

Schwefelwasserstoff und Sulfide in Gewässern und Abwässern

Adolf Cerny

Institut für Verfahrenstechnik, Technische Hochschule Wien

(Vorstand: Prof. Dr. Dr. K. Peters)

Schwefelwasserstoff ist einer der bekanntesten gasförmigen Stoffe. Schon beim Öffnen eines gekochten frischen Hühnereies macht er sich durch seinen Geruch bemerkbar, obwohl beim Kochprozeß von den 0,096 g Schwefel, die in den 6,1 g Eiweiß durchschnittlich in einem Hühnerei enthalten sind, nur ein ganz geringer Teil in Form von Schwefelwasserstoff entbunden wird. Aber unser Geruchsinn vermag noch 1 bis 2 Millionstel Gramm Schwefelwasserstoffgas, die in einem Liter Luft enthalten sind, wahrzunehmen. Bedeutende Mengen dieses Gases entwickeln sich in einem in Fäulnis geratenen Ei und man bezeichnet darum allgemein den Geruch von Schwefelwasserstoff als „Geruch nach faulenden Eiern“. Schwefelwasserstoff (H_2S) bildet sich vornehmlich aus schwefelhaltigen organischen Verbindungen pflanzlicher oder tierischer Herkunft im Wege bakterieller Zersetzung (Fäulnis) bei Luftabschluß oder ungenügendem Luftzutritt, kommt also in der Natur sehr häufig vor.

Schwefelwasserstoff ist etwas schwerer als Luft, seine auf Luft bezogene Dichte beträgt 1,19. In Wasser ist das Gas leicht löslich, und zwar werden bei 0° C 4,4 Liter, bei 20° C 2,9 Liter Schwefelwasserstoff von 1 Liter Wasser aufgenommen. Schon in relativ geringen Konzentrationen ist die physiologische Wirkung von eingeatmetem Schwefelwasserstoff die eines Nervengiftes und nähert sich in dieser Hinsicht jener der Blausäure (HCN). Die Giftigkeit des Schwefelwasserstoffs wird aber meist unterschätzt. Nach Lehmann-Hess wirken schon 1,2 bis 2,8 mg/l in der Luft durch Lähmung des Atemzentrums letal und 0,5 bis 0,7 mg/l müssen als lebensgefährlich bezeichnet werden. Dabei ist zu bemerken, daß Konzentrationen von 0,28 bis 0,4 mg/l oft nicht mehr so unangenehm empfunden werden als wesentlich niedrigere, weil eine gewisse Gewöhnung an den Geruch, nicht aber an die Giftwirkung eintritt. Dies ist besonders bei Arbeiten in tiefen alten Brunnenschächten oder in Abwasserkanälen zu beachten, in welchen sich das giftige Gas in größeren Mengen angesammelt hat. In der Praxis kommen in solchen Fällen mitunter Misch-

vergiftungen durch Gase vor, die neben Kohlendioxyd, Ammoniak noch 2,5 bis 8 % Schwefelwasserstoff enthalten können.

Auch in manchen Fabrikationszweigen, wie zum Beispiel beim Leblanc-Sodaprozeß, bei der Zellwolleerzeugung, der Herstellung von Ultramarin, Schwefelfarbstoffen, Schwefelmetallen usw. entwickelt sich im Produktionsverfahren Schwefelwasserstoff, der unter Umständen als Gas zu Vergiftungen führen könnte, doch sind die diesbezüglichen, gewerbebehördlich vorgeschriebenen Maßnahmen in der Regel imstande, dies zu verhüten. Um so häufiger gelangt aber Schwefelwasserstoff direkt oder auf dem Umwege über die Zersetzung schwefelhaltiger Stoffe mit den Abwässern aus Siedlungen und Industriebetrieben in Bäche, Flüsse und Seen.

Die Giftwirkung von freiem, im Wasser gelöstem Schwefelwasserstoff

auf Wasserorganismen ist recht verschieden, je nach den spezifischen Ansprüchen derselben an ihren Lebensraum (Biotop). Stark sauerstoffbedürftige Reinwasserformen, wie etwa die Bachforelle (Schädlichkeitsgrenze 1 mg/l H_2S), sind naturgemäß empfindlicher als Tiere, die an stagnierenden, oft von natürlichen Zerfallsprodukten durchsetztes Wasser angepaßt sind, wie zum Beispiel die Schleie, mit einer letalen Dosis von 10 mg/l H_2S .

Andererseits ist für verschiedene Gruppen von Bakterien freier Schwefelwasserstoff nicht nur kein Gift, sondern eine Lebensbedingung und Energiequelle.

Werden aus schwebstoffführenden Abwässern, oft weit unterhalb der Einleitungsstelle, in ruhigen Teilen des Gewässers eiweißhaltige Schlammablagerungen gebildet, so kommt es mitunter auf der Schlammoberfläche zur Ansiedlung von Schwefelbakterien, die den im Schlamm entstehenden Schwefelwasserstoff bei dessen Oxydation als Energiequelle benützen und dadurch befähigt werden, Kohlendioxyd zu assimilieren ($2 H_2S + O_2 = 2 H_2O + 2 S + 122$ Kalorien). Es handelt sich meist um Arten der Gattungen *Beggiatoa* und *Thiothrix*, die an der Oberfläche des Faulschlammes weiße, oft von Gasblasen durchbrochene schleierartige Häute bilden. Sie leben an der Grenzfläche des Schwefelwasserstoff bildenden Bodensubstrates und des darüber streichenden sauerstoffhaltigen Wassers. In den zelligen Fäden dieser Schwefelbakterien sind winzige Körnchen von amorphem, weißem Schwefel abgelagert (daher ihre weiße Farbe), der bei Aussetzen der Schwefelwasserstoffbildung weiter zu Schwefelsäure oxydiert werden kann. Letztere setzt sich mit dem Kalkgehalt des Wassers zu Gips um. Deshalb bevorzugen diese Arten von Schwefelbakterien Gewässer mit genügender Kalkhärte.

Die Entwicklung von Schwefelwasserstoff muß nicht unbedingt mit einer durch menschliche Einwirkung verursachten Verschmutzung des Wassers mit fäulnisfähigen organischen Substanzen oder einer Anhäufung solcher, auf natürliche Weise entstandenen Stoffe zusammenhängen. Man findet Schwefelbakterien auch an Örtlichkeiten, wo keine Fäulnisprozesse vor sich gehen, zum Beispiel in den Abflüssen von Schwefelquellen oder an Stellen, wo durch Reduktion von Sulfaten (z. B. Gips) durch sulfat-reduzierende Bakterien (*Microspira desulfuricans* u. a.) Schwefelwasserstoff gebildet wird. Man kann in solchen Fällen Schwefelbakterien nicht als Leitformen für einen polysaproten Charakter des Gewässers werten.

Neben den genannten, sich schleierartig auf der Unterlage ausbreitenden weißen Schwefelbakterien kommen — zuweilen mit diesen vergesellschaftet — rote und grüne Schwefelbakterien vor (Purpurbakterien bzw. Chlorobakterien). Manche von ihnen benötigen in ihrem Stoffwechsel keinen oder nur sehr wenig Sauerstoff und sind meist an einen hohen Schwefelwasserstoffgehalt (bis zu 100 mg/l) des Wassers angepaßt. Bei Massenentwicklung erzeugen solche Purpurbakterien eine rote Wasserblüte“ als Vegetationsfärbung.

Vor vielen Jahren beobachtete man an einem großen Tümpel am Stadtrand von Wien eine intensive Entwicklung von Schwefelwasserstoff, dessen Geruch sich bis in die Stadt hineinzog. Das Wasser des Tümpels nahm eine auffallend pfirsichblütenrote Färbung an. Die Zeitungen, die vor einem Rätsel standen, schrieben lange Artikel über eine neue Schwefelquelle, die am Grunde des Tümpels ausgebrochen wäre. Es wurden auch schon therapeutische Auswertungsmöglichkeiten in Erwägung gezogen. Wien liegt ja bekanntlich an einer Thermenlinie, längs welcher mehrfach Schwefelquellen zutage treten.

Schließlich fand man nach langen Erhebungen des Rätsels Lösung: Es stellte sich heraus, daß eine Konservenfabrik eine große Menge verdorbener Konserven in den Tümpel geleert hatte. Die Blechdosen waren so ziemlich gleichzeitig durchgerostet und der in Zersetzung begriffene eiweißreiche Inhalt erzeugte durch die plötzlich einsetzende Fäulnis massenhaft Schwefelwasserstoff, der den Myriaden von Purpurbakterien, die durch eine schließlich vorgenommene biologische Untersuchung festgestellt werden konnten, optimale Lebensbedingungen bot. Nach einer gewissen Zeit hörte der Schwefelwasserstoffgeruch auf: das „Abwasser“ war schon ausgefault.

Eine Reihe von schlammbewohnenden Organismen, die man oft mit Schwefelbakterien zusammen antrifft und die in Bezug auf Sauerstoff sehr anspruchslos sind, zeigen eine hohe Resistenz gegen Schwefelwasserstoff. Es sind dies insbesondere einige blaugrüne Algen (*Oscillatorien*) und

Protozoen, aber auch die Wasserassel (*Asellus aquaticus*), der Bachröhrenwurm (*Tubifex*) und einige Zuckmückenlarven (*Chironomiden*).

In einem Wasser, das deutlich nach Schwefelwasserstoff riecht, ist kein Sauerstoff, oder doch nur in sehr geringer Menge vorhanden. Es können darin somit keine Oxydationsvorgänge im Sinne einer aeroben biochemischen Selbstreinigung des Wassers vor sich gehen, wenn Abwässer mit abbaufähigen, oxydierbaren Stoffen zugeführt werden. Letztere fallen dann einer anaeroben Zersetzung durch bakterielle Reduktionsprozesse anheim, wobei Methan, Kohlendioxyd, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und andere Fäulnisprodukte entstehen. Darum gilt es als ein Grundsatz der Abwasser- und Kanalisationstechniker, keine angefaulten, schwefelwasserstoffhaltigen Abwässer durch die kommunalen Kanäle zu leiten. Im anderen Falle tritt nämlich die Gefahr fortschreitender Korrosion der Betonwand der Kanäle ein. Schwefelwasserstoff — an sich eine schwache Säure — kann zu Schwefelsäure oxydieren, welche stark betonaggressiv wirkt. In schlecht durchlüfteten Kanalisationen mit ungenügendem Gefälle steigt der Schwefelwasserstoffgehalt unter Umständen bis auf 9.5 bis 12 mg/l.

Schwefelwasserstoffentwicklung gilt als ein Kriterium der Faulfähigkeit von Abwasser und darauf beruht die sogenannte „Zersetzlichkeitsprüfung“ oder Fäulnisprobe, bei welcher ein in den Luftraum einer zu drei Viertel mit Abwasser gefüllten und mit Kork verschlossenen Flasche ein täglich zu wechselndes Bleiacetatpapier eingehängt wird, das durch Bildung von schwarzem Bleisulfid als Indikator dient. Auf diese Weise kann man Verlauf und Zeitdauer der Ausfäulung eines Abwassers, eventuell unter verschiedenen Temperaturverhältnissen, studieren.

Auch die sogenannte „Haltbarkeitsprüfung“ die auf der Entfärbung einer bestimmten Methylenblaulösung durch die bei der Fäulnis auftretenden Reduktionsprodukte beruht — dient als Maßstab für die in der Probe enthaltenen reduzierenden zersetzlichen Stoffe. Der Versuch wird bei bestimmter Temperatur (37° oder 22° C) innerhalb von 48 Stunden durchgeführt. Der Zeitpunkt der Entfärbung oder einer Veränderung wird notiert, ansonst wird die Probe als „unverändert“ bezeichnet.

Zum qualitativen

Nachweis von freiem Schwefelwasserstoff

im Wasser ist im allgemeinen die Geruchsprobe verlässlich, wenn nicht zusätzlich vorhandene andere Geruchsstoffe störend wirken. In diesem Falle läßt sich der Nachweis durch das Auftreten einer Braunfärbung nach Zusatz von Bleiacetatlösung erbringen, womit auch gelöste Sulfide erfaßt werden können.

Für die quantitative Bestimmung muß die Probenentnahme in derselben Weise erfolgen, wie bei der Untersuchung auf gelösten Sauerstoff.

Beim Schütteln mit Luft entweicht nämlich ein Teil des freien Schwefelwasserstoffs oder dieser wird bei länger dauernder Luftenwirkung oxydiert. Es empfiehlt sich, den Schwefelwasserstoff mengenmäßig tunlichst an Ort und Stelle kolorimetrisch zu bestimmen zum Beispiel mittels alkalischer Bleiacetatlösung nach Winkler mit Hilfe des Hellige-Komparators) oder die spätere quantitative Bestimmung durch Zusatz einer Cadmiumacetatlösung, die den bei der Probennahme vorhandenen Gehalt an freiem bzw. gebundenem gelösten Schwefelwasserstoff fixiert, einzuleiten.

Abwässer, die größere Mengen an organischen Kolloiden und Schwebstoffen oder zusätzlich noch gelöste Sulfide enthalten, können auf diese Weise nicht behandelt werden. Sie müssen in luftblasenfrei gefüllter Glasstopfenflasche, deren Inhalt genau bekannt ist — eventuell nach Zusatz von einigen Ätznatronpastillen — möglichst bald im Laboratorium zur Untersuchung kommen. Hierbei wird aus der angesäuerten Probe der frei gewordene Schwefelwasserstoff durch einen Gasstrom (Stickstoff oder Kohlensäure) ausgetrieben und in einer Cadmiumacetatlösung aufgefangen. Das ausgefällte Cadmiumsulfid wird nach Behandlung mit einer entsprechenden Jodlösung maßanalytisch mit Natriumthiosulfat bestimmt. In ähnlicher Weise läßt sich auch der in abgelagertem Schlamm gebundene Schwefelwasserstoff zum Beispiel als unlösliches Schwefeleisen (FeS) quantitativ ermitteln. Die diesbezüglichen Untersuchungsmethoden sind in „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung“ näher beschrieben.

Häusliches Abwasser

ist normalerweise bei Zimmertemperatur (20° C) in ca. 20 Tagen ausgefault. Wiederholte Untersuchungen von solchem Faulkammerwasser in unserem Laboratorium ergaben, daß nach dieser Zeit das Abwasser meist einen hohen Gehalt an gelöstem Schwefelwasserstoff hat (7 bis 12,5 mg/l H₂S). In einem Falle traten bei der Ableitung dieses „ausgefauten“ Abwassers aus der dritten (letzten) Faulkammer einer Siedlungskläranlage durch ein kleines Gerinne zu einem etwa 200 m entfernten schwachen Vorfluter auf der ganzen Strecke arge Geruchsbelästigungen auf. Laboratoriumsversuche zeigten, daß schon durch eine relativ kurze Intensivbelüftung (mit einer Art Pistawirbler oder feinblasiger Druckluftbegasung etc.) aller Schwefelwasserstoff entwichen war. Das so behandelte Abwasser, das durch die Belüftung ca. 2 bis 3 mg/l Sauerstoff aufgenommen hatte, wurde der oben angeführten Fäulnisprobe unterzogen. Es bildete auch nach Tagen keinen Schwefelwasserstoff mehr, war also praktisch ausgefault.

Um die Belästigung durch den entweichenden Schwefelwasserstoff der Umgebung der Anlage hintanzuhalten, wurde das Verfahren der einfachen Belüftung modifiziert. Die in einem Belüftungstank gesammelten Überläufe aus der letzten Faulkammer wurden zunächst mit einer Lösung von Eisenvitriol versetzt, wodurch sich das Abwasser infolge Bildung von feinstverteiltem Eisensulfid (FeS) sofort tiefschwarz färbte. Bei der nun einsetzenden Intensivbelüftung trat kein Schwefelwasserstoffgeruch mehr auf und das Wasser nahm erst eine grünschwarze und dann eine immer heller werdende Braunfärbung an, wobei sich das Eisensulfid in Eisenoxydhydrat umwandelte. Beim Stehenlassen ballte sich der rostfarbige Eisenniederschlag zu Flocken zusammen, die sich zu Boden setzten. Das vor der Behandlung angetrübte, bzw. opaleszierende Abwasser wurde nach dem Absetzen des Flockenniederschlages klar, enthielt zwar noch organische abbaufähige Stoffe, konnte aber in dosiertem Ablauf, ohne Mißstände hervorzurufen, abgeleitet werden.

Abwässer der Verarbeitung landwirtschaftlicher Produkte

enthalten vielfach Eiweißverbindungen. Sie stammen hauptsächlich aus pflanzlichem oder tierischem Protoplasma. Besonders dann, wenn die Abwässer in erwärmtem Zustand anfallen, gehen diese Stoffe rasch in Fäulnis über, wobei die schwefelhaltigen Komponenten durch die anaeroben bakteriellen Vorgänge Schwefelwasserstoff entwickeln, der sich durch den Geruch bemerkbar macht. Aber auch wenn am Ablauf der Abwässer die Zersetzungsprodukte noch nicht in Erscheinung treten, können sie in einem unzureichenden Vorfluter — oft erst nach einer längeren Fließstrecke — nach Inanspruchnahme des gesamten verfügbaren Sauerstoffanbotes eine polysaprobe Gewässerzone mit allen ihren Begleiterscheinungen verursachen.

Häufig ist unter solchen extremen Verhältnissen das Wasser mehr oder weniger schwarz. Eine Probe davon, mit etwas Salzsäure versetzt, wird entfärbt, wobei sich der Schwefelwasserstoffgeruch verstärkt. Es handelt sich um Schwefeleisen, das sich aus dem durch Fäulnis entstandenen Schwefelwasserstoff und den im Abwasser oder im Vorfluter vorhandenen Eisenverbindungen gebildet hat. Dieses Eisensulfid fällt in feinst verteilter, mitunter kolloidaler Form an. Wird es von der fließenden Welle in eine bereits Sauerstoff führende Gewässerzone gebracht, oxydiert es zu Eisenhydroxyd, was mit einer Sauerstoffzehrung verbunden ist.

Das Auftreten von Schwefelwasserstoff oder Eisensulfid in Gewässern muß keineswegs immer auf häusliche oder gewerbliche fäulnisfähige Abwässer oder Abfallstoffe zurückzuführen sein. Wenn protoplasmahaltige

und damit eiweißreiche Pflanzenteile, insbesondere wenig verholzte, in einem Gewässer angehäuft werden, geraten sie unter anaeroben Bedingungen in Zersetzung und es kommt zur Bildung von Schwefelwasserstoff, eventuell auch zur Abscheidung von Schwefeleisen.

Bei der Schilfbekämpfung in Fischteichen durch Abmähen der im Frühjahr und Sommer über Wasser heranwachsenden Sprosse wird empfohlen, die abgemähten Pflanzenteile auf dem Teichboden als Gründüngung zu belassen. Wird dies in kleineren, stark verschilften Teichen in zu reichlichem Maße in der Form gemacht, daß die Pflanzenreste zusammengehäuft werden, entstehen solcherart oft Fäulnisherde, wobei der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff einen weitgehenden Sauerstoffschwund im Wasser verursachen kann.

In nährstoffreichen (eutrophen) Teichen oder Seen kommt es zuweilen im Sommer zu einer Massentwicklung von Blaualgen (zum Beispiel *Aphanizomenon flos-aquae*) oder im Winter zu einer solchen der Burgunderblutalge *Oscillatoria rubescens*. Die eine grüne, bzw. eine rote Wasserblüte bildenden, an der Wasseroberfläche treibenden Algen werden vom Winde in Buchten oder am Ufer zusammengetrieben, wo sie absterben und in Fäulnis geraten. Es entsteht so eine sekundäre Selbstverunreinigung des Wassers.

In stehenden oder langsam fließenden, zu Versumpfung neigenden Gewässern mit reichlicher Flora sind Faulschlammbildungen (Sapropel) typisch. Die protoplasmatischen Eiweißbestandteile gehen dabei unter Schwefelwasserstoffbildung rascher in reduktive Zersetzung über als die Zellulosebestandteile, die bakteriell in Methan — neben Kohlensäure und Wasser — umgewandelt werden. Die graue bis schwarze Färbung dieses Sapropels ist auf Eisensulfid zurückzuführen, das mit Salzsäure nachgewiesen werden kann.

In einem kleinen Bach, dessen Ufer dicht mit Landpflanzen (Kräutern und Sträuchern) bestanden waren, konnten wir an verschiedenen Ausbuchtungen des Bettes mächtige Sapropelbänke feststellen. Der Bach führt reines Wasser ohne jedweden Abwasserzufluß und liegt abseits von Siedlungen. Im Herbst gelangten Laub und andere abgestorbene Pflanzenteile in das Gerinne und diese vegetabilischen Reste wurden durch Regenwässer an einzelnen Stellen angehäuft und mit stark lehmigem Sand, den der Bach mitführte, überdeckt. Als diese stark feuchten Ablagerungen mit einem Spaten herausgestochen wurden, rochen sie deutlich nach Schwefelwasserstoff und bildeten eine schwarze schmierige Masse, aus welcher Baumblätter, Stengelstücke, Wurzelteile etc. herausgenommen werden konnten, die nach Abspülen, ebenso wie die Sandkörner, einen feinen

Oberflächenbelag von schwarzem Eisensulfid zeigten, das sich in verdünnter Salzsäure unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff auflöste.

Viele gewerblichen oder industriellen, organisch belasteten Abwässer verursachen, wie bereits früher erwähnt, durch die gleichen biochemischen Vorgänge Geruchsbelästigungen und sonstige Unzukömmlichkeiten in kleinen Vorflutern. Dies gilt zum Beispiel vielfach für die

Abwässer Molkereien.

die ein unscheinbares Dorfbächlein als Vorflut benützen. Solche, oft langsam fließende wasserarme Gerinne, die noch zusätzlich von den Dorfbewohnern mit allerlei Abwässern und Abfallstoffen versorgt werden, übersteigen in ihrer Verunreinigung oft den Zustand, den man als polysaprob bezeichnet. Wir möchten sie als hypersaprob kennzeichnen. Der bekannte „Abwasserpilz“, die zottenbildende Bakterie *Sphaerotilus natans*, die sonst durch ihre üppige Wucherung für die polysaprobe Zone charakteristisch ist, gedeiht hier infolge des Auftretens von freiem Schwefelwasserstoff und des Fehlens von Sauerstoff, trotz Vorhandensein der nötigen Nährstoffe, nicht. Erst viel weiter bachabwärts, wenn der Schwefelwasserstoff entwichen oder oxydiert ist, tritt der *Sphaerotilus* in Erscheinung, besonders wenn der Bach infolge verstärkten Gefälles eine etwas lebhaftere Strömung bekommt. Erfreulicherweise sind die Abwasserhältnisse kleinerer Molkereien auf dem Lande derzeit nur in selteneren Fällen so schlecht, wie sie eben auf Grund konkreter Wahrnehmungen geschildert wurden.

In vielen Fällen besitzen ländliche Genossenschaftsmolkereien eine „Kläranlage“. Diese besteht zumeist aus einigen durchflossenen Kammern, in welchen sich die festen, bzw. ausgeflockten Stoffe — vorwiegend Eiweißverbindungen — absetzen und in Fäulnis übergehen, während der im Abwasser vorhandene Milchzucker zu Milchsäure vergärt, die weiter abgebaut (mineralisiert) wird. Die durch Gasentwicklung an die Oberfläche getriebenen Schwimmstoffe werden durch Tauchwände zurückgehalten. Der Abfluß dieser Anlage ist aber noch keineswegs befriedigend: Er riecht nach Schwefelwasserstoff, der durch die anaerobe Zersetzung schwefelhaltiger Eiweißbausteine, wie Cystin und Methionin entstanden ist, während andere Aminosäuren beim stufenweisen biochemischen Abbau übelriechende Fäulnisbasen liefern, die zum Teil Ammoniak abspalten.

Da die Faulkammern im Verhältnis zur Menge der täglich anfallenden Betriebsabwässer (die Kühlwässer sollen nicht in die Anlage eingeleitet werden) in ihrem gesamten Rauminhalt häufig zu gering bemessen sind, reicht die zu kurze Durchlaufzeit des Abwassers für eine weitgehende Ausfäulung nicht aus. Zudem fallen die Molkereiabwässer nur zu gewissen

Tagesstunden, dann aber stoßweise an. Dieser Abwasserstoß bedingt — wenn den Faulkammern kein Ausgleichsbecken nachgeschaltet ist — einen stoßweisen Abfluß schwefelwasserstoffhaltiger Abwässer, der naturgemäß im Vorfluter größere Mißstände verursacht, als wenn das Abwasser in geringer Menge, auf viele Stunden verteilt, dosiert abgelassen wird.

Der Schwefelwasserstoff läßt sich übrigens aus dem Abwasser durch Belüftung entfernen, was zum Beispiel durch Errichtung einer zweckmäßig konstruierten Kaskade nach dem Ablauf aus der Kläranlage erreicht werden kann. Ob damit auch eine Anreicherung an Sauerstoff möglich ist — was im Hinblick auf die Verhältnisse im Vorfluter sehr wünschenswert erscheint — hängt von der Konzentration des abfließenden Abwassers an organischen Kolloiden ab. Untersuchungen in unserem Laboratorium an der Technischen Hochschule in Wien haben nämlich gezeigt, daß solche Verbindungen die Aufnahmefähigkeit des Wassers für Luftsauerstoff wesentlich stärker herabsetzen als anorganische Salze.

Ähnlich wie die Molkereiabwässer können sich auch die

D i f f u s i o n s - u n d S c h n i t z e l p r e ß w ä s s e r d e r R ü b e n - z u c k e r f a b r i k e n

auf kleinere Vorfluter auswirken. Obwohl die großen und modern eingerichteten Betriebe dieser Art durch das neuzeitige Verfahren der kontinuierlichen Diffusion in den sogenannten Diffusionstürmen der Sorge um die klaglose Beseitigung dieser stark fäulnisfähigen Abwässer enthoben sind — weil dieselben nunmehr in den Produktionsprozeß zurückgenommen werden —, gibt es noch vielfach kleinere Zuckerfabriken, die nach dem alten Batterieverfahren arbeiten.

Für je 100 kg verarbeitete Rüben fallen durchschnittlich 120 kg Diffusionsablaufwässer und etwa 50 kg Schnitzelpreßwässer an. Erstere haben einen Restzuckergehalt von ca. 0,1 %, letztere einen solchen bis zu 0,3 %. Außer der Saccharose (Rohrzucker) sind in diesen Abwässern enthalten: Pentosen, Pektin, anorganische Salze — insbesondere von Kalium und Magnesium als Phosphate, Chloride, Sulfate —, ferner eiweißartige Verbindungen, Aminosäuren, Amine, sowie ungelöste Stoffe, vor allem feine und feinste Pülperteilchen von den Rübenschnitzeln. Überdies sind, wenn auch in geringer Menge, feinteilige mineralische Partikeln vorhanden, meist Lehmteilchen, die beim Waschen den Furchen und Runsen der Rüben zurückgeblieben sind.

Diese Diffusions- und Preßwässer fallen erwärmtem Zustand und gehen daher rasch in saure Gärung über, wobei zuerst die Kohlehydrate Milchsäure und eventuell Buttersäure umgewandelt werden.

Etwas später setzt dann die Eiweißfäulnis unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein.

In einem Falle konnten den Verlauf dieser Vorgänge in einem kleinen Vorfluter verfolgen:

In der betreffenden Fabrik wurden die Rübenschwemm- und -waschwässer in Absetzteichen mechanisch gereinigt und im Rücknahmeverfahren wiederverwendet. Die stark getrübbten Diffusions- und Preßwässer hingegen wurden in einen kleinen Bach eingeleitet, der während der Kampagne eine so geringe Wasserführung hat, daß nicht einmal ein Verdünnungsverhältnis von 1 : 1 erzielt werden konnte. Es herrschten also die anaeroben Zersetzungs Vorgänge absolut vor. Die Konzentration des Abwassers war sehr hoch und daraus erklärt es sich, daß selbst an der Grenze zwischen Luft und Wasser am Uferende die Abwasserbakterie *Sphaerotilus natans* fehlte. In stärker verdünnten Abwässern dieser Art tritt sie in zottenförmigen Wucherungen auf. Sie verträgt aber, nach den Untersuchungen von *Wuhrmann*, keine höheren Konzentrationen von Aminosäuren wie Tryptophan, Cystin und Methionin. Diese waren aber unserem Falle reichlich vorhanden.

Etwa 1,5 km unterhalb der Einleitungsstelle verfärbte sich das an sich graue Abwasser und wurde grünlichschwarz bis schwarz. Ein Geruch nach Eiweißzersetzungsprodukten und Schwefelwasserstoff machte sich bemerkbar. Die im Abwasser vorhandenen oder von den Uferböschungen abgeschwemmten eisenoxydhaltigen Lehmteilchen wurden durch den Schwefelwasserstoff in schwarzes Eisensulfid verwandelt, das in feiner Verteilung im Wasser schwebte und sich an allen im Bachbett liegenden festen Gegenständen, wie Steinen, Sandkörnern, abgestorbenen Pflanzenteilen usw. als feiner Belag niederschlug. An der Bachsohle lagerten sich an langsam fließenden Stellen zwischen den reichlich vorhandenen Pflanzenresten des teilweise stark verschilften Baches die Pülpeteilchen und auch ausgeflockte organische Kolloide des Abwassers ab, wodurch ein lockerer schwarzer Schlamm entstand. Das Wasser war vollkommen sauerstofffrei und blieb es noch weitere 7 km bachabwärts. Die Kohlehydrate waren dann bereits ausgegoren und die Konzentration an fäulnisfähigen Substanzen, gemessen am Gehalt an organischem Stickstoff, war wesentlich geringer geworden.

Aber erst als der Bach durch einen einmündenden Zufluß von reinem und sauerstoffreichen Wasser auf etwa das Fünffache verdünnt wurde, setzten die aeroben Abbauvorgänge ein, was an der beginnenden Nitratbildung festgestellt werden konnte. Die im Freiland gemachten Beobachtungen bestätigen die — von uns in Laboratoriumsversuchen ermittelte — Tatsache, daß die Diffusions- und Preßwässer in der Konzentration,

in welcher sie in der Fabrik anfallen, besonders bei Zimmertemperatur rasch in Gärung und Fäulnis übergehen, daß sich die anaeroben Abbauvorgänge dann aber allmählich verlangsamen und schließlich zu einem gewissen Stillstand kommen. Offenbar wird durch Ansammlung von Bakteriengiften der weitere Abbau gehemmt. Dem könnte, wenigstens experimentell, wie schon Pringsheim erwähnt, durch Verwendung von Bakterienreinkulturen, zum Beispiel *Bact. putrificus*, vorgebeugt werden.

Bei unseren Versuchen wurde in einer Verdünnungsreihe des Abwassers festgestellt, daß bei stärkeren Verdünnungen, zum Beispiel 10- bis 20 fach, der Abbau mit dem ursprünglich vorhandenen Bakteriengemisch zu Ende geführt werden konnte, wobei durch den bloßen Kontakt mit der Luft, ohne zusätzliche Belüftung, aerobe Bedingungen, wenigstens in der zweiten Phase des Abbaues, gegeben waren. Mit dem Auftreten von einzelligen grünen Algen waren diese Vorgänge im großen ganzen abgeschlossen.

Am Boden des früher erwähnten Abwasserbaches der Zuckerfabrik, ca. 9 km unterhalb der Einleitungsstelle der Abwässer — dort wo nach Einmündung eines Nebenbaches bereits aerobe Verhältnisse einzusetzen begannen —, lagen von obenher eingeschwemmte schwarze sapropelische Ablagerungen. Als nach Beendigung der Zuckerrübenkampagne die Zufuhr der Abwässer aufhörte und wieder sauerstoffhaltiges Wasser über die Bachsohle floß, erlangte der Schlamm nach und nach oberflächlich wieder seine normale braungraue Beschaffenheit, weil das Eisensulfid durch den Sauerstoff oxydiert worden war. Stocherte man mit einem Stabe in den Schlamm, so entwichen Gasblasen, die aber nur mehr wenig nach Schwefelwasserstoff rochen. Es handelte sich vornehmlich um Methan und Kohlendioxyd, die durch den langsamer verlaufenden Zelluloseabbau gebildet wurden, während die Eiweißzersetzung nahezu abgeklungen war.

Freier Schwefelwasserstoff oder Sulfide sind in manchen Abwässern schon von den Produktionsvorgängen her vorhanden und entstehen nicht erst im Wege der Fäulnis. Dies ist zum Beispiel der Fall bei den Abwässern der

Zellwolle-(Viskose-)fabriken

Die verschiedenen, beim Viskoseprozeß anfallenden Produktionsabwässer sind teils sauer, teils alkalisch. Ihr Gemisch, wie es die Fabrik verläßt, ist durch den überwiegenden Gehalt an freier Schwefelsäure mehr oder weniger stark sauer. Es riecht nach Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff (Kohlenstoffdisulfid) und enthält meist größere Mengen an Natriumsulfat, neben ungelösten und kolloidalen Hemizellulosen. Letztere flocken in saurer Lösung allmählich aus und können in Absetzteichen zurückgehalten werden. Es gibt verschiedene Verfahren, durch welche der

Gehalt dieser Abwässer an Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Natriumsulfat stark vermindert werden kann, doch wird deren Anwendung vielfach durch wirtschaftliche Erwägungen beeinflusst.

Der Schwefelkohlenstoff (CS_2) ist bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig, verdunstet wegen seines niedrigen Siedepunktes ($+60^\circ \text{C}$) leicht, was aber in wässriger Suspension, auch bei Belüftung, erschwert ist. Seine Löslichkeit in Wasser ist gering und beträgt bei 20°C nur 0,18 ‰. Der üble Geruch von Schwefelkohlenstoff ist der reinen, wasserhellen Flüssigkeit nicht eigen, sondern entsteht erst durch Einwirkung von Licht und Wasser. Schwefelkohlenstoff ist ein noch stärkeres Nervengift als Schwefelwasserstoff. In einem Gewässer kann er, mit dem Abwasser eingebracht, bei ungenügend starker Verdünnung eine biologisch verödete Zone hervorrufen.

Der Nachweis von Schwefelkohlenstoff gelingt ähnlich wie beim Schwefelwasserstoff durch Umwandlung in schwarzes Bleisulfid, doch muß bei Anwesenheit beider Stoffe der Schwefelwasserstoff zuerst ausgeschaltet werden. Zum quantitativen Nachweis von Schwefelkohlenstoff in Viskoseabwässern haben wir daher in Anlehnung an die Tüpfelreaktion nach Feigl folgendes Verfahren ausgearbeitet

2 ml, eventuell verdünntes Probenwasser werden, um den Schwefelwasserstoff zu oxydieren, tropfenweise mit starkem Bromwasser versetzt, bis bleibende Gelbfärbung eintritt, die mit einem Körnchen Natriumsulfid beseitigt wird, wobei ein kleiner Überschuß an letzterem nicht störend wirkt. Hiierauf werden 4 ml Formaldehyd (40 ‰) zugesetzt. Nach Umschütteln fügt man 2 ml alkalische Plumbitlösung zu (0,5 g Bleiacetat in 20 ml dest. Wasser + 20 g Kaliumhydroxyd). Nach gutem Vermischen wird mit gleichbehandelten Teststufen verglichen. Als Test dient eine gesättigte Lösung von Schwefelkohlenstoff in dest. Wasser, die in brauner Flasche aufbewahrt wird, auf deren Boden ein Überschuß an Schwefelkohlenstoff liegen muß. Die Lösung enthält bei

0°C	2040 mg/l CS_2
10°C	1940 mg/l CS_2
20°C	1790 mg/l CS_2
30°C	1550 mg/l CS_2

Beim Ansetzen der entsprechend verdünnten Testlösungen ist die Temperatur der gesättigten Stammlösung zu berücksichtigen. Zwischenstufen können durch Interpolation ermittelt werden. Nach vorgenommener Eichung lassen sich auch die zur Prüfung auf Schwefelwasserstoff bestimmten Farbstufen des Hellige-Komparators verwenden, was das jeweilige Ansetzen Testlösungen erspart.

Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff können aus den Zellwolle-abwässern durch eine möglichst intensive Belüftung ganz oder teilweise ausgetrieben werden. Die einfachste und billigste Möglichkeit hiezu besteht in der Errichtung von vielstufigen Kaskaden, auf welchen das Abwasser in zahlreiche dünne Wasserstrahlen zerteilt wird, die immer wieder auf Prallflächen fallen, wodurch die Berührung mit der Luft verstärkt wird. Dabei entweichen Schwefelwasserstoffgas und Schwefelkohlenstoffdämpfe, die in der unmittelbaren Umgebung eine Geruchsbelästigung hervorrufen.

Bei der Überprüfung der Wirkung solcher Kaskaden — deren Einrichtung aus Bild 1 zu ersehen ist — konnten wir feststellen, daß der Entgasungseffekt am günstigsten war, wenn das Wasser in ganz dünnen, von einander getrennten Wasserstrahlen über die Kaskadenstufen rieselte. Dann betrug die Abnahme an Schwefelwasserstoff, im Durchschnitt einer Reihe von Messungen, bei einem Ausgangswert (Zulauf zur Kaskade) von ca. 4 mg/l H_2S , etwa 47 %, die Abnahme an Schwefelkohlenstoff, bei einem Ausgangswert von ca. 39 mg/l CS_2 , etwa 46 %. Wurde aber die Kaskade zu stark belastet, so ergab sich eine Abnahme des Schwefelwasserstoffs (Ausgangswert ca. 6 mg/l H_2S) von ca. 38 % und jene des Schwefelkohlenstoffs (Ausgangswert ca. 36 mg/l CS_2) von nur 21 %.

Derartige Belüftungskaskaden können vorteilhaft auch zur Anreicherung von Sauerstoff in organisch verunreinigten Abwässern benützt werden (siehe Bild 2), vorausgesetzt, daß deren Konzentration an organischen Kolloiden nicht hoch ist. Der Luftsauerstoff-Sättigungswert solcher Abwässer ist nämlich recht gering. In den Belebtschlammanlagen zur biochemischen Reinigung von Abwässern (zum Beispiel der städtischen), die mit Bürstenwalzen oder feinblasiger Druckluft arbeiten, beträgt die, allerdings fortlaufend andauernde Sauerstoffaufnahme oft nur 1 bis 2 mg/l O_2 , was jedoch in diesem Falle für den Ablauf der biochemischen Abbauvorgänge ausreicht.

Bei der Verarbeitung von Holz auf Zellulose durch saure Kochung mit Calciumbisulfitleauge geht ungefähr die Hälfte der Holzmenge in Form verschiedener Verbindungen in Lösung. Hauptsächlich sind es Zuckerarten und das Lignin, letzteres als ligninsulfosaures Calcium, neben etwas freier schwefliger Säure, bzw. Sulfiten, sowie Sulfaten und Thiosulfaten. Diese schwefelhaltigen

Ablaugen der Sulfitzellulosefabriken

können bei entsprechender Verdünnung unter anaeroben Bedingungen durch Bakterien zu Schwefelwasserstoff reduziert werden. So erklärt sich in Gewässern, in welche solche Ablaugen eingeleitet werden, das Vor-

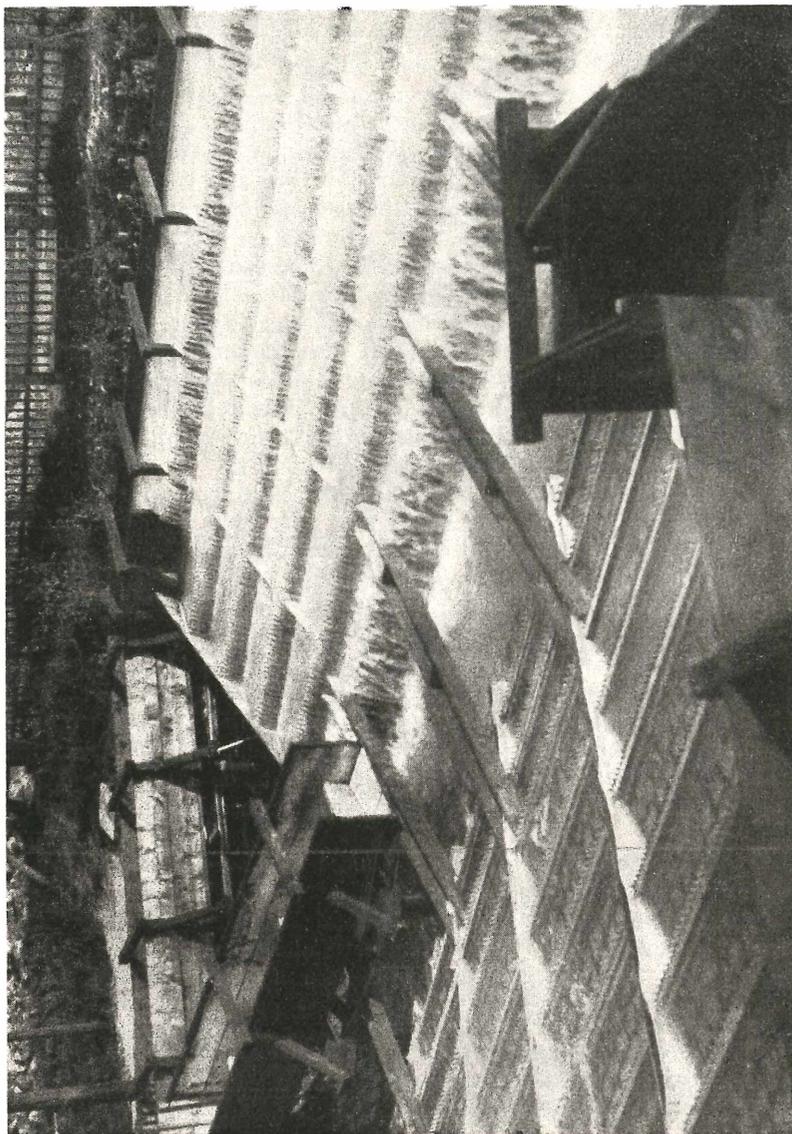
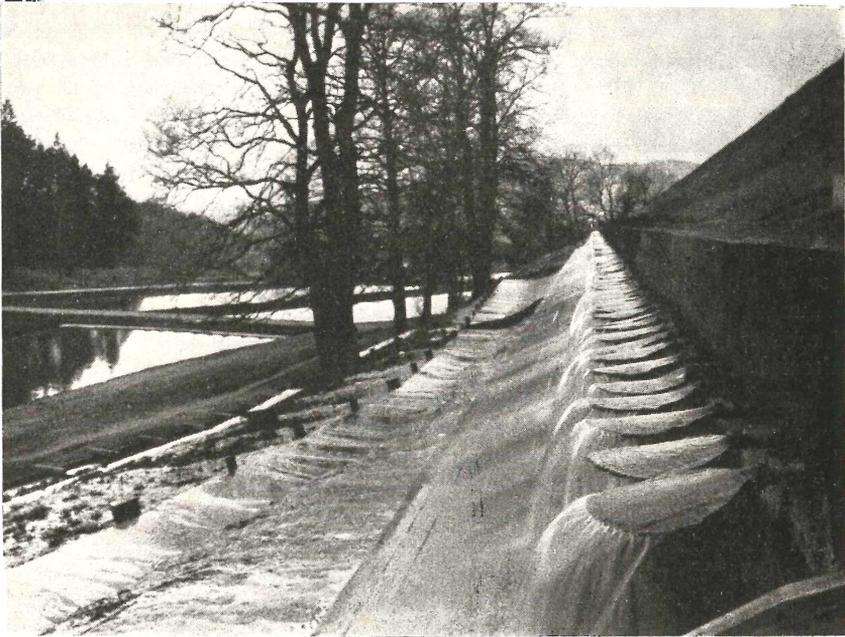


Abb. 1.

*Abb. 2.*

kommen von schwarzen Flecken (Eisensulfid) an der Unterseite von Steinen, besonders an Stellen geringer Strömung.

Werden Sulfitablaugen in Seen oder Staubecken eingebracht, in welchen sie zufolge ihres höheren spezifischen Gewichtes zu Boden sinken, dann treten in den tieferen Schichten dieser Gewässer anaerobe Zustände ein, unter welchen die erwähnten bakteriellen Reduktionsprozesse in größerem Ausmaße vor sich gehen können, wobei sich das Tiefenwasser mit Schwefelwasserstoff anreichert. Wenn dann durch die thermisch bedingten Umschichtungen der Schwefelwasserstoff in die oberen Wasserschichten gelangt, kommt es zu großen Fischsterben, die sich in solchen Gewässern alljährlich wiederholen können. Ein geradezu klassisch zu nennendes Beispiel dieser Art ist die Bleilochsperre an der Saale.

Bei der Verarbeitung von Rohhäuten zu Leder wird in einer vorbereitenden Produktionsphase, der Äscherung, Kalkmilch unter Zusatz von Natriumsulfid (Na_2S) oder Natriumhydrosulfid (NaHS) verwendet. Die

Äscherabwasser der Lederfabriken

enthalten fast die gesamte Menge der zugesetzten Sulfide, umgerechnet auf Sulfidschwefel etwa 1800 mg/l und sind hochalkalisch ($\text{pH} = \text{ca. } 12$). Diese Äscherbrühen werden in der Fabrik, meist in den Vormittagsstunden, stoßweise abgelassen und können dann in einem Vorfluter oder in einem städtischen Kanal sehr arge Unzukömmlichkeiten verursachen. Die verschiedenen übrigen Abwasserarten, zum Beispiel einer Chromlederfabrik, sind mehr oder weniger sauer und mengenmäßig bedeutend. Die Äscherbrühen machen nur etwa 4 % des gesamten Abwasservolumens aus, sind aber sehr konzentriert, weil sie außer ihrem Gehalt an anorganischen Verbindungen noch große Mengen an Eiweißstoffen aus den Rohhäuten in Lösung bringen und überdies viel Abfallbestandteile in fester Form enthalten. Durch Vermischung mit den Äscherbrühen wird aus den chromhaltigen Abwässern das Chrom als unlösliches Hydroxyd ausgeschieden und kann, zusammen mit den anderen Feststoffen, in Absetzanlagen zurückgehalten werden. Werden letztere als Misch- und Speicherbecken ausgebaut, so ist der resultierende Abfluß noch immer alkalisch und enthält ca. 90 % der Sulfide aus dem Äscher.

Um sie zu beseitigen, werden in modernen Lederfabriken diese Abwässer mit Eisenvitriol versetzt, wodurch die bekannte Schwarzfärbung eintritt. In einer Oxydationsanlage nach Art der Belebtschlammbecken wird das Eisensulfid in rostfarbiges Eisenoxydhydrat verwandelt, das verschiedene im Abwasser vorhandene organische Kolloide adsorbiert. Der entstehende Schlamm wird in einem Nachklärbecken gesammelt und das gereinigte Abwasser kann bedenkenlos dem Vorfluter übergeben werden.

In kleinen Gerbereien ist aber dieses Verfahren wegen der hohen Investitionskosten wirtschaftlich oft nicht tragbar. Für solche Fälle haben wir ein Verfahren ausgearbeitet, um die Sulfide mittels aktivem Chlor zu oxydieren. Versuche, die Äscherbrühen unmittelbar der Chlorung zu unterziehen, haben sich nicht als zweckmäßig erwiesen, weil ein erheblicher Teil des Chlorzusatzes zur Fällung von Eiweißkolloiden verbraucht und die gesamte erforderliche Chlormenge zu groß wird, abgesehen davon, daß der dabei in großer Menge entstehende voluminöse, stark wasserhaltige Schlamm schwer zu bewältigen ist.

Viele Kleingerbereien haben schon von früher her mehrkammerige Absetzanlagen, in denen alle Abwässer zusammengeleitet werden und in welchen sich der anfallende Schlamm sammelt. Die Äscherbrühen werden oft aus einem eigenen Sammelbecken diesen Kammern zugeführt. Geschieht dies, wie zumeist, in der Weise, daß diese Abwässer zur Gänze dann abgelassen werden, wenn sie eben anfallen, so erfolgt auf diesen stoßweisen

Zulauf in das Kammersystem, das keine Speichermöglichkeit bietet, ein stoßweiser Ablauf mit allen seinen unerwünschten Nebenerscheinungen. Für eine wirtschaftlich günstige Chlorbehandlung der Sulfide ist es erforderlich, daß die Äscherwässer dosiert dem Absetzbehälter zugeführt werden, der als Misch- und Speicherbecken für die gesamten Abwässer eingerichtet ist und aus welchem das gemischte Abwasser in gleichmäßigem, auf möglichst lange Zeit verteilten Abfluß abgeleitet werden kann. An diesen Abfluß ist die Chlorungsanlage anzuschalten. Man kann mit gasförmigem Chlor (aus der Stahlflasche) oxydieren oder Natriumhypochlorit (Chlorlauge) verwenden.

Für ähnliche Zwecke wird häufig das Prinzip der Kippbecherdosierung angewendet, das auch im gegenständlichen Falle vorgesehen worden war. Die Menge der anzuwendenden Chlorlauge wurde aus dem Gehalt derselben an aktivem Chlor und dem Chlorbedarf des Abwassers bis zur vollkommeneu Oxydation der Sulfide berechnet. Ein mäßiger Überschuß an Chlor wirkt nicht störend, da die im Abwasser noch vorhandenen organischen Stoffe durch ihre Chlorzehrung eine Überdosierung kompensieren.

In einigen konkreten Fällen handelte es sich darum, nur die Sulfide zu beseitigen, um Geruchsbelästigungen zu vermeiden, die sich bei der Ableitung des mechanisch geklärten Gerbereiabwassers in kleinen, nur wenig Wasser führenden Gerinnen im besiedelten Gebiet ergaben.

Schwefelwasserstoff kommt auch in den Abwässern vieler anderen Produktionszweige vor, sei es im Wege nachträglich einsetzender Fäulnis oder durch produktionsbedingte Vorgänge. In den

Stroh pappenfabriken

wird das als Rohstoff verwendete Stroh mit Kalkmilch aufgeschlossen, um einen für die Pappenerzeugung brauchbaren Stoffbrei zu erhalten. In 1 t Weizenstroh sind 2,5 kg Schwefel in gebundener Form enthalten. Davon gelangen mindestens 1,5 kg in das Abwasser und werden dann durch die Einwirkung anaerober Bakterien in Schwefelwasserstoff verwandelt. Auch in diesem Falle hat man bei der Reinigung der Abwässer durch Zusatz von Eisensulfat bei aerober Nachbehandlung gute Erfolge erzielt. In den

Flachs- und Hanfröstereien

wird zur Freilegung der in den Stengeln vorhandenen Bastfasern ein natürlich verlaufender Gärungs- und Fäulnisvorgang durch Einlegen des Rohmaterials in warmes Wasser eingeleitet (Warmwasserröste). Dabei werden die Eiweißstoffe sowie die harzigen und schleimigen Kittsubstanzen in zahlreiche lösliche oder kolloidale Verbindungen umgewandelt. Diese sind dann im „Röstwasser“, das als konzentriertes Abwasser anfällt, ent-

halten. Die schwefelhaltigen Bestandteile desselben verwandeln sich in Schwefelwasserstoff. Von den verschiedenen Verfahren, die zur Reinigung dieser Abwässer erprobt wurden, hat sich auch eine Vorbehandlung mit Eisenvitriol und Kalkmilch als Entlastungsmaßnahme bewährt. Vom Produktionsprozeß stammender Schwefelwasserstoff ist auch im

Gasgeneratorabwasser,

je nach dem verwendeten Brennstoff, oft in beträchtlicher Menge enthalten. Die Entschwefelung dieses Abwassers ist auf verschiedene Arten möglich: Intensivbelüftung, Durchleiten von heißen Abgasen der Kraftmaschinen mit anschließender Verbrennung des Schwefelwasserstoffs, Behandlung des Abwassers mit ausgefälltem Eisenhydroxyd, wobei auch elementarer Schwefel gewonnen werden kann, sind einige der Möglichkeiten, die in das Reinigungssystem dieser Abwässer, das auch die Beseitigung anderer Abwasserbestandteile (Teer, Ruß, Cyanwasserstoff, Phenole, Ammoniak) zu berücksichtigen hat, eingebaut werden können. Auch eine Rücknahme des vorgereinigten Abwassers zur Gewinnung von Wasserdampf, der bei der Gaserzeugung verwendet wird, kommt unter Umständen in Betracht. Welche Maßnahmen im einzelnen Falle als zweckmäßig und wirtschaftlich erscheinen, hängt von der Art und Größe der Generatorgasanlage und den örtlichen Verhältnissen ab, Umstände, die übrigens bei der Erstellung jeder industriellen Abwasserreinigungsanlage maßgebend sind.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1958

Band/Volume: [1958](#)

Autor(en)/Author(s): Cerny Adolf

Artikel/Article: [Schwefelwasserstoff und Sulfide in Gewässern und Abwässern
377-394](#)