Phenolhältige Abwässer in Österreich

Dipl.-Ing. Norbert Wojna

Da phenolhältige Abwässer in Osterreich meist in kleineren Betrieben anfallen, kommt es wegen der Kostspieligkeit der Verfahren nur selten zu ihrer Aufbereitung oder Vernichtung und werden solche Anlagen bisher nur dort errichtet oder geplant, wo die phenolhältigen Abwässer die öffentlichen Belange in besonders krasser Art gefährden, wie dies z. B. bei Versickerung solcher Abwässer ins Grundwasser und nachfolgender Geschmacksverschlechterung des (gechlorten) Trinkwassers der Fall ist.

Dort wo die Phenolwässer seit langem unbehandelt in die Vorfluter abfließen, hat man sich zumeist an die Herabminderung der Gewässergüte gewöhnt. Nur bei sehr niedrigen Wasserständen oder beim versehentlich stoßweisen Ablassen großer und konzentrierter Abwassermengen wird die Umgebung, meist durch ein Fischsterben auf die durch die Phenolwässer bewirkten Vergiftungsschäden aufmerksam. Bei diesen Abwässern ist auch zu bedenken, daß sie, wenn sie direkt von der Kohle stammen, nicht nur Phenole, sondern noch andere giftige und sehr Sauerstoff zehrende Verbindungen, wie Cyanide, Rhodanide, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und andere mehr enthalten.

Bevor auf diese Abwässer näher eingegangen wird, soll einiges über das Wesen, die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Phenole gesagt werden.

Die Phenole sind verbrennbar, und zwar zu CO_2 und $\mathrm{H}_2\mathrm{O}$; daraus ergibt sich ihre organische Natur. Ihrer Struktur nach sind sie Kohlenwasserstoffe mit ringförmiger Bindung (Aromaten); an Stelle eines oder mehrerer Wasserstoffatome des Benzols oder anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe treten OH-Gruppen in den Benzolkern ein.

Das *Phenol* ist die der Struktur nach einfachste Verbindung der Gruppe der Phenole.

Bei den Kresolen bestehen drei Möglichkeiten der Strukturbildung, je nach der Stellunng der OH- zur CH₃-Gruppe im Benzolring; die folgenden Strukturformeln geben davon eine deutliche Vorstellung:

Durch Einführung einer zweiten CH₃-Gruppe entstehen die Xylenole, von denen sechs sogenannte Stellungsisomere möglich sind.

Phenole, welche nur eine OH-Gruppe im Molekül enthalten, werden als einwertige Phenole bezeichnet, solche mit mehreren OH-Gruppen als mehrwertige.

Wie beim Kresol bestehen auch bei den zweiwertigen Phenolen drei Möglichkeiten (Isomere):

Ebenso bei den dreiwertigen Phenolen:

Damit ist die Anzahl der Phenole mit bekannter Struktur noch lange nicht erschöpft; so wurden z. B. in einem Schwelwasser über 20 verschiedene Phenole gefunden, von denen manche zu den hier nicht erwähnten Phenolen gehören.

Die Phenole sind wasserlöslich; ihre wässrigen Lösungen reagieren schwach sauer. Markant ist der Geruch und die bakterizide Wirkung der Phenole. So sind das Phenol, das den Handelsnamen Karbolsäure trägt und die Kresole (in flüssiger Seife gelöst, als "Lysol" bekannt) sehr gebrauchte Desinfektionsmittel. Die Siedepunkte der Phenole steigen mit der Zunahme der OH-Gruppen im Molekül. Aus einer Lösung verschiedenartiger Phenole ist es daher möglich, durch Kochen der Lösung, bzw. Ausblasen mit Wasserdampf, vor allem die einwertigen, also die niedriger siedenden zu entfernen und durch Kondensation in reinem Zustand im wässriger Lösung wiederzugewinnen; man spricht daher von wasserdampfflüchtigen Phenolen und meint damit vorzugsweise die einwertigen; der Großteil der mehrwertigen Phenole und andere Verunreinigungen bleiben im Destillationsrückstand.

Die Phenole sind in wässriger Lösung ohne und mit Hilfe von Bakterien oxydierbar und können durch Heißluft polymerisiert werden. Wegen ihres sauren Charakters vermögen sie mit Alkalien Salze, die sogenannten Phenolate, zu bilden, welche gegen Veränderungen durch Sauerstoffeinwirkung bedeutend widerstandsfähiger sind als die Phenole. Man macht von dieser Eigenschaft beim Transport, bzw. bei der Aufbewahrung, phenolhältiger Wasserproben Gebrauch und konserviert sie durch Zugabe von 8 Natriumhydroxydplätzchen zu 1 Liter Wasser; die Gefahr eines Phenolverlustes ist dadurch bedeutend vermindert.

Wegen der Vielfalt der Phenole und ihrem ungleichen Verhalten demselben Reagens gegenüber, bereitet die Feststellung des Phenolgehaltes von Abwässern, die verschiedene Phenole und phenolartige Verbindungen enthalten, besondere Schwierigkeiten. Man ist daher gezwungen, zum Gebrauch im Untersuchungslaboratorium konventionelle Methoden anzuwenden. Derzeit erfolgt die Bestimmung größerer Phenolmengen (über 10 mg/l) nach der Bromierungsmethode von Koppeschar, während für kleinere Mengen bis zu etwa 10 mg/l kolorimetrische Verfahren üblich sind. Von den kolorimetrischen Verfahren wird das mit p-Nitranilin nach Hinden Splittgerber und in letzter Zeit auch jenes mit Aminoantipyrin bevorzugt. Beide Verfahren gestatten, schon geringe Mengen von Phenolen, etwa 0,1 mg/l, nachzuweisen.

Bei Anwesenheit von störenden Stoffen, wie sie bei Abwässern meist zu erwarten sind, pflegt man den Phenolgehalt des Wasserdampfdestillats der Probe, die sogenannten wasserdampfflüchtigen Phenole, festzustellen.

Man muß sich damit abfinden, daß nicht alle in der Probe befindlichen Phenole 100 prozentig auf die zur Farbbildung angewandten Reagentien ansprechen und daß daher bei diesen Bestimmungen nicht alle Phenole in vollem Maße erfaßt werden können.

Es sollte deshalb bei der Wiedergabe der Resultate stets vermerkt werden:

- 1. ob die Probe sofort untersucht wurde, bzw. wie lange die Probe gestanden hat und ob sie konserviert war,
- ob sich die Bestimmung auf die wasserdampfflüchtigen Phenole erstreckte,
- 3. welches Verfahren angewandt wurde,
- 4. welches Phenol oder Phenolgemisch zum Vergleich herangezogen wurde.

Phenolhältige Abwässer fallen vor allem bei der Entgasung der Kohle an, also in den Gasanstalten, Gasgeneratoren, Kokereien, ferner dort, wo Destillationsprodukte der Kohle weiter verarbeitet werden, in den Holzimprägnierungen und bei der Verarbeitung der Phenole, wie z. B. in den Erzeugungsstätten der Holzfaserplatten.

Osterreich hat 25 Gaswerke, von denen 2 in Wien, 9 in Niederösterreich, 5 in Oberösterreich, 1 in Salzburg, 1 in Tirol, 3 in Vorarlberg, 2 in Kärnten und 2 in Steiermark liegen. Nun stehen einige dieser Gaswerke nur mehr als Sammler und Verteiler in Benützung; so bezieht Bregenz das Stadtgas von Lindau, Dornbirn von St. Margareten in der Schweiz, Korneuburg von Wien, Mistelbach bezieht und verteilt nur mehr Erdgas, im Badener Gaswerk wird seit kurzem dem Stadtgas Erdgas zugemengt. Etwa die Hälfte des Energieinhaltes des Wiener Stadtgases stammt aus Erdgas, das durch Spaltung dem Stadtgas angeglichen wird. Ca. 35 Gasgeneratoren sind derzeit in Osterreich in Betrieb; am dich-

testen stehen sie im Industriegebiet der Steiermark; sie werden im allgemeinen mit Braunkohle beschickt.

Wie schon bei den Gaswerken die Neigung zur Umstellung auf Erdgas, bzw. Beimischung von Erdgas besteht, so beabsichtigen auch die Betriebe mit Gasgeneratoren, Erdgas zu beziehen, um dadurch veraltete Generatoren außer Betrieb setzen oder entlasten zu können. Es kommen da vor allem die steirische Großindumtrie und die gasbedürftigen Betriebe in Frage, die an der zu errichtenden Erdgasleitung von Niederösterreich nach Steiermark liegen. Diese Entwicklung könnte eine bedeutende Einschränkung des Anfalls phenolhältiger Abwässer bewirken.

Die Phenole haben die Eigenart, in allen Konzentrationen, selbst in den geringsten, kaum mehr erfaßbaren, Schaden anrichten zu können. So kann z. B. geschlortes Trinkwasser schon bei Anwesenheit von 0,011 bis 0,0002 mg/l Phenolen einen üblen Geschmack annehmen. Eine Versickerung von Phenolen in den Untergrund und damit ins Grundwasser wird in Gasanstalten und ähnlichen Betrieben nur durch ständiges, sorgfältiges Bemühen verhindert werden können. Man hat gefunden, daß es vor allem die wasserdampfflüchtigen, also einwertigen Phenole sind, welche die Geschmacksbeeinträchtigung des gechlorten Trinkwassers verursachen. Ein Beispiel für die Möglichkeit einer Grundwasserverseuchung durch phenolhältige Abwässer liefert die bisherige Abwasserbeseitigung des Gaswerks der Stadt Graz. Das Gaswerk leitet seine Abwässer in die Mur. Wenn diese bei Hochwasser über die Ufer tritt, können Phenole der Gaswerksabwässer auch ins Grundwasser gelangen und das Trinkwasser des nahe gelegenen Wasserwerks Süd gefährden, das gerade bei Hochwassereinwirkung gechlort werden muß.

Etwa umgekehrt liegen die Verhältnisse bei der Einwirkung auf den Fischbestand, wo nach den bisherigen Untersuchungsergebnissen in erster Linie die mehrwertigen, also mit Wasserdampf schwerer oder gar nicht flüchtigen Phenole die Giftwirkung verursachen. Eingehende Versuche, welche in den letzten Jahren durchgeführt wurden, haben gezeigt, daß jedem einzelnen Phenol eine gewisse schädigende Wirkung auf die Lebewesen des Wassers zukommt, daß aber, wie eben erwähnt, die mehrwertigen Phenole mit wenigen Ausnnahmen die schädlicheren sind. Eine besonders unangenehme Wirkung der Phenole in Fischgewässern ist es, daß schon ein Gehalt von 0,1 mg/l Phenole in einem Fischwasser genügen kann, um das Fischfleisch geschmacklich zu verderben. Auch genügen schon wenige Zehntel mg Phenole im Liter, um die Fische aus solchen Gewässern zu vertreiben. Dazu kommt, daß Phenolwässer, welche aus der Kohle stammen, wie anfangs erwähnt, auch noch andere giftige und sauerstoffzehrende Stoffe enthalten, welche die schädliche Auswirkung der Phenole

noch verstärken. In mit Phenol verseuchten Gewässern ist der biologische Sauerstoffbedarf und damit der Sauerstoffschwund ausnehmend groß. Je höher die Temperatur und je geringer der Sauerstoffgehalt des Vorfluters ist, desto schlimmer sind die Auswirkungen auf die Lebewesen des Wassers.

Wie schon eingangs erwähnt, ist es in Osterreich noch nicht gelungen, die Entfernung der Phenole aus den Abwässern in einem Maße durchzusetzen, welches den heutigen Erkenntnissen entspricht. Die kostspieligen Verfahren, welche in andern Ländern in Großbetrieben oder Betriebsgemeinschaften angewendet werden, sind bei der Kleinheit der meisten hiesigen Betriebe nicht rentabel. Da wegen der Gefährdung der Trinkwasserversorgung die Versickerung bzw. Düngung mit den ammoniakhältigen Phenolwässern nicht in Betracht kommt, muß der Verdünnung der Abwässer durch eine gleichmäßig dosierte Einführung in den Vorfluter und der Verminderung des Phenolgehaltes durch Belüftung besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden.

Bekannt ist, daß einzelne Betriebe mit Gasgeneratoren einen Teil der anfallenden Abwässer durch Verdampfen und Verbrennen beseitigen. Die Betriebsleitung des erwähnten Gaswerks Graz hat sich nach eingehenden Versuchen entschlossen, die trinkwasserschädlichen Phenole aus den Abwässern durch Ausblasen mit Heißluft weitgehend zu entfernen und zu verbrennen, wobei auch ein Teil der Phenole durch Polymerisation und oxydativen Abbau in unschädliche Produkte übergeführt werden soll. Die Holzfaserplattenfabriken versuchen mit Erfolg, durch Kaskadenbelüftung den Phenolgehalt ihrer Abwässer zu verringern.

Der Vollständigkeit halber sollen auch die Verfahren erwähnt werden, welche in anderen Ländern zur Verminderung der Phenolplage angewendet werden. Neben der Vernichtung der Phenole durch Sättigen des Generatorwindes mit Phenolen und Wasserdampf aus den Abwässern, werden die Extraktionsverfahren bevorzugt verwendet. Mit Lösungsmitteln, wie Benzol, Butylazetat u. a. gelingt es, die Phenole aus den Abwässern mehr oder weniger zu entfernen, wobei die Lösungsmittel möglichst wieder regeneriert werden. Aktive Kohle und kohlenstoffhältige Stäube vermögen durch Adsorption Phenole aus den Abwässern zu entfernen. Bei aktiver Kohle ist es lohnend, die adsorbierten Phenole mit Benzol herauszulösen und das restliche Benzol auszudämpfen, während es bei Stäuben noch keine lohnende Trennung gibt.

Alle diese Verfahren werden nur dort angewendet, wo der Phenolgehalt der Abwässer genügend hoch ist, d. h. mindestens einige Gramm pro Liter beträgt und wo der Anfall genügender Abwassermengen das Verfahren lohnend macht. Oft ist es auch nötig, mehrere Verfahren zu kombinieren. Kein Verfahren ermöglicht die vollkommene Entfernung der

Phenole aus den Abwässern. Noch mit einigen 10 mg/l belastet, werden sie dann dem Vorfluter überlassen. Bei der Verbrennung ist wohl die vollständige Vernichtung der Phenole möglich, doch wird es einem Betrieb kaum gelingen, sämtliche Abwässer zu verbrennen.

Erwünscht ist natürlich die Gewinnung der Phenole aus den Abwässern, was an Ort und Stelle meist nur in Form ihrer Konzentrate geschieht. Wie bekannt, sind die Phenole die begehrten Ausgangsprodukte der Kunststofferzeugung; allerdings ist heute die synthetische Herstellung der Phenole eine starke Konkurrenz für die Phenolgewinnung aus Gaswässern.

Der Abbau der Phenole durch die biologischen Verfahren im Tropfkörper oder durch Belebtschlamm wird nur dann erfolgreich sein, wenn die Verdünnung der Phenolwässer durch städtische Abwässer in genügendem Maße möglich ist. Wenn man früher annahm, daß ein Abwasser, welches mehr als 50 mg/l Phenole enthält, nicht mehr biologisch behandelt werden kann, ist heute diese Grenze weit hinauf verschoben; es werden schon Werte von mehreren 100 mg/l angegeben. Man hat erkannt, daß die Anpassungsfähigkeit gewisser abbauender Bakterien an diese Gifte eine nicht geahnte ist.

Abschließend kann gesagt werden, daß auch in Osterreich der Beseitigung der phenolhältigen Abwässer immer mehr Beachtung geschenkt wird. Durch Verdrängung des Stadt- und Generatorgases durch Erdgas in einzelnen Bundesländern wird in den nächsten Jahrzehnten der Anfall phenolhältiger Abwässer vorraussichtlich weiter vermindert werden. Die projektierte Errichtung biologischer Kläranlagen in den Städten mit Gaswerken wird auch zur Lösung der Phenolwasserfrage dieser Werke beitragen können.

Literaturhinweis:

- 1 Meinck, Stoof und Kohlschütter, Industrie-Abwässer, Stuttgart 1956, S. 327 ff.
- ² Sierp, F., Die gewerblichen und industriellen Abwässer, Springer 1953,
- ³ Stundl, K., Auswirkungen phenolhältiger Abwässer auf Vorflut und Grundwasser, Schweiz. Zs. f. Allg. Pathologie und Bakteriologie, 18, 1012, 1955.

 Trutnovsky, H., Die phenolhältigen Abwässer des Gaswerks, Gas-Wasser
- Wärme, Zeitschr. d. öst. Verg. f. d. Gas- u. Wasserfach, 10, 1956, H. 1, 241 ff. ⁵ Viehl, K., Die Verunreinigung der Flüsse durch Phenolabwässer, GWF 96, 1955, H. 4, 105 ff.
- ⁶ Dierichs, A., Die Bedeutung des Wassers und der Abwasserreinigung in der Großindustrie, Bergakademie, Zeitschr. f. Bergbau, Hüttenwesen und verwandte Wissenschaften, Freiberg 1956, 7, 319 ff.
 ⁷ Arbeitsvorschrift zur Bestimmung der wasserdampfflüchtigen Phenole, Wasserwirtschaft Wassertechnik, 6, 1956, H. 3, 94.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Wasser und Abwasser

Jahr/Year: 1957

Band/Volume: 1957

Autor(en)/Author(s): Wojna Norbert

Artikel/Article: Phenolhältige Abwässer in Österreich 130-136