

## 6. Vorgänge bei der Abwasserreinigung

Je nach Art der Verunreinigung der Abwässer erfolgt die Abwasserreinigung durch mechanische, chemische, biologische und biochemische Vorgänge.

### 6.1. Mechanische und chemische Vorgänge

*Bei der mechanischen Klärung des Abwassers werden die ungelösten, schlammbildenden Sink- und Schwimmstoffe durch Absieben und Abscheiden entfernt.*

Der Prozeß des Absiebens oder Abfischens, der mit Rechen, Gittern oder Siebanlagen vorgenommen wird, stellt nur eine grobe Vorreinigung dar. Dabei werden grobe Stoffe, wie Obst- und Gemüsereste, Lumpen, Papierfetzen, Äste usw. entfernt.

Die ungelösten feineren Stoffe passieren die Rechen und Siebanlagen und werden in Sandfängen, Fett- und Leichtflüssigkeitsabscheidern und Absetzbecken zurückgehalten. In diesen läuft der eigentliche Ausscheidungsvorgang ab.

Die Behandlung vorwiegend in der Industrie anfallender Abwässer erfolgt auch durch chemische Vorgänge, wie Neutralisation, Fällung und Chlorung.

#### Neutralisation

Bei der Neutralisation erfolgt die Umsetzung einer Säure mit einer Base bis zu dem Punkt, an dem die Lösung weder sauer noch basisch reagiert. Dies tritt ein, wenn die Konzentration der den sauren Charakter bestimmenden Wasserstoffionen und der den basischen Charakter bestimmenden Hydroxylionen gleich ist. In diesem Falle treten beide zu undissoziiertem Wasser nach der Gleichung  $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$  zusammen.

In der Praxis werden den sauren Abwässern mit freien mineralischen oder organischen Säuren basische Materialien zugesetzt (Kalkmilch, Kalkstein oder Abfallstoffe mit alkalischer Reaktion, wie Asche), so daß eine Neutralisation eintritt.

#### Fällung

Die Fällung wird meist dort angewendet, wo eine weitgehendere Reinigung als durch mechanische Klärung erreicht werden soll. Hierbei werden durch Zugabe von bestimmten Metallsalzen (vorwiegend Aluminium- oder Eisensalze) die kolloidal gelösten organischen und anorganischen Stoffe ausgefällt. Diese Metallsalze bilden bei

ihrer Lösung in Wasser das entsprechende Hydroxid, das in Flockenform anfällt, organische Stoffe einschließt oder adsorbiert und diese beim Absetzvorgang mit zu Boden reißt.

Viele gewerbliche Abwässer haben einen hohen Gehalt an Phenolen. Diese Abwasserinhaltsstoffe bewirken neben den rein toxischen (besonders bei Fischen) auch andere unerwünschte Erscheinungen, wie die Sauerstoffzehrung in Vorflutern oder die Geschmacksbeeinträchtigung bei Trinkwasser (Chlorphenolbildung).

Die Entfernung des Phenols aus dem Abwasser kann sowohl durch Extraktion, Adsorption oder Fällung erfolgen.

Als Extraktionsmittel werden Benzol, Toluol, Trikresylphosphat oder Phenosolvan verwendet, die das im Abwasser enthaltene Phenol lösen und seine spätere Trennung vom Lösungsmittel zulassen.

Als Adsorptionsmittel findet vorwiegend Aktivkohle Verwendung. Das an die Kohle adsorbierte Phenol wird später durch heiße Gase ausgetrieben oder durch wasserunlösliche Mittel (Benzol, Xylol) ausgewaschen.

Die Ausfällung des Phenols aus Abwässern nach *Cbulkow* [22] erfolgt durch Einleiten von Natronlauge und Chlor. Es kann auch ein biologischer Abbau des Phenols in künstlichen biologischen Anlagen bei einer entsprechenden Verdünnung des industriellen mit häuslichem Abwasser (1 : 10 bis 1 : 20) erfolgen.

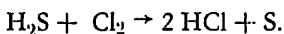
### Abwasserchlorung

Der Hauptzweck der Abwasserchlorung zur Entgiftung organischer Abwässer ist die Abtötung schädlicher Bakterien.

Die als wirksamer Stoff anzusprechende unterchlorige Säure (Hypochlorit) wird entweder direkt in das Abwasser eingebracht (Chlorkalk, Caporit, Natriumhypochlorit) oder entsteht beim Einleiten von Chlorgas in Wasser.

Die Chlorung bewirkt außerdem die Verzögerung von Fäulnisvorgängen im Wasser.

Durch die Chlorung des mechanisch geklärten Abwassers kann dessen Fäulnis bis zu einer genügenden Verdünnung im Vorfluter hinausgezögert werden. Auch dieser Vorgang kommt durch die Abtötung der Mikroorganismen zustande. Ein weiterer Vorteil der Abwasserchlorung ist die Beseitigung von fauligem Geruch. Das einwirkende Chlor zersetzt den geruchbildenden Schwefelwasserstoff nach der Gleichung



## 6.2. Biologische und biochemische Vorgänge

An dem in unseren Gewässern ablaufenden natürlichen Selbstreinigungsprozess sind viele Organismengruppen beteiligt. Ob Bakterien, Pilze und Hefen, Algen, Kleinkrebse, Insektenlarven oder Fische, alle erfüllen dabei die verschiedensten Aufgaben.

Stets sind aber die als Mikroorganismen bezeichneten Gruppen der Bakterien, Hefen und Algen die Initiatoren des Abbaus und der Verarbeitung organischer Substanzen. Bei den Verfahren der Abwasserreinigung nutzt man diese Vorgänge bewußt aus und versucht sie zu steuern.

*Drei Bedingungen* sind für ein einwandfreies Ablaufen der Reinigungsprozesse entscheidend:

- die Schaffung großer Oberflächen zum Ansetzen der Organismen (z. B. beim Tropfkörper für die Ausbildung des biologischen Rasens und beim Belebungsbecken in Form der schwebenden Flocken – Abschn. 7.3.3.)
- die Zuführung von genügend freiem Sauerstoff an das Abwasser
- die intensive Heranführung des Sauerstoffs an die Zelloberfläche der einzelnen Mikroorganismen sowie der notwendige Abtransport der entstandenen Stoffwechselprodukte.

Die Erfüllung dieser Bedingungen wird unter natürlichen Verhältnissen am anschaulichsten demonstriert. Beim Lauf eines Gebirgsbaches erfolgt beim kaskadenartigen Versprühen des Wassers über Steine ein guter Sauerstoffeintrag, und die filmartige Nebeneinanderlagerung der Mikroorganismen gewährleistet eine maximale Zuführung von Sauerstoff an deren Zelloberfläche und die schnellste Abführung der Stoffwechselprodukte.

An Stellen, wo der Anfall von erheblichen Mengen fäulnisfähiger organischer Substanzen mit einer intensiven Heranführung von sauerstoffhaltigem Wasser gekoppelt ist, kommt es zu ungewöhnlichen Häufungen von Organismen (Hafeneinfahrten, Flußmündungen in Seen usw.). Funde von roten Schlammröhrchenwürmern (Tubificiden) mit 60000 bis 70000 Exemplaren pro Quadratmeter [23] lassen die ungeheure Anzahl der beteiligten Mikroorganismen ahnen, die den Hauptteil der Selbstreinigung bewirken.

● *Schlußfolgerung:*

*Eine intensive Zuführung von Sauerstoff zu den organischen fäulnisfähigen Stoffen des Abwassers in einer biologischen Reinigungsanlage muß ebenfalls zu extrem dichten Ansiedlungen von Organismen, d. h. zu günstigen Bedingungen für die natürliche Selbstreinigung führen.*

Das Wesen der Selbstreinigung besteht in dem stufenweisen Abbau der komplizierten organischen Verbindungen bis zu ihren Grundbausteinen. Bei diesem Prozeß wirken die verschiedenen Gruppen der Mikroorganismen zusammen und ergänzen sich in ihren Abbauleistungen. Aus diesem Grunde können die Kohlenhydrate (Stärke, Zellulose) bis zum Kohlendioxid und Methan, die Fette bis zum Kohlendioxid, Methan und Wasserstoff abgebaut werden. Die Mikroorganismen gewinnen aus diesen Abbauvorgängen die Energie für ihre Lebenstätigkeit.

Die meisten *Bakterien* können ihre Nahrungsstoffe aber nicht in fester Form aufnehmen. Durch Ausscheiden von Körpersäften, den Enzymen, werden die festen Substanzen angegriffen, aufgelöst und so für die Aufnahme vorbereitet. Die flüssigen

Nährstoffe gelangen durch Diffusion in das Innere der Bakterienzelle. Diese ist prall gefüllt und erreicht einen Druck bis zu 3 Atmosphären. Sie ist aber nur so lange lebensfähig, wie die Konzentration der im Wasser gelösten Stoffe die der Stoffe in der Bakterienzelle nicht übersteigt.

Ist die Konzentration der Außenlösung stärker, dann tritt aus der Bakterienzelle Wasser aus, und die Zelle schrumpft. Kurzzeitige Schrumpfungen können überwunden werden, längere führen zum Absterben der Zelle (wichtig für den Betrieb von Kläranlagen – keine stoßweisen Überbelastungen!)

Die Bedeutung der Bakterien für die Abwasserreinigungsvorgänge wird durch deren große Anzahl und große Oberfläche noch erhöht.

Ein Milligramm frischer Bakterienmasse enthält 50 bis 100 Millionen Organismen; ein Kilogramm Bakterienmasse hat eine Oberfläche von rund 4000 m<sup>2</sup>.

Als Vergleich sei ein Kilogramm menschlicher Körpermasse herangezogen, die eine Oberfläche von etwa 0,04 m<sup>2</sup> aufweist.

Neben den Mikroorganismen, die ihre Nahrung nur in flüssiger Form aufnehmen, gibt es auch verschiedene Arten, z. B. *Wimpertierchen*, die feste Partikel verwerten. Diese strudeln mit ihren Wimpern die Inhaltsstoffe des Abwassers (anorganische und organische Partikel, Bakterien) zu sich heran und nehmen sie auf. Diese Organismen wirken am stärksten auf die Klärung des Abwassers, ihre chemische Abbauwirkung ist jedoch gering.

Die Gruppe der *Algen* lebt von den beim Abbau entstandenen Grundbausteinen. Diese Organismen sind in der Lage, aus Kohlendioxid und Wasser unter Ausnutzung des Lichts einfache Kohlenhydrate zu bilden, die sie für ihre Lebenstätigkeit benötigen. Bei diesem als *Photosynthese* bezeichneten Vorgang fällt als Nebenprodukt Sauerstoff an.

Die Sauerstoffproduktion ist die wichtigste Eigenschaft der Algen für die Abbauprozesse in der Abwasserbehandlung.

Während durch atmosphärische Belüftung täglich etwa 1 bis 2 g Sauerstoff je m<sup>2</sup> Oberfläche eingetragen werden können, werden durch die Photosynthese der Algen bis zu 25 g Sauerstoff je m<sup>2</sup> Oberfläche und Tag erzeugt [3].

Mit diesen Gruppen sind die wichtigsten für den Abbau der organischen, fäulnisfähigen Substanz verantwortlichen Organismen charakterisiert. Andere Gruppen, wie Würmer, Kleinkrebse, Insektenlarven oder Fische, sind nur für die Vorgänge innerhalb der Nahrungskette von Interesse. Ihre Wirksamkeit wird bei den entsprechenden Abwasserbehandlungsverfahren erläutert.

### 6.3. Untersuchungen des Abwassers

Bei der Untersuchung des Abwassers werden Aussagen über Zusammensetzung und Eigenschaften des Untersuchungsgegenstandes gewonnen. Die Ergebnisse bilden die

zahlenmäßigen Unterlagen für die Beurteilung und Beantwortung von Fragen, die sich bei den Abwasserbehandlungsverfahren ergeben.

Es sind Fragen

- des Reinigungseffektes von Anlagen
- der Einsatzmöglichkeit für eine landwirtschaftliche Abwasserverwertung
- des Einflusses des Abwassers auf Vorfluter und die dadurch entstehenden nachteiligen Folgen

### 6.3.1. Probennahme

Der Zweck der Untersuchung muß schon bei der Probennahme berücksichtigt werden. Dies kann den Zeitpunkt und den Ort der Entnahme betreffen, aber auch die Art der Proben (Einzelproben, Mischproben, korrespondierende Proben).

*Schon bei der Probennahme ist eine gründliche Kenntnis der örtlichen Verhältnisse nötig.*

Die sachgemäße Entnahme der Proben ist von entscheidendem Einfluß auf die analytischen Untersuchungsergebnisse und die spätere richtige Auswertung der Analysenbefunde.

#### Einzelprobe

Bei der Untersuchung des Einflusses auf Vorfluter erweist sich die Einzelprobe als zweckmäßig, weil es hierbei meist auf Erfassung von Höchstwerten der Verunreinigung ankommt.

#### Mischprobe

Bei der Untersuchung von Kläranlagen ist diese stichprobenmäßige Erfassung des Zustandes von zu geringer Aussagekraft. Hier bedient man sich der Mischprobe. In bestimmten Zeitabständen werden dazu Einzelproben entnommen und diese in einem besonderen Gefäß zu einer einheitlichen Probe vereinigt, die dann untersucht wird. Die Zeitdauer der Mischprobe kann unterschiedlich sein. Es können Tages-, Nacht- und Mehrstundendurchschnitte gewählt oder es kann eine Mischung aus Entnahmen innerhalb von 24 h hergestellt werden.

Bei diesen Proben werden die beim Abwasseranfall vorhandenen Unterschiede in der Konzentration mit erfaßt, auch wenn sie nicht einzeln in ihrer Höhe ausgewiesen werden. Besonders für die sogenannten Düngewertanalysen, bei denen Art und Menge der landwirtschaftlich interessanten Abwasserinhaltsstoffe erfaßt werden, ist die Mischprobe von Vorteil.

### Korrespondierende Probe

Bei der Untersuchung der Reinigungswirkung von Anlagen bedient man sich der korrespondierenden Proben. Dabei wird der Kläranlage zu verschiedenen Zeiten und in verschiedenen Stufen des Reinigungsvorganges Abwasser entnommen.

Diese Untersuchungen ermöglichen Aussagen sowohl über die Reinigungswirkung einzelner Anlagenteile als auch über das ganze System.

Bei den korrespondierenden Proben muß die Aufenthaltszeit des Abwassers in den einzelnen Stufen bekannt sein. Diese Zeiten können durch Zusatz von Farbstoffen (Fluorescein, Methylblau), Kochsalz oder Tonaufschwemmungen, aber auch durch radioaktive Materialien getestet werden.

Alle zugesetzten Substanzen müssen eine durch den Reinigungsvorgang des Abwassers nicht berührte, unveränderliche Größe darstellen. So können sie beim Durchlaufen der Anlage zeitlich leicht verfolgt werden.

*Die Probenahme aus Kanälen erfolgt an den Stellen, die eine gute Durchmischung des Abwassers aufweisen.*

Strecken mit Rückstau verfälschen den Schlammanteil im Abwasser. Das Problem der richtigen Durchmischung tritt auch bei der Probenahme aus Vorflutern auf. Es ist sehr oft zu beobachten, daß sich in Flußläufen kilometerlange „Abwasserfahnen“ bilden, die sich mit dem Flußwasser nur schwer vermischen. Ursache für diese schlechte Durchmischung können Konzentrationsunterschiede (Salzgehalt), aber auch unterschiedliche Temperaturen beider Wasserkörper sein. Das Abfüllen der Proben muß sorgfältig vorgenommen werden.

Entnahmegерäte und Transportgefäße müssen frei von Verunreinigungen sein und sollen vor der Benutzung mehrmals mit dem zu untersuchenden Wasser ausgespült werden.

Für den Transport sind am besten Glasflaschen mit Schliffstopfen geeignet, die luftblasenfrei gefüllt werden. Manche Stoffe werden während des Transports der Proben und der Zeit bis zur Untersuchung durch biologische und chemische Vorgänge beeinflusst. Der Nachweis ist dann gestört, da diese Stoffe verändert werden oder ganz verschwinden können. Beeinflusst werden vor allem Nitrate, Nitrite, freies Chlor, Cyanverbindungen, Schwefelwasserstoff, Phenole u. a. Diese Vorgänge können durch Zusatz von Konservierungsmitteln (Chloroform, Schwefelsäure, Natronlauge) vermieden werden.

#### 6.3.2. Physikalische und chemische Untersuchungen

Es gibt kein bestimmtes Schema, nach dem die Abwässer untersucht werden können.

Der Umfang der Untersuchungen muß ebenso wie die Probenahme von Fall zu Fall entschieden werden und hängt ab von

- der Art des Abwassers

- dem Zweck der Untersuchung
- den örtlichen Verhältnissen

Nur bei der laufenden Untersuchung einer bestimmten Abwasserart oder der ständigen Kontrolle bestimmter Abwasserbehandlungsanlagen bedient man sich zweckmäßigerweise eines bestimmten Schemas. Im folgenden werden die physikalischen und chemischen Untersuchungen wichtiger Abwasserinhaltsstoffe behandelt. Am Ort der Probenahme werden Untersuchungen über die äußere Beschaffenheit des Abwassers, wie Temperatur, Farbe, Trübung und Geruch, sofort durchgeführt.

### Temperaturmessung

Die Messung der Temperatur ist bei Abwässern aus Gewerbe und Industrie sowie bei Kühl- und Kondenswässern von Bedeutung und besonders bei Vorfluteruntersuchungen wichtig.

▮ *Hobe Temperaturen beschleunigen die chemischen und biologischen Umsatzprozesse im Abwasser.*

Ein Erwärmen von Gewässern durch Einleiten heißer Abwässer wird sich daher wie eine zusätzliche Verschmutzung auswirken.

Die Temperaturmessung erfolgt am Ort der Probenahme mit einem sich schnell einstellenden Thermometer. Das Ergebnis wird auf halbe Grade abgerundet. Bei Einleitung in die Kanalisation soll das Abwasser den Richtwert von 35 °C nicht übersteigen.

### Bestimmung der Farbe

Die Farbe des Abwassers wird meist nur qualitativ bestimmt. Eine quantitative Erfassung ist nur in Ausnahmefällen erforderlich.

▮ *Frisches, den Haushalten entstammendes Abwasser ist grau, angefaultes schwarz gefärbt (Bildung von Schwefeleisen).*

Angaben wie gelblich, grünlich, rötlich oder in Zwischentönungen, wie gelblich-braun, gelblich-grün usw., genügen, wenn das Abwasser besonders durch Schmutzstoffe aus der Industrie anderweitig gefärbt ist.

### Bestimmung der Trübung

Die Trübung des Abwassers wird ebenfalls nur durch qualitative Kennzeichnung, wie klar, fast klar, opaleszierend, schwach und stark getrübt, charakterisiert.

In bestimmten Behandlungsstufen oder bei Vorfluteruntersuchungen setzt man die *Sichtscheibe* ein – eine weiße Scheibe, die mit einer Schnur in das zu untersuchende Wasser hinabgelassen wird.

▮ *Die Tiefe, bei der die Scheibe für das Auge gerade entschwindet, wird als Sichttiefe in Metern angegeben.*

### Bestimmung des Geruches

Der Geruch gibt über den Zustand des Abwassers Aufschluß und läßt Rückschlüsse auf bestimmte Inhaltsstoffe zu. Die Prüfung erfolgt mittels einer mit Abwasser gefüllten, geschlossenen Flasche nach Lüften des Stopfens.

■ *Frisches Abwasser aus Haushaltsabflüssen riecht dumpfig, aber nicht belästigend.*

Erst beim Einsetzen von Fäulnisprozessen nimmt das Abwasser einen ekelerregenden Geruch an (Schwefelwasserstoffbildung). Die gewerblichen Abwässer haben teilweise einen ganz charakteristischen Geruch (Fischverarbeitung, Brauereien, Schlachthöfe, Lackfabriken usw.). Die Qualitätsbeurteilung erfolgt nach chemischen Stoffen, wie Phenol, Chlor, Amine, Fettsäuren u. dgl., und nach der Intensität, z. B. stark, schwach, ohne Besonderheit.

### Bestimmung des pH-Wertes

Als pH-Wert wird der negative Logarithmus der Wasserstoffionen-Konzentration einer wäßrigen Lösung bezeichnet.

Reines neutrales Abwasser hat einen pH-Wert von 7,0. Bei Werten unter 7,0 spricht man von einer sauren, bei Werten über 7,0 von einer basischen Reaktion.

■ *Die Reaktion ist um so stärker, je mehr der Wert vom Neutralpunkt 7,0 abweicht.*

Freie Säuren oder Alkalien im Abwasser bewirken einen unterschiedlichen Verlauf der biologischen Vorgänge und können diese bei starken Konzentrationen völlig zum Stillstand bringen. Dies tritt ein, wenn der pH-Wert unter 5,5 sinkt oder über 8,5 steigt. Der günstigste pH-Wert für die Lebenstätigkeit der Mikroorganismen liegt zwischen 7,0 und 7,6.

Die Bestimmung des pH-Wertes kann nach zwei verschiedenen Methoden erfolgen:

- durch eine näherungsweise Messung mittels bestimmter Farbstoffe (Indikatoren), die in Lösung eine vom pH-Wert abhängige Färbung aufweisen
- durch elektrochemische Messung, bei der die elektromotorischen Kräfte der positiv geladenen Wasserstoffionen ( $H^+$ ) und der negativ geladenen Hydroxytionen ( $OH^-$ ) ausgenutzt werden.

Die elektrochemische Messung ist genauer und wird außerdem von der Färbung und Trübung des Abwassers nicht beeinflußt.

### Bestimmung der absetzbaren Stoffe

Die absetzbaren Stoffe sollen im Verlauf der Abwasserbehandlung in den Absetzanlagen abgeschieden werden. Bei ihrer Bestimmung bedient man sich der trichterförmigen Absetzgläser nach Imhoff [6]. Diese Litergläser haben an ihrem spitzen Ende eine Milliliter-Einteilung für 100 ml gleich 100 cm<sup>3</sup>. Das Abwasser wird in das



Absetzglas gefüllt und bleibt 2 Stunden darin stehen. Nach dieser Absetzzeit wird die Menge der Sinkstoffe abgelesen. Die Angabe erfolgt in *ml/l*.

Die nicht absetzbaren Schwebstoffe können aus der überstehenden Flüssigkeit durch Filtration und anschließende Trocknung bestimmt werden.

### Bestimmung des Abdampf- und Glührückstandes

*Durch Verdampfen des Wassers der unfiltrierten Probe bestimmt man den Abdampfrückstand.*

Nach dem Verdampfen wird die Probe im Trockenschrank bei 105 °C bis zur Massekonstanz behandelt und gewogen. Die Masseangabe erfolgt in *mg/l*.

*Ein Glühen des Gesamtabdampfrückstandes bei 600 bis 700 °C ergibt den Glührückstand.*

Da die organischen Stoffe während des Glühvorganges verbrennen, ergibt die Masse des Glührückstandes in *mg/l* den ungefähren Gehalt des Abwassers an ungelösten und gelösten mineralischen Stoffen. Der Wert ist deshalb ungenau, weil beim Glühen sich auch ein geringer Teil der mineralischen Stoffe verflüchtigt (Zinkoxid) und Kohlendioxid entweicht. Die Differenz zwischen Gesamtabdampfrückstand und Gesamtglührückstand wird als *Glühverlust* bezeichnet.

### Bestimmung der Fäulnisfähigkeit

Bei der Bestimmung der Fäulnisfähigkeit wird auf die bei biologischen Vorgängen im Abwasser entstehende Schwefelwasserstoffentwicklung zurückgegriffen.

Die Probe wird in einer verschlossenen Glasflasche unter Lichtabschluß bei 22 °C aufbewahrt. In den Luftraum zwischen Wasseroberfläche und Flaschenhals wird nach bestimmten Zeitabständen ein Streifen feuchtes Bleiacetatpapier gehalten. Bei Vorhandensein von Schwefelwasserstoff zeigt der eingehängte Papierstreifen eine Schwärzung. Die Zeitspanne zwischen Untersuchungsbeginn und auftretender Schwärzung, wird angegeben, z. B. Faulfähigkeit sofort, Faulfähigkeit nach 2 d usw. Diese Untersuchung wird auf maximal 10 d ausgedehnt. Für eine abschließende Beurteilung eines organisch verunreinigten Abwasser ist diese Methode unentbehrlich. Sie kann sowohl für Abwasser als auch für Schlamm angewendet werden. Es werden Aussagen über die Reinigungswirkung einer biologischen Abwasserbehandlungsanlage oder über die Zulässigkeit der Einleitung von Abwässern in den Vorfluter gewonnen.

Bei städtischen oder gewerblichen Abwässern mit viel organischen Stoffen (Nahrungsmittelindustrie) finden wir immer Fäulnisfähigkeit vor, bei industriellen Abwässern (z. B. chemischen Fabriken) kann sie geringer sein oder vollkommen fehlen (Kohlenwaschwässer). Die Schwefelwasserstoffentwicklung kann bei stark saurer oder alkalischer Reaktion des Abwassers ausbleiben; auch die Bindung des Schwefelwasserstoffs an bestimmte Abwasserinhaltsstoffe ist möglich.

### Bestimmung des Kaliumpermanganat-Verbrauchs

Die Bestimmung des Kaliumpermanganat-Verbrauchs oder des chemischen Sauerstoffverbrauchs (CSV) gibt einen Überblick über die Abwasserinhaltsstoffe, die chemische Reaktionen mit Sauerstoff eingehen.

Kaliumpermanganat gibt bei Anwesenheit von Schwefelsäure Sauerstoff frei, der zur Oxydation bestimmter Stoffe erforderlich ist. Bei diesem Prozeß wird Kaliumpermanganatlösung verbraucht.

Im wesentlichen findet die Oxydation bei organischen Stoffen statt, erfaßt aber auch anorganische Komponenten auf einer höheren Oxydationsstufe (Schwefelwasserstoff, Nitrit u. a.). Da der Grad der Oxydation von der Art und Konzentration der organischen Stoffe, der Konzentration des Kaliumpermanganats, dem pH-Wert, der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit abhängig ist, müssen die Untersuchungsbedingungen streng eingehalten werden.

Der chemische Sauerstoffbedarf ist als Näherungswert für die Bestimmung des Gehalts an organischen Verschmutzungen im Abwasser wichtig. Für eine endgültige Beurteilung des Verschmutzungsgrades ist er jedoch nicht zu verwenden, da er den Sauerstoffbedarf für biologische Vorgänge unberücksichtigt läßt. Aussagen über die Abbaubarkeit in biologischen Reinigungsanlagen liefert der *biochemische Sauerstoffbedarf (BSB)*, der in Abschn. 6.3.3. näher erläutert wird.

Die Stickstoffverbindungen im Abwasser umfassen den Stickstoff, der in Form von *Ammoniak*, *Nitrit*, *Nitrat* oder organisch gebunden vorliegt. Neben Phosphor ist Stickstoff der wichtigste Pflanzennährstoff.

Die Menge und die Art der im Abwasser enthaltenen Stickstoffverbindungen gestatten Aussagen über den Grad der Zersetzung organischer Inhaltsstoffe.

Frisches häusliches Abwasser enthält verhältnismäßig viel *organisch gebundenen Stickstoff*, wenig *Ammoniak* und ist frei von *Nitraten* und *Nitriten*.

Der organisch gebundene Stickstoff wird nach der *Kjeldahl-Methode* bestimmt.

Durch ein Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumsulfat wird er unter katalytischer Wirkung von Quecksilberionen oder dem Reaktionsgemisch entsprechend bei etwa 350 °C in *Ammoniak* übergeführt und in dieser Form bestimmt.

Zur Konservierung der Probe nach Entnahme empfiehlt sich für die Bestimmung des gelösten organisch gebundenen Stickstoffs die Zugabe von 2 bis 4 ml Chloroform je Liter filtrierter Wasserprobe.

Im angefaulten Abwasser hat der Gehalt an organisch gebundenem Stickstoff durch den einsetzenden Abbau abgenommen, der Gehalt an *Ammoniak* ist gestiegen. Auch hier fehlen *Nitrat* und *Nitrit*. Die Bestimmung des *Ammoniaks* wird auf kolorimetrischem Wege, z. B. mit Hilfe eines *Pulfrich-Kolorimeters* oder eines *Lange-Kolorimeters* vorgenommen. Unter aeroben Bedingungen in biologischen Reinigungsanlagen verliert das Abwasser seine Fäulnisfähigkeit. Der Stickstoff des *Ammoniaks* und der organischen Verbindungen wird über das *Nitrit* in die höchste Oxydationsstufe, das *Nitrat*, übergeführt.

*Nitrat stellt das Endprodukt des als Nitrifikation bezeichneten Vorganges dar (Abschn. 7.3.3. Tropfkörper) und ist ein Zeichen der Abbauwirkung von biologischen Abwasserbehandlungsanlagen.*

Das Abwasser ist in diesem Zustand arm an organisch gebundenem Stickstoff und Ammoniak. Nitrit und Nitrat werden ebenfalls kolorimetrisch (durch Farbvergleich) bestimmt, indem man die Intensität eines mit bekannter Konzentration gebildeten Farbkomplexes mit der zu untersuchenden Probe vergleicht.

*Der Gesamtstickstoffgehalt ist die Summe aller einzelnen Stickstoffkomponenten.*

Der Gehalt an Ammoniak, Nitrit und Nitrat wird in mg Stickstoff/l umgerechnet und der organisch gebundene Stickstoff in mg/l hinzugerechnet.

### Bestimmung des Phosphors

Phosphor wird von allen Organismen zum Aufbau der Körpersubstanz benötigt.

Phosphor kann im Abwasser vorhanden sein in Form von

- gelöstem Orthophosphat
- anorganischen kondensierten Phosphaten
- gelösten und ungelösten organischen Phosphorverbindungen

Während Bakterien beim Abbau der organischen Substanz Phosphor in organisch gebundener Form aufnehmen können, sind Algen und höhere Wasserpflanzen auf die Gegenwart des gelösten Orthophosphats angewiesen. Unter bestimmten Bedingungen ruft Orthophosphat beträchtliche Massentwicklungen von Organismen hervor, die nach ihrem Absterben eine zu beachtende sekundäre Verschmutzung des Wassers verursachen. Die Einleitung von Abwasser in reine Gewässer, Talsperren, Seen u. dgl. führt zu einer bedeutenden Verschlechterung der Wasserqualität.

Im häuslichen Abwasser sind reichliche Mengen an Phosphor enthalten, die aus den abgebauten Nahrungsstoffen, aber auch aus den immer häufiger verwendeten modernen Waschmitteln stammen können.

*Phosphorverbindungen werden selbst bei einer biologischen Abwasserbehandlung nur zu einem geringen Teil entfernt.*

Während bei einer landwirtschaftlichen Abwasserverwertung oder beim Abwasserfischteichverfahren Phosphor als Düngestoff geschätzt ist, führt das Einleiten von phosphorhaltigem Abwasser in stehende Gewässer zu den erwähnten unangenehmen Folgeerscheinungen.

Um die Nährstoffbedingungen eines Gewässers festzustellen, muß neben der Bestimmung seines Orthophosphatgehaltes auch die Erfassung der anderen Phosphorkomponenten in mg/l erfolgen. Die kondensierten und organischen Phosphorverbindungen werden dazu durch Aufschluß quantitativ in Orthophosphat übergeführt. Sein Gehalt wird erneut kolorimetrisch bestimmt. Die Differenz beider Messungen gibt den Gehalt in mg/l der in den kondensierten und organischen Verbindungen vorhandenen Phosphorsäure an.

## Bestimmung des Phenols

Besondere Aufmerksamkeit muß dem *Phenol* und seinen Derivaten im Abwasser zugewendet werden. Dieser vornehmlich aus industriellen Abwässern stammende Giftstoff (Phenol entsteht z. B. bei Fäulnisvorgängen des Laubes) fällt bei Kokereien, Schwelereien, Teerdestillationsanlagen, Hydrierwerken, Mineralölfabriken und vielen Betrieben der chemischen Industrie an. Ein Einleiten von phenolhaltigem Wasser in Vorfluter kann neben der allgemein schädlichen Sauerstoffzehrung auch gezielte Giftwirkung auf die niederen Wasserorganismen und Fische mit sich bringen. So kann es schon bei geringen Konzentrationen von Phenol (ab 0,2 mg/l) zu Abwanderungen der Fische oder zu Geschmacksbeeinträchtigungen des Fischfleisches durch Phenolspeicherung kommen; bei höheren Konzentrationen (3 bis 5 mg/l) treten akute Vergiftungserscheinungen (Fischsterben) auf, wobei Phenol als Nervengift wirkt.

Das Einleiten von phenolhaltigem Wasser in Gewässer, die der Trinkwassernutzung dienen, ist auch für Menschen gesundheitsgefährdend. Bei einer Chlorung des Trinkwassers, das Phenol enthält, tritt ein widerlicher Geschmack auf, der schon bei sehr großen Verdünnungen wirksam wird.

Die Beseitigung des Phenols und seiner Verbindungen aus dem Abwasser kann sowohl durch die Rückgewinnung über Entphenolungsanlagen als auch durch seine Zerstörung über Abbauvorgänge erfolgen. Die *Rückgewinnung des Phenols* wurde bereits in Abschn. 6.1. kurz erläutert.

Zur *Zerstörung der Phenole* können biologische Abbauprozesse, Adsorptionsmethoden oder vollständige Verbrennung angewendet werden.

Beim *biologischen Abbau* von Phenolabwässern erhalten die Mikroorganismen durch die einseitige Zusammensetzung des Abwassers nicht die entsprechende Nahrung. Deshalb mischt man die industriellen mit häuslichen Abwässern, um die fehlenden Nährstoffe zu ergänzen.

*Phenole können sowohl in Tropfkörpern als auch in Belebtschlammanlagen abgebaut werden.*

*Die kolorimetrische Phenolbestimmung erfolgt ebenfalls durch Farbvergleich mit einer Probe bekannter Konzentration.*

Um Verluste durch Abbau während des Transports und der Aufbewahrungszeit bis zur Untersuchung zu vermeiden, wird der Probe nach der Entnahme festes Ätznatron (4 g/l) zugesetzt.

## Bestimmung der Detergenzien

In den letzten Jahren hat sich der Gehalt an Detergenzien im Abwasser beträchtlich erhöht. Als *Detergenzien* werden synthetisch hergestellte Waschmittel bezeichnet, die wie die Seifen wasserlöslich sind und die Oberflächenspannung herabsetzen. Im Gegensatz zu den üblichen Seifen sind sie gegen pH-Wert-Änderung beständig und bilden keine unlöslichen Kalzium- und Magnesiumsalze.

*Die Anwesenheit von größeren Mengen an Detergenzien in Wäscherei- und Haus-*

*abwässern macht sich durch Schäumen in Belüftungsbecken von Kläranlagen und in Fließgewässern störend bemerkbar. Eine erhöhte Schaumbildung zerstört den Belebtschlamm und liefert bei der Schlammfäulung weniger Gas.*

Je nach ihrer Abbaubarkeit durch Mikroorganismen spricht man von *harten* oder von *weichen* Detergenzien.

*Während die harten Detergenzien in biologischen Reinigungsanlagen nur zu 20 bis 30 Prozent abgebaut werden, läßt sich der Abbaueffekt bei den weichen Detergenzien bis zu 80 Prozent und darüber steigern.*

Durch Einleiten von detergenzienhaltigen Abwässern in Vorfluter treten bei Konzentrationen über 5 mg/l Schäden an Fischen und Fischnährtieren auf [24]. Durch Ansammlung der Detergenzien auf den Kiemen und der Körperoberfläche der Fische kommt es zu einer Schädigung des Schleimschutzmantels der Haut, der sich in Flocken ablöst.

*Analytisch können die Detergenzien entweder nach einer Extraktion durch Chloroform über die Bildung eines Farbkomplexes mit Methylenblau oder durch Titration erfaßt werden.*

Nach der Probenahme erfolgt eine Fixierung mit 1 ml konzentrierter Schwefelsäure, um Verluste bis zur Bestimmung zu vermeiden.

### 6.3.3. Biochemische Untersuchungen

Bereits bei der Erläuterung des Kaliumpermanganatverbrauchs im vorangegangenen Abschnitt wurde hervorgehoben, daß zwischen dem Sauerstoffbedarf bei chemischen und dem bei biologischen Reaktionen organischer Stoffe ein grundsätzlicher Unterschied besteht. Der *biochemische Sauerstoffbedarf* (BSB) gibt die Sauerstoffmenge an, die von den Mikroorganismen beim Abbau der organischen Substanz verbraucht wird. Dieser Wert gibt am besten über die Höhe der Verschmutzung des Abwassers Auskunft, da die gleichen organischen Stoffe, die unter Laborbedingungen von den Mikroorganismen infolge Sauerstoffverbrauchs abgebaut werden, unter natürlichen Bedingungen den gleichen Abbauvorgängen unterliegen.

Die auf diese Weise meßbare Tätigkeit der Organismen bildet die beste Grundlage zur Bemessung biologischer Reinigungsanlagen oder zur Festlegung des Verdünnungsgrades für Abwasserleitungen. Aus den ermittelten Werten des zu reinigenden Abwassers lassen sich Kennziffern für Größe, Aufenthaltszeit und Luftbedarf von Belüftungsbecken u. dgl. ableiten.

*Die Methode der Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs geht davon aus, daß die Mikroorganismen die in einer bestimmten Abwassermenge enthaltene organische Substanz unter aeroben Bedingungen abbauen und dazu eine bestimmte Sauerstoffmenge benötigen, die direkt ermittelt werden kann.*

Der Sauerstoff zum Abbau stammt aus einem sauerstoffreichen Verdünnungswasser, in das eine bestimmte Abwassermenge gegeben wird. Das Verdünnungswasser muß neben Sauerstoff eine genügende Menge Nährstoffe und Bakterien enthalten. Die Abwasserzugabe muß so gewählt werden, daß nach Beendigung des Versuches immer noch Sauerstoff im Wasser enthalten ist.

■ *Als Standarduntersuchung gilt eine Versuchsdauer von 5 d.*

Der Sauerstoffbedarf in 5 d wird deshalb als BSB<sub>5</sub> bezeichnet. Die Proben werden bei 20 °C und im Dunkeln aufbewahrt. Vor Beginn und nach Ablauf der 5 d wird der Sauerstoffgehalt bestimmt. Aus der Differenz beider Werte sowie der eingesetzten Abwassermenge wird der BSB<sub>5</sub> in mg/l errechnet.

Giftige Substanzen im Abwasser können die Bestimmung des BSB stören, indem sie den Abbau der organischen Stoffe hemmen oder ganz unterbinden.

In bestimmten Fällen kann die Versuchsdauer auch variiert werden (z. B. 2 d, 20 d usw.).

Der Abbau der organischen Substanz durch Mikroorganismen verläuft unter aeroben Bedingungen zeitlich in zwei Stufen:

- Zuerst werden die Kohlenstoffverbindungen (Kohlenhydrate, Eiweißstoffe) abgebaut; die Endprodukte dieses Abbaus sind Kohlensäure und Wasser. Dieser Prozeß nimmt mehrere Tage in Anspruch.
- Danach erfolgt die Nitrifikation der Stickstoffverbindungen, die beim BSB-Flaschenversuch nach etwa 10 d beginnt und bis zu mehreren Monaten dauern kann.

■ *Unter natürlichen Bedingungen überschneiden sich diese Vorgänge und laufen teilweise parallel ab, da sich durch die ständige Abwasserzufuhr die organische Substanz in den unterschiedlichsten Abbaustufen befindet.*

Nach 5 d Untersuchungsdauer ist aber bereits ein großer Teil der organischen Stoffe abgebaut, so daß dieser Zustand als Richtwert dienen kann.

### 6.3.4. Bakteriologische und biologische Untersuchungen

Während bei der Trinkwasseruntersuchung die bakteriologischen Methoden sehr wichtig sind, ist ihre Bedeutung bei der Abwasseruntersuchung geringer.

Im Abwasser sind die Bakterien, bedingt durch die intensiven Zersetzungsprozesse, in großer Anzahl vorhanden. Gehäuft sind im häuslichen Abwasser auch die Darmbakterien vorhanden, deren typischer Vertreter das *Bacterium coli* ist. Mit dem Nachweis dieses Bakteriums befaßt sich die Untersuchung des *Colititers*.

Als Colititer wird die kleinste Wassermenge bezeichnet, bei der während der Bestimmung noch Colikeime nachgewiesen werden (z. B. Colititer = 100: in 100 ml Untersuchungswasser noch Colibakterien nachweisbar; Colititer = 0,1: noch in 0,1 ml Wasser nachweisbar usw.). Die Bakterien werden in besonderen Nährlösungen bei

37 °C bebrütet und können nach der Koloniebildung während einer bestimmten Bebrütungszeit an ihrer charakteristischen Färbung erkannt werden.

■ *Der Colititer für häusliches Abwasser liegt unter  $10^{-6}$  m, d. h., daß sich noch in einem Millionstel Millimeter Probe bereits ein Colikeim befindet.*

Die Untersuchung des Abwassers auf krankheitserregende Bakterien (Typhus-, Cholera-, Ruhr- oder Tuberkulose-Erreger) ist nur den Bakteriologen möglich und wird normalerweise bei routinemäßigen Wasser- oder Abwasseruntersuchungen nicht vorgenommen.

Bei einer biologischen Reinigung des Abwassers oder bei der Gewässerüberwachung machen sich biologische Untersuchungen erforderlich, da neben den Bakterien auch zahlreiche Gruppen von höheren Organismen an den Stoffumsetzungen beteiligt sind.

Verschiedene Pflanzen und Tiere sind Fäulnisbewohner. Sie benötigen für ihre Entwicklung bestimmte Umweltbedingungen. Es sind also charakteristische Organismen, sogenannte Leitformen oder Indikatoren, bei einer bestimmten Stufe des Abbaus bzw. der noch bestehenden Verunreinigung vorhanden. Die unterschiedliche Empfindlichkeit gegenüber der Wasserverunreinigung ist auf den unterschiedlichen Sauerstoffbedarf der Organismen zurückzuführen.

Im Rahmen des *Saprobien-systems* werden diese Leitformen ausgenutzt, um bestimmte Wassergüteklassen zu charakterisieren. Nach *Liebermann* werden vier Wassergüteklassen unterschieden [25].

- Die *polysaprobe* Stufe (Wassergüteklasse IV) ist außerordentlich stark verunreinigt und durch das Vorherrschen von Fäulnisprozessen gekennzeichnet.

Neben der hohen Sauerstoffzehrung ist die Bildung von Schwefelwasserstoff charakteristisch. Sauerstoff fehlt oder wird nur in Spuren gefunden; die Prozesse laufen im anaeroben Bereich ab. Da in dieser Stufe der Abbau der komplizierten organischen Substanzen beginnt, sind die Bakterien die vorherrschende Organismengruppe. Die extremen Lebensbedingungen dieser Stufe haben zu einer hohen Anpassungsfähigkeit der Organismen an wechselnden pH-Wert, niedrigen Sauerstoffgehalt, Schwefelwasserstoff und Ammoniak geführt. Außer Bakterien haben sich in größerer Artenzahl noch die Geißel- und Wimpertierchen sowie die Amöben angepaßt. Algen und höhere Pflanzen oder Tiere fehlen.

- Die *α-mesosaprobe* Stufe (Wassergüteklasse III) ist ebenfalls noch stark verunreinigt.

Der durch Massenentwicklungen von Algen entstehende Sauerstoff löst intensive Oxydationsprozesse aus. Am Tage kann er teilweise die Sättigungsgrenze im Wasser überschreiten, während er in der Nacht stark absinkt. Der vorhandene Sauerstoff oxydiert auch den Schwefelwasserstoff, so daß die Geruchsbelästigungen wegfallen und das schwarze Schwefeleisen im Bodenschlamm in braunes Eisenoxidhydrat übergeführt wird. Neben den noch zahlreich vorhandenen Bakterien treten schon viele Gruppen von Algen, teilweise auch einige höhere Tiere und Pflanzen auf. Die Pflanzen und Tiere

bieten für manche schon in dieser Stufe vorhandenen Fische (Karpfen, Aal, Schleie) eine gute Nahrungsquelle.

- Die  $\beta$ -*mesosaprobe* Stufe (Wassergüteklasse II) ist nur noch mäßig verunreinigt.

Der fortschreitende Mineralisationsprozeß benötigt nicht mehr so große Sauerstoffmengen, so daß die Zehrung nur noch geringer ist. Das Abklingen der Spaltprozesse läßt auch die hohen Bakterienzahlen zurückgehen; Pflanzen sowie Tiere nehmen ihre Stelle ein. Charakteristisch sind die vielen Algenarten, die besonders den Gruppen der Kiesel-, Grün- und Jochalgen angehören. Neben den Algen kommen u. a. höhere Wasserpflanzen, Schnecken, Muscheln, Kleinkrebse, Insektenlarven und Fische vor. Alle Organismen dieser Stufe sind gegen geringen Sauerstoffgehalt, pH-Wert-Schwankungen und Fäulnisgifte (Schwefelwasserstoff, Ammoniak) empfindlich.

- Die *oligosaprobe* Stufe (Wassergüteklasse I) weist kaum noch Verunreinigungen auf.

Die organische Substanz ist abgebaut, die Mineralisation und Oxydation der Abbauprodukte sind beendet. Der Schlamm ist weitgehend oxydiert. Die Bakterien und damit die Bakterienfresser (Wimpertierchen u. a.) sind nur noch in geringer Anzahl vorhanden; auch die Algen gehen zurück. Das Wasser ist klar, sauerstoffreich und beherbergt viele Insektenlarven, die den vorhandenen Fischen (besonders Forellen) als Nahrung dienen. Die meisten Organismen dieser Stufe sind gegen Sauerstoff- und pH-Wert-Schwankungen sowie das Auftreten von Fäulnisgiften sehr empfindlich.

Den einzelnen Stufen sind bestimmte Leitorganismen zugeordnet, die mengenmäßig erfaßt werden können.

Nach einem besonderen Berechnungsschlüssel kann der sogenannte *Saprobienindex* berechnet werden, der den zahlenmäßigen Wert der einzelnen Stufen darstellt. Ein Index zwischen 1,0 und 1,5 charakterisiert die *oligosaprobe*, 1,5 bis 2,5 die  $\beta$ -*mesosaprobe*, 2,5 bis 3,5 die  $\alpha$ -*mesosaprobe* und 3,5 bis 4,0 die *polysaprobe* Stufe.

### Aufgaben

1. Nennen Sie die wichtigsten Unterscheidungsmerkmale zwischen der Neutralisation und der chemischen Fällung!
2. Welche Faktoren sind ausschlaggebend für ein einwandfreies Funktionieren der Reinigungsprozesse (biologische und biochemische Vorgänge)?
3. Beschreiben Sie die Messung
  - a) der Temperatur
  - b) der Farbe
  - c) der Trübung
  - d) des Geruchs
 des Abwassers bei der physikalischen und chemischen Untersuchung!
4. Erklären Sie die Untersuchung des pH-Wertes von Abwasser und die Bestimmung der absetzbaren Stoffe!
5. Wie ermitteln Sie den Verschmutzungsgrad des Abwassers?