

sparsnisse treten nicht allein gegenüber den meisten Enthärtungsverfahren zutage, vielmehr wird durch die Beseitigung aller Salze, also auch der Nithärtebildner, durch das elektroosmotische Verfahren die Korrosion der Dampfkessel in viel höherem Maße hintangehalten, wie dies z. B. bei Lokomotiven besonders wichtig ist. Eine besondere Stellung nehmen in dieser Hinsicht die Hochdruckdampfkessel ein. Die Bemühungen der einschlägigen Fabriken für Hochleistungsdampfkessel sind seit langem darauf gerichtet, ein dem destillierten Wasser annähernd ähnlich salzfreies Wasser möglichst ökonomisch zu bereiten, da in Kesseln zur Erzeugung extrem hochgespannten Dampfes aus Betriebssicherheitsgründen nur vollkommen enthärtetes Wasser in Anwendung kommen darf. Versuche der physikalisch-technischen Reichsanstalt<sup>11)</sup> haben gezeigt, daß durch lokale Schlammanhäufungen und ungleichmäßige Verteilung von Kesselsteinbelägen Wärmestauungen entstehen, die zu Überhitzungen und Deformationen der Bleche führen können. Da aber auch Methoden zur Verhinderung des Absitzens von Kesselstein die Möglichkeit einer durch Schlammanhäufungen, Zusammenbacken und Festbrennen drohenden Explosionsgefahr in Hochdruckkesseln nicht ausschließen, ist die restlose Enthärtung des Speisewassers außerhalb des Kessels eine gebietserische Forderung. Es sind daher die verschiedensten Wege beschritten worden, um dieses grundlegende Problem durch bestmögliche Ausnutzung der für die Destillation des Frischwassers erforderlichen Wärme ökonomisch und technisch gleich befriedigend zu lösen<sup>12)</sup>. Mit dem elektroosmotischen Verfahren wird daher gerade diesem Zweig moderner Hochleistungstechnik ein Rüstzeug in die Hand gegeben, das die eleganteste Lösung dieser vielbearbeiteten Aufgabe darstellt.

Es wurde schon von anderer Seite auf die vielseitige Anwendungsfähigkeit des neuen Verfahrens hingewiesen<sup>13)</sup>; je mehr man sich jedoch mit dieser Frage beschäftigt, desto größer wird der Kreis derjenigen Gewerbebezweige, für die dieses saubere, einfache und billig arbeitende Verfahren eigentlich das gegebene darstellt. Ganz abgesehen von normalen Destillieranlagen, die in fast jedem Fall wirtschaftlich von dem elektroosmotischen Verfahren übertroffen werden, sind hier folgende ständige Verbraucher an destilliertem Wasser zu nennen, für die das Verfahren unbedingt von großem Interesse sein wird: wissenschaftliche und Hochschulinstitute, Akkumulatorenfabriken und Elektrizitätswerke. Letztere können durch Aufstellung elektroosmotischer Apparaturen auf ihren Unterstationen erhebliche Summen sparen, die sie jetzt allein für den Transport des im Hauptwerk hergestellten oder teuer gekauften Wassers nach diesen Nebenstellen aufwenden müssen. Ebenso benötigen galvanische und Spiegelbelegeanstalten laufend beträchtliche Mengen destillierten Wassers. Wie groß der Bedarf der chemischen und pharmazeutischen Industrie an völlig salzfreiem Wasser ist, läßt sich nur ahnen. Auch kleine Betriebe, wie Apotheken, Drogerien und Krankenhäuser, benötigen dauernd destilliertes Wasser, das sie allein schon deswegen mittels des elektroosmotischen Verfahrens am vorteilhaftesten herstellen, weil das teure und lästige Anheizen einer Destillier-

anlage in Fortfall kommt und das Verfahren diskontinuierliches Arbeiten gestattet. Neuerdings werden in landwirtschaftlichen Versuchsanstalten Anlagen zur künstlichen Beregnung unter Verwendung von destilliertem Wasser aufgestellt. Auch dort käme das neue Verfahren in Frage.

Es ist nicht möglich, alle Verwendungszweige aufzuzählen, soll auch nicht der Zweck dieses Aufsatzes sein, vielmehr soll die Fachwelt mit einem grundlegend neuen Verfahren vertraut gemacht werden, das in seinem ganzen Mechanismus so originell und interessant ist, daß ihm allgemeine Achtung gebührt. [A. 113.]

## Verzeichnis der Trivialnamen organischer Verbindungen.

Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Von RICHARD WILLSTÄTTER, München.

(Eingeg. 7. Juli 1926.)

Der Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft hat ein von den Schriftleitern des Chemischen Zentralblattes, den Herren Dr. M. Pflücke und Dr. E. Behrle, zusammengestelltes alphabetisches Verzeichnis von Trivialnamen der organischen Verbindungen mit den zugehörigen Bruttoformeln herausgegeben, das soeben im Verlag Chemie erschienen ist. Das übersichtlich gedruckte und gut ausgestattete Heft umfaßt die Literatur der Jahre 1910 bis Ende Februar 1926. Es führt nämlich auf 63 dreispaltigen Seiten die Trivialnamen an, die in den Stelzner'schen Literatur-Registern I—V (1910—1921) und ferner im Chemischen Zentralblatt der Jahre 1922 bis Februar 1926 vorkommen. Das Aufsuchen der Verbindungen in den Registern wird dadurch erleichtert, daß man das Ausrechnen ihrer Bruttoformeln erspart, und daß für die Formeln der Abkömmlinge die Berechnung vereinfacht wird. Das Heft leistet aber mehr als es verspricht. Es gibt viele Stichwörter des Registers, die uns darüber unterrichten, ob die betreffenden Stoffe in der Literatur der letzten sechzehn Jahre behandelt worden sind. Und es gibt ungemein viele Phantasienamen und Handelsbezeichnungen von Arzneimitteln, Farbstoffen (z. B. finden wir für mehr als ein Dutzend Indanthrenfarbstoffe die Formeln angeführt) und anderen Fabrikwaren, deren Zusammensetzung uns unbekannt oder nicht geläufig ist; wir finden die empirischen Formeln und damit sofort in unseren Registerbänden die Literatur. Das Namen-Formel-Register wird daher den Chemikern in der Industrie gewiß ebenso willkommen und nützlich sein wie den Laboratorien der Hochschulen. [A. 190.]

## Phenolhaltige Abwässer und ihre Reinigungsmöglichkeit.

Von Dr. H. BACH, Oberchemiker der Emschergenossenschaft, Essen.

Vortrag in der Fachgruppe für Wasserchemie auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Kiel.

(Eingeg. 29. Mai 1926.)

In den letzten Jahren gewinnt die Frage der schadlosen Beseitigung phenolhaltiger Abwässer immer mehr an Bedeutung. Es handelt sich da in erster Linie um Abwässer von sogenannten Nebenproduktenanlagen<sup>1)</sup> bei Steinkohlenkokereien, sowie bei Gaswerken. Daneben spielen auch Abwässer von Braunkohlenschwelereien, Braunkohlengasgene-

<sup>11)</sup> Z. Dampfr. 39 [1907]; Barth, Kesselsysteme und Feuerung. I. Teil zit. nach Ullmann, Enzyklopädie Bd. 11, S. 585.

<sup>12)</sup> M. Ott, Zeitgemäße Kesselanlagen für elektrische Kraftwerke, Hanomag-Nachrichten, Heft 86 [1920].

<sup>13)</sup> E. Mayer u. R. Schön, Österr. Ch. Ztg. [1924]. — E. Mayer, Elektrotechnik und Maschinenbau, S. 306 [1925].

<sup>1)</sup> Vgl. Ost, „Lehrbuch der chemischen Technologie“. Abschnitt „Die Kokerei“.

ratorenanlagen, Holzdestillationsanlagen u. dgl., deren Menge im allgemeinen jedoch den Abwassermassen, die aus Nebenproduktkokereien und Gaswerken anfallen, erheblich nachsteht, eine gewisse Rolle, insbesondere dann, wenn es an Verdünnungswasser im Vorfluter mangelt. Da die Industrie der Nebenproduktgewinnung noch verhältnismäßig jung ist, sich aber außerordentlich rasch entwickelt hat<sup>2)</sup>, so darf es nicht verwundern, daß die Technik der Abwasserbeseitigung hier etwas im Rückstand geblieben ist. Verhält es sich doch im Abwasserbeseitigungswesen im allgemeinen so, daß erst durch auftretende Mißstände die Aufmerksamkeit auf die Notwendigkeit der Reinigung der Abwässer gelenkt wird. Abwässer führen in der Regel dann zu Schäden im Vorfluter, wenn sie eine gewisse Menge erreicht haben, so daß die natürliche Verdünnung nicht mehr genügt, um auf dem Wege der Selbstreinigung die schädlichen Stoffe abzubauen. Was nun die Abwässer der Nebenproduktkokereien und Gaswerke anbelangt, so haben vornehmlich zweierlei Mißstände die Notwendigkeit der Reinigung dieser Abwässer vor Augen geführt und die Frage zum Teil zu einer dringlichen gemacht. Es zeigte sich, daß Fische, die sich einige Zeit in Wasser aufhalten, das nur verhältnismäßig geringfügige Mengen der genannten Abwässer aufgenommen hat, einen intensiven Carbolgeschmack annehmen und ungenießbar werden. Hierdurch können naturgemäß Fischereibelange aufs empfindlichste getroffen werden. So wird z. B. die Fischerei im Niederrhein durch Abwässer zahlreicher Nebenproduktkokereien im niederrheinisch-westfälischen Industriegebiete, insbesondere bei Niedrigwasserstand des Rheines mitunter unangenehm berührt, wenn Edelfische, wie Lachse oder Aale, von den Verbrauchern wegen widerwärtigen Geschmacks zurückgewiesen werden<sup>3)</sup>. Der andere Übelstand zeigt sich bei der Aufbereitung von Flußwasser zu Trinkwasser, wie dies namentlich in den Vereinigten Staaten allgemein üblich ist. Wird das Trinkwasser zwecks Entkeimung mit Chlor, sei es in Form von Chlorgas oder Chlorkalk oder Hypochloriten behandelt, dann nimmt es bei Gegenwart auch nur äußerst geringer, nur noch als Spuren anzusprechender Mengen von Phenolen, einen sehr unangenehmen Geschmack an, der das Wasser mitunter zum Trinken im rohen Zustande, aber auch zur Bereitung warmer Getränke unbrauchbar macht<sup>4)</sup>. Beiderlei Mißstände sind auf die Eigenschaft der Carbonsäure und homologer Phenole zurückzuführen, als solche und in Verbindung mit organischen Stoffen sowie Halogenen, einen widerwärtigen Geschmack hervorzurufen, der noch in äußerster, ins millionenfache gehender Verdünnung deutlich wahrnehmbar ist. Insbesondere sind es die Chlorphenole, die bei Gegenwart so geringer Spuren, daß diese mit den feinsten colorimetrischen Methoden kaum noch nachweisbar sind, dem Trinkwasser

einen charakteristischen, unerträglichen Geschmack verleihen können<sup>5)</sup>. Fische scheinen noch aus größter Verdünnung Phenole bzw. ihre Verbindungen herauszuziehen und, vielleicht durch Adsorption, in ihrem Körper aufzuspeichern, wodurch das Fischfleisch nach genügender Anreicherung mit den betreffenden Geruchsstoffen schließlich ungenießbar wird.

Als die Schäden, die durch Einleiten der Abwässer von Nebenproduktanlagen und Gaswerken in Flüsse entstehen, ruckbar wurden, faßte man die Bestrebungen zur schadlosen Beseitigung dieser Abwässer unter das Schlagwort „Beseitigung der Phenole“ oder „Entphenolung des Abwassers“ zusammen. Dies ist genau genommen vielleicht nicht ganz richtig, da in den fraglichen Abwässern außer Phenolen noch zahlreiche andere, für die Vorflut schädliche Stoffe enthalten zu sein pflegen, die bei ungenügender Verdünnung unter Umständen zu Mißständen führen können. Indes ist es zur Zeit tatsächlich so, daß in erster Linie die Entfernung der Phenole aus dem Abwasser am dringlichsten erscheint und zunächst angestrebt werden muß.

Die Kenntnis der Entstehungsweise der „Phenolwässer“ ist zum Verständnis der Frage ihrer Beseitigungsmöglichkeit erforderlich. Ich muß mich hier auf die Entstehung der Abwässer der Nebenproduktgewinnungsanlagen bei Zechenkokereien beschränken, die die meisten Phenolwässer liefern. Bei Gaswerken sind die Verhältnisse ähnlich, wenn auch nicht dieselben, da der unmittelbare Zweck der Verkokung der Kohlen in Gaswerken ein anderer ist, als in Zechenkokereien, denen es in erster Linie auf den Hüttenkoks, in zweiter Linie erst auf das Gas und dessen Nebenprodukte ankommt, während bei Gaswerken die Verhältnisse umgekehrt liegen. Auf die Verhältnisse bei anderen Industrieanlagen, die phenolhaltige Abwässer liefern, kann ich hier nicht eingehen, da die betreffenden Arbeitsverfahren sehr verschieden sind, auch zum Teil geheim gehalten werden, so daß man die Entstehungsweise des Abwassers nicht immer von Anfang bis zu Ende verfolgen kann.

In den Zechenkokereien<sup>6)</sup> wird die Steinkohle in fein vermahlenem Zustande mit reichlich Feuchtigkeit (etwa 14 Gew.-%) verkocht, d. i., der Zersetzungsdistillation unterworfen. Von dem hierbei gewonnenen, feuchten, teerdurchsetzten Gas wird in jedem Falle zunächst der größte Teil des Teeres in sogenannte Teervorlagen abgeschieden. Für die weitere Verarbeitung des Gases werden, soweit es sich um die Gewinnung des wertvollsten Nebenproduktes, des Ammoniaks handelt, zur Zeit im wesentlichen dreierlei Verfahren angewendet. Das älteste, noch immer am meisten verbreitete Verfahren ist das der „indirekten“ Ammoniakgewinnung. Bei diesem Verfahren wird das entteerte Gas in geeigneten Apparaten auf etwa 15° abgekühlt, wobei ein wässriges, noch reichlich Teer enthaltendes Kondensat anfällt, das in sogenannten Teerscheidern in Teer und Wasser getrennt wird. Das abgekühlte Gas wird, nachdem es noch gegebenenfalls in Schwefelwässern vom Naphthalin befreit worden ist, in sogenannten Skrubbern mit Wasser berieselt, das Ammoniak, Ammonsalze und sonstige wasserlösliche Verbindungen des Gases aufnimmt. Die Skrubberflüssigkeit wird mit dem Wasser aus den Teerscheidern vereinigt und bildet als „Ammoniakrohwasser“ (Gaswasser) das Ausgangsmaterial der Ammoniakgewinnung. Während das Ammoniak so gut wie restlos aus dem Gase ausgewaschen worden ist, verbleibt in diesem nach der Skrubberwäsche noch ein Bruchteil Phenole bzw. deren Verbindungen, die später beim Auswaschen des Gases mit

<sup>2)</sup> Nähere Angaben für die Vorkriegszeit bis 1910 s. Jüngst, „Die Betriebserweiterung im rheinisch-westfälischen Steinkohlenbergbau“. Glückauf 1911, S. 2039 ff. Im Kriege und den ersten Nachkriegsjahren ist die Nebenproduktenerzeugung in Deutschland stark zurückgegangen und hat auch zur Zeit noch nicht die volle Höhe erreicht.

<sup>3)</sup> Näheres in der von Helbing herausgegebenen Denkschrift „25 Jahre Emschergenossenschaft“. Selbstverlag der Emschergenossenschaft, Essen 1925.

<sup>4)</sup> Darüber zahlreiche, namentlich in amerikanischen Fachzeitschriften verstreute Berichte. Im Winter 1925/26 hatte zeitweise die Bevölkerung der Städte im Versorgungsgebiete der Ruhrwasserwerke, die das Trinkwasser chloren, unter dem durch Gegenwart von Phenolen bedingten schlechten Geschmack des Wassers zu leiden.

<sup>5)</sup> Chlorphenol ist noch in Verdünnung 1 : 10 Millionen im Trinkwasser deutlich schmeckbar.

<sup>6)</sup> Vgl. Bach, „Das Kokereinebenproduktenabwasser im Emschergebiet und Versuche zu seiner Reinigung“. Emschergenossenschaft, Essen 1920.

Waschöl zwecks Benzolgewinnung in das Rohbenzol übergeben. Wird dieses mit Natronlauge entsäuert, so werden die Phenole mitgebunden und können aus der Phenolnatronlauge nach Ansäuerung gewonnen werden. Oft werden jedoch die phenolhaltigen Laugen, wenn sich ihre Aufarbeitung nicht lohnt, als Abwasser abgestoßen.

Das Ammoniakrohwasser (Gaswasser) enthält die aus dem Gase ausgewaschenen Phenole als Ammoniumphenolate. Das Gaswasser wird nun zwecks Ammoniakgewinnung in sogenannte Abtreibeapparate übergeführt. Im oberen Abteil (Blase) des Abtreibers wird das Gaswasser für sich erhitzt, wobei das freie Ammoniak neben Kohlensäure und Schwefelwasserstoff bei nicht zu hoher Temperatur ausgetrieben wird, um nicht zu viel Wasserdampf mitzureißen. Die Ammoniumphenolate werden hierbei noch nicht oder nur unwesentlich zerlegt. Sodann wird zwecks Gewinnung des gebundenen („fixen“) Ammoniaks die Flüssigkeit vom oberen in einen darunter liegenden Behälter geleitet, hier mit Kalkmilch versetzt und in einer zweiten Destillierblase ausgekocht. Das hier durch Kalk in Freiheit gesetzte Ammoniak wird zusammen mit dem Ammoniak aus der oberen Blase nach den Schwefelsäuresättigern zur Gewinnung des schwefelsauren Ammoniaksalzes geleitet, mitunter auch auf konzentriertes Ammoniakwasser verarbeitet.

Die vordem an Ammoniak gebundenen Phenole sind nun infolge der Behandlung mit Kalk an diese stärkere Base übergegangen und verbleiben in den Abwässern, die aus dem Kocher fließen. Die Abwassermenge bei dem oben skizzierten, indirekten Verfahren ist reichlich groß, sie beträgt je nach der Arbeitsweise 500—800 l für je 1 t ausgebrachten Koks.

Eine andere Gruppe von Verfahren, die sogenannten „halbdirekten“, die besonders durch die bekannte Firma Koppers in Essen ausgebildet wurden, unterscheiden sich vom indirekten Verfahren im wesentlichen dadurch, daß die Auswaschung des Gases mit Wasser in Skrubbern unterbleibt. Es wird vielmehr nur das nach Ausscheidung des Teeres gewonnene Kondensat aus den Abtreibeapparaten destilliert, während das enteerte Gas ohne weiteres in die Schwefelsäurewäscher geleitet wird. Bei diesen Verfahren ist die Abwassermenge, die aus den Abtreibeapparaten anfällt, naturgemäß geringer; sie beträgt nur etwa ein Drittel der Abwassermenge des indirekten Verfahrens, ist aber hinsichtlich der schädlichen Stoffe, insbesondere der Phenole, entsprechend konzentrierter als das Abwasser des indirekten Verfahrens. Das Koppers-Verfahren hat nach dem alten, indirekten am meisten an Ausbreitung gewonnen.

Weniger ausgebreitet sind die sogenannten „direkten“ Verfahren von Otto, bei denen das Gas nach weitgehendster Entteerung unmittelbar in Schwefelsäuresättiger eingeleitet wird. Das Verfahren bietet für die Abwasserfrage noch wenig Interesse, da es nur vereinzelt angewendet wird. Phenolhaltige Abwässer entstehen auch bei diesem Verfahren, wenn auch an anderer Stelle des Betriebes.

Es ist somit das Abwasser der Abtreibeapparate bei der Ammoniakgewinnung, dessen Bekämpfung es gilt. Bisher wurde diese Flüssigkeit nur mechanisch geklärt. Sie wird heiß, wie sie aus dem Kocher fließt, in Klärbecken geleitet, in denen sich der Kalkschlamm abscheidet, während das geklärte nur wenig abgekühlte Abwasser, sei es direkt in die Flüsse, sei es in Kanäle, durch die es in jene gelangt, abgelassen wird. Die stark kalkalkalische Flüssigkeit von gelber bis braunroter Farbe weist einen intensiven Carbolgeruch auf, der ohne weiteres die Anwesenheit von Phenolverbindungen verrät. Je nach der Arbeitsweise der Nebenproduktenanlage, Beschaffenheit der verkokten Kohlen usw., schwankt der Gehalt an Phenolen in den vom Kalkschlamm befreiten Abwässern der Abtreibeapparate in ziemlich weiten Grenzen. Er erreicht mitunter bis 3 g/l auf  $C_6H_5OH$  bezogen. Außer Phenolen sind in diesen Abwässern noch Cyanverbindungen, insbesondere Rhodanide, Pyridinbasen und zahlreiche andere organische Verbindungen enthalten, nebst Resten von

Ammoniak und reichlich freiem Ätzkalk. Charakteristisch für die Phenolwässer ist ihre außerordentlich hohe Oxydierbarkeit. Während z. B. stark konzentrierte Abwässer der Städte einen Kaliumpermanganatverbrauch von etwa 500—800 mg/l zur Oxydierung der gelösten organischen Stoffe aufweisen, steigt die entsprechende Zahl für Abwässer der Ammoniakabtreiber mitunter bis über das fünfzigfache. Daß derartige Abwässer schon durch den Sauerstoffentzug für das Fischleben im Vorfluter bei ungenügender Verdünnung bedenklich werden können, ergibt sich ohne weiteres.

Für die Reinigung derartiger Abwässer versagten die bis vor kurzem bekanntgewesenen Verfahren der Abwasserreinigungstechnik<sup>7)</sup>. Die mechanischen, auf Abscheidung der ungelösten Stoffe durch Sedimentation oder mittels maschineller Einrichtung hinzielenden Verfahren, kommen nur für die Abscheidung des überschüssigen Kalkes in Betracht. Absetzanlagen für den Kalkschlamm sind denn auch bereits, wie oben erwähnt, allgemein eingeführt, wenn sie auch in konstruktiver Hinsicht mitunter so gut wie alles wünschen lassen. Mit der Abscheidung des Schlammes ist es aber nicht getan, weil die Schwierigkeit der Reinigung erst bei dem vom Kalkschlamm befreiten Abwasser anfängt. Dieses etwa mit Fällungsmitteln zu behandeln, wie es bei der früher vielfach üblichen, sogenannten chemischen Reinigung städtischer Abwässer der Fall war, ist nicht möglich, weil diejenigen Bestandteile, auf deren Entfernung es in erster Linie ankommt, nämlich die Phenole, keine wasserunlöslichen Verbindungen mit Stoffen bilden, deren Verwendung als Fällungsmittel wirtschaftlich in Betracht käme. Die meisten Phenolate sind ziemlich leicht wasserlöslich. Einige Verbindungen, wie z. B. die wenig wasserlöslichen Bromphenole, kommen aus wirtschaftlichen Gründen nicht in Betracht, da die zur Bildung einer derartigen Verbindung erforderliche andere Komponente, z. B. Brom, viel zu teuer ist. Was schließlich die Reinigung derartiger Abwässer mittels biologischer Verfahren anbetrifft, so mußte dieser Weg zunächst ungangbar erscheinen, weil die Phenolwässer keine bakteriennährenden Stoffe enthalten wie solche in städtischen Abwässern, Abwässern von Brennereien, Molkereien usw. reichlich vorhanden sind, vielmehr in den Phenolen, Pyridinen, Rhodaniden sowie dem freien Ätzkalk starke Bakteriengifte vorliegen. Bekanntlich wird Carbonsäure, Kresol usw. auf Grund dieser Eigenschaften zu Desinfektionszwecken verwendet.

Als die Notwendigkeit, die Abwässer der Kokerei- und Gaswerks-Nebenproduktenanlagen zu beseitigen erkannt wurde, versuchte man es daher zunächst mit restloser Verdampfung. Da es sich bald zeigte, daß das Verfahren, auf welche Weise auch immer geübt, viel zu kostspielig sei, als daß es auf die Dauer durchgehalten werden könnte, war man bestrebt, es dadurch wirtschaftlich zu gestalten, daß man das Abwasser als Löschwasser für den ausgebrachten Koks verwendete. Bekanntlich muß der aus dem Ofen an die Luft herausgebrachte glühende Koks, da er sofort entflammt, rasch mit Wasser abgelöscht werden. Es lag nahe, statt reinen Wassers das Abwasser der Abtreibeapparate hierzu zu verwenden, um es so loszuwerden. Die Kokslosche mit Phenolwässern wurde und wird noch zur Zeit in einigen englischen und amerikanischen Kokereianlagen ausgeübt; in letzteren ist sie scheinbar so ausgebildet worden, daß beim Löschprozeß das gesamte Abwasser in

<sup>7)</sup> Vgl. Dunbar, „Leitfaden für die Abwasserreinigungsfrage“. 2. Aufl. München 1912, Verl. Oldenburg.

Dampf verwandelt wird. Voraussetzung hierzu ist, daß das Abwasser unverdünnt zur Kokslösche verwendet wird, da bei erheblicher Verdünnung mit reinem Wasser die Kokswärme nicht mehr ausreicht, um das ganze Wasser in Dampf zu verwandeln. Es ist wiederholt erwogen und versucht worden, dieses Verfahren auch auf deutschen Zechen einzuführen, die Aussichten hierzu sind jedoch deshalb gering, weil, mit Rücksicht auf die Arbeiterhygiene, sowie verschiedene mit Verwendung der konzentrierten Phenolwässer verbundene Unzuverlässigkeiten, das Abwasser zuvor reichlich mit reinem Wasser verdünnt werden müßte; in diesem Falle reicht aber, wie oben gesagt, die Kokswärme nicht aus, um das ganze Wasser zu verdampfen. Nachdem sich eine Reihe verschiedener Vorschläge zur Beseitigung der Phenolwässer entweder als undurchführbar oder nur unter besonders hierfür günstigen Umständen anwendbar erwiesen haben, sind nach dem heutigen Stand der Sache zwei Möglichkeiten greifbar in den Vordergrund gerückt. Nach der einen Verfahrensguppe handelt es sich darum, die Phenole und mit ihnen gegebenenfalls auch andere Organika aus dem Ammoniakrohwasser (Gaswasser) herauszuschaffen, bevor dieses mit Kalk erhitzt wird, um so das Hineingelangen dieser Stoffe ins Abwasser zu verhindern. Das kann so ausgeführt werden, daß das Gaswasser mit Benzol ausgewaschen wird, wobei bei genügend inniger Vermischung und genügend langer Einwirkung die Phenole und anderen benzollöslichen Bestandteile weitgehend vom Extraktionsmittel aufgenommen werden. Nach Trennung des extrahierten Gaswassers vom Benzol wird ersteres in üblicher Weise dem Abtreibeapparat zugeführt, während das mit Phenolen angereicherte Benzol entweder mit Natronlauge gewaschen oder abdestilliert wird. Im ersteren Falle gewinnt man eine Phenolnatronlauge, aus der durch Ansäuerung mit Schwefelsäure oder Behandlung mit Kohlensäure, z. B. aus Rauchgasen, die Phenole gewonnen werden können, im anderen Falle die Rohphenole als solche (Phenolteer), die auf das Reinprodukt zu verarbeiten sind. Es sind Apparate konstruiert worden, die nach der einen und der anderen Richtung einen kontinuierlichen Arbeitsgang gestatten, dergestalt, daß das Gaswasser eine „Entphenolungsstation“ passiert, bevor es in die Abtreibeapparate für Ammoniak eintritt. Mit der Entphenolung des Gaswassers ist nebst Entlastung des Abwassers und Gewinnung der Phenole noch der Vorteil verbunden, daß das schließlich in der Sättigungsstation anfallende Ammoniaksalz oder das Ammoniakwasser von größerer Reinheit ist, als solches auf bisher übliche Weise aus nicht extrahiertem Gaswasser gewonnenes. Die Förderung dieser Verfahren hat sich besonders die Emschergenossenschaft in Essen, deren Zuständigkeitsbereich sich unter anderm auch auf die Abwasserbeseitigung von 70 Nebenproduktkokereien erstreckt<sup>8)</sup>, angelegen sein lassen, und es sollen noch im Laufe dieses Kalenderjahres auf mehreren Zechen Gaswasserextraktionsanlagen errichtet werden, auf denen die technische Durchführbarkeit im Großbetriebe und die wirtschaftliche Berechtigung der betreffenden Verfahren durchgeprobt werden soll. Es ist daher zu hoffen, daß schon in nächster Zeit, jedenfalls aber binnen weniger Jahre, völlige Klarheit darüber herrschen wird, ob die Phenolgewinnung auf diesem Wege im großen Maßstabe durchführbar, welches Verfahren hierzu am besten geeignet ist, und welche Vorteile davon für die Frage der Beseitigung der Kokereineben-

produktenabwässer einerseits und für die Verwendung des Ammoniaksalzes andererseits erwartet werden dürfen. Die Frage der Gewinnung der Phenole aus Gasrohwasser ist von einer wirtschaftlich nicht zu unterschätzenden Bedeutung. Abgesehen von verhältnismäßig noch nicht großen Mengen synthetischer Carbonsäure ist das Ausgangsprodukt für Phenolgewinnung zur Zeit im wesentlichen der Steinkohlenteer, dessen Gehalt an Phenolen zwischen 0,4–0,6 Gew.-% zu schwanken pflegt. In dem entteerten Gase, das auf die eine oder andere Weise weiter verarbeitet wird, sind aber ganz erheblich größere Phenolmengen enthalten als in dem anfallenden Teer, so daß zur Zeit in der Tat erheblich größere Mengen Phenole mit den Abwässern in die Flüsse gelangen, als solche aus dem Teer gewonnen werden können. Nach zahlreichen durchgeführten Untersuchungen im Emschergebiete gehen bei Vollbetrieb der oben erwähnten 70 Kokereinebenproduktanlagen jährlich 6000–7000 t Rohphenole mit den Abwässern verloren, eine Menge, die die Gesamtproduktion Deutschlands an Carbonsäure, einschließlich der synthetisch gewonnenen, übersteigen dürfte. Sollten die Extraktionsverfahren das halten, was man von ihnen zur Zeit erhofft, dann wäre es nicht das erstemal, daß Maßnahmen zur Beseitigung von Abwässern, zur Gewinnung neuer Werte in Gestalt bis dahin preisgegebener Stoffe führten. So ist z. B. bekannt, daß die Gewinnung von Alkohol aus Ablaugen der Sulfitzellstoffabrikation im wesentlichen infolge der Bekämpfung der Abwässer dieser Industrie zur Entwicklung gelangt ist.

Kürzlich erst sind amerikanische Verfahren bekannt geworden, die die Gewinnung der Phenole und damit die Befreiung des Abwassers der Abtreibeapparate von diesen auf einem anderen Wege anstreben, als die deutschen Benzolextraktionsverfahren. Wie schon oben erwähnt, liegen die Phenole im Gaswasser als Ammoniumphenolate vor. Wenn man nun das Gaswasser bei Gegenwart von genügend Ammoniak auf eine Temperatur von mindestens 98° erhitzt, so können die Ammoniumphenolate mit dem Ammoniakgas völlig ausgetrieben werden. Das aus der oberen Blase des Abtreibeapparates nach unten fließende Gaswasser enthält dann keine Phenole mehr, die folglich auch in dem Abwasser nicht erscheinen. Die ausgetriebenen Ammoniumphenolate werden in einem Wäscher mit Natronlauge behandelt, die die Phenole bindet, während das in Freiheit gesetzte Ammoniak, wie üblich, zu den Sättigern geleitet wird. Ein Teil des Ammoniakgases wird jedoch hinter dem Phenolwäscher abgezweigt und in den Abtreibeapparat zurückgedrückt, um in diesem denjenigen Überschuß an Ammoniak vorwalten zu lassen, der zur restlosen Austreibung der Ammoniumphenolate erforderlich ist. Ob das in den Patentschriften sehr ins einzelne durchgearbeitete Verfahren bereits in Amerika in die Praxis eingeführt worden ist, ist mir bis jetzt nicht bekannt geworden. Das Interesse an der Gewinnung der Phenole aus Gaswasser ist in der letzten Zeit so groß geworden, daß voraussichtlich die nächste Zukunft noch weitere Vorschläge bringen und Apparatefirmen veranlassen wird, der Angelegenheit ihr Augenmerk zu widmen, was gewiß zur Förderung der Verfahren und Klärung der ganzen Frage beitragen dürfte.

So bestechend auch die Aussicht erscheint, die Phenole schon im Gaswasser zu erfassen und das Abwasser in produktiver Weise von diesen unerwünschten Bestandteilen freizuhalten, so muß man sich andererseits im Klaren darüber sein, daß es mitunter nicht möglich sein wird, die Extraktionsverfahren anzuwenden, zumal in kleineren

<sup>8)</sup> S. d. unter <sup>3)</sup> angeführte Denkschrift.

Anlagen oder solchen, die nicht in kompakten Industriegebieten gelegen sind, denen daher der Verkauf oder der Versand der gewonnenen Rohphenole Schwierigkeiten bereiten könnte, sodann bei Anlagen die auf Ammoniakgewinnung nicht eingestellt sind, wie z. B. Braunkohlengeneratoranlagen, Holzdestillationsanlagen usw. Wenn das Gaswasser, wie es z. B. vielfach bei städtischen Gaswerken der Fall sein dürfte, nur wenig Phenole enthält, z. B. weniger als 1 g/l, dann dürfte sich das Phenolgewinnungsverfahren im allgemeinen nicht lohnen. Schließlich muß auch damit gerechnet werden, daß im Großbetriebe, auch nach Entfernung des überwiegenden Teiles der Phenole aus dem Gaswasser, gleichwohl noch im Abwasser genug dieser und anderer organischer Verbindungen verbleiben werden, um bei Einleitung in die Flüsse mitunter nicht zu dulddende Mißstände hervorzurufen. In derartigen Fällen bleibt nichts anderes übrig, als die Beseitigung der schädlichen Stoffe aus dem Abwasser anzustreben. Da ist es nun interessant, daß es gelungen ist, das zunächst paradox erscheinende zu erreichen und die Abwässer der Ammoniakabtreibeanlage trotz ihres Gehaltes an Phenolen und anderen bakterientötenden Stoffen gleichwohl „biologisch“, d. i. im wesentlichen durch die Lebenstätigkeit von Mikroorganismen, zu reinigen. Diesen Weg zum ersten Male gewiesen zu haben, ist das Verdienst des englischen Chemikers Fowler, der viele Jahre seiner Tätigkeit auf dem Gebiete des Abwasserreinigungswesens der Lösung dieses Problems mitgewidmet hat.

Carbolsäure wirkt, wie bekannt, stark bakterientötend. Unterschreitet jedoch die Konzentration des Phenols eine bestimmte Schwelle, dann ist das umgekehrte der Fall: es ist nicht mehr Bakteriengift, sondern Bakteriennährstoff. Für verschiedene Zwecke der Bakteriologie werden auf dieser Grundlage phenolhaltige Nährböden bereitet. Fowler<sup>9)</sup> machte die nun sehr interessante Feststellung, daß es möglich ist, gewisse Bakterienstämme, von kleinen Mengen ausgehend, nach und nach an die Aufnahme größerer Phenolmengen zu gewöhnen. Diese Erkenntnis bildete die Grundlage für die praktische Inangriffnahme der Reinigung englischer Gaswerksabwässer nach dem biologischen Verfahren. Fowler verwendete im Laboratoriumsversuche zumeist Füllkörper, d. h. mit kleingebrochener Kesselschlacke gefüllte Gefäße, die abwechselnd mit dem zu reinigenden Abwasser beschickt und nach einer gewissen Kontaktzeit der Belüftung ausgesetzt wurden. Die Füllkörper wurden in jedem Falle zunächst mit „häuslichem“ Abwasser eingearbeitet, d. i. solange unter Einschaltung von Lüftungspausen beschickt, bis die Abläufe völlig fäulnisunfähig waren, demnach die Bakterienfauna („biologischer Rasen“) ausreichend ausgebildet war. Sodann wurden verdünnte Carbolsäurelösungen, Rhodanlösungen und Gemische von beiden in den so vorbereiteten Filtern behandelt und bei genügend oft wiederholter Kontaktzeit der völlige Abbau dieser Stoffe festgestellt. Beim praktischen Versuche im Gaswerke zu Bradford wurde in ähnlicher Weise ein zuvor mit häuslichem Abwasser eingearbeiteter Tropfkörper, d. h. mit Abwasser berieselte Filter verwendet, wobei die Verdünnung des aufgeführten Abwassers im Verhältnis 1 : 20 gehalten wurde. Da somit viel Verdünnungswasser erforderlich war, so wurde die Einrichtung getroffen, daß statt Frischwasser 19 Teile des Filterablaufes in das Mischbecken zurückgepumpt wurden, so daß das Verdünnungswasser stets im Kreisläufe erhalten wurde.

Bei dieser Arbeitsweise wurden im Bradforder und wohl noch einigen anderen englischen Gaswerken mit der Reinigung des Abwassers befriedigende Ergebnisse erzielt. Das Verfahren konnte sich aber gleichwohl in England nicht durchsetzen und blieb in den Versuchsanlagen stecken, wie es scheint hauptsächlich aus dem Grunde, daß die zum Aufbau der biologischen Körper erforderlichen Bodenflächen bei den meist im Weichbilde der Städte gelegenen Gaswerken nicht vorhanden waren. Es sind denn auch in England in der Vorkriegszeit verschiedene andere Verfahren der Reinigung der Gaswerksabwässer, meist unter Anwendung der Abhitze, Rauchgase u. dgl. vorgeschlagen worden, deren Besprechung hier zu weit führen würde und überflüssig erscheint, da sie zu keinen durchschlagenden Ergebnissen geführt haben.

Als einige Jahre vor Kriegsausbruch infolge sprunghafter Entwicklung der Kokereinebenproduktenindustrie im niederrheinisch-westfälischen Bergbaugebiete die Frage der Beseitigung der Phenolwässer mit Rücksicht auf die Fischerei im Niederrhein akut wurde, hat eine Kommission der Emschergenossenschaft in Essen, der die Vorflutregelung und Abwasserreinigung im Emschergebiete, dem Kernstück des Industriegebietes obliegt, die englischen Versuchsanlagen im Jahre 1912 besichtigt und bald darauf eine Versuchsanlage bei Essen nach dem Fowlerschen biologischen Verfahren errichtet. Hier wurde in Versuchen, die durch den Krieg unterbrochen, jedoch im Jahre 1919 zu Ende geführt wurden, die Reinigungsmöglichkeit des Kokereinebenproduktenabwassers auf biologischem Wege bestätigt und Verbesserungen dahin erzielt, daß die Verdünnung des Abwassers heruntersetzt und die Belastung des biologischen Körpers erhöht werden konnte, wodurch sich ein wesentlicher Gewinn in bezug auf Einschränkung der erforderlichen Tropfkörpermassen ergab<sup>10)</sup>. Gleichwohl waren auch dann noch so große Massen zum Aufbau der biologischen Körper erforderlich, daß das Verfahren für die Verhältnisse im Industriegebiete wirtschaftlich nicht tragbar erschien. Der Gedanke, das Abwasser der Nebenproduktenanlagen auf biologischem Wege zu reinigen, wurde jedoch erneut aufgenommen, als zu dem alten Rüstzeug der Abwasserreinigungstechnik die Intensivbelüftung hinzukam, wie sie bei der Abwasserreinigung nach dem „biologischen Schlammverfahren“ angewendet wird. Anlässlich von Versuchen, die im Laboratorium der Emschergenossenschaft durchgeführt wurden und dahin zielten, bei der biologischen Abwasserreinigung mittels Preßluft die Bildung voluminösen Schlammes zu umgehen, zeigte es sich, daß außerordentlich befriedigende Reinigungswirkungen erzielt werden, wenn man die Belüftung in mit klein geschlagenem Material gefüllten Behältern vornimmt. Das Verfahren wurde alsbald für die Reinigung von Kokereinebenproduktenabwässern angewendet und lieferte zunächst in Laboratoriumsversuchen überraschend günstige Ergebnisse, so daß es bald auf in technischem Maßstabe erbaute Versuchsanlagen übertragen werden konnte. Das Verfahren ist somit eigentlich nur als eine Fortbildung des Fowlerschen Verfahrens zu betrachten.

Fig. 1 zeigt schematisch die Anordnung, Fig. 2 den Längs- und Querschnitt eines sogenannten „Emscherfilters“<sup>11)</sup> (s. S. 1098), das zur Ausführung des Verfahrens dient. Das in Klärbecken vom Kalkschlamm befreite Abwasser wird zunächst verdünnt, wobei die

<sup>10)</sup> Vgl. Bach, a. a. O.

<sup>11)</sup> Bach, „Das Emscherfilter“ eine neue Form des biologischen Körpers für Abwasserreinigung. Wasser u. Gas 1926, Sp. 373 ff.

<sup>9)</sup> Die einschlägigen Arbeiten Fowlers und seiner Mitarbeiter sind veröffentlicht in den Jahrgängen 1911 und 1912 des Journ. Soc. Chem. Ind.

