

am 24. und 25. Mai 1963 in Berlin

Am 24. und 25. Mai 1963 hielt die GDCh-Fachgruppe Wasserchemie in Berlin ihre Jahrestagung ab.

Aus den Vorträgen.

Kolloidkomplexe als Kationen- und Anionenaustauscher in Binnengewässern

W. Ohle, Plön

Neben den biogenen Stoffumsetzungen spielen chemisch-physikalische in natürlichen Gewässern eine entscheidende Rolle. Alkalilösliche Huminsäuren rufen unter Mitwirkung der Anionen einen starken Eintausch von Erdalkali-Ionen hervor. Der konzentrations- und pH-abhängige Kationenaustausch erreicht gleichfalls große Werte bei den wasserhaltigen Aluminium-, Eisen- und teilweise auch Manganoxiden. Die Sulfid-Bildung der Schwermetalle ist von ihrer Humus-Chelatisierung abhängig. Die Austauschaktivität eisenreicher Tonsubstanzen wurde gleichfalls bei Gegenwart von Eisen- und Aluminium-Hydroxyden mit und ohne Beteiligung von Humussubstanzen untersucht, unter besonderer Berücksichtigung des Phosphat-, Ammonium- und Kalium-Eintausches. Bei $\text{pH} > 7,5$ wird das Phosphat vorwiegend an Calcium gebunden; der Austausch wird von Begleithydroxyden, Tonpartikeln und Humaten reguliert. Anorganisch-organische Kolloidkomplexe im Schlamm der Gewässer und in den Wassermassen sind entscheidende Faktoren für die Nährstoffversorgung des Phytoplanktons und auch anderer Pflanzen.

Strukturelemente von Alkylbenzolsulfonaten und ihr Einfluß auf das Verhalten von Fischen

E. Hirsch, Moers

Die DL_{50} -Werte (dosis letalis) von p-ständigen Sulfonaten von Alkylbenzolen aus n-Kohlenwasserstoffen (C_8 – C_{16}) liegen zwischen $2 \cdot 10^2$ und $1 \cdot 10^{-1} \text{ mg/l}$.

Im Bereich $\leq C_{12}$ sind die 2-Alkylbenzolsulfonate unverträglicher, $\geq C_{14}$ verträglicher als die mittelständigen Alkylbenzolsulfonate. Im Bereich $< C_{12}$ sind die statistischen Isomerengemische unverträglicher als die Einzelisomeren. $> C_{11}$ verträglicher als die mittelständigen Alkylbenzolsulfonate.

Aus dem experimentellen DL_{50} -Wert einer gleichteiligen Mischung der isomeren Dodecylbenzolsulfonate im Verhältnis zum errechneten DL_{50} -Wert ergibt sich ein potenzierter Synergismus. Alkylbenzolsulfonate, wie sie zukünftig an Stelle der mit Tetrapropyle hergestellten Detergentien in der Bundesrepublik verwendet werden, besitzen eine mittlere Kettenlänge von C_{12} und eine DL_{50} von 4–6 mg/l. Die DL_{50} steigt mit fortschreitendem Abbau schnell auf einen mehrfach höheren Wert an, weil die Alkylbenzolsulfonate mit weiter am Ende stehenden Resten bevorzugt abgebaut werden und der Synergismus dann auch schwindet.

Neue physikalisch-chemische Methoden in der Abwasseranalytik

F. Malz, Essen

Photometrisch können die wichtigsten Ionen und Verbindungen mit einer mittleren Empfindlichkeit bis zu etwa 0,01 mg/l bestimmt werden. Vor der kontinuierlichen Messung empfiehlt sich z. B. die Dialyse des Abwassers, um Trübungen und Schmutz vom Photometer fernzuhalten. Grenzflä-

chen zwischen Wasser und Schlamm, z. B. in Absetzbecken, können photometrisch festgestellt werden. In einen Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor kann das zu untersuchende Wasser direkt eingespritzt werden; eine Extraktion von z. B. Phenolen oder Kohlenwasserstoffen ist nicht unbedingt erforderlich. Durch die Linearität der Anzeige des Detektors über 10^5 Konzentrationseinheiten können Vielkomponentengemische gut getrennt werden. Polarographische Messungen werden durch die Verwendung der geklopften Quecksilberelektrode (Rapid-Polarographie) genauer und schneller. Bei einer Lebenszeit des Tropfens von ca. 0,2 sec kann der Spannungsbereich innerhalb einer Minute durchlaufen werden. Es wurde eine Meßzelle für die kontinuierliche Messung des im Belebtschlamm-Abwasser-gemisch gelösten Sauerstoffs entwickelt. Dieser Sauerstoff läßt sich auch über einen Phasenaustauscher aus dem Wasser auswaschen. Der Sauerstoffgehalt des Trägergases, z. B. Propan, wird paramagnetisch gemessen. Beide Methoden zeigen einen linearen Zusammenhang zwischen Sauerstoffkonzentration und Geräteanzeige bei einer Genauigkeit von 0,2 mg/l. Die Geräte eignen sich zur Steuerung der Belüftung von Belebtschlamm-Anlagen.

Strukturelemente waschaktiver Substanzen und ihr Einfluß auf die biologische Abbaubarkeit

E. Ruschenburg, Moers

Alkylbenzolsulfonate und Alkylsulfate mit geradkettigem Alkylrest sind in der Praxis vollständig biologisch abbaubar. Eine Prüfung nach Art der Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs ergibt, daß die anionaktiven Substanzen in der Reihenfolge primäre, sekundäre Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate mit zunehmenden Adaptationszeiten der zum Abbau befähigten Bakterien, jedoch vollständig abgebaut werden, vermutlich auch in Korrespondenz zur zunehmend schwierigeren Hydrolysierbarkeit der hydrophilen Gruppe.

Bei den Alkylbenzolsulfonaten im speziellen sind die Adaptationszeiten für statistische Isomerengemische der Kettenlängen 11, 12 oder 13 praktisch gleich und klein, für die Kettenlängen 14, 15 oder 16 jedoch deutlich höher. Mischungen statistischer Isomerengemische aus den Kettenlängen 11 bis 13 verursachen ebenfalls geringe, aus den Kettenlängen 11 bis 15 etwas längere Adaptationszeiten. Bei Mischungen von Isomeren der Kettenlängen 14 bis 16 werden bei der Prüfung die Hemmungen für eine Adaptation der Bakterien nicht überwunden.

Die p-2-Alkylbenzolsulfonate der Kettenlängen 10, 12, 14 oder 16 verursachen gleiche Adaptationszeiten wie das statistische Isomerengemisch der Kettenlänge 12. Das p-2-Octylbenzolsulfonat verursacht eine deutlich längere Adaptationszeit, ebenso das p-7-Tetradecylbenzolsulfonat, das p-6-Dodecylbenzolsulfonat und das p-5-Decylbenzolsulfonat. Beim p-4-Octylbenzolsulfonat und p-8-Hexadecylsulfonat werden die Hemmungen für die Adaptation unter den Prüfbedingungen nicht überwunden.

Beim Arbeiten nach der Testmethode der Rechtsverordnung zum deutschen Detergentiengesetz werden dagegen die statistischen Isomerengemische einzelner Kettenlängen (11 bis 16) praktisch gleich hoch zu ca. 90 % abgebaut. (In Belebtschlamm-Anlagen liegt die Abbaurate wahrscheinlich noch höher, gleiche Belüftungszeit vorausgesetzt). Die ausschließliche Verwendung von Alkylbenzolsulfonaten der Kettenlänge 14 bis 16 erscheint aber trotzdem unzweckmäßig, da bei direkter Einleitung in Vorfluter der Abbau um so verzögter einsetzen kann, je sauberer der Vorfluter ist.

Der optimale Bereich für das Wasch-, Abbau- und Fischverhalten [1] liegt bei Alkylbenzolsulfonaten aus geradkettigen Kohlenwasserstoffen bei den Kettenlängen 11 bis 13.

Extraktionskolonne nach Dr. Ludwig Ziehl und ihre Anwendung für die Entphenolung von Abwässern

H. Simonis, Frankfurt

Die Kolonne nach Dr. *Ludwig Ziehl* besteht aus einem Rohr, das oben und unten mit erweiterten Absetzgefäßen sowie mit Zu- und Abläufen versehen ist, und enthält in der Mitte einen Stab, der in relativ kurzen Abständen sternförmige Körper aus korrosionsbeständigem Material trägt. Dieser Stab kann gleichzeitig sowohl horizontal wie vertikal bewegt werden, wobei die Geschwindigkeit beider Teilbewegungen gesondert stufenlos einstellbar ist. Das optimale Verhältnis der Horizontal- zur Vertikalbewegung, das experimentell ermittelt werden muß, kann für den Wirkungsgrad der Kolonne sehr wesentlich sein. Die Ausführung der Platten in Sternform hat zweierlei Vorteile: die Gefahr des Verkrustens der Kolonne wird vermieden, und die Phasen werden optimal durchmischt. Der mittlere Teilchendurchmesser liegt in der Größenordnung von 0,1–0,2 mm. Die HTU der Kolonne wurde für die Entphenolung experimentell zu 0,57 m ermittelt. Diese Kolonne ist das Kernstück der Entphenolungsanlage.

Der Wirkungsgrad liegt über 99 %. Beispielsweise kann ein Abwasser mit einer Phenol-Anfangskonzentration von ca. 28000 ppm nach einmaligem Durchgang auf eine Phenol-Endkonzentration von 20 ppm wasser dampfflüchtigem Phenol gebracht werden, die bequem biologisch abbaubar ist. Der Vorteil dieses Verfahrens gegenüber älteren liegt sowohl in dem geringen Investitionsbedarf als auch in einer Senkung der Betriebskosten. Die Anlage kann vollautomatisch erstellt werden.

Einwirkung von angreifenden Wässern auf Beton

H. Pisters, Düsseldorf

Man kann zwei Arten der Einwirkung von Wasser auf Beton unterscheiden, und zwar Auslaugung, die vorwiegend durch weiches Wasser, anorganische und organische Säuren, kalklösende Kohlensäure und austauschfähige Salze (Mg^{2+} , NH_4^+) bewirkt wird, und Treiben, das hauptsächlich durch Sulfate hervorgerufen wird.

Der Laborausschuß des Vereins deutscher Zementwerke hat für eine eventuelle Ergänzung der zur Zeit gültigen DIN 4030 „Beton in betonschädlichen Wässern und Böden“ neue Richtlinien ausgearbeitet. Demnach wird der Angriffsgrad des Wassers nach Tabelle 1 beurteilt.

Diese Grenzwerte gelten für stehendes oder schwach fließendes, in großen Mengen vorhandenes, direkt angreifendes Wasser. Starkes Fließen, höhere Temperatur und höherer Druck erhöhen den Angriffsgrad des Wassers; bei Grundwasser verringert er sich mit abnehmender Durchlässigkeit des Bodens.

[1] Vgl. E. Hirsch, Angew. Chem. 75, 937 (1963).

Tabelle 1. Angriffsgrade des Wassers.

	schwach	stark	sehr stark
pH-Wert	6,5–5,5	5,5–4,5	unter 4,5
kalklösende Kohlensäure (CO_2) [mg/l] [*]	15–30	30–60	über 60
NH_4^+ [mg/l]	15–30	30–60	über 60
Mg^{2+} [mg/l]	100–300	300–1500	über 1500
SO_4^{2-} ([mg/l])	200–600	600–2500	über 2500

[*] Bestimmt mit dem Marmorversuch nach Heyer.

Für die Beurteilung des Wassers ist der aus der Tafel entnommene höchste Angriffsgrad maßgebend. Liegen zwei oder mehr Werte im oberen Viertel eines Bereiches (bei pH im unteren Viertel), so erhöht sich der Angriffsgrad um eine Stufe. Diese Erhöhung gilt nicht für Meerwasser und ähnlich zusammengesetzte chloridreiche, alkalische Wässer.

Flockungshilfsmittel als neue Hilfsstoffe bei der Wasseraufbereitung

K. E. Oehler, Stuttgart

Feinsttrübungen und Färbungen der Oberflächenwässer werden durch Kolloidteilchen verursacht, die durch Sedimentation und Filtration nicht entfernt werden können. Sie müssen ausgeflockt werden. Die Kolloidteilchen tragen elektronegative Ladungen; ein Maß dafür ist das elektrokinetische Potential (Zetapotential).

Zur Flockung können auch die positiv geladenen Micellen eines Metallhydroxydsols z. B. hydrolysiertes Aluminiumhydroxyd oder kationische Polyelektrolyte verwendet werden. Die Neutralisation des Zetapotentials (perikinetischer Effekt) ist der erste Schritt der Flockung.

Polyelektrolyte bewirken außer dem Zusammenballen auch ein Vernetzen der Kolloidmicellen. Sie fördern daher die Agglomeration zu dichten, gut absetzenden Flocken (orthokinetischer Effekt). Zur Verschmelzung der positiv geladenen Metallhydroxydsol-Micellen können auch anionische Polyelektrolyte dienen.

Kationische und anionische Polyelektrolyte können sich gegenseitig zum Ausflocken anregen; daher führen kationische Polyelektrolyte in Verbindung mit Aluminiumhydroxyd auch zu einer Abnahme von anionischen Detergentien bei der Wasseraufbereitung.

Man unterscheidet anorganische Polyelektrolyte (Tonminerale und aktivierte Kieselsäure), Naturstoffe und Naturstoffderivate (Stärke, Cellulose-Derivate, Polysaccharide und Tannine) und synthetische Polyelektrolyte, meist auf Polyacrylbasis.

Durch den Einsatz dieser flockenverbessernden Mittel werden die Flockungszeiten verkürzt; das erhaltene Filtrat ist klarer. Zur Trinkwasseraufbereitung sind die Flockungshilfsmittel allerdings meist nicht zugelassen.

[VB 725]