

Ergebnisse der biologischen Reinigung von Abwässern der organisch-chemischen Großindustrie

W. LEITHE

Bei der Anwendung biologischer Abwasser-Reinigungsverfahren in organisch-chemischen Industrien wird man zunächst an Betriebe zur Verarbeitung von Rohstoffen natürlichen Ursprungs denken, etwa an Molkereien, Zuckerfabriken, Brauereien oder Konservenfabriken, deren wasserlösliche Abfälle aus Stoffklassen wie Kohlehydraten, Eiweißspaltprodukten und dergleichen erwartungsgemäß in ähnlicher Weise wie häusliche Abwässer biologisch abbaufähig sind. Jedoch hat es schon immer organische Laststoffe gegeben, die sich dem biologischen Abbau entzogen haben wie zum Beispiel die Sulfitablauge der Zellstoffindustrie, die vorzugsweise durch Verbrennung zu beseitigen ist (Zellulose- und Papierfabrik Lenzing), oder die Phenole aus dem Gaswasser und Teer der Kokereien. Bei den *Vereinigten Österreichischen Eisen- und Stahlwerken* (VÖEST) werden jährlich etwa 2,2 Millionen to Steinkohle auf Koks verarbeitet. Aus den wäßrigen Abfall-Lösungen werden mit dem im eigenen Betrieb anfallenden Benzol 92 bis 93 % des vorhandenen Phenols extrahiert. Dabei werden etwa 300 Jahrestonnen verkaufsfähiges Produkt gewonnen.

Ein Teil der Cyanide aus der Kokerei gelangt mit dem rohen Kokereigas in die Anlagen der *Österreichischen Stickstoffwerke*. Das Rohgas wird vor der Entschwefelung über Raseneisenerz zur Befeuchtung und Abkühlung mit Wasser besprüht. Dabei löst sich ein Teil der Blausäure. Zwecks Verringerung der Belastung des Abwassers mit HCN wird es seit einiger Zeit im Kreislauf geführt. Wenn sich dabei entsprechend dem Verteilungsgleichgewicht weniger HCN im Wasser löst, schadet dies dem Betrieb nicht, da die Blausäure bei den weiteren Verarbeitungsprozessen des Kokereigases jedenfalls zerstört wird. In dem angereicherten Kreislaufwasser setzt sich ein Teil mit dem darin aus Schwefelwasserstoff und Luft entstandenen elementaren Schwefel zu dem wesentlich weniger giftigen Rhodanid um.

Die ÖSW haben weitere erfolgreiche Maßnahmen zum Gewässerschutz durch Kreislaufführung organisch verunreinigter Abwässer bei der Herstellung von Phthalsäureanhydrid durchgeführt. Diese Substanz, die in einer Menge von 25.000 t pro Jahr produziert und vorzugsweise auf Kunststoffweichmacher (Mollane) verarbeitet wird, wurde zunächst durch Oxydation von Naphthalindampf mit Luft über Vanadinkontakten gewonnen. Die Waschwässer der Oxydationsabgase werden nun ebenfalls im Kreislauf geführt. Ein hiedurch angereichertes Nebenprodukt, das Maleinsäureanhydrid, kann dabei isoliert, eventuell in Fumarsäure verwandelt und verkauft werden. Bei den zuerst angewandten Oxydationsverfahren haben sich außerdem größere Mengen Naphthochinon als unerwünschtes Nebenprodukt im Waschwasser angesammelt. Durch die Einführung einer günstigeren Verfahrensvariante konnte die Bildung des Naphthochinons wesentlich vermindert, durch teilweise Umstellung auf einen anderen Rohstoff (Orthoxytol) aber ganz vermieden werden. Es liegt somit hier ein anschauliches Beispiel für den Gewässerschutz durch innerbetriebliche Maßnahmen (Kreislaufführung, Verfahrensänderung, Wahl eines geeigneteren Ausgangsmaterials) vor.

Die organisch-chemische Großindustrie hat sich im Laufe der letzten Jahrzehnte in stark zunehmendem Maße der synthetischen Produktion von Kunststoffen zugewendet, bei deren Herstellung und Verarbeitung als Abfallprodukte gelegentlich sehr verdünnte wäßrige Lösungen niedrigmolekularer organischer Verbindungen wie Alkohole, Fettsäuren, Aldehyde usw. anfallen. Da viele derartige Produktionsstätten namentlich in der Bundesrepublik Deutschland an kleinen und bereits überlasteten Vorflutern liegen — selbst der Rhein ist durch die stetige Zunahme häuslicher und industrieller Abwässer schon sehr stark verunreinigt — müssen diese Werke zur Vermeidung unerträglicher Zustände an den dem Gemeingebrauch dienenden Flüssen entsprechende Maßnahmen zur Fernhaltung dieser organischen Verunreinigungen treffen bzw. vorsehen. Da sich hierfür rein chemische bzw. physikalische Reinigungsverfahren weniger eignen, hat man sich mit Erfolg der bekannten biologischen Abbaumethoden (Tropfkörper, Schlammbelebungsverfahren) bedient und insbesondere bei gemeinsamer Verarbeitung mit häuslichen Abwässern sehr gute Ergebnisse erzielt, die um so überraschender waren, als es sich hierbei vielfach um Stoffe handelt, die in der Natur nicht oder nur als kurzlebige Zwischenprodukte von Kreisprozessen vorkommen bzw. die sogar als Hemmstoffe biologischer Vorgänge bekannt sind.

Diese abwassertechnischen Vorhaben, die mit Rücksicht auf die Größe der Produktionsstätten gigantische Ausmaße annehmen, sind teils bereits im Betrieb, teils in Planung. In der letzten Zeit sind darüber mehrfach ausführliche Veröffentlichungen erschienen, aus denen der vorliegende Vortrag

zusammengestellt wurde. Innerhalb der chemischen Industrie besteht diesbezüglich ein reger Erfahrungsaustausch, an dem auch die Österreichischen und die Schweizer Chemieverbände angeschlossen sind.

Als erstes Werk der chemischen Großindustrie, das infolge seiner prekären Vorfluter-Situation zu besonderen Anstrengungen zur Beseitigung seiner organisch-chemischen Abwässer (entsprechend etwa 400.000 Einwohnergleichwerten) veranlaßt worden war und bei der Errichtung seiner biologischen Anlagen gemeinsam mit der Firma LURGI hervorragende Pionierleistungen aufzuweisen hat, ist die Firma MERCK^{1 2} in Darmstadt zu nennen. Etwa in der gleichen Größenordnung liegt die derzeit in Betrieb befindliche Ausbaustufe der HOECHSTER FARBWERKE^{3 4}, die unter vergleichbaren Bedingungen arbeiten und auch zu ähnlichen Ergebnissen gelangen.

Vergleicht man die Ergebnisse mit denen einer biologischen Anlage ähnlicher Größe, zum Beispiel der Stadt Duisburg mit überwiegend häuslichen Abwasser (200.000 Einwohner), so erfordern die organisch-technischen Abwässer infolge ihrer etwa zehnfachen Konzentration an biologisch oxydierbarem Material eine etwa zehnfache Verweilzeit im Becken, die Abbauleistung (Kg BSB₅ je m³ Raum und Tag) ist damit etwa die gleiche. Es zeigt sich somit, daß die Belastung der Organika der beiden Werke, trotz der Verschiedenartigkeit ihrer Produktionsaufgaben (das Abwasser der Firma Hoechst enthält als Laststoffe überwiegend kurzkettige aliphate Alkohole, Säuren, Ester und Aldehyde, neben geringen Mengen Kohlenwasserstoffen wie Benzol und Toluol), an die biologischen Prozesse ähnliche Anforderungen stellt wie die Inhaltstoffe der häuslichen Abwässer.

Allerdings müssen den Bakterien hinsichtlich Sauerstoffversorgung, Temperatur und Gegenwart sonstiger Nährstoffe (Stickstoff, Phosphor) optimale Lebensbedingungen geboten werden. Der Zusatz von Stoffen, die in höheren Konzentrationen giftig sind, darf nicht stoßweise erfolgen, giftige Metallionen wie Kupfer, Silber, Chrom müssen ferngehalten werden.

Außer der hier beschriebenen biologischen Stufe (Belebtschlammverfahren) enthalten beide Anlagen größere Vorrichtungen zum Speichern, Neutralisieren und zur mechanischen Klärung als Vorstufen, sowie umfangreiche Einrichtungen zur Sammlung und Beseitigung des Überschußschlammes, welcher bei Merck verbrannt, in Hoechst aber derzeit noch deponiert wird.

Die beiden anderen bundesdeutschen Chemiegiganten, die BASF-Ludwigshafen^{5 6} und die BAYERWERKE-Leverkusen⁷ waren zunächst abwasserseitig durch ihre Lage am Rhein gegenüber Hoechst etwas begünstigt. Indessen macht die zunehmende Verunreinigung des Rheins auch hier rigorose Entlastungsmaßnahmen notwendig. Insbesondere durch die Produktionssteigerung der letzten Jahre hat sich zwangsläufig auch eine Vermehrung der ins Ab-

wasser gelangenden organischen Abfälle ergeben, wiewgleich man schon verfahrensseitig bemüht war, auf Herstellungsverfahren überzugehen, die wenig oder gar keine Nebenprodukte an das Wasser abgeben.

Beide Werke sind intensiv mit Planungen und Modellversuchen für zu errichtende Großreinigungsanlagen beschäftigt, die den Umfang der Abwasserwerke von Großstädten (2 bis 4 Millionen Einwohner) erreichen werden. In beiden Fällen beabsichtigt man, die häuslichen Abwässer der anliegenden Städte (Ludwigshafen bzw. fünf Städte des Wupperverbandes) mit in die biologische Reinigung einzubeziehen. Man erzielt hiedurch eine Bereicherung der Bakterienflora und spart an Bakteriennährstoffen, da Ammoniumverbindungen und Phosphate von häuslichen Abwässern reichlich zugeführt werden, und bewirkt eine Verdünnung allfälliger Giftstoffe. Andererseits wird hierbei Phosphor und Stickstoff, die sonst im Abwasser bleiben und im Vorfluter Eutrophieerscheinungen auslösen können, durch die Bakterienmasse gebunden und mit dem Schlamm entfernt. Die in Ludwigshafen zu erwartenden organischen Laststoffe liegen in ihrer Zusammensetzung etwa ähnlich denen in Hoechst, auch die Abwässer aus Leverkusen dürften in ihren Grundmerkmalen nicht sehr von dem der beiden anderen Großanlagen abweichen.

Charakteristisch für das Ludwigshafener Abwasser ist der hohe Nitratgehalt von zirka 200 mg NO_3 pro Liter, dessen Einführung in den Vorfluter nicht nur wegen der zu befürchtenden Eutrophieerscheinungen unerwünscht ist, sondern auch wegen der bei der Schlammabscheidung infolge Gasentwicklung zu erwartenden Schwierigkeiten nachteilig ist. Es ist hierfür die Vorschaltung einer anaeroben Zwischenstufe mit Belebtschlamm vorgesehen, bei welcher der Abbau mit dem Sauerstoff der Nitrate erfolgt, wodurch eine weitgehende Denitrifizierung des Rohwassers (Entweichen des gebundenen Stickstoffs als N_2 bzw. N_2O) erwartet wird.

In Leverkusen plant man eine zweistufige Belüftungsanlage und erwartet sich hiedurch eine optimale biologische Reaktionsführung, da auf diese Weise den speziellen Erfordernissen der beiden Stufen hinsichtlich Bakterienflora, Schlammrückführung, Verweilzeit usw. besser Rechnung getragen werden kann.

In beiden Großwerken ist die Voraussetzung einer Abwasserbehandlung der Austausch der alten Mischkanalisation gegen ein Trennsystem, ein Vorgang, für den zum Beispiel in Ludwigshafen Kosten von 74 Millionen DM vorgesehen sind.

Erscheint es zunächst erstaunlich, daß Abwässer mit Laststoffen aus der aliphatischen Chemie wie niedrige Alkohole, Säuren, Ester usw., die zwar dem natürlichen Stoffwechselgeschehen nicht grundsätzlich fremd sind, in ihrer Gesamtzusammensetzung aber immerhin sich von Naturprodukten, die bisher der biologischen Reinigung zugeführt worden waren, wie zum Beispiel Ab-

Firma	m ³ /Tag org. bel. Abw.	g BSB _s /m ³ (CSB)	to BSB _s /Tag (EGW)	kg BSB _s /m ³ /Tag	Verweilz. (Std.)	% Abbau	Gesamt- kosten Mio. DM	
Merck	24.000	850	20—26	(400.000)	3,5—4,5	14	95	16
Hoechst dzt.	18—24.000	1000—1600	30	(560.000)	3	14	95	46
Hoechst Endausb.	100.000		120	(2,200.000)				120
Leverkusen (Proj.)	65.000 Betr. 70.000 häusl.	1000 (4000)	96	(2,000.000)	2,5 (I) 0,5 (II)	8 + 18 2 Stufen		197
BASF (Proj.)	340.000 Betr. 96.000 häusl.	500	170	3,500.000				155
Ticona (Hoechst)	650	(10.000)	6,5	(CSB)	(6,9 + 0,9) (2 Stufen)	2 × 14	95	2
Dormagen (Bayer)	24.000	800—1300 (1000—1700)	24		2,8	7		11
Knapsack	36.000	300—450 (3000—4000)	12	(CSB)	1,5	4,5		4,5
Klagenfurt	43.300	110	4,8	(100.000)	2,2	1,2	90	
Duisburg	90.000 häusl.	120	12	(200.000)	2	1,5	90	

wässer der Lebensmittel- und Gärungsindustrie weitgehend unterschieden, so mußte es besonders überraschen, daß sogar Abwässer mit einem erheblichen Gehalt an hemmend und sogar giftig wirkenden und lebensfeindlichen Stoffen wie Phenol, Formaldehyd und Blausäure neuerdings mit Erfolg der biologischen Reinigung zugeführt werden.

Beispielsweise enthält das Abwasser der TICONA Polymerwerke⁸, einer Tochtergesellschaft von Hoechst und Celanese, nahe dem Hoechster Werks-gelände Formaldehyd, Methanol, Methylenchlorid und Trioxan, insgesamt etwa 10 g pro Liter. Hier müssen besonders gezüchtete Bakterien zur Assimilation des Formaldehyds, der normalerweise Eiweiß koaguliert, verwendet werden. Der biologische Abbau erfolgt nach entsprechender Verdünnung zweistufig in zwei Accelatoren von je 870 m³ Belüftungsraum.

Das Abwasser der Farbenfabriken BAYER in Dormagen⁹, das gemeinsam mit dem der Erdölchemie GmbH verarbeitet wird, enthält neben niederen Alkoholen, Fettsäuren, Ketonen, auch kleine Mengen Cyanide und Paranitrophenol. Letzteres wird im normalen Betriebsverlauf vollständig abgebaut.

Aus dem Abwasser des zum Hoechst-Konzern gehörigen Werkes KNAP-SACK¹⁰, das auf der Basis von Acetylen (unter späterer Hinzunahme von Äthylen) Vinylchlorid, Acrylnitril, Chloropren sowie Acetaldehyd, Essigsäure, HCN und Chloressigsäuren erzeugt, wird in einer Vorstufe durch chemische Vorreinigung die Hauptmenge der Cyanide von 30 auf 2 bis 3 mg pro Liter entfernt. Es enthält u. a. 20 bis 250 mg pro Liter organisch gebundenes Chlor. Die biologische Reinigung erfolgt in sechs parallelen Doppellängsbecken mit Druckbelüftung.

Über Erfahrungen bezüglich des biologischen Abbaus in Abwässern aus kleineren Betrieben, die Formaldehyd bzw. Phenol in größeren Konzentrationen enthalten, berichtet KÖHLER¹¹. Ein Werk, das Pentaerythrit herstellt, liefert ein Abwasser mit 2500 mg pro Liter Formaldehyd. In einem zweistufigen Tropfkörpersystem wird der Formaldehyd bereits in der ersten Stufe zu 99,5 % abgebaut. Die zwischendurch gebildete Ameisensäure wird in einer nachfolgenden Belebungsanlage bei einer Verweilzeit von 24 Stunden beseitigt.

In einem anderen von KÖHLER beschriebenen Betrieb lag ein Abwasser mit BSBs von 1600 bis 8800 mg pro Liter vor, dessen BSBs zu 23 % von Phenol herrührte. Bei einer BSBs-Belastung von 3,5 kg/m³/Tag und 15 Stunden Belüftungszeit konnte eine Abbauleistung von 96 % erzielt werden.

Die angeführten Beispiele zeigen die erstaunliche Leistungsfähigkeit der Bakterien beim Belebtschlammverfahren hinsichtlich der Beseitigung organischer Laststoffe. Wenn somit dank der zunehmenden Leistungsfähigkeit der Bakterien — sei es durch das Auftreten neuer Arten oder die Ausbildung resistenter Stämme, die uns ja in der Humantherapie so große Schwierig-

keiten bereitet — viele Chemikalien ihren Charakter als Hemm- und Giftstoffe verlieren, so darf wohl angenommen werden, daß diese Wirkung nicht nur im Belebtschlammbecken, sondern auch im Vorfluter stattfindet und dessen selbstreinigende Fähigkeit steigert. Man sollte daher doch auch hinsichtlich der Beurteilung der Schadenswirkung dieser Stoffe toleranter werden. Man möge unserer Industrie, die in wirtschaftsgeographischer Hinsicht häufig sehr benachteiligt ist, das Recht zuerkennen, wenn sie an einem leistungsfähigen Vorfluter liegt, dessen Selbstreinigungskraft in dem Umfang in Anspruch zu nehmen, als dessen Gemeingebrauch dadurch nicht in nennenswertem Umfang vermindert wird.

LITERATUR

- (1) KOPPERNOCK, F. (1968): Chem.-Ing.-Techn. 40, 263.
- (2) HEINICKE, D. (1967): Chem.-Ing.-Techn. 39, 191.
- (3) BAUER, A., TROBISCH, K. (1968): Chem.-Ing.-Techn. 40, 257.
- (4) JÄSCHKE, J., TROBISCH, K. (1966): Chem.-Ing.-Techn. 38, 366.
- (5) ENGELHARDT, H., HALTRICH, W. (1968): Chem.-Ing.-Techn. 40, 275.
- (6) JÄGER, B., HALTRICH, W. (1963): Das Gas- und Wasserf., 104, 1045.
- (7) WEBER, H. H., MERSCH, F. (1968): Chem.-Ing.-Techn. 40, 272.
- (8) KLONK, K. (1968): Chem.-Ing.-Techn. 40, 279.
- (9) JÜBERMANN, O., KRAUSE, G. (1968): Chem.-Ing.-Techn. 40, 288.
- (10) GUDERNATSCH, H., JAEKEL, G. (1968): Chem.-Ing.-Techn. 40, 292.
- (11) KÖHLER, R. (1968): Dechema-Monographie, Bd. 59, 65; Wasser, Luft, Betrieb, 10, 521 (1966).

Anschrift des Verfassers: Univ.-Prof. Dr. Wolfgang LEITHE, Leiter des Hauptlaboratoriums der Österr. Stickstoffwerke AG., A-4021 Linz / St. Peter 224.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Wasser und Abwasser](#)

Jahr/Year: 1969

Band/Volume: [1969](#)

Autor(en)/Author(s): Leithe Wolfgang

Artikel/Article: [Ergebnisse der biologischen Reinigung von Abwässern der organisch-chemischen Großindustrie 167-173](#)