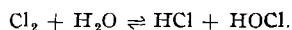


Über Wesen, Zweck und Verfahren der Abwasserchlorierung

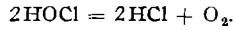
Von Prof. Dr.-Ing. MARTIN STRELL, Bayer. Biologische Versuchsanstalt, München

I.

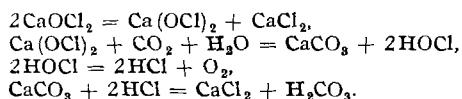
Wenn Chlorgas mit Wasser in Berührung kommt, reagiert es schon bei Zimmertemperatur recht lebhaft. Diese Eigenschaft ist es, die das Chlor für die Wasser- und Abwasserbehandlung als besonders geeignet erscheinen läßt.



Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts; auch bei Belichtung wird das Gleichgewicht gestört, weil dann die unterchlorige Säure unter O_2 -Entwicklung zerfällt:



Die bleichende und desinfizierende Wirkung des Chlors beruht also auf dieser intermediären Bildung der unterchlorigen Säure, die infolge ihrer leichten Sauerstoffabgabe stark oxydierend wirkt. Daneben bilden sich aus den in Abwässern vorhandenen organischen Stoffen Chloradditions- oder Substitutionsprodukte, die als Pflanzen- oder Tiergifte zur Geltung kommen, was für die Abtötung von Keimen von Belang ist. Freies Chlor verschwindet völlig; infolge der HCl -Bildung sinkt der pH -Wert allmählich. Auch diese pH -Wert-Abnahme begünstigt die Desinfektionswirkung, die bei pH -Werten bis ~ 3 am höchsten, zwischen 9 und 10 am niedrigsten ist. Im übrigen sind die chemischen Vorgänge bei der Chlorung gewerblicher Abwässer, z. B. aus Flachsroßereien, Molkereien, Schlachthöfen, Zellstofffabriken usw., noch wenig erforscht. Eine größere Arbeit über die Einwirkung von Chlor auf die Hauptbestandteile der Milch bzw. von Molkereiabwässern wird das demnächst erscheinende Jahrbuch „Vom Wasser“, Jahrg. 1939, aus der Hand des gleichen Verfassers bringen. Bei Verwendung von Hypochloriten, wie Chlorkalk, Natriumhypochlorit, Chloramin u. dgl., statt Chlorgas oder Chlorwasser ist der Reaktionsmechanismus insofern ein anderer, als die organischen Substanzen lediglich durch den aus dem Wasser frei werdenden Sauerstoff oxydiert werden, wobei die Gegenwart von CO_2 im Wasser erforderlich ist. Chlorkalk z. B. zerfällt im Wasser in Calciumhypochlorit und Chlorcalcium, das als indifferentes Salz in Lösung bleibt:



Bei Hypochloriten wird also das wirksame Chlor nur als Vermittler zum Freiwerden des Sauerstoffs benutzt, wobei beim Chlorkalk nur die Hälfte des Gesamtchlorgehalts „wirksam“ ist. Vorteilhafter ist das Capit der I. G., ein Hypochlorit der Zusammensetzung $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, das doppelt soviel „aktives“ Chlor enthält, wie Chlorkalk bestenfalls enthalten kann, und sich außerdem durch viel bessere Löslichkeit auszeichnet.

II.

Die Abwasserchlorung verfolgt im wesentlichen einen dreifachen Zweck: Erstens die Beseitigung des in bereits angefaulten Abwässern enthaltenen Schwefelwasserstoffs bzw. leicht hydrolysierbarer Sulfide. Ihre Menge beträgt kaum mehr als rd. 10 mg/l. Da es sich in der Praxis meist nur darum handelt, den in die Luft entweichenden Teil, der die Geruchsbelaßigung verursacht, zu beseitigen, werden selten höhere Chlorgaben als 5–10 mg/l Abwasser erforderlich sein.

Als Zweites bezeichnet die Chlorung eine Entkeimung; Nach Versuchen der Einschergenossenschaft in Essen wurde durch Chlorung bei konzentriertem, frischem oder wenigstens nicht nennenswert in Fäulnis übergegangenem städtischen Abwasser eine Abnahme der gelatinewüchsigen Keime bis zu 99% erzielt, wobei sich folgende Chlorgaben als erforderlich erwiesen:

- bei rohem, ungeklärtem Abwasser mit Fäkalien 25–30 g/m³,
- bei kurz ($\sim 1/2$ h) durch Sedimentation geklärtem Abwasser, das noch feine Schwebestoffe enthält und bei weiterer Klärung Feinschlamm absetzt, 15–20 g/m³,
- bei gut geklärtem Abwasser 10–15 g/m³.

Ist das Abwasser stark faulig, dann wird ein Teil des Chlors zur Oxydation des freien gelösten Schwefelwasserstoffs bzw. der Sulfide in Anspruch genommen, so daß für die Desinfektion entsprechend höhere Chlorgaben erforderlich sind. Zweckmäßig erfolgt dann der Chlorzusatz sowohl vor dem Klärbecken (im Zulauf) als auch hinter diesem (im Ablauf); dies ist z. B. der Fall bei der Abwasserkläranlage des Ruhrverbandes in Essen-Rellinghausen. Die Einwirkungszeit beträgt mindestens $1/4$ h, aber selten mehr als $1/2$ h.

Mit der Keimzahlverminderung in engem Zusammenhang steht die dritte Aufgabe der Chlorung, nämlich die Verhinderung der Fäulnis, eine Aufgabe, die im wesentlichen auch den sog. biologischen Abwasserreinigungsverfahren zufällt. Hierbei handelt es sich darum, den in organischer Bindung (in Eiweißstoffen u. dgl.) noch verbliebenen Schwefel unschädlich zu machen, d. h. je nach den Bindungsverhältnissen als elementaren Schwefel abzuscheiden oder zu Schwefelsäure bzw. schwefelsaure Salzen zu oxydieren. Hierfür sind naturgemäß höhere Chlorgaben erforderlich sowie auch eine gewisse Einwirkungszeit, während deren für stetigen Überschuß an freiem Chlor im Abwasser zu sorgen ist. In der Praxis wird es sich aber meist nur darum handeln, die Fäulnis des gut geklärten Abwassers so lange hinauszuzögern, bis die genügend verdünnende Vorflut erreicht wird; das Abwasser wird dann durch das billigste und natürlichste Verfahren, nämlich das der Verdünnung mit sauerstoffreichem Wasser, im besten Sinne biologisch gereinigt. (Nach Bach soll gut geklärtes städtisches Abwasser schon in 15–20facher Verdünnung mit sauerstoffreichem Flusswasser Methylenblau bei 37° nach 6 h nicht färben, d. h. nicht mehr faulen.) Wo also das Abwasser aus hygienischen Gründen dauernd desinfiziert werden muß, werden in der Regel die zur Desinfektion erforderlichen Chlorgaben genügen, um auch die Fäulnisverzögerung zu bewirken.

Hinsichtlich Vermeidung stinkender Fäulnis, Beseitigung von Keimen und Fäulnisverzögerung kann somit das Chlorverfahren als Ersatz biologischer Reinigungsanlagen angesehen werden, nicht aber ganz in bezug auf Herabsetzung des Sauerstoffzehrungsvormögens und des biochemischen Sauerstoffbedarfs. Nach Erschöpfung des Gehalts an freiem aktiven Chlor enthält das gechlortete Abwasser ja noch organische, sauerstoffarme Verbindungen, die dem biochemischen Abbau unter Sauerstoffaufnahme zugänglich sind. Dieser Abbau tritt sofort ein, wenn nach genügender Verdünnung mit Vorflutwasser die Nachwirkung der eingangs erwähnten, desinfizierend wirkenden organischen Chlorverbindungen aufgehört hat. Gechlortes Wasser kann demnach in bezug auf „Haltbarkeit“ den biologisch durchgreifend gereinigten Abläufen nicht gleichgestellt werden. Nach Imhoff beträgt z. B. die Abnahme des biochemischen Sauerstoffbedarfs bei Chlorung von Rohabwasser oder geklärtem Abwasser nur 15–30%, bei hochbelasteten Tropfkörpern (mit Vor- und Nachklärung) dagegen 65–85%, bei schwach belasteten Tropfkörpern (mit Vor- und Nachklärung) sogar 80–95%.

Auch in Verbindung mit biologischen Reinigungsverfahren wird die Chlorung angewendet, und zwar bei Tropfkörpern zur Beseitigung der Geruchsbelaßigung, zur Fliegenbekämpfung und zur Desinfektion der endgültigen Abläufe; bei der Schlammbelebung, um die Bildung des lästigen Blähenschlamms zu verhüten. Die Leistung des Tropfkörpers wird durch eine Zwischenchlorung nicht gesteigert, die Nitrifikation sogar gemindert¹⁾. Daß durch die Chlorung eine weitgehende Auflockung der organischen Kolloide hervorgerufen wird, steht fest; sie beruht wohl auf der Änderung des pH -Wertes infolge sekundärer Bildung von Salzsäure. Oberflächliches Besprengen mit dünnem Chlorwasser empfiehlt sich bei Sandfanggut, Rechenrückständen u. dgl. sowie Schlammtröckenbecken; der Ausfaulungsprozeß des Klärschlammes unter der Oberfläche wird dadurch nicht gestört.

Auch die anaerobe Zersetzung des Klärschlammes in Faulräumen wird durch die Chlorung nicht oder doch nicht merklich behindert.

¹⁾ Hierüber hat W. Husmann in einem Aufsatz über: „Physikalische, chemische und biologische Vorgänge im gewöhnlichen und Hochleistungstropfkörper“ in der Ztschr. „Die Städtereinigung“ 32, Nr. 6 und 7 [1940] eingehend berichtet.

Daß Fische durch Einleitung gechlorter Abwässer in natürliche Vorfluter geschädigt werden, ist kaum zu befürchten, da freies Chlor im natürlichen Vorfluter nicht mehr oder nur in ganz geringen Mengen, die sich schnell verzehren, enthalten ist. Enthält jedoch das Abwasser oder das Vorflutwasser Phenole, so bilden sich Chlorphenole, durch die die Fische selbst zwar nicht geschädigt, als Nahrungsmittel aber

ungenießbar werden. Liegen fischereiliche Belange vor, so muß man entweder die Phenole von der Vorflut gänzlich fernhalten oder von der Chlorung Abstand nehmen.

III.

Die Chlorungstechnik unterscheidet direkte und indirekte Verfahren. Die ersten in Amerika um 1910 von *Darnall* gebauten Chlorapparate führten das abgemessene Chlor unmittelbar in das Wasser ein. Dabei zeigten sich aber verschiedene Nachteile, namentlich hinsichtlich der Verteilung des Chlors im Wasser und der Bildung von Chlorhydrat ($\text{Cl}_2 + 8 \text{ Mol H}_2\text{O}$) bei nahe dem Gefrierpunkt liegenden Temperaturen, das den Austritt des Chlors in das Wasser verstopfte.

Eine verbesserte Form stellt die Chlorgasentkeimungsanlage der Bamag dar (Abb. 1), bei der das Chlor durch ein poröses Tonfilter (Berkefeldfilter u. dgl.) gepreßt und so in feinster Verteilung dem Wasser beigemischt wird. Die Bläschen treten aus der ganzen Verteilerdüse in gleichmäßiger Beaufschlagung aus und werden fast augenblicklich vom Wasser absorbiert.

Zu den direkten Verfahren zählt auch das neuartige Lösungs- und Zusatzverfahren, das im Chemischen Laboratorium des Stadtwasserungsamtes Leipzig gemeinsam mit der Chlorator-Gesellschaft, Berlin, entwickelt wurde und die oben erwähnte, unerwünschte Bildung von Chlorhydrat nutzbar macht. Dieses Chlorhydrat bildet sich durch die starke Abkühlung, die eintritt, wenn man unter Druck stehendes Chlor in Wasser leitet, da an der Eintrittsstelle infolge der Entspannung dem Wasser eine große Wärmemenge entzogen wird. Wie Abb. 2 zeigt, wird auf diese Stelle ein scharfer Wasserstrahl mit so hoher Spannung eingeführt, daß er das Chlorhydrat in sehr kleine Körnchen zerteilt, die sich in zusätzlichem Wasser aus einem zweiten stärkeren Wasserrohr leicht lösen. Die Messung des Chlors erfolgt durch Rotamesser mit Silberkegel; eine Beheizung, die bei Chlorgasapparaten unbedingt nötig ist, ist hier nicht erforderlich. Die Leistung ist mit 120 kg Chlor je Stunde 12mal so hoch wie bei den gewöhnlichen Chlorgaslösungsapparaten.

An indirekten Verfahren seien genannt:

Das Verfahren von *Ornstein*, das Unterchlorigsäureverfahren der Deutschen Solvay-Werke und das Magno-Hypochlorit-Verfahren.

Bei dem ersten (s. Abb. 3) wird das abgemessene Chlorgas zunächst in Wasser gelöst und das so erzeugte „Chlorwasser“ dem zu behandelnden Abwasser zugesetzt. (Das Lösungsvermögen von Chlor in reinem Wasser sinkt mit steigender Temperatur:

1 l Wasser löst bei 10° 2,56 l oder 8,12 g Chlor
 20° 2,16 l oder 6,84 g Chlor
 40° 1,37 l oder 4,35 g Chlor.

Bei 0° und 760 mm wiegt 1 l Chlor 3,220 g, 1 l flüssiges Chlor wiegt 1,57 kg.)

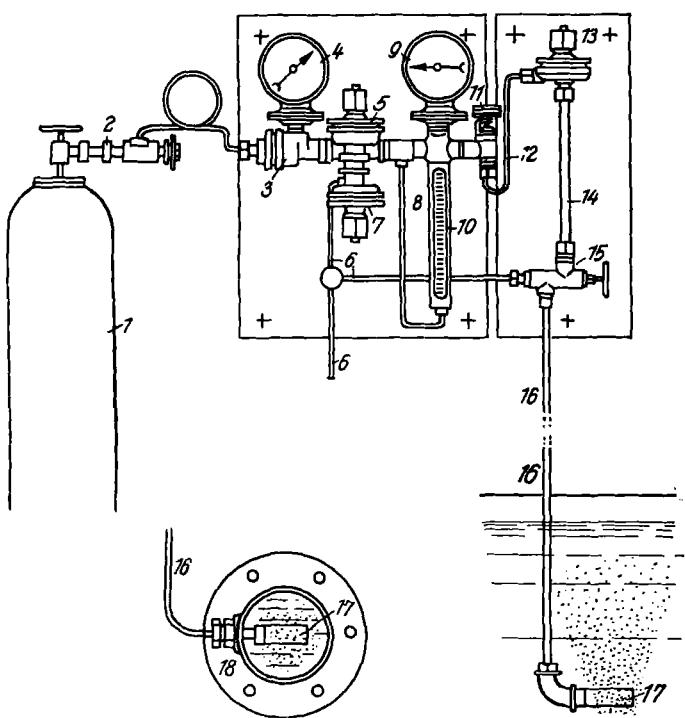


Abb. 1. Chlorgas-Entkeimungsanlage.

1 Chlorflasche	7 Überdruckventil	13 Rückschlagventil
2 Chlorflaschenventil	8 Verbindungsleitung	14 Kontrollrohr
3 Chlorfilter	9 Niederdruckmanometer	15 Dreiwegeventil
4 Hochdruckmanometer	10 Chlormessapparat	16 Einführungsleitung
5 Chlordinregler	11 Chlorregulierventil	17 Verteildüse
6 Entlüftungsleitung	12 Verbindungsleitung	18 Einführungsverschraubung

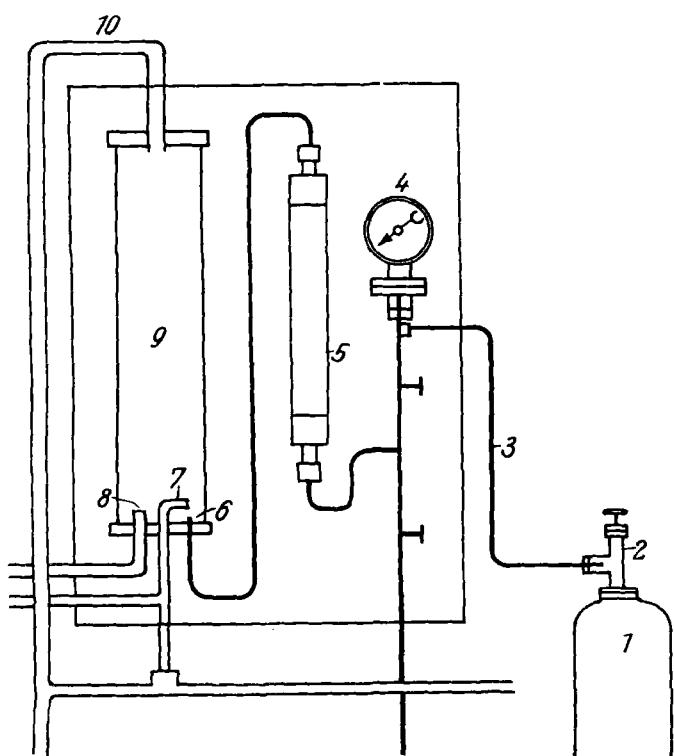


Abb. 2. Chlorflüssigapparat der Leipziger Hauptkläranlage.

1 Chlorflasche	6 Chlorintrittsrohr	12 Wassereinstell- und -absperrventil
2 Flaschenventil	7 u. 8 Wassereintrittsrohre	13 Schmutzfänger für d. Wasserleitung
3 Flüssigchlorleitung	9 Mischgefäß mit Chlorlösung	14 Wasserleitung [zuleitung]
4 Druckregler	10 Ablaufrohr der Chlorlösung	15 Chlorwasserabfluß
5 Rotamesser mit Silberkegel		16 Hartgummiventil

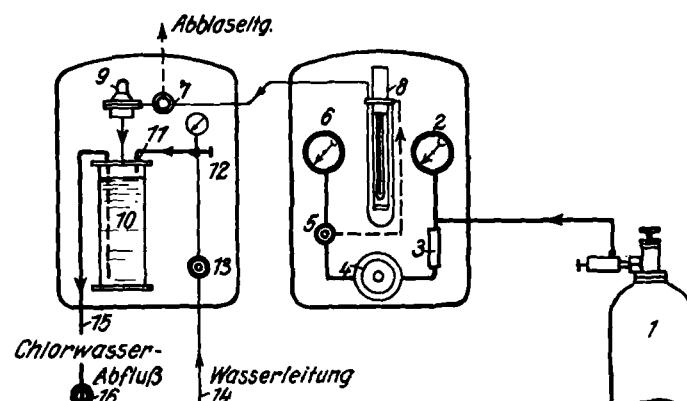


Abb. 3. Schema einer Chlorator-Entkeimungsanlage.

1 Chlorflasche	7 Gas-Abblasventil	12 Wassereinstell- und -absperrventil
2 Hochdruckmanometer	8 Mengenmesser f. d. Chlor-gas	13 Schmutzfänger für d. Wasserleitung
3 Chlorgasfilter	9 Rückschlagventil	14 Wasserleitung [zuleitung]
4 Gas-Reduzierventil	10 Mischgefäß	15 Chlorwasserabfluß
5 Gas-Einstellventil	11 Strahlidüse	16 Hartgummiventil
6 Niederdruckmanometer		

Beständiger als die hierbei sich nur intermediär bildende unterchlorige Säure sind die Erdalkalihypochlorite $Mg(OCl)_2$ und $Ca(OCl)_2$. Bei dem Verfahren der Deutschen Solvay-Werke (s. Abb. 4) wird das Chlorgas daher in Wasser geleitet über Spezialfüllkörper, die in der Hauptsache aus hartgebranntem Magnesit bestehen; dabei wird eine Chlorflüssigkeit gewonnen, die als ein Gemisch von Unterchlorigsäure und Magnesiumhypochlorit zu betrachten ist.

Eigene Versuche des Verfassers in der Bayr. Biologischen Versuchsanstalt in München über die besondere Wirkung des Solvayverfahrens gegenüber dem Ornstein-Verfahren, über die Eigenschaften der nach beiden Verfahren hergestellten Chlorlaugen, ihre Haltbarkeit bei Licht und im Dunkeln usw. ergeben, daß nach 4 Monaten der Endgehalt an aktivem Chlor bei dem Unterchlorigsäureverfahren bei Licht aufbewahrt rd. $\frac{1}{3}$, im Dunkeln aufbewahrt rd. die Hälfte des Anfangsgehaltes beträgt; beim Ornstein-Verfahren liegen die Werte bei $\frac{1}{10}$ bzw. $\frac{1}{3}$. Bemerkenswert ist vor allem, daß bei dem Unterchlorig-

Entlüftung ins Freie

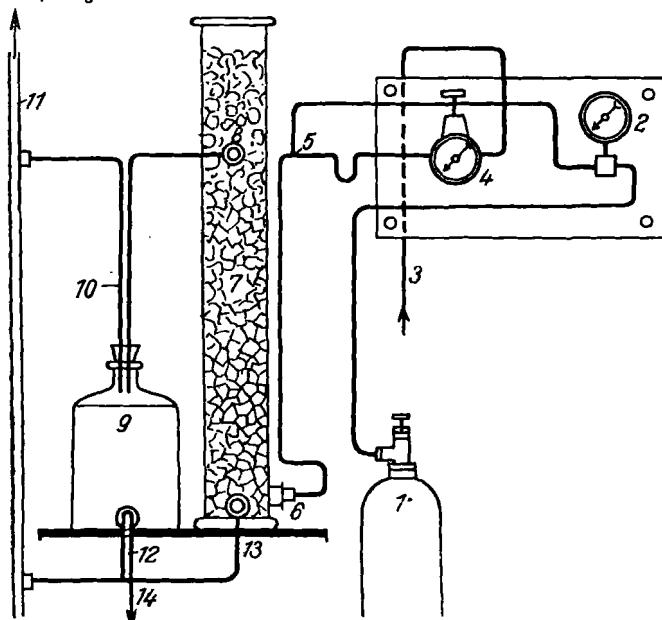
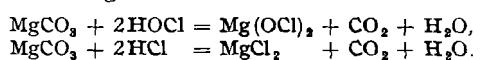


Abb. 4. Schema der Versuchsausrüstung nach dem Solvayverfahren.

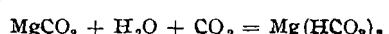
1 Chlorgasschlauch	8 Austritt der Chlorflüssigkeit
2 Chlorgassdruckregler	9 Sammelgefäß für die Chlorflüssigkeit
3 Wasserzuleitung	10 Entlüftungs- und Ablaufröhr
4 Wasserdruckregler	11 Entleerungsrohr
5 Vereinigung von Chlor und Wasser	12 u. 13 Entleerungsleitung
6 Eintritt in den Reaktionszylinder	14 Ableitung für Probenentnahme
7 Reaktionszylinder mit Füllkörpern	

säureverfahren während der ganzen Versuchsdauer (4 Monate) freies neben halbgebundenem Aktivchlor nachweisbar ist, während Chlorwasser bereits nach 7 Tagen (bei Licht) bzw. 1 Monat (im Dunkeln) nur mehr freies Aktivchlor aufweist²⁾. (Vgl. Abb. 5 u. 6.) Die Verwendung der sauren bis neutralen Hypochloritlösungen ist demnach dort zu empfehlen, wo es sich um die Chlorung härterer Wässer handelt oder wo es auf allzu genaue Dosierung nicht ankommt, wie bei der Chlorung von Schwimmbeckenwasser oder von Abwasser.

Ebenfalls Hypochlorit, u. zw. $Mg(OCl)_2$, erhält man, wenn man Chlorwasser über Magnomasse, d. i. gebrannter Dolomit, laufen läßt; dabei spielen sich im oberen Teil der Schicht folgende Umsetzungen ab:



Der untere Teil soll vor allem die gebildete Kohlensäure wieder entfernen,



wozu sich (nach Haase) die Magnomasse besonders eignen soll, bei der Störungen durch etwa vorhandenes Eisen nicht zu

²⁾ „Freies Aktivchlor“ ist die Öl-Menge, die aus 10%iger KJ-Lösung freies Jod ausscheidet; bei „halbgebundenem Aktivchlor“ ist dagegen erst ein Zusatz von 50%iger Essigsäure erforderlich.

befürchten sind, da das Eisen nicht in Form festhaftender Carbonate abgeschieden wird, sondern als leicht ablösbare und ausschwemmbare Hydroxyde.

Bei der Badewasseraufbereitung nach dem Umwälzverfahren folgt auf das Filter eine Behandlung mit Chlorgas, Chlorwasser bzw. unterchloriger Säure, entsprechend dem Be-

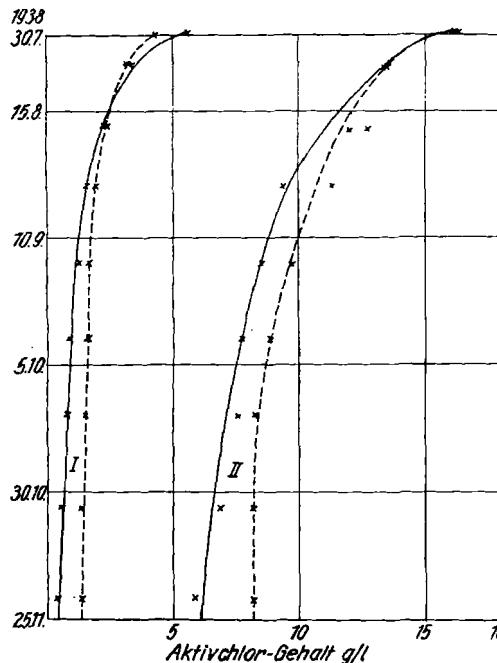


Abb. 5. Aktivchlorgehalt von Chlorwasser (I) und Unterchlorigsäure (II). Aktivchlorgehalt von Chlorwasser (I) und Unterchlorigsäure (II) bei Licht (—) und im Dunkeln (---), bestimmt mit H_2AsO_4 .

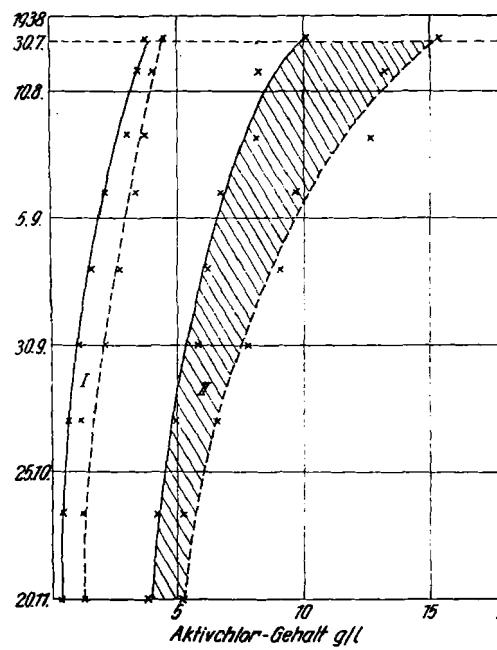


Abb. 6. Freies Aktivchlor von Chlorwasser (I) und Unterchlorigsäure (II). Freies Aktivchlor von Chlorwasser (I) bei Licht (—) und im Dunkeln (---) und freies Aktivchlor (—) sowie Gesamt-Aktivchlor (---) von Unterchlorigsäure (II) bei Licht. Der schraffierte Teil bedeutet den Aktivchlorbereich der bei Licht aufbewahrten Unterchlorigsäure. (Freies, halbgebundenes und Gesamtaktivchlor bestimmt mit KJ, $Na_2S_2O_3$ und Essigsäure.)

darf. Das hierbei nicht abgebundene Chlor gelangt dann mit dem Wasser auf das Magnofilter und wird bei der Filtration in Magnesiumhypochlorit umgewandelt.

Schließlich kommen für die Abwasserchlorierung noch die Verfahren mit alkalischen Hypochloritlösungen (sog. alkalische Bleichlaugen), das Chloramin-, Chlorkalk- und Caporitverfahren, das Chlor-Kupfer- und Chlor-Silber-Verfahren in Frage; diese sind jedoch in der Fachpresse bereits so eingehend beschrieben, daß sich weitere Ausführungen erübrigen.