

## Adsorption in Sandfiltern.

Von John Don.

(Eingegangen am 21. März 1921.)

[Royal Technical College, Glasgow<sup>1)</sup>].

Folgende Untersuchungen hatten den Zweck, festzustellen, inwieweit die Konzentrationsverminderung von Lösungen nach Filtration auf Adsorption beruht. Bekannterweise werden beim Filtrieren durch Sand nicht nur suspendierte Körper und Organismen zurückgehalten, sondern auch merkliche Aenderungen in der Menge gewisser gelöster Stoffe wie Ammoniak und seiner Salze, gelöster organischer Verbindungen, Nitrate und Nitrite hervorgerufen.

Dies geht zur Genüge aus den Publikationen verschiedener Wasserreinigungswerke (wie des städtischen Wasseramtes in London, der Waterleiden in Amsterdam und anderer bedeutender Betriebe dieser Art in England und Schottland) hervor. Die chemischen Analysen des Nutzwassers vor und nach der Filtration lassen eine weitgehende Verminderung des Ammoniakgehaltes nach dem Durchfließen des Sandbettes erkennen. In London beträgt diese Verminderung oft bis 90 Proz. Der mittlere Ammoniakgehalt des filtrierten Themsewassers beträgt ca. 0,002 mg pro Liter, während der des unfiltrierten nicht weniger als 0,04 mg pro Liter beträgt. Der Wert 0,002 variiert von Monat zu Monat nur sehr wenig; im Jahre 1907–1908 schwankte er zwischen 0,004–0,001 mg, während der Ammoniakgehalt des unfiltrierten Wassers außerordentlich wechselnd ist (0,10–0,008); daraus geht hervor, daß sich das Sandfilter relativ großen Ammoniakmengen gegenüber ebenso wirksam erweist wie bei geringen. In Amsterdam vermindern die Filter den Ammoniakgehalt im Mittel um wenigstens 90 Proz. Im Jahre 1919 enthielt das Rohwasser 0,49 mg  $\text{NH}_3$  pro Liter, das Filtrat war aber praktisch ammoniakfrei. Ein Maximalgehalt von 0,98 mg wurde auf 0,02 mg pro Liter reduziert.

Was den Albuminoidammoniak anlangt, so nimmt er in Amsterdam (Vechtwasser 1919) von 0,34 mg auf 0,15 mg, also um 55 Proz., in London (Themsewasser) von 0,16 auf 0,06 mg, also um 62 Proz. ab. Ebenso stellen andere britische Wasserwerke eine Verminderung des Albuminoidammoniaks nach Filtration fest. Als Ursachen, welche für die Verminderung der Ammoniumsalze und des organischen Stickstoffes durch die Sandfilter verantwortlich sind, werden folgende angenommen:

1. Adsorption durch Algen und Mikroorganismen (Plankton) in den Oberflächenschichten der Filter,

2. Zersetzung durch nitrifizierende Bakterien, wobei Nitrate und Nitrite als Endprodukte erscheinen,

3. Adsorption durch die Sandteilchen und ihre Wasserhüllen.

Ohne Zweifel verbrauchen Blau- und Grünalgen sowie Diatomeen albuminoide Substanzen und wahrscheinlich auch Ammoniumsalze, da häufig beobachtet wurde, daß sie im Wasser, das derartige Verunreinigungen enthält, gut gedeihen. Die Jahresberichte des Londoner Wasseramtes lassen erkennen, daß der Ammoniakgehalt im gespeicherten Wasser um durchschnittlich 30 Proz. abnimmt, daß aber diese Zahl in den Frühlings- und Sommermonaten, also zur Zeit des besten Gedeihens der pflanzlichen Formen überschritten wird. Was das Verschwinden der albuminoiden Stoffe im Filter anlangt, so ist zu beachten, daß jene die natürliche Nahrung vieler Bakterienarten (Mikrokokken, *Bacillus termo*, *Spirilla*) bilden. Diese Mikroorganismen zerlegen die organischen Verbindungen in einfachere Körper, wie Fettsäuren, Tyrosin, Leuzin, Wasser etc. Ohne Zweifel sind an der Arbeit der Sandfilter auch nitrifizierende Bakterien beteiligt, da in mehreren Wasserwerken eine Zunahme der Nitrate in den filtrierten Wässern beobachtet wurde. Besonders deutlich ist die Nitrifizierung bei nicht-submersen Filtern, wie sie gelegentlich zur Reinigung von Trinkwasser (wie in Bedford und in Chateaudun) und ganz allgemein zur Reinigung von Abwässern verwendet werden. Die Wirkung der nicht-submersen Filter ist ausführlich von Prof. Dunbar in seinem „Principles of Sewage Treatment“ erörtert. Er legt großes Gewicht auf die Adsorption der Verunreinigungen durch die Sandteilchen oder anderweitige Materialpartikelchen (welche das Filterbett zusammensetzen) umgebenden Oberflächenhäutchen. Diese Ansicht wird dadurch gestützt, daß die Zeit, welche zur Reinigung stark verunreinigter Flüssigkeiten, wie Kanalabwässer, erforderlich ist, außerordentlich kurz ist. So z. B. wird gewöhnliches Kanalwasser in zehn Minuten nach Durchgang durch ein Filterbett von einem Meter Tiefe seiner Fäulnisfähigkeit beraubt. Diese Zeit ist zu kurz,

<sup>1)</sup> Uebersetzt von J. Matula (Wien).

um die Wirkung auf die Tätigkeit von Bakterien zurückzuführen und man muß daher schließen, daß die fäulnisfähigen Stoffe von den Oberflächenhäutchen adsorbiert wurden. In diesem Fall sind die das Material des Filterbettes umgebenden Häutchen mehr oder weniger schleimig und daher besser geeignet, Verunreinigungen aufzunehmen. Wir haben aber Beweise, daß auch ohne diese für länger im Gebrauch gewesene sog. „gereifte“ Filter charakteristische Schleimhaut, ein beträchtliches Maß von Reinigung erzielt werden kann. In Amsterdam wird eine befriedigende Reinigung auch vor der Reifung der Filter erzielt und an anderen Orten, wo die Filter überdacht und vom Licht abgeschlossen werden, um das Wachstum von Algen hintanzuhalten, wurden gleichfalls sehr gute Resultate verzeichnet. (Vgl. Don und Chisholm, Modern Methods of Water Purification, 2. Aufl., 61 u. 84.)

In dem Anteil der Sandkörnchen und ihrer Wasserhüllen an der Reinigung des Wassers von gelösten Stoffen festzustellen, wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt. Es geht daraus klar hervor, daß eine Adsorption von Ammoniak und seiner Salzen erfolgt und die Menge organischer Substanzen im allgemeinen vermindert wird.

#### Laboratoriumsversuche.

Wir stellten drei Filter her, indem drei Glasröhren von 1,6 m Länge und 2,5 m Durchmesser bis zu einer Höhe von 0,8 m mit feinem Sand oder zermahlenem Quarz gefüllt wurden. Das untere Ende der Röhren wurde ausgezogen und um eine Regelung der Durchflußgeschwindigkeit zu ermöglichen, mit Schraubenhähnen versehen. Vor den Versuchen wurde der Sand mit Brunnenwasser, dann mit kochendem Wasser gründlich gewaschen und kurze Zeit gegläht. Die Filtrationsgeschwindigkeit betrug in der ersten Röhre 0,5 m, in der zweiten 0,3 m und in der dritten 0,05 m pro Stunde.

In der ersten Versuchsreihe wurde als „Rohwasser“ destilliertes Wasser verwendet, das im Liter 1 mg  $\text{NH}_3$  in Form von Ammoniumchlorid enthielt. Nach Ablauf von je einer Wassersäule von 50 cm Höhe wurde immer eine Probe entnommen. Es zeigte sich, daß am Beginn die Adsorption eine fast vollständige war (aus den ersten fünf Proben waren über 90 Proz.  $\text{NH}_3$  verschwunden), worauf aber eine allmähliche Abnahme der Adsorption erfolgte. Nach Ablauf von 500 ccm wurden nur noch 50 Proz., nach 1000 ccm aber praktisch nichts mehr vom

Ammoniak adsorbiert. Aus der Gesamtmenge von 1000 ccm Wasser wurden 58 Proz. des Ammoniaks zurückgehalten. Wenn wir also eine Wassersäule von 1 cm<sup>2</sup> Querschnitt und 1000 cm Höhe ins Auge fassen, in der unfiltriert 1 mg  $\text{NH}_3$  anwesend sind, so adsorbiert daraus eine Sandsäule von 1 cm<sup>2</sup> Querschnitt und 80 cm Höhe 0,58 mg Ammoniak oder 1 cbm Sand über 7 g Ammoniak.

Tab. I gibt die prozentuale Verminderung des Ammoniaks in jeder Probe, sowie die jeweilig adsorbierte Menge in Prozenten der schließlich erreichten Gesamtadsorption an. Die graphische Darstellung dieser Beziehungen findet sich in Fig. 1.

Tabelle I.

Nummer der Filterprobe	Abgelaufene Wasserschicht in cm	Proz. Verminderung des Ammoniaks	Adsorbierte Menge in Proz. der Gesamtadsorption
1	50	94	8
2	100	94	16
3	150	90	23,8
4	200	90	31,5
5	250	90	39,3
6	300	86	46,5
7	350	76	53,0
8	400	70	59,0
9	450	62	64,3
10	500	56	69,0
11	550	50	73,4
12	600	50	77,6
13	650	45	81,4
14	700	45	85,3
15	750	40	88,7
16	800	33	91,5
17	850	30	94,2
18	900	25	96,4
19	950	20	98,0
20	1000	15	99,2
21	1050	—	—

Am Schluß der Versuchsreihe wurde jedesmal der Sand entfernt; es war notwendig, denselben gründlich mit kochendem Wasser zu reinigen und über dem Bunsenbrenner zu erhitzen, um eine Uebereinstimmung der Versuche zu erzielen. Sand, der bloß mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde, besitzt ein bedeutend niedrigeres Adsorptionsvermögen.

Beim Filter Nr. 2 erwarteten wir abweichende Ergebnisse, jedoch war dies nicht der Fall. Die Menge des adsorbierten Ammoniaks erwies sich in erster Linie von der Wassermenge abhängig, die das Filter passiert hatte. Diese Schlußfolgerung wurde auch durch die Versuche mit dem sehr langsam filtrierenden Filter Nr. 3 bestätigt, bei welchen die Durchflußgeschwindigkeit 5 cm

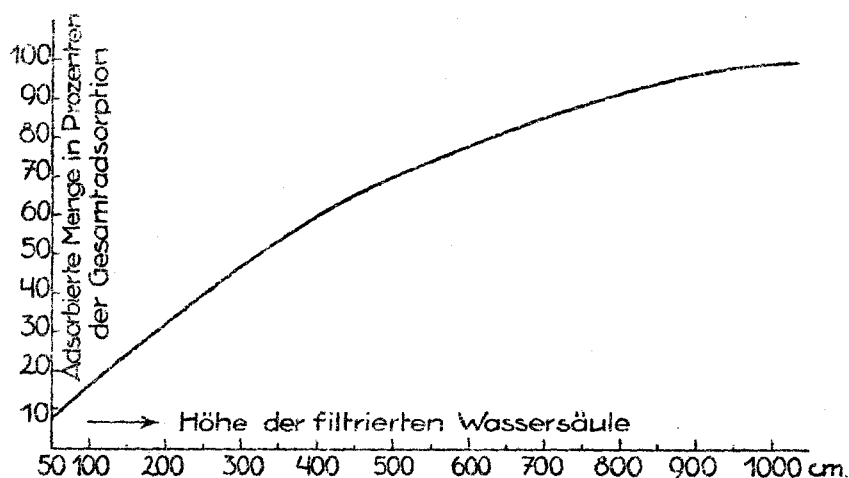


Fig. 1

pro Stunde betrug. Die Ergebnisse der ersten sechs Versuche sind in Tab. II dargestellt.

Tabelle II.

Nummer der Filterprobe	Länge der abgelaufenen Wassersäule	Proz. Verminderung des Ammoniaks
1	50	95
2	100	95
3	150	92
4	200	90
5	250	90
6	300	85

Obgleich in diesem Falle die Filtrationsgeschwindigkeit zehnmal geringer war als im Filter Nr. 1, war der erzielte Reinigungsgrad beinahe derselbe. Dies würde die Feststellung Prof. Dunbar's, daß Adsorption sehr rasch erfolgt, bestätigen. Frisch gereinigter Sand der gewöhnlichen Sandfilter würde daher während der ersten zwei bis drei Tage seiner Tätigkeit infolge der Adsorption an den Sandkörnern eine gewisse Menge Ammoniak zurückhalten. Wir wissen aber, daß die im freien arbeitenden Sandfilter viele Tage hindurch im Stande sind, den  $\text{NH}_3$ -Gehalt um 80 Proz. und noch mehr zu vermindern. Dem an der Oberfläche des Sandes sich ausbildenden Ueberzug tierischer und pflanzlicher Organismen muß daher das Vermögen zugeschrieben werden, die  $\text{NH}_3$  Adsorption weiter zu unterhalten. Um dies zu beweisen, wurde ein Filter, das seine Adsorptionsfähigkeit fast eingebüßt hatte, mit den Oberflächenorganismen eines offenen Filters geimpft und einige Tage feucht gehalten. Die ersten zehn untersuchten Filterproben adsorbierten im Mittel dann über 92 Proz. des Ammoniaks.

Adsorption des albuminoiden Ammoniaks unter Laboratoriumsbedingungen. Es sei zunächst daran erinnert, daß wie von Sir A. Houston (vgl. Reports of the Metropolitan Board, London) gezeigt wurde, die Menge von organischem Ammoniak beim bloßen Stehen des Wassers sich vermindert, so daß es nötig ist, die Beschaffenheit des Rohwassers vor Beginn des Filtrierens von Tag zu Tag zu kontrollieren. Nach verschiedenen Versuchen erwies es sich am besten, eine (ammoniakfreie) Harnstofflösung in destilliertem Wasser herzustellen, deren Konzentration so groß war, daß sie bei Zersetzung zwei Teile Ammoniak pro Million lieferte. Da es sich auch hier herausstellte, daß die Filtrationsgeschwindigkeit ziemlich belanglos ist, wurde das rasch filtrierende Filter Nr. 1 bei diesen Versuchen verwendet. Tab. III zeigt die Ergebnisse:

Tabelle III.

Nummer der Probe	Durchgeflossene Wassersäule in cm	Proz. Verminderung des organ. Ammoniaks	Adsorbierte Menge in Proz. der Gesamtadsorption
1	20	45	9,9
2	40	47	20,3
3	60	50	31,3
4	80	52	42,7
5	100	50	53,7
6	120	45	63,6
7	140	40	72,5
8	160	37	80,6
9	180	30	87,2
10	200	22	92,0
11	220	16	95,6
12	240	10	97,7
13	260	—	—

Es zeigte sich ganz allgemein, daß die Reduktion in den allerersten Proben nicht so ausgiebig ist wie in den unmittelbar auf sie folgenden; der Grund liegt wahrscheinlich darin, daß die Sandkörner nach dem Trocknen sich nicht so leicht benetzen. Aus unserem Versuch geht hervor, daß ein Sandfilter von 1 qcm Querschnitt und 80 cm Höhe aus 240 ccm der Problelösung 36 Proz. des organischen Ammoniaks entfernt. Diese Menge enthält 0,48 mg organisches  $\text{NH}_3$ , so daß 80 ccm Sand 0,173 mg oder 1 Kubikmeter 2,16 g organisches Ammoniak adsorbieren. Fig. 2 zeigt die der vierten Kolonne der Tab. III entsprechende Adsorptionskurve.

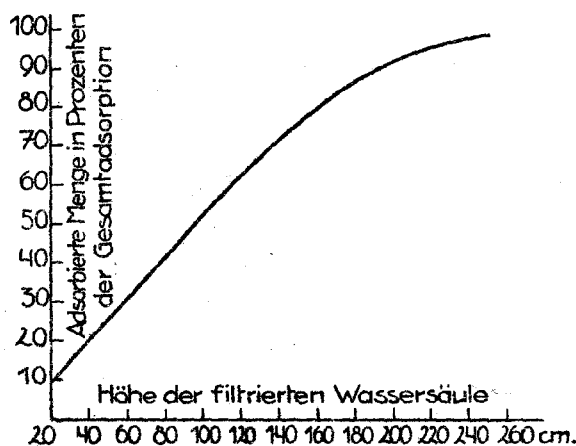


Fig. 2.

Der Tab. I könnte noch eine fünfte Kolonne beigelegt werden, welche das Adsorptionsvermögen des Sandes nach Durchlauf jeder Probe ausdrückt. Bezeichnen wir dieses zu Beginn mit 100, so erfolgt nach Durchgang der ersten Probe eine Verminderung auf 100 — 8, d. i. 92, nach der zweiten Probe auf 100 — 16, d. i. 84 usw. Die Menge des adsorbierten Ammoniaks sollte auch eine Beziehung zwischen dem Adsorptionsvermögen des Filters und der Konzentration des Gelösten enthalten. Infolge der anfänglich raschen Adsorption ist die Konzentration des Ammoniaks im filtrierenden Wasser

namentlich in den tieferen Schichten notwendigerweise sehr gering, so daß die durch den Sand adsorbierte Menge eine entsprechend beschränkte ist. Mit der Abnahme des Adsorptionsvermögens nimmt die Konzentration im filtrierenden Wasser wieder zu, welcher Umstand die Adsorption aber wieder fördert. In unserem speziellen Falle nahm der Quotient

die in jeder Einzelgarbe adsorbierte Menge  
Adsorptionsvermögen des Sandes

von einem Mittelwerte von 0,09 in den ersten drei Proben ganz allmählich zu; er betrug in den nächsten drei Proben im Mittel 0,124, in den folgenden 0,144 und in den übrigen 0,23.

Aus diesen unter Laboratoriumsbedingungen durchgeführten Versuchen geht hervor, daß ein frisch hergestelltes Sandfilter imstande ist ganz beträchtliche Mengen Ammoniaks und auch gelöster organischer Substanzen zu adsorbieren. Diese Wirkung erfolgt sehr rasch. Sand, der nicht mehr fähig ist, gelöste Stoffe zu adsorbieren, muß sehr gründlich, am besten mit heißem Wasser gewaschen werden, bevor er zu weiteren Versuchen verwendet werden kann.

Wie Stalagmometermessungen zeigen (vgl. Wo. Ostwald, Praktikum der Kolloidchemie, 30), unterscheidet sich die Oberflächenspannung von Wasser, das ein Teil  $\text{NH}_3$  auf eine Million oder noch größere Mengen enthält, nicht von der des reinen Wassers, so daß die Ammoniakretention nicht durch Anreicherung des  $\text{NH}_3$  in den Wasserhäutchen auf Kosten der durchlaufenden Flüssigkeit erklärt werden kann. Tatsächlich stellt ja das Wasser im Filter nichts anderes als ein bewegtes Membransystem dar, das die Sandkörner umschließt und langsam nach abwärts gleitet. Der wahre Sitz der Adsorption sind die Sandteilchen, deren benetzte Oberfläche der inneren Oberfläche der Wassermembran einen Teil der gelösten Substanzen entreißt. Dasselbe gilt für gelösten Harnstoff, der gleichfalls die Oberflächenspannung des destillierten Wassers auch noch in viel höheren als hier angewandten Konzentrationen nicht merklich beeinflusst.