, 279, 311, 335, 430, 441
Fettfänger mit Flotation 278/79
Fettsäuren, künstliche, Herstellung 204 bis 205
Fettspaltung s. Seifenfabriken und Kerzenfabriken
Fichtenlohe, Giftwirkung s. Gerbstoffe
Filmabfallverwertung 495
Filmfabriken 12, 494ff.
Filter 59–61, 406
Filterpressen 59
Filtertrommeln 59–61
Fischerei 13
Fischkonservenfabriken 540 s. auch Marinadenfabriken
Fischleimfabriken 477
Fischmehlfabriken 328–336, 540
Fischsterben 13
Fischteiche 102
Fischtransportwasser 329, 333
Flachsrösten 423, 424ff., 540
Flagellaten 17
Fleischwarenfabriken s. Schlachthöfe
Fließendwasserröste 424
Fließmischbecken 54
Flockung 65 s. auch chemische Behandlung
Flockungsbecken 74
Flockungsmittel 73
Flotation 61–63, 116, 174, 442, 461, 491
Flotationsmittel 416
Flotationsstoffänger 61–63, 399, 406, 416
Fluorfabriken 213–216
Fluorverbindungen, Giftwirkung 515
Flußsäure-Herstellung s. Fluorfabriken
Fontinalis antipyretica 22
Formaldehyd 516
Frischerhaltung des Abwassers s. chemische Behandlung
Fruchtwässer 254, 255, 256, 257, 281, 283
Füllnerfilter 59
Fulda 23
Fuhrmann-Verfahren 227

Gär-Faulverfahren 105
Gärteiche 104
Gärung 17, 83, 104–105
Gärungsgewerbe 289–309
galvanotechnische Betriebe 13, 150–167, 540
Garagen 34, 64
Gaswaschwässer 185, 208, 277, 278, 337, 353–354, 357, 358
Gaswasser 337, 353–354, 375
Gaswerke 13, 14, 32, 41, 350, 353, 370, 376, 540
Gelatinefabriken 479
Gelbbrennen 132, 540
Generatorenanlagen 199, 350, 357, 358, 540
Gelbspritzmittel, Giftwirkung 516
Genehmigungsverfahren 8
Gerbereien 12, 13, 35, 41, 462, 540
Gerbstoffe in Abwässern 3, 516 s. auch Gerbereien
Gesapon 516
Gesarol 516
Geschmacksbeeinflussung 13, 14, 489, 499
Getreidewaschwässer 304
Gewässerklassen 547
gewerbliche Abwässer, Allgemeines 1ff.
gewerbepolizeiliche Genehmigungsverfahren 8
GHH-Ruthner-Verfahren 147
Gichtgasreinigung 125–127
Gifte 3, 13, 19, 32, 33, 41, 191, 192
Giftwirkung von Abwasserbestandteilen 498ff.
Gipsschlamm, säurehaltig s. Fluorfabriken
Gipstreiben 33
Gix, Giftwirkung 516
Glashaut 482
Glasfabriken 234–236, 541
Glaubersalzrückgewinnung 433
Glenodinium oculatum 20
Glycerin-Gewinnung s. Seifenfabriken
Glycerol 394
Glykoldinitrat 516
Goldschwefelfabriken 184
Grenzwerte der zulässigen Verunreinigung 545, 547
Grubenwässer 1, 114–119, 121–124
Güteanforderungen an das Wasser 11, 12, 546, 547
Gummifabriken
—, Brauchwasser 12
Gurkeneinlegereien 284, 541
Gyron, Giftwirkung 516

Härte 11, 39
Härtereien 13, 167
Haffkrankheit 403
Halbwertszeit 221, 222, 223
Halbzellstoff 400
Halteria grandinella 20

Hanfrösten 423, 424ff., 541
Hangverrieselung 95
Hantzschia amphioxis 18
Harnstoff, Giftwirkung 516
Hartsalz 172–174
Harzsäuren, Giftwirkung 517
Harzseifen 404
Haufen-(Halden-)Laugenverfahren 115
Hautleimfabriken 475ff.
Havel 23
Hefefabriken 43, 297, 301, 304–309, 542
Heißschleifen v. Holz 399
Heißvergärung 35, 470, 471, 474
Hemicellulose 400, 431, 434
Henry-Verfahren 348
Heptahydratverfahren 140–144
Hexachlorcyclohexan 517
Hexamitus fissus 17
Hexanitrodiphenylamin 198, 518
Hexogen-Herstellung 198
Hitzesterilisation 248–249
Hochlastbelebtschlammanlagen 90, 91
Hochofenanlagen 125–137
Hochofenschlacke 127–128
Holzessig 337, 338, 339
Holzpolyosen 400
Holzschleifereien 397, 398ff., 541
Holzverkohlungsbetriebe 337–340, 541
Holzverzuckerungsbetriebe 300, 302–303, 307, 541
Hydrazinhydrat 518
Hydrierwerke (nebst Abwässern) 13, 14, 350, 357, 361, 363
Hydrochinon, Giftwirkung 518
Hydroxylamin, Giftwirkung 518

Imperialfilter 60
industrielle Abwässer, Allgemeines 1ff.
Inn 23
innerbetriebliche Maßnahmen 43
Ionenaustauscher 81, 82, 166, 186, 436, 496
Isar 23
Isopropylalkohol 518

Jodverbindungen, Giftwirkung 518

Käsereien s. Molkereien
Kaffeeröstereien 541
Kaliendlaugen 175–180, 546
—, Verwertung der 177, 178
—, Giftwirkung 518
Kaliindustrie 38, 41, 172–180, 546
Kaliumchloratherstellung 171
Kaliumsalze, Giftwirkung 518
Kalk, Giftwirkung 519
Kalkbrühen d. Hautleimfabriken 476, 478
Kalkschlamm 33
Kalksandsteinwerke 233
Kaltschleifen v. Holz 399
Kampagne 36, 237, 238, 249, 254, 281, 299
Kanalisation, Anschluß an die 9, 32–37
Kanalröste 424
Kartoffelbrennereien 297–299, 303–304, 541
Kartoffelflockenfabriken 541, s. auch Kartoffelstärkefabriken
Kartoffel-Spiral-Elevator 298
Kartoffelstärkefabriken 253–259
Kernreaktoren 218, 219, 224, 226
Kerzenfabriken 211–213
Kesselspeisewasser 11
Kesselwagenreinigung 384, 388
Kessenerbecken 90
Kiesabbrände 169
Kieselsäure, aktivierte 74
Kieseritwaschwässer 175, 519
Kieswäschen 541
Klärbecken s. Absetzbecken
Klassierer s. Sandfänge
Klassifizierung der Gewässer 547
Knallquecksilber-Herstellung 198
Knochenleimfabriken 477ff.
Kobaltsalze, Giftwirkung 519
Kocherlaugen 401, 404, 419, 445
Kohlengruben 116
Kohlenoxyd 34
Kohlensäure 34, 519, s. auch Begasung
Kohlenschlamm-Filteranlagen 345–346
Kohlenschlamm-Kläranlagen 67–71, 344 bis 347
Kohlenschlammverwertung 343
Kohlenveredlung 13
Kohlenwäschen 112, 341–350, 541
Kohlenwaschwässer 343–344, 346–348
Kokereien 350, 352, 353, 541
Kokslöschanlagen 347, 352–353, 379, 541
Kollodiumwolle 481
Kolonnenabläufe 392
Kompostierung 110, 470, 471
Kondensate 5, 398, 404, 405, 476, 477, 480
Kondensate der Mineralölraffinerien 382ff.
— der Zellstoffabriken 404ff.
Kondensation (im Boden) 101, 326, 335
Kondenswässer s. Kondensate
Kondensmilchfabriken 541 s. auch Molkereien
Konservenfabriken 12, 36, 280–289, 541
Kopieranstalten 494

Kornbrennereien 541, s. auch Brennereien
Korrosion 6, 16, 32, 33, 34
korrosionsbeständiges Material 6
Korte-Verfahren 427, 428
Kosmetikafabriken 541
Kotonisierung 427
Kraftwagenhallen 34, 64
Kraftzellstoffabriken 403 ff.
Krankheitserreger 6, 32, 34, 35
Krankenhäuser, radioaktive Abwässer 220
Kreislaufverwendung v. Wasser 402
Kresole 526
Kristallglasschleifereien s. Glasfabriken
Kristallisation 106, 140
Kristallisieranlagen 139–148, 433
Krofta-Stoffänger 416
Kryolith-Herstellung s. Fluorfabriken
Kühlkristaller 141
Kühlwasser 5, 11, 36, 119, 123, 125, 128, 129, 144
Kunstdarmfabrikation 481
Kunstdüngerfabriken 169, 184–187
Kunsteisfabriken, Brauchwasser 12
Kunstharzaustauscher s. Ionenaustauscher
Kunstseidenfabriken 423, 430 ff., 541
Kunststoffindustrie 481 ff.
Kupferbeizereien 132
Kupfergewinnung (auf nassem Wege) 115, 124
Kupferlegierungen 132
Kupferoxydammoniak-Verfahren 430, 436 ff.
Kupferverbindungen, Giftwirkung 519

Lackfabriken 541
Lactonitril, Giftwirkung 521
Landbehandlung 93, 94–100, 420, 426, 429, 443, 455, 461, 470, 471, 472, 478, 479
Landeswassergesetze 8
Landwirtschaft, Reinhaltungsansprüche der 12
landwirtschaftliche Verwertung 35, 40 bis 42, 94–100, 410, 426, 438, 447
Langsandfang 52
Lanolingewinnung 442
Lanthanverbindungen, Giftwirkung 521
Laugenverfahren d. Kotonisierung 428
Lausitzer Neiße 23
Laveurwässer 182
Lebensmittelindustrie 13, 41, 237–317, 546
Lech 23
Lederfabriken 12, 462 ff.
Lederleimfabriken 475
Lederwarenfabriken 541
Lederzurichtereien 466
Leichen- oder Blutwasser 329, 331
Leichtmetallbeizereien 541
Leimfabriken 475 ff., 541
Leitfähigkeitsmessung 80
Leptomitus lacteus 17
Letalzeit 498
Ligninsulfonsäure 402
Lithiumsalze, Giftwirkung 521
Lohbrühen 467
Lohgerberei 462
Loxophyllum fasciolatum 20
Lüstereien 541
Lumpenhalbstoffgewinnung 541
Lutterwässer s. Kartoffelbrennereien

Magdeburger P-Verfahren 91, 410, 422, 446, 492
Magnesiumsalze, Giftwirkung 521
Main 21
Mais-Stärkefabriken 256–257, 258
Mallomonas akrokosmus 20
Malzfabriken (Mälzereien) 290–292, 541
Manganverbindungen, Giftwirkung 521
Manifestationszeit 498
Margarinefabriken 276–280, 542
Marinadenfabriken 283, 284, 288
Marmeladenfabriken 283, 542
Maschinenfabriken 542
Mazerationsbrühen 477, 480
mechanische Klärung s. Absetzbecken
Melasse-Entzuckerungsfabriken 240–241, 243
Melassebrennereien 299, 302, 304–306, 542
Mengenausgleich 55
Mercerisierungsanstalten 446, 542
Merkaptane 384, 392, 404, 405
mesosaprobe Zone 17, 18, 19
Mesosaprobien 17, 19, 20
Meßwehr 47, 48
Metalloxyde 129
Metallbeizereien 13, 131–150, 542
metallverarbeitende Industrie 125–168
Methionin, Giftwirkung 522
Methylalkohol 30, 522
Methylamin (mono) 522
2-Methyl-4-Chlorphenoxyessigsäure, Giftwirkung 522
Metzgereien 542, s. auch Schlachthöfe
Milchsäure, Giftwirkung 522
Milchsäuregärung 30, 256, 263, 290, 409
Milchverluste in Molkereien 262–264
Milzbrand 35, 309, 319, 321, 465, 471, 479
Mineralölraffinerien 382 ff.
Mischbecken 53–55, 453, 460, 472

Mischkanalisation 52
Mischvorrichtungen 53–55
Mörtelwerke 233
Molke 43, 260, 261, 263
Molke-Verarbeitungsprodukte 260
Molkereien 12, 13, 14, 43, 259–276, 542
Molybdänverbindungen, Giftwirkung 522
Monoäthyläthanolamin 501, 522
Monoäthylamin 501, 522
Monoamylamin 501, 522
Mono-iso-butylamin 501, 523
Mono-n-butylamin 501, 522
Mono-sek.-butylamin 501, 523
Monohydratverfahren 144–147
Monomethylamin 501, 523
Mononitrotoluole, Giftwirkung 523
Mono-iso-propylamin 501, 523
Mono-n-propylamin 501, 523
Mosel 21
Mostrich-Herstellung 290
Mutterlaugen (Erzaufbereitung) 115, 121
MZK-Werte der radioaktiven Strahlung 221, 222

Nährmittelfabriken 542
Naphthalin, Giftwirkung 523
Naphthensäuren 383
nasse Aufbereitung 114, 115
Naßverbrennung 407
Natronzellstoffabriken 14, 403ff., 542
Navicula cryptocephala 18
— rhynchocephala 18
Neckar 21
Nematoden 19
Netzmittel 207–211, 429, 448, 523
Neutralisation 33, 105, 122, 138
Nickelbeizereien 132
Nickelsalze 37, 132, 524
Niederschlagswässer 5
Niersverfahren 75, 419, 453
p-Nitranilin, Giftwirkung 524
Nitrate 102, 524
Nitrifikation 27
Nitrocellulose-Herstellung 196
Nitroglycerin-Herstellung 196
Nitroverbindungen, Giftwirkung 524
Nutzungsarten der Gewässer 10–16, 546
Nylonerzeugung 492

Oberflächenkondensation 199, 322, 323, 325, 405
Obstmostereien 284, 542
Oder 23
Oel s. auch Fett 3, 34, 37, 41
Ölabscheider 63, 129, 387 s. auch Fettabscheider
ölhaltige Abwässer 382ff.
Ölmühlen 542
Ölsaures Natrium, Giftwirkung 525
Ölschiefer 386
Ölverunreinigung der Gewässer 384, 386
oligosaprobe Zone 17
Oligosaprobien 17, 19, 20
Ophridium versatile 22
Oscillatoria sp. 18
Oxalsäure, Giftwirkung 525
OXO-Verfahren 394
Oxydationsverfahren 106

P-Verfahren 91
Palmitinsaures Natrium, Giftwirkung 526
Papierfabriken 12, 40, 397, 413ff., 542
Papierwarenfabriken 542
Pappenfabriken 397, 413ff., 542
Paraffinoxydation 204–205
Paraffin-Verarbeitung s. Kerzenfabriken
Paramaecium aurelia 20
Paramaecium caudatum 17
pathogene Keime s. Krankheitserreger
Pediastrum simplex 20
—, duplex 20
Pedix-Emulsion, Giftwirkung 526
Pektinfabriken 317–318
Pektingärung 424
Pelomyxa paradoxa 18
Pelzzurichtereien 468
Penicillin-Herstellung 190
Pentachlordiphenyläthan, Giftwirkung 526
Pergamentpapierfabriken 416
Perlonerzeugung 492
Peridinium aciculiferum 20
Permutitfilter s. Kunstharzaustauscher
petrochemische Anlagen s. erdölchemische Industrie
Phacus longicauda 20
Pflanzenschädlichkeit 41
pH-Messung 80
Pharmazeutische u. Pflanzenschutzmittel-Fabriken 190–191, 193–194
Phenole, Giftwirkung 526
Phenol-Abbau 358, 371–376
—, adsorptiv 375–376
—, biologisch 371–374
—, chemisch 377
Phenol-Begleitstoffe 352
Phenolgeschmack 14, 351
Phenolharze 483
Phenol-Lösungsmittel 359–361
Phenol-Rückgewinnung 359–371

Phenol-Adsorption 369–371
—, Ausdämpfung 366–368
—, Extraktion 359–366
Phenolhaltige Abwässer 14, 43, 134, 170, 199, 233, 350–356, 358–382, 384, 385
Phenolschäden 350
Phenolsynthese 350, 483
Phenolwasser-Vernichtung 358, 377–379
Phenoplaste 483
Phenosolvan, Giftwirkung 527
Phenylhydrazin, Giftwirkung 527
Phloroglucin, Giftwirkung 527
Phormidium autumnale 18
Phosphorsäure 40
photochemische Industrie 494
Pikrinsäure 197, 527
Pinnularia borealis 22
Pista-Verfahren 75, 419, 454
Planaufstellung zur Entwässerung 5
Pochwerke 115
Polyäthylen 392
polysaprobe Zone 17
Pomilio-Verfahren 399
Porzellanfabriken 234
Preßhefefabriken 43, 297, 301, 304–309, 542
Propylen 394
Propylenoxyd 393
n-Propylalkohol 527
Pülpe, Stärkeindustrie 254
—, Zuckerindustrie 246
Pülpefänger 246
Pülpepreßwässer 256
Pulverfabriken 195–201
Pyrethrum, Giftwirkung 527
Pyridin, Giftwirkung 527
Pyrogallol, Giftwirkung 526

quaternäre Ammoniumbasen 501
Quecksilberverbindungen, Giftwirkung 527
Quellwässer 257, 292
Quellstockwässer 257

radiochemische Trenn- und Aufarbeitungsanlagen 220
radioaktive Abwässer 218–232, 528
Raffination der Erdöldestillate 383, 384
Ramén-Verfahren 407
Reaktionswässer (Phenolsynthese) 483
Rechenanlagen 50–51, 472
Rechengutzerkleinerer 51–52
rechtliche Bestimmungen betr. Abwasserbeseitigung 8, 9
Redoxpotential 80
Reduktionsverfahren 106
Reforming-Verfahren 394
Regenwasserleitung 5
Regnertypen 98–100
Reinhaltung der Gewässer 9–31, 546
Reinhaltungsansprüche 10–13, 546
Reinigungswässer 5
Reis-Stärkefabriken 254, 257
Retardan 327, 336
Reyonfabriken 423, 430
Rhein 21
Rhizopoden 19
Rhodanverbindungen 128
Rhoicosphenia curvata 20
Rieselfelder s. landwirtschaftl. Abwasserverwertung
Rivularia haematites 22
Röstlaugeverfahren s. Kupfergewinnung
Roheisengewinnung 114, 115
Rohöldestillation 382ff.
Rohrzuckerfabriken 238
Rohzuckerfabriken 238–239
Rotifer vulgaris 17
Rosenblad-Kanalwechsel-Verfahren 407
Rosinamin-D-Acetat 528
Rosinamin-D-sulfat 528
Rotenon 528
Rotschlamm s. Tonerdefabriken
Rubidiumsalze 528
Rübenblatt-Trocknungsanlagen 242, 251
Rübenkrautfabriken 243, 251
Rübensaponin, Giftwirkung 528
Rückgewinnung von Wertstoffen 4
Rücklaufschlamm 89
Rüttelsiebe 58, 281, 399, 415
Ruthnerverfahren s. Monohydratverfahren

Saale 24
Sämischgerbung 462, 464
Säuren, Schadwirkung 529
Säurebindungsvermögen 16, 33
Säurefabriken 169–171
Säureharz 383, 386
Säurerückgewinnung 132, 138, 140, 431
Säureteer 383
Saisonbetriebe s. Kampagne
Salinen s. Salzbergwerke
Salmonellen 309
Salpetersäurefabriken 170
salpetrige Säure 529
Salze, Giftwirkung 527
Salzbergwerke 114, 121
Salzsäurefabriken 171
Salzwässer der Erdölbohrfelder 383, 384, 386

Salzwässer der Gruben s. unter Grubenwässer
Sandfänge 35, 52, 53, 244, 245
Sandfilter 60
Sandfiltergräben 471
Sandwäschen 542
Saponine 243
—, Giftwirkung s. Rübensaponin
Saprobiensystem 17
Sauerkrautfabriken 281, 283, 542
Sauerstoffaufnahme 25, 26
Sauerstoffdefizit 26
Sauerstoffeintrag 88 s. auch Sauerstoffaufnahme
Sauerstoffehlbetrag 13
Sauerstoffgehalt
—, für Fische 13
Sauerstoffhaushalt 24–31, 546
Sauerstofflöslichkeit 26
Sauerstoffmangel 13
—, Schadwirkung 529
Sauerstoffverbrauch 24, 26–31
Sauerstoffzehrung 13
Saugzellenfilter 60, 470, 471
Savalla-Flotationsstoffänger 406, 416
Scenedesmus quadricauda 20
—, acuminatus 20
Schachtwässer 172
Schadwirkungen 2, 3, 546
Schaumbildung 14, 15, 208, 249, 351, 403, 411, 426, 468
Schaumvernichtung 210, 249
Scheideschlamm, Scheidewasser 239, 243
Schieferbrüche 119
Schlachthöfe 14, 309–317, 542
Schlackengranulat 35, 128
Schlackenhalden 115
Schlängelgräben 478
Schlammbeseitigung und -behandlung 108–111
Schlammfaulung 33, 110–111
Schlammfilter 109
Schlammkontaktanlagen 76, 417, 472
Schlammräumer s. Absetzanlagen
Schlammteiche 109
Schlammumwälzung 111
Schlauchkristaller 140
Schlempe 43, 241, 299, 409
Schnellessigfabrikation 290
Schnellsandfiltration 387
Schnitzelpreßwässer s. Diffusionsablaufwässer
Schokoladenfabriken 542
Schrenzpappenfabriken 542 s. auch Pappenfabriken
Schwarzlauge 404
Schwefelkohlenstoff 530
Schwefelsäurebehandlung von Erdölfraktionen 383
Schwefelsäurefabriken 169–170
Schwefelwasserstoff, Beseitigung 434
—, Schadwirkung 530
schweflige Säure, Giftwirkung 530
Schwellenwert der Giftwirkung 498
Schwelereien s. auch Braunkohlen-, Steinkohlenschwelereien 13, 14, 354, 355
Schwelwässer s. Braunkohlen-, Steinkohlenschwelwässer
Schwemmwässer 238, 241, 243, 244, 245, 247, 248, 250, 254, 257
Schwimmstoff-Fänger s. Flotationsanlagen
Schwingsiebe s. Rüttelsiebe
Seidenbeschwerung 449, 450, 542
Seidenkochereien 423, 429ff., 542
Seifen, Giftwirkung 530
Seifenfabriken 202–207, 542
Separol 386
Seuchenschlachthöfe 35, 309, 314
Sickerbecken 68
Sickergräben 470
Sickerwässer 115, 169
Siebanlagen 56–58, 472, 478
Siebtrommeln 56, 406, 441, 453, 472
Siedlungsabwässer 5
Silbersalze, Giftwirkung 530
Silikatindustrie 232–236
Sirupfabriken s. auch Stärkefabriken 542
Skrubberwässer 182, 337
Sodafabriken 181–183
Speicherbecken 55
Speisefettfabriken 276, 542
Speiseölfabriken 276
Speiseölbunker auf Tankschiffen 279
Sphaerium corneum 18
Sphaerotilus natans 16
Spinnereien 423, 542
Spinnstoffabriken 424ff.
Spirogyra elongatum 20
Sprengstoffabriken 14, 195–201
Spültropfkörper s. Tropfkörper
Spülversatz-Verfahren 117
—, Wässer 119
Spülwässer 5
Spurenelemente 40
Stärkefabriken 12, 13, 253–259, 452
Stärkesirupfabriken 255
Stärkezuckerfabriken 255
Stärkewaschwässer 254, 255, 256, 257
Stahl- und Walzwerke 128–131
Standröste 424

Staubeete 94
Stauteiche 102
Stauverrieselung 95
Stearinsaures Natrium, Giftwirkung s. Seifen
Stearin-Verarbeitung s. Kerzenfabriken
Steinkohlengeneratoren s. auch Generatorenanlagen
Steinkohlengruben 116–119
Steinkohlenschwelereien 354
Steinkohlenschwelwässer 350, 352, 354, 367
Steinkohlenteeröl, Giftwirkung 532
Stentor roeseli 20
Sterilisation 387
Stickstoffwasserstoffsäure 531
Stoffänger 62, 63, 72, 406, 416 s. auch Flotationsanlagen
Strahlungsschäden 221–223
Stratiomys chamaelon 18
Strippen 387 s. auch Ausdämpfverfahren
Strobilidium gyrans 22
Strohpappenfabriken 397, 419ff., 542
Strohzellstoffabriken 405, 542
Strontiumsalze, Giftwirkung 531
Styrol 487, 489
Sulfatablauge (Phenolsynthese) 483
Sulfate 37, 531
Sulfatzellstoffabriken 403ff., 543
Sulfide 33, 532
Sulfitablauge 401ff.
Sulfite 33, 532
Sulfitschlempe 300, 409
Sulfitspritfabriken 299–300, 302
Sulfitzellstoffabriken 399, 400ff., 543
Sumach, Giftwirkung s. Gerbstoffe
Superphosphatfabriken s. Kunstdüngerfabriken
Surirella lineata 20
Surirella spiralis 22
Sveen-Pedersen-Stoffänger 416
Synthetische Klärmittel 348 (s. auch Netzmittel und synthetische Waschmittel)
synthetische Waschmittelherstellung 207 bis 208

Talgschmelzen s. Margarinefabriken
Tankschiffreinigung 384, 388
Tankunterläufe 388
Tannesco, Giftwirkung s. Gerbstoffe
Tannin, Giftwirkung s. Gerbstoffe
Teer in Abwässern 3, 14
Teerdestillationen 350
Teeröl, Giftwirkung 532
Temperatur 36, 37, 40
TEPP s. Tetraäthylpyrophosphat
Terpene, Giftwirkung s. Thujaöl
Tetraäthylpyrophosphat 532
Tetrachloräthan 394
Tetracyclus braunii 22
Textilindustrie 423
Thiosulfat, Giftwirkung 532
Thoriumsalze, Giftwirkung 532
Thujaöl, Giftwirkung 532
Tiefsandfang 52
Tierhaare-, -borsten- und -federn-Zubereitungsanstalten 319
Tierkörperbeseitigungsanstalten 320–328, 543
Titansalze, Giftwirkung 533
Titanweiß 188, 191
Tizeras, Giftwirkung s. Gerbstoffe
Todeszeit 498
Tödlichkeitsgrenze 499
Toledo-Abscheider 389
Toluidin, Giftwirkung 533
Toluol, Giftwirkung 533
Tonerdefabriken 232, 236–237
Torfschwelanlagen 340
Toxaphen, Giftwirkung 533
Toxizität s. Giftwirkung
Transparit 482
Trennung gewerblicher Abwässer 4, 5
Trennverfahren 5
Triäthylamin 501, 533
Tri-n-butylamin 501, 533
Trichloracetat 533
Trichloräthan, Giftwirkung 533
Trichloräthylen, Giftwirkung 533
Trichlorphenoxyessigsäure 533
Tricherstoffänger 72, 406, 416
Trinitrotoluol-Herstellung 197, 198
— Giftwirkung 534
Tri-n-propylamin 501, 534
Trockengranulation 128
Trockenvergasung von Carbid 487
Trolit F 482
Trolit W 483
Tropfkörper, Allgemeines 83–85
—, Hochlast- 84
— mit Rückpumpen 86
— mit Wechselschaltung 86
— s. auch biologische Reinigung
Tubawurzeln, Giftwirkung s. Derris
Tubifex rivulorum 17
Tuchfabriken 423, 447ff.
Turmdiffuseur 240–241

Überschußschlamm 89
Ulothrix limnetica 22

Ulothrix zonata 21
Untergrundverrieselung 38, 100–102, 471
Unterlauge s. Seifenfabriken
Uranbergbau 218
Uran-Brennelemente (Aufarbeitung) 219, 226
Uranerzaufbereitung 218, 224

Venturimesser 46
Verbrennung 109
Verdünnungsverhältnis im Vorfluter 21, 545
Verfärbung 2
Vergärung der Sulfitablauge 409
Verhärtung 3, 546
Verhefung der Sulfitablauge 409
Verleihung (Recht zur Abwassereinleitung) 8, 9
Vernichtung 42, 135
Verödung, biologische 3, 13
Verpilzung s. Abwasserpilze
Verregnung 42, 96–100
Verrieselung 42, 95–96
Versalzung 3, 25, 38, 117, 177–179, 546
Versenkung 37–40, 178, 183
Versickerung 37–40, 135
Verwertung der Sulfitablauge 406ff.
Vibratoren s. Rüttelsiebe
Viehtränken, Reinhaltungsansprüche 12
Viskose-Verfahren 430ff., 481, 543
Vollsynthetische Fasern 492
Vorfluter 9–31
Vorhydrolyse von Holz 300–301, 308, 411
Vorticella campanula 18, 20
— microstoma 17
— similis 22
Vulkanfiber 482

Walkereien 447, 453, 541
Walklaugen 447, 453
Walzwerke 128–131, 543
Waschanstalten 12, 423, 457ff., 543
Waschlaugen d. Erdölraffinerien s. Abfalllaugen
Waschwässer 5
Wasserbuch 9
Wasserführung 19, 21, 23, 30
Wassergesetze 8
Wassergüteanforderungen s. Reinhaltungsansprüche
Wassernutzungsarten 10–16, 546
Wasserpolizei 9
Wasserrechtsverleihung 9
Wasserröste 424
Wasserstoffsuperoxyd, Giftwirkung 534
Wasser- und Bodenverbände 42
Wasserverbrauch 1
—, Einschränkung des 3, 4
Webereien 423, 543
Wechseltropfkörper 86
Weichwasser 462, 467
Weinbrennereien 299
Weiße Elster 24
Weißgerbung 462, 464, 467
Weißschleifereien 398
Weizen-Stärkefabriken 254, 258
Werra 23
Weser 23
Widerstandsdauer 498
Wirkungen industrieller Abwässer, allgemein 2, 3, 546
Wolf-Flotationsstoffänger 62, 406, 416, 491
Wollfettextraktion 439
Wollfettgewinnung 439, 441
Wollwäschereien 423, 439, 543
Wollwaschlaugen 440
Wurst- und Fleischwarenfabriken 543, s. auch Schlachthöfe

Xylamon, Giftwirkung 534
Xylenole, Giftwirkung s. Phenole
Xylol, Giftwirkung 534

Zechenabwässer s. Kohlenwaschwässer
Zellenfiilter s. Saugzellenfilter
Zellstoffabriken 12, 13, 397, 399ff., 543
Zellwollefabriken 423, 430
Zementbazillus 33
Zementfabriken 233
Zementkupfer 115
Zentrifugalsandfang 52
Zentrifugen 442
Zerkleinerungsmaschinen für Rechengut 51
Zeugdruckereien 423, 449ff., 543
Ziegeleien 234
Zimmermann-Verfahren d. Naßverbrennung 407
Zinkdimethyldithiocarbamat 534
Zinksalze, Giftwirkung 534
Zoogloea ramigera 17
Zuckerfabriken 12, 13, 238–253, 543
Zuckerraffinerien 239–240
Zuckerwarenfabriken 543
Zusammenführung verschiedener Abwässer 5
Zyklonkristaller 141


01WA500009.3