



**Schriftenreihe**

**Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt**

Heft  
**26**

---

LENA ZAHN

Untersuchungen zur Eisen(II)-Oxidation  
in belüftetem Grundwasser

**Cottbus 2020**

---

Herausgeber:  
Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau  
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus-Senftenberg  
Dr.-Ing. Konrad Thürmer

ISBN 3-934294-33-2

Herausgeber: Dr.-Ing. Konrad Thürmer  
Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau der  
Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus-Senftenberg

Bearbeiter: Lena Zahn

Vertrieb: Eigenverlag des Lehrstuhls Wassertechnik und Siedlungswasserbau  
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus-Senftenberg  
Siemens-Halske-Ring 8  
03046 Cottbus  
Tel.: 0049-355-69-4302  
Fax: 0049-355-69-3025  
e-mail: [wassertechnik@tu-cottbus.de](mailto:wassertechnik@tu-cottbus.de)

Alle Rechte vorbehalten. Wiedergabe nur mit Genehmigung des  
Lehrstuhls Wassertechnik und Siedlungswasserbau  
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus-Senftenberg,  
Siemens-Halske-Ring 8, 03046 Cottbus-Senftenberg

Cottbus 2020

ISBN 3-934294-33-2

# INHALT

<b>KURZZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>3</b>
<b>1 EINLEITUNG.....</b>	<b>4</b>
<b>2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN .....</b>	<b>5</b>
2.1 Eisen im Grundwasser .....	5
2.2 Gasaustausch und mechanische Entsäuerung .....	5
2.3 Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(III) .....	8
2.4 Kinetik der Eisen(II)-Oxidation .....	9
2.5 Einflussfaktoren auf die Reaktionsgeschwindigkeit .....	13
<b>3 MATERIAL UND METHODEN.....</b>	<b>16</b>
3.1 Modellwasser .....	16
3.2 Realwässer.....	17
3.3 Aufbau der Modellversuche.....	19
3.4 Aufbau der Realversuche .....	20
3.5 Analytik.....	21
<b>4 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG.....</b>	<b>22</b>
4.1 Versuchsplanung.....	22
4.2 Einstellung der Systemgleichgewichte .....	23
4.3 Durchführung der Modellversuche .....	23
4.4 Durchführung der Realversuche.....	24
<b>5 ERGEBNISSE .....</b>	<b>26</b>
5.1 Ergebnisse der Modellversuche .....	26
5.1.1 Eingestellte Systemgleichgewichte.....	26
5.1.2 Charakteristischer Reaktionsverlauf .....	27
5.1.3 Variation des pH-Wertes.....	28
5.1.4 Variation der Eisen(II)-Startkonzentration .....	30
5.1.5 Variation des Sauerstoffgehaltes .....	32

5.1.6	Variation der Temperatur .....	33
5.2	Ergebnisse der Versuche mit Realwässern .....	36
5.2.1	Eingestellte Systemgleichgewichte .....	36
5.2.2	Charakteristischer Reaktionsverlauf .....	37
5.2.3	Variation des pH-Wertes .....	39
<b>6</b>	<b>DISKUSSION .....</b>	<b>41</b>
6.1	Methodisches Vorgehen .....	41
6.2	Eingestellte Systemgleichgewichte .....	42
6.3	Kinetik der Eisen(II)-Oxidation .....	43
6.4	Einfluss des pH-Wertes .....	45
6.5	Einfluss der Eisen(II)-Startkonzentration .....	46
6.6	Einfluss der Sauerstoffkonzentration .....	48
6.7	Einfluss der Temperatur .....	49
6.8	Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die Realwässer .....	50
<b>7</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>54</b>
	<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>I</b>
	<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>III</b>
	<b>TABELLENVERZEICHNIS .....</b>	<b>VI</b>
	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>VII</b>
	<b>ANHANG .....</b>	<b>X</b>

## KURZZUSAMMENFASSUNG

Die im Folgenden vorgestellten Untersuchungsergebnisse wurden im Rahmen einer Abschlussarbeit am Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus-Senftenberg gewonnen. Aufgabenstellung der Arbeit waren Betrachtungen zur Kinetik der Eisen(II)-Oxidation in einem Modellwasser und in zwei realen Grundwässern. Als Modellwasser diente Cottbuser Leitungswasser. Der pH-Wert wurde durch 0,1-molare Salzsäure variiert und die Zugabe der Eisen(II)-Ionen erfolgte mit Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat. Als Realwässer fanden zwei Grundwässer vom Campus der BTU Cottbus-Senftenberg Verwendung.

Im Modell konnte neben dem Einfluss des pH-Wertes zwischen 6,1 und 7,7, dem Effekt des Sauerstoffgehaltes zwischen 2,6 und 6,3 mg/l und dem Einfluss der Eisen(II)-Startkonzentration im Bereich von 3 bis 9 mg/l exemplarisch die Abhängigkeit von der Temperatur untersucht werden. Die Realversuche erlaubten aufgrund unterschiedlicher Belüftungsverhältnisse eine Betrachtung des Effektes des pH-Wertes zwischen 6,6 und 7,0 in Realwasser 1 und 6,8 und 7,3 in Realwasser 2. Die Abhängigkeit der Oxidationskinetik zweiter Ordnung vom pH-Wert wurde sowohl im Modell als auch in den Realversuchen bestätigt, wohingegen die Abhängigkeit erster Ordnung vom Sauerstoffgehalt im Modell nur tendenziell erreicht wurde. Erwartungsgemäß konnte kein Einfluss der Eisen(II)-Startkonzentration festgestellt werden. Eine Zunahme der Temperatur um 10 °C führte im Modell zu einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 2,4.

Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten liegen für die Modellversuche bei nahezu erreichter Sauerstoffsättigung und Probertemperaturen zwischen 21 und 30 °C bei  $1,82 \cdot 10^{-11}$  mol/(min · l). Aus den Realversuchen wurden mittlere Oxidationsraten von  $2,3 \cdot 10^{-13}$  mol/(min · l) und  $7,6 \cdot 10^{-14}$  mol/(min · l) für die beiden Realwässer berechnet, wobei die Temperaturen im Mittel bei 16 und 14 °C lagen.

Eine Übertragbarkeit der Modellergebnisse auf die Realversuche ist schwierig. Es konnte festgestellt werden, dass die Abweichungen der Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen Modell- und Realversuchen nicht nur auf den Einfluss der Temperatur und des pH-Wertes, sondern ebenso auf hemmende Effekte durch Wechselwirkungen mit Wasserinhaltsstoffen zurückzuführen sind. Eine genauere Charakterisierung derselben war im Rahmen der durchgeführten Versuche nicht vorgesehen. Die eingesetzte Methodik der Realversuche hat sich als durchaus praktikabel erwiesen. Es konnte ein sehr guter Belüftungseffekt erreicht werden, wohingegen die angewandte Belüftungsdauer jedoch nicht zur Einstellung der pH-Werte der jeweiligen Gleichgewichte ausreichte.

# 1 EINLEITUNG

Unbelüftete Grundwässer weisen meist relevante Gehalte an zweiwertigen Eisen-Verbindungen auf. Für die Umwelt sowie gesundheitlich ist Eisen im Wasser im Allgemeinen unbedenklich. Allerdings wird eisenhaltiges Grundwasser durch Belüftung trüb und es entstehen gelb- bis rotbraune Flocken. Das Wasser bekommt einen tintigen Geschmack, kann korrosive Wirkung entfalten und Ablagerungen, etwa im Rohrnetz, verursachen. Soll Grundwasser als Trinkwasser verwendet werden, so sollte folglich Wasser mit einem Gehalt von über 0,05 mg Fe/l enteisen werden (Weigelt, 2007) und nach der Aufbereitung ist ein Gehalt unterhalb von 0,02 mg Fe/l anzustreben (DVGW 2005). Der Grenzwert für Trinkwasser liegt laut Trinkwasserverordnung bei 0,2 mg Fe/l (BMG, 2011). Auch bei Grubenwasser und Sumpfungswasser, welches als Brauchwasser verwendet oder in ein Oberflächengewässer abgeleitet werden soll, kann eine Entfernung des gelösten Eisens erforderlich sein. Die Enteisenung zählt somit zu den gebräuchlichsten und wichtigsten Aufgaben im Bereich der Aufbereitung von Grundwässern.

Chemisch betrachtet ist bei der Enteisenung zunächst die Oxidation der zweiwertigen Eisen-Verbindungen zu Eisen(III)-Hydroxyverbindungen von Relevanz. Die Abtrennung der schwer löslichen Eisen(III)-Verbindungen wird technisch im Allgemeinen durch eine Filtration realisiert. Um eine Behandlungsanlage zur Enteisenung optimal auslegen zu können, sind Kenntnisse über die Geschwindigkeit der Oxidationsreaktion erforderlich.

Der Prozess der Oxidation verläuft über mehrere Teilschritte und verschiedene Reaktionsmechanismen, sodass sich ein komplexes Wirkungsgefüge seiner Kinetik ergibt. Viele Parameter üben Einfluss auf die Geschwindigkeit und den Verlauf der Reaktion aus und sind somit zu berücksichtigen.

Bereits zahlreiche Arbeiten widmeten sich der Untersuchung der Kinetik der Eisen(II)-Oxidation. Insbesondere für die Auslegung der technischen Eisenfiltration liegen ausführliche Berechnungsgrundlagen vor.

Im Rahmen dieser Arbeit soll der Einfluss relevanter Parameter auf die Geschwindigkeit der Eisen(II)-Oxidation im Modell und vergleichend dazu mit Realwässern untersucht werden. Es werden Erkenntnisse darüber angestrebt, ob sich die theoretischen Gleichungen zur Kinetik der Eisen(II)-Oxidation und die im Modell gewonnenen Ergebnisse auf die Experimente mit Realwässern übertragen lassen. Zudem ist es Ziel der Arbeit, methodische Erfahrungen zur Charakterisierung einer geeigneten Untersuchungsmethodik vor allem für Feld-Versuche bezüglich der passiven Grubenwasserbehandlung zu erlangen.

## **2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN**

### **2.1 Eisen im Grundwasser**

Eisen zählt zu den zehn häufigsten Elementen der Erde und ist mit einem Massenanteil von 4,70 % an der Erdhülle dort das vierthäufigste Element (Binder, 1999). Das Schwermetall kommt in der Erdkruste vor allem in Form oxidischer, sulfidischer und carbonatischer Erze vor (Hancke und Wilhelm, 2003). Im Wasser liegt Eisen abhängig vom Redoxpotential und somit vom vorhandenen gelösten Sauerstoff entweder in gut löslicher zweiwertiger oder in schlecht löslicher dreiwertiger Form vor. Bei der Grundwasserbildung versickert sauerstoffgesättigtes Wasser mit folglich positivem Redoxpotential. Aufgrund der Stoffwechselprozesse der Mikroorganismen im Boden wird der im Wasser gelöste Sauerstoff verbraucht und das Redoxpotential wird negativ. Dieses sauerstoffarme bis sauerstofffreie Grundwasser tritt mit den Eisenerzen in Kontakt. Durch die Aktivität anaerober Mikroorganismen, welche die vorhandenen dreiwertigen Eisenverbindungen als Elektronenakzeptoren nutzen, werden wasserlösliche zweiwertige Eisenverbindungen gebildet. Laut Weigelt (2007) liegt der Gehalt an gelöstem Eisen im Grundwasser je nach umgebendem Gestein für gewöhnlich zwischen 0,1 und 10,0 mg/l. Tritt das Grundwasser an die Oberfläche oder wird auf anderem Wege belüftet, so kommt es wiederum zur Oxidation der zweiwertigen Eisenverbindungen.

### **2.2 Gasaustausch und mechanische Entsäuerung**

Der Begriff Gasaustausch umfasst sowohl das Eintragen gasförmiger Stoffe in die Wasserphase und dortige Absorption als auch das Austragen derselben aus der wässrigen Lösung, auch als Desorption bezeichnet. Im Zuge der Wasseraufbereitung ist einerseits das Eintragen von Luftsauerstoff und andererseits das Ausgasen von Kohlenstoffdioxid sowie flüchtiger Stoffe wie Methan und Schwefelwasserstoff von Interesse.

Die Absorption von Sauerstoff hat eine Erhöhung des Redoxpotentials zur Folge, wodurch es zur Oxidation gelöster reduzierter Verbindungen wie zweiwertiger Eisen- oder Manganverbindungen kommt. Durch den Austrag von Kohlenstoffdioxid wird der Gehalt der freien Kohlensäure im Wasser vermindert und es kommt zu einem Anstieg des pH-Wertes und einer Verminderung der Basenkapazität. Dies wird als mechanische Entsäuerung bezeichnet.

Das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Luft- und Wasserphase wird durch das Gesetz von Henry-Dalton beschrieben (Karger et al., 2008). Demnach ist die Gleichgewichtskonzentration  $c_i$  des Gases in der flüssigen Phase proportional zum Partialdruck  $p_i$  des Gases in der Luftphase.

$$c_i = K_H \cdot p_i \quad (1)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $K_H$  wird als Henry-Konstante bezeichnet und ist abhängig vom jeweiligen gasförmigen Stoff, vom wässrigen Medium, von der Temperatur und vom Gesamtdruck (Bächle und Wingrich, 2004). Laut Gimbel (1989) ist die Abhängigkeit vom Gesamtdruck und von weiteren Inhaltsstoffen im Wasser in den meisten praktischen Fällen vernachlässigbar gering.

Häufig wird das Gesetz von Henry-Dalton auch in folgender Form angewendet (Grohmann und Nissing, 2002).

$$c_i = K_b \cdot p_i / 0,0224 \quad (2)$$

$K_b$  ist hierbei der Bunsen'sche Absorptionskoeffizient, welcher ebenfalls von der Temperatur und vom Gesamtdruck abhängig ist. Tabelle 2-1 gibt Werte der Henry-Konstante und des Bunsen'schen Absorptionskoeffizienten im Temperaturbereich von 0 bis 30 °C für eine wässrige Lösung bei Normaldruck wieder.

**Tabelle 2-1:** Henry-Konstante und Bunsen'scher Absorptionskoeffizient für Sauerstoff in wässriger Lösung bei Normaldruck (nach Gimbel, 1989 sowie Grohmann und Nissing, 2002)

Temperatur [°C]	0	5	10	20	30
$K_H$ [mol/(m <sup>3</sup> ·bar)]	2,1530	1,8880	1,6740	1,3660	1,1480
$K_b$ [1/bar]	0,0489	0,0429	0,0380	0,0310	0,0261

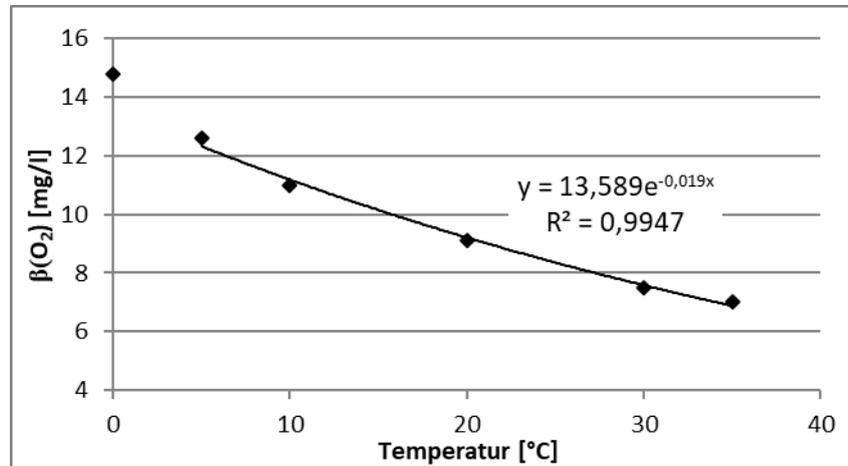
Begrenzt wird der Gasaustausch durch die Löslichkeit des Gases in wässriger Lösung (Weigelt, 2007). Die Sättigungskonzentration  $\beta(i)$  ist abhängig vom Absorptionskoeffizienten und somit von der Temperatur und dem Druck. Sie lässt sich mit Hilfe der molaren Masse  $M(i)$  aus Formel (2) wie folgt berechnen.

$$\beta(i) = K_b \cdot M(i) \cdot p_i / 0,0224 \quad (3)$$

Tabelle 2-2 und Abbildung 2-1 geben die Sättigungskonzentrationen im Temperaturbereich von 0 bis 35 °C für in wässriger Lösung gelösten Sauerstoff wieder. Es ist kein eindeutiger funktionaler Zusammenhang zur Temperatur ersichtlich. Für den Temperaturbereich zwischen 5 und 35 °C ist jedoch eine gute Annäherung mit Hilfe einer Exponentialfunktion möglich.

**Tabelle 2-2:** Sättigungskonzentrationen von Sauerstoff in Wasser bei 1 bar (nach Grohmann und Nissing, 2002)

Temperatur [°C]	0	5	10	20	30	35
$\beta(\text{O}_2)$ [mg/l]	14,8	12,6	11,0	9,1	7,5	7,0



**Abbildung 2-1:** Graphische Darstellung der Sättigungskonzentration von Sauerstoff in wässriger Lösung bei 1 bar in Abhängigkeit von der Temperatur (nach Grohmann und Nissing, 2002)

Bei einem großen Verhältnis der Luftphase zur Wasserphase ist damit zu rechnen, dass durch den Gasaustausch die Sättigungskonzentration von Sauerstoff nahezu erreicht wird. Erst bei einer Begrenzung des Luft-Wasser-Verhältnisses ist eine Veränderung des Partialdruckes für Sauerstoff zu berücksichtigen und somit die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts nach Gleichung (1).

Kinetisch betrachtet folgt der Gasaustausch einer Reaktion erster Ordnung bezüglich der Differenz der Konzentration  $c(t)$  zum Zeitpunkt  $t$  zur Gleichgewichtskonzentration  $c_G$  (Weigelt, 2007). Gemäß Weigelt (2007) ergeben sich durch Integration folgende Gesetze für die Ausgasung (4) und für die Belüftung (5).

$$c(t) = c_0 \cdot e^{-kt} \quad (4)$$

$$c(t) = c_G - (c_G - c_0) \cdot e^{-kt} \quad (5)$$

Es ist zu erkennen, dass eine exponentielle Annäherung an die Gleichgewichtskonzentration erfolgt. Die Gleichgewichtskonzentration selbst wird demzufolge erst nach unendlich langer Zeit erreicht. Der Wert der Geschwindigkeitskonstante  $k$  ist dabei vom auszutauschenden Stoff und seinen Eigenschaften, vom Durchmischungsgrad der beiden Phasen und von der Ausdehnung der wirksamen Grenzfläche abhängig (Bächle und Wingrich, 2004).

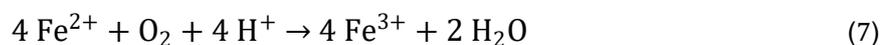
Bei der mechanischen Entsäuerung ist im Zuge der exponentiellen Abnahme des CO<sub>2</sub>-Gehaltes ein logarithmischer Anstieg des pH-Wertes zu beobachten. Der pH-Wert lässt sich in einem Bereich zwischen 5 und 8 durch folgende Gleichung abschätzen (nach Weigelt, 2007).

$$\text{pH} = \text{pK}_1 + \lg \frac{c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{CO}_2)} - 0,04 \sqrt{IS} \quad (6)$$

Dabei beträgt pK<sub>1</sub> bei einer Temperatur von 20 °C 6,36, bei 15 °C 6,63. Der Einfluss der Ionenstärke IS in mmol/l ist für die meisten Wässer vernachlässigbar gering (Weigelt, 2007). Der Gehalt an Hydrogencarbonat c(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) entspricht der Säurekapazität des Wassers und bleibt beim Gasaustausch bis unterhalb eines pH-Wertes von etwa 7,8 unverändert. Die Berechnung des Gasaustausches in geschlossenen Systemen und des sich währenddessen einstellenden pH-Wertes erfordert im Allgemeinen wegen der Komplexität der Prozesse den Einsatz geochemischer Modellierungsprogramme.

## 2.3 Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(III)

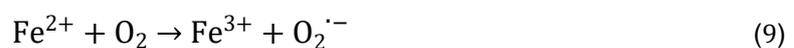
Aufgrund des Eintrags von Sauerstoff in reduzierte Grundwässer kommt es zur Oxidation der vorhandenen gelösten zweiwertigen Eisen-Verbindungen. Stark vereinfacht verläuft diese Reaktion gemäß der nachstehenden Gleichungen (Salmon und Malmström, 2002).

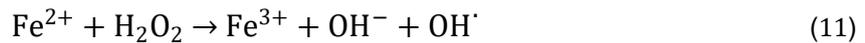
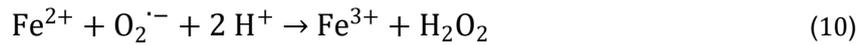


Die oxidierten Eisen-Ionen hydrolysieren nach Gleichung (8) zu amorphem Eisenhydroxid sowie zu anderen Eisen(III)-Hydroxyverbindungen. Durch die Reaktion werden Hydroxoniumionen freigesetzt und es kommt zur Ansäuerung des Wassers. Anhand der Reaktionsstöchiometrie lässt sich ermitteln, dass je mg Eisen(II) 0,14 mg Sauerstoff verbraucht und 0,0357 mmol/l Hydroxoniumionen gebildet werden (Böhler, 1999).

Allerdings liegen bereits die Eisen(II)-Ionen je nach pH-Wert als Hydrolyseprodukte vor. Bei niedrigen pH-Werten dominieren freie Eisen(II)-Ionen, bei höherem pH-Wert liegt ein immer größerer Anteil in bereits hydrolysierte Form als FeOH<sup>+</sup> und Fe(OH)<sub>2</sub> vor (Millero, 2001). Dies hat Einfluss auf den Verlauf der Reaktion (Wehrli, 1990).

Eine genauere Betrachtung der Mechanismen der Oxidation unter Berücksichtigung der zwischenzeitlich gebildeten reaktiven Sauerstoffspezies (Hyperoxid-Anion O<sub>2</sub><sup>·-</sup>, Hydroxyl-Radikal OH<sup>·</sup> und Wasserstoffperoxid H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) liefert die folgenden Teilreaktionen (King et al., 1995).





Laut Pham und Waite (2008) sind als bedeutendste Reaktionen Gleichung (9) und (10) anzusehen, wohingegen der Einfluss des Hydroxyl-Radikals nach Gleichung (12) als unbedeutend einzuschätzen ist. Die Oxidation durch Wasserstoffperoxid gemäß Gleichung (11) ist bei hohen Eisen(II)-Konzentrationen und im späteren Verlauf der Oxidationsreaktion zu beachten (Pham und Waite, 2008).

Neben der beschriebenen homogenen Oxidation spielt auch die autokatalytische Reaktion an der Oberfläche des bereits ausgefallenen Eisenhydroxids eine Rolle (Groth und Czekalla, 2004). Dabei werden zunächst die Eisen(II)-Ionen adsorbiert und dann oxidiert sowie hydrolysiert. Von Bedeutung ist auch der Einfluss von Eisenbakterien wie *Gallionella ferruginea*, *Thiobacillus ferrooxidans* oder *Leptotrix ochracea*, welche in der Lage sind Eisen(II) zu oxidieren und in Form von Eisen(III)-Oxihydraten auszufällen (Böhler, 1999). Zwar sind in fast allen natürlichen Wässern Eisenbakterien enthalten, doch ihre Wirkung auf die Oxidation der Eisen(II)-Ionen ist erst nach der Besiedelung von Oberflächen durch die Bakterien von Relevanz (DVGW, 2005). Bei der Enteisung in Filteranlagen im Zuge der Wasseraufbereitung sind die autokatalytische Reaktion und der Einfluss der Mikroorganismen von großer Bedeutung (Groth und Czekalla, 2004).

## 2.4 Kinetik der Eisen(II)-Oxidation

Die homogene Oxidationsreaktion verläuft für pH-Werte oberhalb von 3,5 laut Singer und Stumm (1970) nach folgendem Zeitgesetz.

$$-\frac{\partial[\text{Fe(II)}]}{\partial t} = k \cdot [\text{OH}^-]^2 \cdot p_{\text{O}_2} \cdot [\text{Fe(II)}] \quad (13)$$

Es liegt folglich eine Reaktionskinetik erster Ordnung bezüglich des Sauerstoffpartialdrucks  $p_{\text{O}_2}$  und der Eisen(II)-Konzentration  $[\text{Fe(II)}]$  sowie zweiter Ordnung bezüglich der Hydroxylionenkonzentration  $[\text{OH}^-]$  vor. Eine Erhöhung des pH-Wertes um eine Einheit bewirkt demzufolge eine Geschwindigkeitssteigerung um den Faktor 100. Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  beträgt bei 20 °C  $8,0 (\pm 2,5) \cdot 10^{13} \text{ l}^2/(\text{min} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^2)$  (Singer und Stumm, 1970 in Verbindung mit Stumm und Morgan, 1996).

Davison und Seed (1983) untersuchten die Eisen(II)-Oxidation in natürlichem Seewasser und in synthetischem Wasser und kamen zu dem Ergebnis, dass die Geschwindigkeitskonstanten

für das Zeitgesetz nach Gleichung (13) in beiden Fällen in der gleichen Größenordnung lagen. Sie ermittelten bei 10 °C in einem pH-Wert-Bereich von 6,5 bis 7,4 eine Konstante  $k$  von  $2 \cdot 10^{13} \text{ l}^2/(\text{min} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^2)$ . Die Werte schwankten dabei zwischen 1,5 und  $3 \cdot 10^{13} \text{ l}^2/(\text{min} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^2)$ .

Unterhalb eines pH-Wertes von 3,5 verläuft die Reaktion unabhängig vom pH-Wert nach nachstehendem Zeitgesetz (Singer und Stumm, 1970).

$$-\frac{\partial[\text{Fe(II)}]}{\partial t} = k' \cdot p_{\text{O}_2} \cdot [\text{Fe(II)}] \quad (14)$$

Die Geschwindigkeitskonstante  $k'$  beträgt dabei bei 25 °C  $1 \cdot 10^{-7} \text{ l}/(\text{min} \cdot \text{atm})$  (Singer und Stumm, 1970).

Laut Millero (1985) hat Gleichung (13) erst oberhalb eines pH-Wertes von 5,0 Gültigkeit und Gleichung (14) für pH-Werte unterhalb von 2,0. Für pH-Werte zwischen 2,0 und 5,0 ergibt sich eine Abhängigkeit erster Ordnung von der Hydroxylionenkonzentration (Millero, 1985).

$$-\frac{\partial[\text{Fe(II)}]}{\partial t} = k \cdot [\text{OH}^-] \cdot p_{\text{O}_2} \cdot [\text{Fe(II)}] \quad (15)$$

Das Zeitgesetz nach Gleichung (13) kann laut Millero (2001) auch in folgender Form dargestellt werden.

$$-\frac{\partial[\text{Fe(II)}]}{\partial t} = k_{\text{H}} \cdot \frac{[\text{O}_2(\text{aq})]}{[\text{H}^+]^2} \cdot [\text{Fe(II)}] \quad (16)$$

Dabei beträgt die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{H}}$  bei 20 °C  $3 \cdot 10^{-12} \text{ mol}/(\text{min} \cdot \text{l})$  und es liegt eine Abhängigkeit erster Ordnung von der Sauerstoffkonzentration  $[\text{O}_2(\text{aq})]$  in der wässrigen Lösung und zweiter Ordnung von der Hydroxoniumionenkonzentration  $[\text{H}^+]$  und somit vom pH-Wert vor (Millero, 2001).

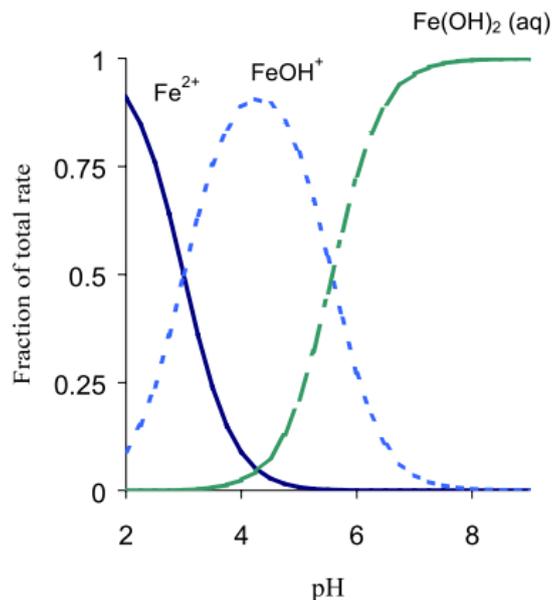
Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom pH-Wert ist laut Millero (1985), Wehrli (1990) sowie Salmon und Malmström (2004) auch dadurch erklärbar, dass mit steigenden pH-Werten die Hydrolyseprodukte von Eisen(II) an Bedeutung gewinnen. In Form von Hydroxy-Komplexen sind die Eisen(II)-Ionen schneller bereit, mit Sauerstoff zu reagieren.

Für die Reaktionskinetik gilt dann nachstehendes Zeitgesetz mit  $k_0 = 7,9 \cdot 10^{-6} \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ,  $k_1 = 25 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{s})$  und  $k_2 = 7,9 \cdot 10^6 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{s})$  (Wehrli, 1990).

$$-\frac{\partial[\text{Fe(II)}]}{\partial t} = (k_0 \cdot [\text{Fe(II)}] + k_1 \cdot [\text{FeOH}^+] + k_2 \cdot [\text{Fe(OH)}_2]) \cdot [\text{O}_2(\text{aq})] \quad (17)$$

Abbildung 2-2 gibt einen Eindruck davon, in welchen pH-Wert-Bereichen welche Eisen(II)-Spezies in Bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit dominieren. Da mit steigendem pH-Wert

die Hydrolyseprodukte verstärkt auftreten und für die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten  $k_2 > k_1 > k_0$  gilt, nimmt die Oxidationsrate in Summe zu.



**Abbildung 2-2:** Relativer Beitrag der Eisen(II)-Spezies zur Reaktionsgeschwindigkeit (Salmon und Malmström, 2002)

Bei Sauerstoffüberschuss und ausreichender Pufferung reduzieren sich die Gleichungen (13) und (16) zu einem Zeitgesetz pseudoerster Ordnung (Davison und Seed, 1983).

$$-\frac{\partial[\text{Fe(II)}]}{\partial t} = k_{\text{exp}} \cdot [\text{Fe(II)}] \quad (18)$$

Für die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{exp}}$  in 1/min gilt dabei in Verbindung mit Gleichung (16) bei 20 °C nachstehender Sachverhalt.

$$k_{\text{exp}} = 3 \cdot 10^{-12} \cdot [\text{O}_2(\text{aq})] \cdot 10^{2 \cdot \text{pH}} \quad (19)$$

Abbildung 2-3 stellt die Werte der Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{exp}}$  in Abhängigkeit vom pH-Wert für verschiedene Sauerstoffkonzentrationen dar und Abbildung 2-4 zeigt die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{exp}}$  vom Sauerstoffgehalt für verschiedene pH-Werte.

Durch Integration ergibt sich aus dem Zeitgesetz nach Gleichung (18) folgende Gleichung.

$$[\text{Fe(II)}] = c_0 \cdot e^{-k_{\text{exp}} \cdot t} \quad (20)$$

Dieser zufolge ist die Konzentration an Eisen(II) zum Zeitpunkt  $t$  abhängig von der Anfangskonzentration an Eisen(II)  $c_0$  und der Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{exp}}$ . Für die Oxidation von 5 mg/l Eisen(II) bei einem Sauerstoffgehalt von 8 mg/l und einer Temperatur von 20 °C ergeben sich daraus die in Abbildung 2-5 dargestellten exponentiellen Reaktionsverläufe.

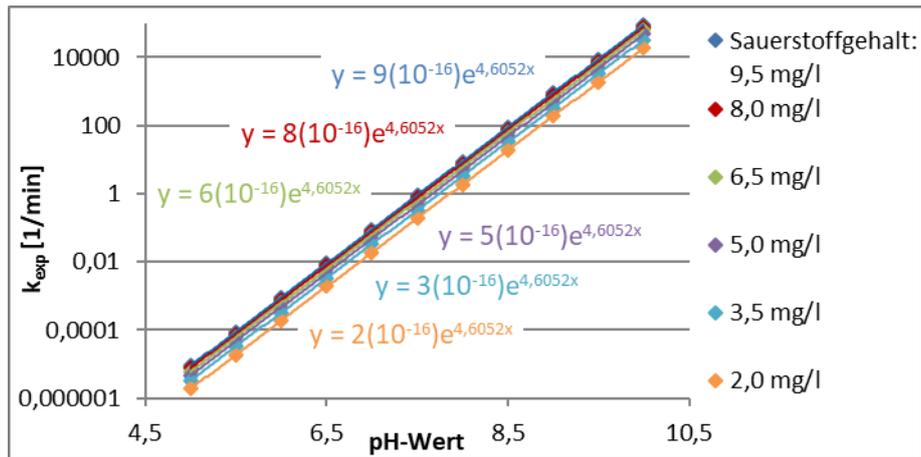


Abbildung 2-3: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k_{exp}$  bei 20 °C vom pH-Wert für Sauerstoffgehalte zwischen 2,0 und 9,5 mg/l

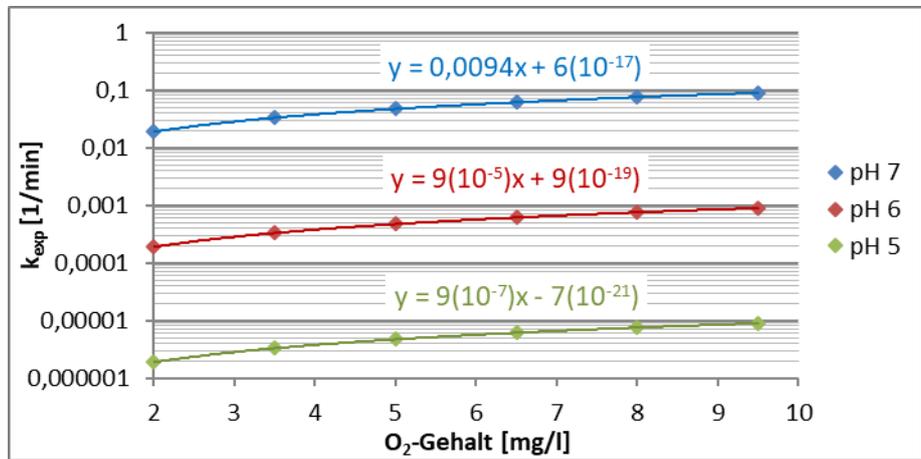


Abbildung 2-4: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k_{exp}$  bei 20 °C vom Sauerstoffgehalt für pH-Werte zwischen 5 und 7

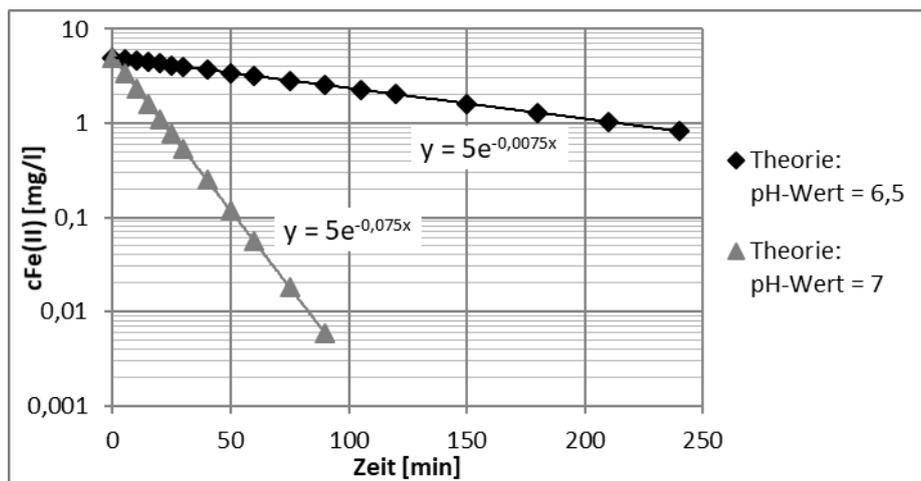
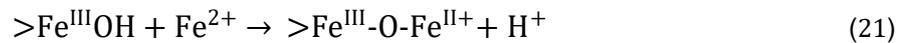


Abbildung 2-5: Theoretischer Reaktionsverlauf bei 20 °C, 8 mg/l Sauerstoff und einer Eisen(II)-Startkonzentration von 5 mg/l

Bei der autokatalytischen Oxidation an Oberflächen kommt es aufgrund der Adsorption der Eisen(II)-Ionen an den Eisen(III)-Hydroxyverbindungen (siehe Gleichung (21)) zu einem beschleunigten Elektronentransfer (Wehrli, 1990).



Die autokatalytische und die homogene Eisen(II)-Oxidation verlaufen parallel und haben beide Anteil an der Reaktionsgeschwindigkeit. Für pH-Werte zwischen 4 und 7 dominiert laut Salmon und Malmström (2002) die autokatalytische Reaktion an Oberflächen gegenüber der homogenen Oxidationsreaktion. Mit zunehmendem pH-Wert nimmt wiederum die Bedeutung des homogenen Reaktionsverlaufes aufgrund der Bildung der Eisen(II)-Hydrolyseprodukte zu. Laut Wehrli (1990) wird die Oxidationsrate an Oberflächen  $r_{\text{Surf}}$  durch folgenden Ausdruck mit  $k_{\text{Surf}} = 5,0 \text{ l}^2/(\text{mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s})$  beschrieben.

$$r_{\text{Surf}} = - \frac{\partial[\text{Fe(II)}]}{\partial t} = - k_{\text{Surf}} \cdot [\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O-Fe}^{\text{II}+}] \cdot [\text{O}_2(\text{aq})] \quad (22)$$

## 2.5 Einflussfaktoren auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Neben dem pH-Wert und der Sauerstoffkonzentration, die in den Gleichungen (13) bis (17) bereits berücksichtigt werden, nehmen insbesondere die Temperatur und mikrobiologische Aktivitäten Einfluss auf die Geschwindigkeit der homogenen Oxidationsreaktion. Darüber hinaus steht die Kinetik der Eisen(II)-Oxidation im Zusammenhang mit der Zusammensetzung des Wassers. Sie wird vor allem durch dessen Ionenstärke und komplexbildende Inhaltsstoffe wie Sulfat und organische Verbindungen beeinflusst (Millero, 1985 und Santana-Casiano et al., 2000).

Der Einfluss der Temperatur wird für chemische Reaktionen generell mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung beschrieben (Stumm und Morgan, 1996).

$$k = A \cdot e^{-E_a/R \cdot T} \quad (23)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (24)$$

Dieser zufolge fällt der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante linear mit dem Kehrwert der Temperatur ab. Aus der Steigung kann mit Hilfe der allgemeinen Gaskonstante R die Aktivierungsenergie  $E_a$  der Reaktion berechnet werden. Gemäß Millero (2001) beträgt die Aktivierungsenergie für die homogene Eisenoxidation mit Sauerstoff  $29 \pm 2 \text{ kJ/mol}$ , laut Stumm und Morgan (1996) beträgt sie  $23 \text{ kcal/mol}$ , was etwa  $96 \text{ kJ/mol}$  entspricht. Bei konstantem

pH-Wert bewirkt eine Temperaturerhöhung um 10 °C laut Groth und Czekalla (2004) eine Geschwindigkeitssteigerung um den Faktor 2 bis 3, eine Erhöhung um 15 °C laut Stumm und Morgan (1996) eine Verzehnfachung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Mikrobiologische Prozesse haben laut DVGW (2005) erst dann einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn eine Besiedelung von Oberflächen durch die Mikroorganismen stattgefunden hat. Somit sind sie für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente als unbedeutend einzuschätzen, sodass nicht weiter darauf eingegangen wird.

Laut Davison und Seed (1983) sind der Einfluss der Ionenstärke und der Wasserinhaltsstoffe erst ab Gehalten relevant, die untypisch für natürliche Wässer sind. Eine Steigerung der Ionenstärke von 0 auf 1 mol/l führt zu einer Hemmung der Oxidationsreaktion um etwa den Faktor 8 (Millero und Izaguirre, 1989). Untersucht wurde dieser Einfluss dabei in Natriumchlorid-Lösung und bei pH-Werten zwischen 6 und 9. Allerdings haben verschiedene Anionen aufgrund abweichender Mechanismen einen unterschiedlich stark hemmenden Effekt.

Gemäß Millero (2001) verlangsamen Sulfat-Ionen den Oxidationsprozess durch die Bildung von Eisen(II)-Sulfat, wodurch die Reaktivität der Eisen(II)-Ionen verringert wird; die Zugabe von Magnesium-Ionen führt durch die Bildung von Magnesiumcarbonat ebenfalls zu einer Hemmung, da dadurch der beschleunigende Effekt des Carbonats verringert wird.

Untersuchungen von Santana-Casiano, González-Dávila, Rodríguez und Millero (2000) in sauerstoffgesättigter Natriumchlorid-Lösung bei 25 °C und einem pH-Wert von 8 führten zu folgender Gleichung für den Einfluss der Ionenstärke auf die Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung nach Gleichung (18).

$$\lg k = 15,351 + 0,565 \sqrt{I} - 1,388 I \quad (25)$$

Dies ergibt etwa eine Verringerung der Geschwindigkeitskonstante um den Faktor 7 bei einer Erhöhung der Ionenstärke von 0 auf 1 mol/l.

Komplexbildende Wasserinhaltsstoffe sind vor allem organische Substanzen und führen laut Seibt (2000) im Allgemeinen zu einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit, da durch die Komplexbildung die Eisen(II)-Ionen stabilisiert werden. Santana-Casiano, González-Dávila, Rodríguez und Millero (2000) führten dazu ebenfalls Experimente mit verschiedenen organischen Verbindungen in sauerstoffgesättigter 0,7-molarer Natriumchlorid-Lösung, gepuffert durch Hydrogencarbonat, durch.

Alanin und Glutaminsäure hatten keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Zugabe von EGTA (Ethylenglycol-bis(aminoethylether)-N,N,N',N'-tetraessigsäure) führte zur Bildung eines Eisen(II)-Komplexes und zu einer Hemmung der Oxidationsreaktion. Demgegenüber ging die Zugabe von EDTA (Ethylendiamintetraessigsäure) mit einer Beschleunigung der

Reaktion einher, da es zur Bildung eines Eisen(III)-Komplexes kam. Bei Zugabe von Cystein kam die Oxidationsreaktion zum Erliegen und Eisen(III) wurde zu Eisen(II) reduziert. Es kann somit keine generelle Aussage über den Einfluss organischer Wasserinhaltsstoffe auf die Reaktionsgeschwindigkeit getroffen werden.

### 3 MATERIAL UND METHODEN

Im Zuge der durchgeführten Experimente wurde zunächst mit einem Modellwasser und im Anschluss mit zwei verschiedenen Grundwässern gearbeitet. Im Voraus war jeweils eine Analyse der Wässer von Interesse, um deren Eignung für die geplanten Versuche zu überprüfen und ihre Eigenschaften zu charakterisieren.

#### 3.1 Modellwasser

**Tabelle 3-1:** Analyseergebnisse des Modellwassers (nach Angaben der LWG (LWG, 2012) bzw. eigene Analyse)

Parameter		Trinkwasser Wasserwerk Cottbus-Sachsendorf
Ltf(20 °C)	µS/cm	482
pH	-	8,5
Temperatur	°C	k.A.
K <sub>S4,3</sub>	mmol/l	3,12
K <sub>B8,2</sub>	mmol/l	0,2
Fe <sub>ges</sub>	mg/l	<0,02
Fe <sup>2+</sup>	mg/l	k.A.
Fe <sub>gel</sub>	mg/l	k.A.
Mn <sup>2+</sup>	mg/l	<0,005
Al <sup>3+</sup>	mg/l	<0,02
Ca <sup>2+</sup>	mg/l	86
Mg <sup>2+</sup>	mg/l	10,8
Na <sup>+</sup>	mg/l	14
K <sup>+</sup>	mg/l	2,1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	90
Cl <sup>-</sup>	mg/l	25
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mg/l	<0,01
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	2,1
TIC	mg/l	k.A.
TOC	mg/l	2,2
DOC	mg/l	k.A.
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	mg/l	<0,1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg/l	<0,1

Als Modellwasser diente das Leitungswasser des Labors, welches vom Wasserwerk Cottbus-Sachsendorf bereitgestellt wird. Um eine annähernd gleichbleibende Qualität bezüglich des pH-Wertes, des Sauerstoffgehaltes und der Puffereigenschaften zu erreichen, wurde dieses

in einem großen Behälter in Kontakt zur Atmosphäre bei Raumtemperatur aufbewahrt. Tabelle 3-1 gibt Analyseergebnisse relevanter Parameter wieder. Die Titrationskurve ist in Anlage 1 Abbildung A1-1 zu finden.

Zur Variation der pH-Werte des Modellwassers wurde 0,1-molare Salzsäure verwendet. Die erforderliche Zugabe der Eisen(II)-Ionen wurde mit Hilfe einer Lösung von Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ) realisiert.

### 3.2 Realwässer



**Abbildung 3-1:** Brunnen im Fakultätsgarten, Fakultät 2 der BTU Cottbus-Senftenberg



**Abbildung 3-2:** Brunnen am Zentralen Hörsaalgebäude der BTU Cottbus-Senftenberg

Beide Realwässer stammen aus Brunnen auf dem Campus der BTU Cottbus-Senftenberg. Für den ersten Teil der Experimente mit Realwasser wurde das Grundwasser mit Hilfe des Brunnens im Fakultätsgarten der Fakultät 2 gewonnen (siehe Abbildung 3-1). Für den zweiten Abschnitt der Realversuche wurde das Grundwasser des Brunnens am Zentralen Hörsaalgebäude der BTU verwendet (siehe Abbildung 3-2). Im Folgenden wird im Falle des Grundwassers aus dem Fakultätsgarten vom Realwasser 1 und im Falle dessen vom Zentralen Hörsaalgebäude vom Realwasser 2 gesprochen.

Tabelle 3-2 fasst die Ergebnisse der Analysen der beiden Realwässer zusammen. Realwasser 1 weist mit etwa 24 mg/l gelöstem Eisen einen relativ hohen Eisengehalt auf. Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich dabei ausschließlich um zweiwertige Eisen-Ionen handelt. Die photometrische Bestimmung der Eisen(II)-Ionen ergab nur etwa 23 mg/l, jedoch unterliegt diese Messung einer gewissen Ungenauigkeit aufgrund der erforderlichen Verdünnung und

der eventuell bereits während der Probenentnahme und der anschließenden Filtration mit Spritzenvorsatzfiltern eintretenden Oxidationsreaktion.

**Tabelle 3-2:** Analyseergebnisse der beiden Realwässer

Parameter		Brunnen Fakultät 2 Realwasser 1	Brunnen ZHG Realwasser 2
Ltf(25 °C)	µS/cm	806	1088
pH	-	6,31	6,67
Temperatur	°C	14,5	12,3
K <sub>S4,3</sub>	mmol/l	3,03	3,12
K <sub>B8,2</sub>	mmol/l	3,96	1,49
Fe <sub>ges</sub>	mg/l	24,4	5,556
Fe <sup>2+</sup>	mg/l	22,8	3,47
Fe <sub>gel</sub>	mg/l	24,2	7,901
Mn <sup>2+</sup>	mg/l	2,11	0,6284
Al <sup>3+</sup>	mg/l	<0,0001	<0,001
Ca <sup>2+</sup>	mg/l	101,2	114,7
Mg <sup>2+</sup>	mg/l	19,8	16,08
Na <sup>+</sup>	mg/l	20,3	62,82
K <sup>+</sup>	mg/l	16,6	43,15
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	214,6	241,6
Cl <sup>-</sup>	mg/l	19,0	65,3
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mg/l	<0,1	<0,1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	0,28	0,79
TIC	mg/l	68,8	58,3
TOC	mg/l	1,3	5,3
DOC	mg/l	0,6	5,1
NH <sup>4+</sup> -N	mg/l	0,33	0,25
NH <sup>4+</sup>	mg/l	0,43	0,32

Der Gehalt an gelöstem Eisen im Realwasser 2 liegt bei etwa 8 mg/l und damit oberhalb des Gesamteisengehaltes von 5,6 mg/l. Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei dieser Unstimmigkeit entweder um eine Messungenauigkeit oder einen methodischen Fehler handelt. Relevant für die folgenden Versuche ist jedoch insbesondere der Gehalt an zweiwertigen Eisen-Ionen. Dieser liegt laut der photometrischen Messung bei 3,5 mg/l. Es ist nicht davon auszugehen, dass die Eisen(II)-Konzentration sehr stark von diesem Wert abweicht.

Auffällig ist die hohe elektrische Leitfähigkeit des Realwassers 2, welche im Vergleich zum Realwasser 1 durch die erhöhten Gehalte an Kalium-, Natrium-, und Chlorid-Ionen hervorgerufen wird. Diese lassen auf eine anthropogene Beeinflussung des Grundwassers am zweiten

Entnahmeort schließen. Mit 12,3 °C liegt die Temperatur des zweiten Realwassers etwas unter der des ersten von 14,5 °C. Angemerkt werden sollte auch, dass Realwasser 1 mit 4,0 mmol/l im Gegensatz zu Realwasser 2 mit 1,5 mmol/l eine höhere Basenkapazität besitzt, was mit einem höheren Gehalt an anorganischem Kohlenstoff in Verbindung steht. Realwasser 2 enthält mit 5,3 mg/l etwa viermal so viel organischen Kohlenstoff wie Realwasser 1.

Beide Realwässer verfügen über eine Säurekapazität oberhalb von 3 mmol/l, die somit im Bereich derer des Modellwassers liegt. Dadurch ist die Eignung der Wässer für die geplanten Versuche gegeben, da nicht mit zu starken Absenkungen der pH-Werte aufgrund der infolge der Oxidationsreaktion freiwerdenden Hydroxoniumionen gerechnet werden muss. Auch die pH-Werte liegen mit 6,3 im Falle des Realwassers 1 und 6,7 für Realwassers 2 in einem methodisch gut geeigneten Bereich.

### 3.3 Aufbau der Modellversuche

Die Modellversuche wurden in Glasflaschen mit einem mittleren Volumen von 570 ml und Schraubverschlüssen mit Silikonsepten durchgeführt. Durch Verwendung von Spritzenkanülen und Spritzen konnten die Eisensulfatlösung zugegeben und Proben entnommen werden, ohne dass ein unkontrollierter Gasaustausch zu befürchten war. Die Flaschen weisen auf der Innenseite eingeklebte Spots auf, mit Hilfe derer die Sauerstoffmessung vorgenommen wurde. Die Füllmenge der Flaschen wurde mit 285 ml so gewählt, dass das Verhältnis der Wasserphase zur Luftphase bei 1:1 lag. Die benötigte Menge Modellwasser wurde unter Zuhilfenahme einer Waage in die Flaschen gefüllt. Um den Gasaustausch und eine homogene Durchmischung der Wasserphase zu realisieren, erfolgten die Experimente auf einem Schüttler bei 140 Umdrehungen pro Minute. Den Aufbau der Modellversuche zeigt Abbildung 3-3.

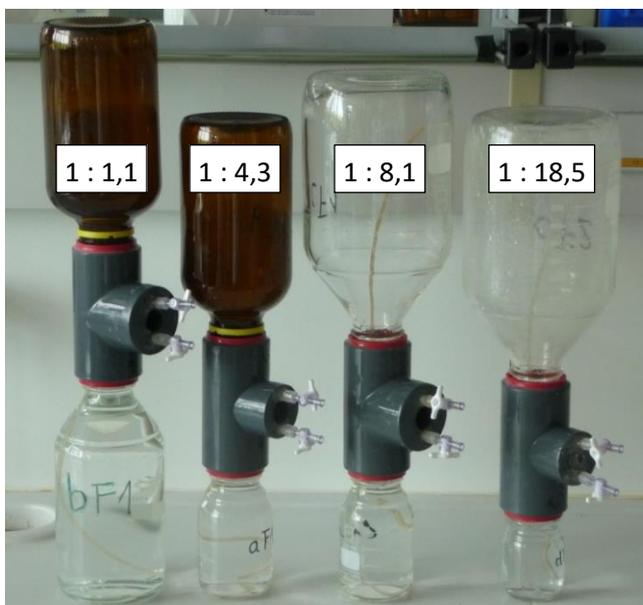


**Abbildung 3-3:** Aufbau der Modellversuche

Bei der Durchführung der Modellversuche bei abgesenkter Temperatur wurde das Modellwasser zuvor heruntergekühlt und die Flaschen standen für die Dauer des Experiments in einem Wasserbad.

### 3.4 Aufbau der Realversuche

Die Durchführung der Realversuche erfolgte in eigens dafür entwickelten geschlossenen Systemen nach einer Idee von Ralph Schöpke. Dabei wurden jeweils zwei Laborglasflaschen mit Schraubgewinde mit Hilfe eines T-Stücks verbunden. An diesen Verbindungsstücken sind zwei Hähne angebracht, von denen aus ein Plastikschlauch in die jeweilige Flasche reicht. So wird unter Verwendung von Spritzen die Probenentnahme ermöglicht, ohne dass ein unkontrollierter Gasaustausch mit der Umgebung zu befürchten ist. Es standen vier T-Stücke zur Verfügung. Durch die Kombination verschieden großer Flaschen konnten unterschiedliche Wasser-Luft-Verhältnisse eingestellt werden. Die gewählten Verhältnisse stellt Abbildung 3-4 dar. Dabei waren die wassergefüllten Flaschen jeweils bis zum Rand befüllt, sodass während der Versuchsdurchführung keine gesonderte Abmessung des Wasservolumens erforderlich war. Wie Abbildung 3-5 zeigt, standen die Flaschen zur Konstanthaltung der Temperatur des Grundwassers für den Zeitraum der Experimente in einem Wasserbad der jeweiligen Temperatur.



**Abbildung 3-4:** Für die Realversuche verwendete Wasser-Luft-Verhältnisse



**Abbildung 3-5:** Aufbau der Realversuche

### 3.5 Analytik

Die zur Analyse der verwendeten Wässer sowie im Zuge der Experimente erforderlichen Untersuchungsmethoden sind in Tabelle 3-3 zusammengestellt.

**Tabelle 3-3:** Verwendete Analysemethoden

Parameter	Dimension	Untersuchungsmethode	Prüfgerät/prüfende Einrichtung
Fe(II)	mg/l	DIN 38 406 E1	Spektralphotometer Dr. Lange Cadas 200
pH-Wert	-	DIN 38 404-5	WTW pH 323
Sauerstoff	mg/l	-	Fibox 3-trace v3 fiber-optic oxygen meter
Elektr. Leitfähigkeit	µS/cm	DIN EN 27 888	WTW LF 325
K <sub>S4,3</sub> , K <sub>B8,2</sub>	mmol/l	DIN 38 409 H7-2	Schott TotroLine alpha
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg/l	DIN 38 406 E5-1	Merck Spectroquant NOVA 60
TIC, TOC, DOC	mg/l	DIN EN 1484	DIMATEC DIMA TOC-100
Fe <sub>ges</sub>	mg/l	-	Labor des Fachgebietes Abfallwirtschaft
Fe <sub>gel</sub> , Mn <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup>	mg/l	-	Labor des Fachgebietes Abfallwirtschaft
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	-	Zentrales Analytisches Labor, Fakultät 2

Die Messung des pH-Wertes und der elektrischen Leitfähigkeit der Realwässer erfolgte vor Ort. Die Untersuchung der anderen Parameter abgesehen von dem Gesamteisengehalt, den Kationengehalten und den Anionengehalten wurden im Labor des Lehrstuhls Wassertechnik und Siedlungswasserbau der BTU Cottbus-Senftenberg durchgeführt. Die Analyse der Kationengehalte sowie des Gesamteisengehaltes wurde von den Mitarbeitern im Labor des Fachgebietes Abfallwirtschaft und die Analyse der Anionengehalte von den Mitarbeitern des Zentralen Analytischen Labors der Fakultät 2 übernommen.

## 4 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Die Durchführung aller Experimente erfolgte im Labor des Lehrstuhls Wassertechnik und Siedlungswasserbau der BTU Cottbus-Senftenberg.

### 4.1 Versuchsplanung

Es sollten im Zuge der Arbeiten sowohl Versuche mit einem Modellwasser als auch mit Realwasser durchgeführt werden. Zunächst erfolgten hierbei die Experimente im Modell. Der zeitliche Rahmen erlaubte es, im Anschluss mit zwei verschiedenen Realwässern zu experimentieren. Tabelle 4-1 gibt einen Überblick über die Planung und Realisierung der experimentellen Arbeiten.

**Tabelle 4-1:** Übersicht zu den durchgeführten Experimenten

Versuche mit Modellwasser				
Einstellung der Systemgleichgewichte unter Variation der HCl-Zugabe	Durchführung der Versuche bei verschiedenen pH-Werten	Variation der Eisen(II)-Startkonzentration		
		Mittlere Startkonzentration ( $c_0(\text{Fe}^{2+}) \approx 5 \text{ mg/l}$ )	Erhöhte Startkonzentration ( $c_0(\text{Fe}^{2+}) \approx 8 \text{ mg/l}$ )	Geringere Startkonzentration ( $c_0(\text{Fe}^{2+}) \approx 3 \text{ mg/l}$ )
		Variation des Sauerstoffgehaltes (2,5 - 6,5 mg/l)		
		Absenkung der Temperatur auf etwa 14 °C		
Versuche mit Realwasser				
Versuche mit Realwasser 1		Versuche mit Realwasser 2		
Einstellung der Systemgleichgewichte mit variierenden Wasser-Luft-Verhältnissen	Durchführung der Versuche bei verschiedenen pH-Werten	Einstellung der Systemgleichgewichte mit variierenden Wasser-Luft-Verhältnissen	Durchführung der Versuche bei verschiedenen pH-Werten	

Sowohl im Falle des Modells als auch bei den Experimenten mit Realwasser war im Vorfeld jeweils eine Charakterisierung der Systemgleichgewichte von Interesse. Im Modell erfolgte im Anschluss daran die Untersuchung der Einflussparameter pH-Wert, Eisen(II)-Startkonzentra-

tion, Sauerstoffgehalt und Temperatur. Die Variation der Temperatur wurde auf einige Versuche bei einer Temperatur von etwa 14 °C beschränkt, da diese im Bereich der Temperaturen der Realwässer liegt. Bei den Experimenten mit Realwässern wurde lediglich der Einfluss des pH-Wertes berücksichtigt.

## **4.2 Einstellung der Systemgleichgewichte**

Bei der Untersuchung der Systemgleichgewichte war es zunächst vonnöten, die Dauer bis zu deren Einstellung zu ermitteln. Im Modell wurden die Flaschen mit 280 ml Modellwasser gefüllt und eventuell mit Stickstoff begast, bevor zwischen 0 und 8 ml 0,1-molare Salzsäure hinzugefügt wurden. Im Anschluss wurden die verschlossenen Flaschen auf dem Schüttler befestigt und bei 140 Umdrehungen pro Minute durchmischt. Bei der Apparatur für die Realversuche war nicht die Dauer des Schüttelns, sondern die Anzahl an Umschüttungen relevant. Die Flaschen wurden randvoll gefüllt und über das T-Stück mit einer weiteren, luftgefüllten Flasche verschraubt. Um eine gleichbleibende Zusammensetzung der Luft zu gewährleisten, wurden die Flaschen vor Beginn des Versuches mit Druckluft ausgeblasen. Nach bestimmten Zeitabschnitten beziehungsweise einer bestimmten Anzahl an Umschüttungen wurden zunächst die Sauerstoffgehalte der Proben bestimmt und dann die pH-Werte ermittelt. Die Temperaturen wurden ebenfalls erfasst. Im Falle des Modells mussten die Flaschen zur Sauerstoffmessung nicht geöffnet werden, allerdings zur Messung des pH-Wertes. Die Realversuche erforderten bereits zur Sauerstoffmessung ein Aufschrauben der Systeme. Nach einmaligem Öffnen waren die Proben für weitere Gleichgewichtsuntersuchungen ungeeignet. Mit der Festsetzung der Dauer bis zur Einstellung des Gleichgewichts konnten abschließend in weiteren Versuchen die Gleichgewichtsbedingungen ermittelt werden.

## **4.3 Durchführung der Modellversuche**

Die Durchführung der Modellversuche erfolgte stets in Form einer Doppelbestimmung. Es wurden zunächst zwei Flaschen mit Modellwasser gefüllt, die entsprechende Menge 0,1-molarer Salzsäure zudosiert und bis zur Einstellung des Gleichgewichts für 90 bis 120 Minuten geschüttelt. Anschließend wurde aus einer konzentrierten Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat-Lösung mit einer Konzentration von 150 oder 225 g/l eine Verdünnung erstellt. Die Konzentration der Verdünnung wurde so berechnet, dass bei Zugabe von 5 ml zur Probe die gewünschte Eisen(II)-Startkonzentration erreicht wurde. Die Bestimmung des Gehaltes an Eisen(II)-Ionen in der Verdünnung erfolgte photometrisch. Die Zudosierung der Verdünnung zur Probe wurde

mit Hilfe einer Spritze und einer Kanüle realisiert. Nach sofortigem kräftigem Durchmischen wurde über eine andere Kanüle und Spritze eine erste Probemenge von etwa 2 ml entnommen. Direkt im Anschluss an die Filtration durch Spritzenvorsatzfilter (0,45 µm) erfolgten die Fixierung mit Phenanthrolin und später die photometrische Bestimmung des Eisen(II)-Gehaltes. In definierten Zeitabschnitten wurden weitere Proben entnommen und wie beschrieben analysiert.

Im Falle der Experimente zum Einfluss des Sauerstoffgehaltes erfolgte vor Zugabe der Salzsäure über einen Filter und eine Kanüle die Begasung des Wassers mit Stickstoff. Dabei wurden die Dauer der Begasung im Bereich zwischen 5 und 30 Sekunden variiert und die Proben vor Zugabe der Salzsäure durch Schütteln von Hand kurz aber kräftig durchmischt. Im Anschluss wurden die Proben für 75 Minuten ebenso auf dem Schüttler ins Gleichgewicht mit der Luftphase gebracht. Vor der Zudosierung der Eisen(II)-Ionen wurde der Sauerstoffgehalt des Modellwassers gemessen. Dies erforderte eine Abschätzung der Temperatur der Probe.

Die Modellversuche bei einer Temperatur von 14 °C konnten nicht auf dem Schüttler durchgeführt werden. Hierbei wurden die heruntergekühlten Proben nach Zugabe der Salzsäure von Hand für etwa drei Minuten kräftig durchmischt und dann in ein Wasserbad gestellt. Vor jeder Probenentnahme erfolgte ein erneutes kurzes Durchmischen.

Nach Abschluss der Versuche wurden in allen Fällen der Sauerstoffgehalt, der pH-Wert, die Temperatur und die Säurekapazität der Probe ermittelt.

#### **4.4 Durchführung der Realversuche**

Für die Realversuche musste zunächst das erforderliche Grundwasser in die Flaschen gefüllt werden. Um eine gleichbleibende Qualität zu gewährleisten, wurde zunächst eine Zeit lang Wasser abgepumpt, welches nicht für die Experimente verwendet wurde. Beim anschließenden Füllen der Flaschen wurde ein relativ geringer Volumenstrom gewählt und während des Überlaufens der Flaschen solange abgewartet, bis keine Gaseinschlüsse mehr vorhanden waren. Im Anschluss wurden die Flaschen sofort mit Schraubdeckeln luftdicht verschlossen und in wenigen Minuten ins nahegelegene Labor gebracht. Dort wurden sie ins Wasserbad gestellt. Nach dem Ausblasen der luftgefüllten Flaschen mit Druckluft und dem Zusammenschrauben der jeweiligen Apparatur wurden die Proben durch 20-maliges Umschütten belüftet und annähernd ins Gleichgewicht mit der Luftphase gebracht. Sofort erfolgte die erste Probenentnahme von etwa 2 bis 4 ml. Das Vorgehen bei Filtration, Fixierung und Messung war das Gleiche wie bei der Durchführung der Modellversuche. In definierten Zeitabschnitten wurden weitere Proben entnommen, wobei vor jeder Entnahme die Probe durch Ankippen und somit teilweises

Umschütten durchmischt wurde. Bei der Probenentnahme wurden zunächst jeweils 2 bis 4 ml entnommen und verworfen, bevor dann im direkten Anschluss die eigentliche Probe entnommen wurde.

Nach Abschluss der Versuche wurden wie im Modell der Sauerstoffgehalt, die Temperatur, der pH-Wert und die Säurekapazität der Proben bestimmt.

## 5 ERGEBNISSE

### 5.1 Ergebnisse der Modellversuche

Im Rahmen der Modellversuche wurden zunächst methodische Kenntnisse bezüglich der Einstellung der Gleichgewichtszustände erworben. Im Zuge der insgesamt etwa 100 Experimente zur Kinetik der Eisen(II)-Oxidation konnten Ergebnisse zum allgemeinen Reaktionsverlauf, zum Einfluss des pH-Wertes sowie des Sauerstoffgehaltes und in begrenztem Umfang zum Einfluss der Temperatur gewonnen werden. Die nach Beendigung der Versuche ermittelten Säurekapazitäten werden innerhalb dieser Arbeit keiner weiteren Auswertung unterzogen.

#### 5.1.1 Eingestellte Systemgleichgewichte

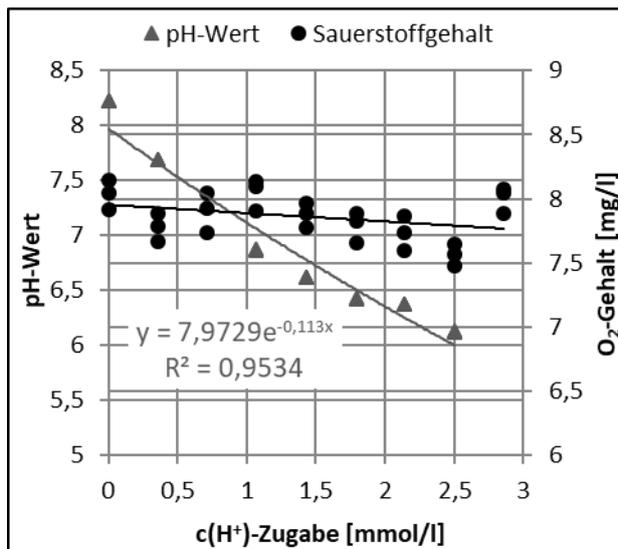
Zur Gleichgewichtseinstellung im Modell war es vonnöten, die Proben 90 bis 120 Minuten zu schütteln. Nach einer vorhergehenden Begasung mit Stickstoff stellte sich der Gleichgewichtszustand bereits nach 75 Minuten ein. Dies kann anhand der Daten in Tabelle A2-1 und A2-3 sowie mit Hilfe von Abbildung A2-1 in Anlage 2 im Anhang nachvollzogen werden.

Tabelle 5-1 gibt einen Überblick über die gemessenen mittleren Gleichgewichtsbedingungen, die für die weiteren Experimente als Ausgangsbedingungen angenommen wurden. Die Modellversuche ermöglichen demnach eine Untersuchung des pH-Wert-Einflusses zwischen 6,1 und 8,2.

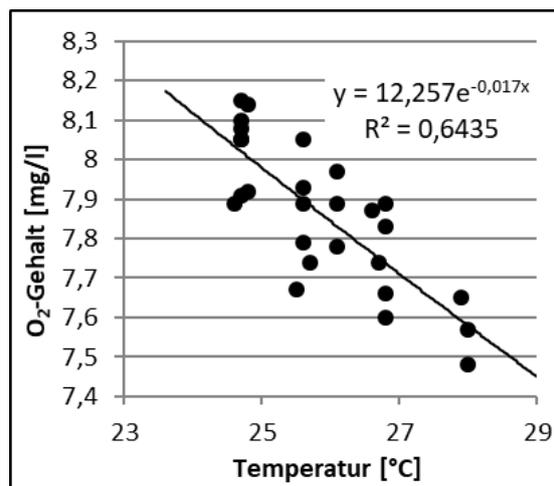
**Tabelle 5-1:** Übersicht über die Gleichgewichtsbedingungen im Modell

<b>V(HCl 0,1-molar) [ml]</b>	0	1	2	3	4	5	6	7	8
<b>c(H<sup>+</sup>)-Zugabe [mmol/l]</b>	0	0,36	0,71	1,07	1,43	1,79	2,14	2,50	2,86
<b>pH</b>	8,22	7,69	7,28	6,87	6,62	6,42	6,38	6,13	3,03
<b>O<sub>2</sub>-Gehalt [mg/l]</b>	8,0	7,8	7,9	8,1	7,9	7,8	7,7	7,6	8,0
<b>Temperatur [°C]</b>	24,7	25,6	25,6	24,7	26,1	26,8	26,7	28,0	24,7

Die graphische Darstellung der Gleichgewichtsbedingungen zeigt Abbildung 5-1. Es ist ersichtlich, dass der pH-Wert keinem eindeutigen funktionalen Zusammenhang folgt und für den Sauerstoffgehalt der Einfluss der Temperatur bedeutender ist als der Einfluss des pH-Wertes (siehe Abbildung 5-2).



**Abbildung 5-1:** pH-Wert und Sauerstoff im Gleichgewicht



**Abbildung 5-2:** Sauerstoffgehalt im Gleichgewicht in Abhängigkeit von der Temperatur

Für die Experimente zum Einfluss des Sauerstoffgehaltes wurde die zudosierte Säuremenge so gewählt, dass sich ein mittlerer pH-Wert von etwa 6,5 einstellte. Wie aus Tabelle A2-3 in Anlage 2 im Anhang erkennbar, schwanken die Sauerstoffgehalte bei gleicher Begasungsdauer recht stark, weswegen sie jeweils vor der Zugabe der Eisensulfatlösung gemessen wurden. Die Gleichgewichtsbedingungen gemäß Tabelle 5-2 sind demnach nur als Orientierung zu verstehen.

**Tabelle 5-2:** Übersicht der Gleichgewichtsbedingungen nach Begasung der Proben mit Stickstoff

Begasungsdauer [s]	5	10	20	30
V(HCl 0,1-molar) [ml]	5	5	5	5
c(H <sup>+</sup> )-Zugabe [mmol/l]	1,79	1,79	1,79	1,79
pH	6,52	6,56	6,56	6,53
O <sub>2</sub> -Gehalt [mg/l]	6,2	5,1	4,1	3,1

### 5.1.2 Charakteristischer Reaktionsverlauf

Bei einem pH-Wert von über 7,3 zu Beginn des Experimentes verlief die Reaktion so spontan, dass eine erfolgreiche Probenentnahme und repräsentative Messwerte schwer erreichbar waren. Dadurch unterliegen die Geschwindigkeitskonstanten starken Schwankungen und es tritt nicht in allen Fällen der beobachtete typische Reaktionsverlauf auf. Im Falle aller anderen Versuche mit einem Start-pH-Wert unterhalb von 7,3 (siehe Anlage 3) zeigt sich jedoch der charakteristische Reaktionsverlauf mit dem Wechsel von einem steileren zu einem flacheren

Ast. Der erste Abschnitt der Reaktion erreicht meist im Vergleich zum zweiten die zwei- bis dreifache Geschwindigkeit. Nachstehende Abbildung 5-3 gibt den typischen Verlauf der Oxidationsreaktion beispielhaft wieder.

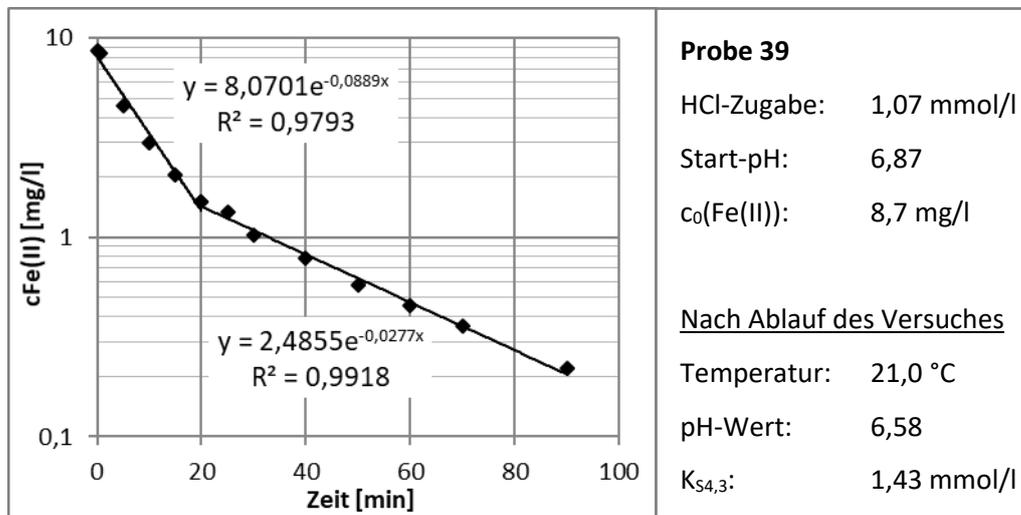


Abbildung 5-3: Charakteristischer Verlauf der Eisen(II)-Oxidation im Modell

Wie zu erwarten, kam es infolge der Reaktion zu einer leichten Absenkung des pH-Wertes und infolge dessen zu einer Verringerung der verbleibenden Säurekapazität. Abbildung 5-4 zeigt die pH-Werte vor und nach der Reaktion am Beispiel der 20 Versuche mit erhöhter Eisen(II)-Startkonzentration.

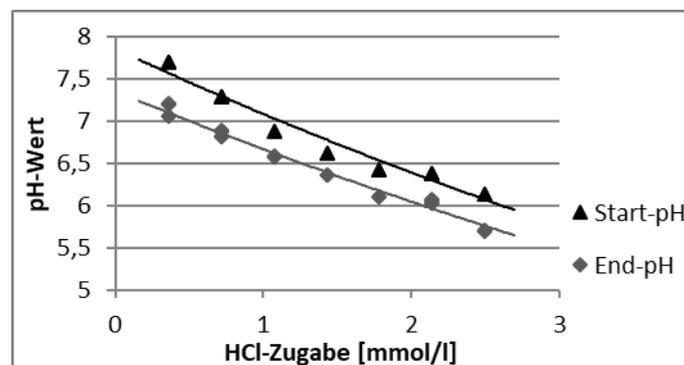


Abbildung 5-4: pH-Wert-Absenkung bei einer mittleren Startkonzentration von 7,97 mg/l Eisen(II)

### 5.1.3 Variation des pH-Wertes

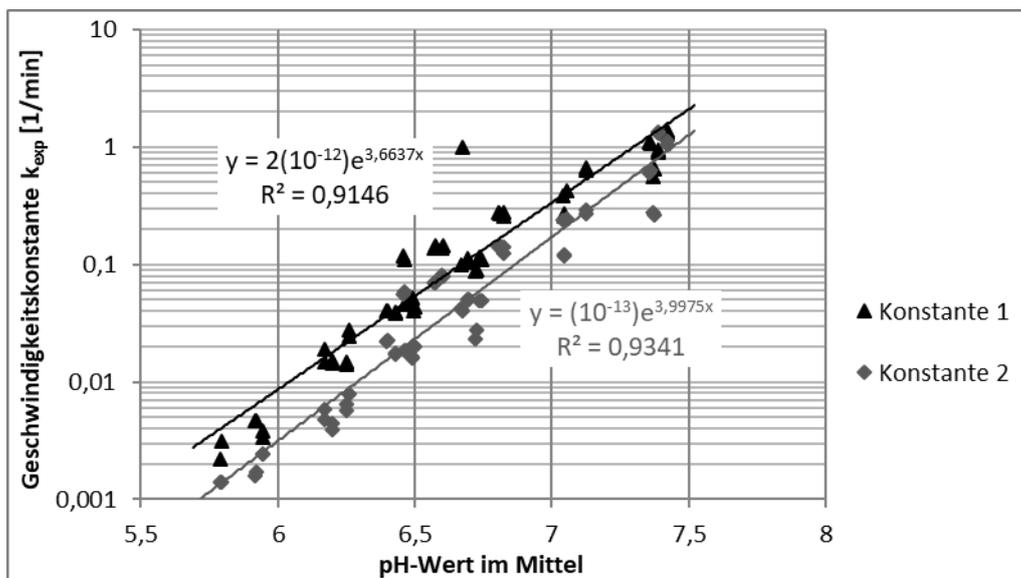
Bei Raumtemperatur und unbeeinflusstem Sauerstoffgehalt wurden für die sieben verschiedenen Start-pH-Werte jeweils 6 bis 12 verwertbare Experimente durchgeführt. Die Proben-temperatur schwankte zwischen 21 und 30 °C, der Sauerstoffgehalt lag im Mittel bei 7,9 mg/l. Tabelle 5-3 gibt die dabei experimentell ermittelten mittleren Geschwindigkeitskonstanten der

beiden Reaktionsabschnitte wieder. In Anlage 3 im Anhang sind die einzelnen Versuche detailliert aufgeführt.

**Tabelle 5-3:** Experimentell bei Raumtemperatur ermittelt Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene pH-Werte

Start-pH	$k_{\text{exp},1}$ [1/min]	$k_{\text{exp},2}$ [1/min]
6,13	0,0037	0,0018
6,38	0,0154	0,0052
6,42	0,0601	0,0291
6,62	0,0846	0,0410
6,87	0,2331	0,0734
7,28	0,4364	0,2127
7,69	0,9903	0,8258

Abbildung 5-5 stellt die Geschwindigkeitskonstanten der gewählten 56 Modellversuche bei Raumtemperatur mit Start-pH-Werten zwischen 6,13 und 7,69 in Abhängigkeit vom mittleren pH-Wert der jeweiligen Probe dar.



**Abbildung 5-5:** Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom pH-Wert

Sowohl für die Geschwindigkeitskonstante des ersten als auch für die des zweiten Reaktionsabschnittes ergibt sich eine eindeutige und zueinander ähnliche exponentielle Abhängigkeit vom pH-Wert.

Abbildung 5-6 macht anhand des Reaktionsverlaufes für fünf beispielhafte Datenreihen mit einer mittleren Anfangskonzentration von 4,7 mg/l Eisen(II) deutlich, wie stark die Geschwindigkeit der Eisen(II)-Oxidation vom pH-Wert beeinflusst wird.

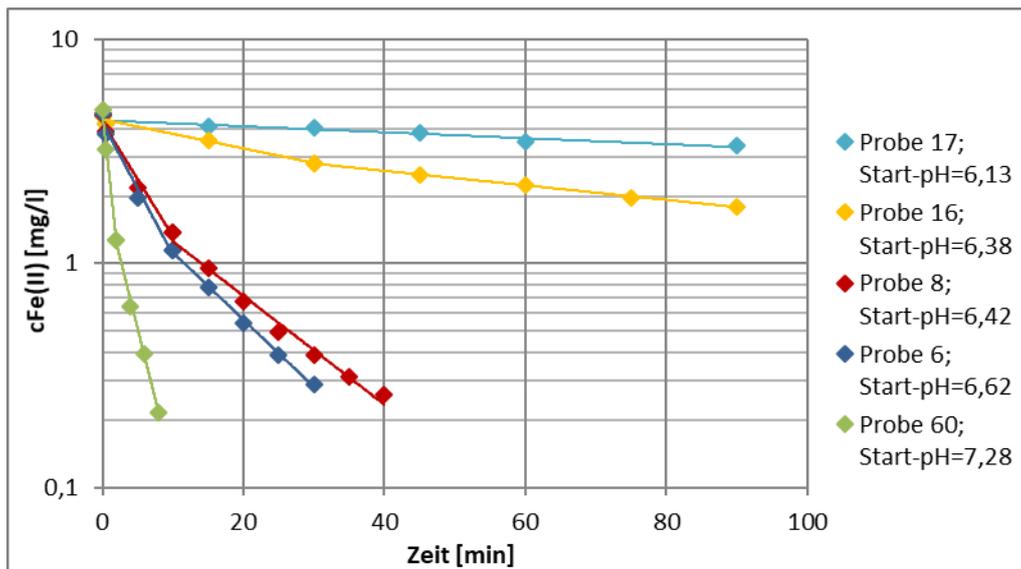


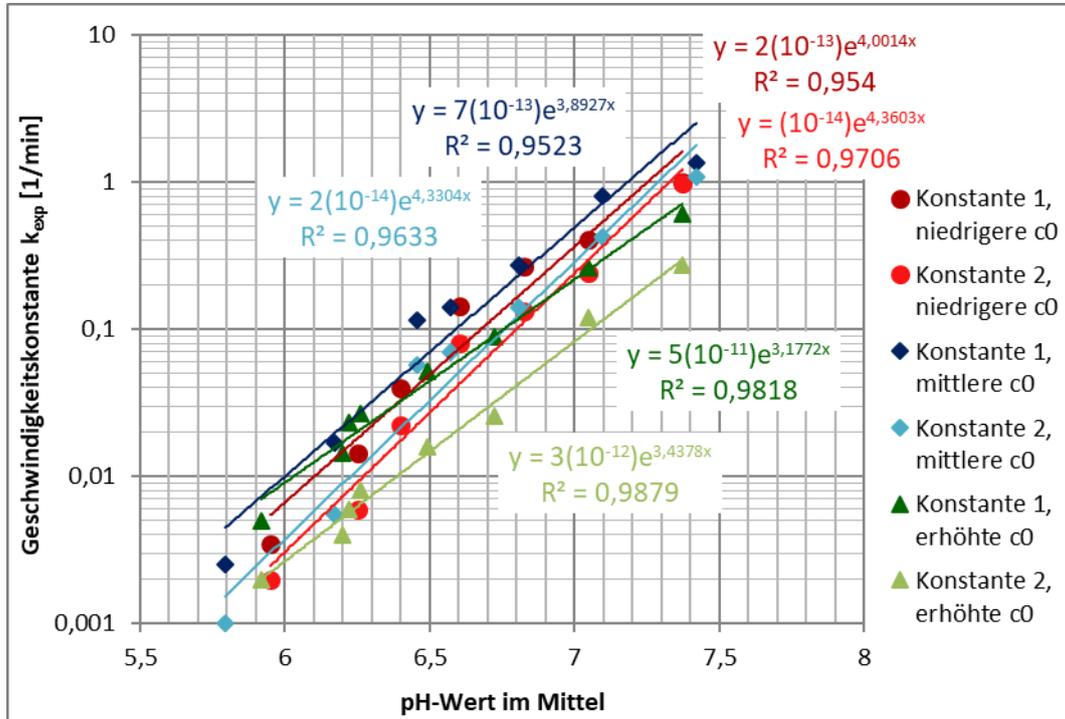
Abbildung 5-6: Reaktionsverlauf bei verschiedenen pH-Werten

Die drei Proben mit einem Anfangs-pH-Wert oberhalb von 6,4 weisen etwa bei der gleichen verbleibenden Eisen(II)-Konzentration den Wechsel vom schnelleren zum langsameren Reaktionsabschnitt auf. Für die Proben 16 und 17 mit geringeren pH-Werten kommt es bereits bei einer Restkonzentration von etwa 3 mg/l Eisen(II) zu einer leichten Verlangsamung der Reaktion. Es kann jedoch aufgrund der begrenzten Zeitspanne der Experimente nicht ausgeschlossen werden, dass es in einem ähnlichen Konzentrationsbereich wie für die Proben 6, 8 und 60 noch zu einem ebenso deutlichen Abknicken der Kurven kommt. Diese Unsicherheiten ergeben sich ebenso für die Experimente mit einer erhöhten und einer verringerten Eisen(II)-Startkonzentration.

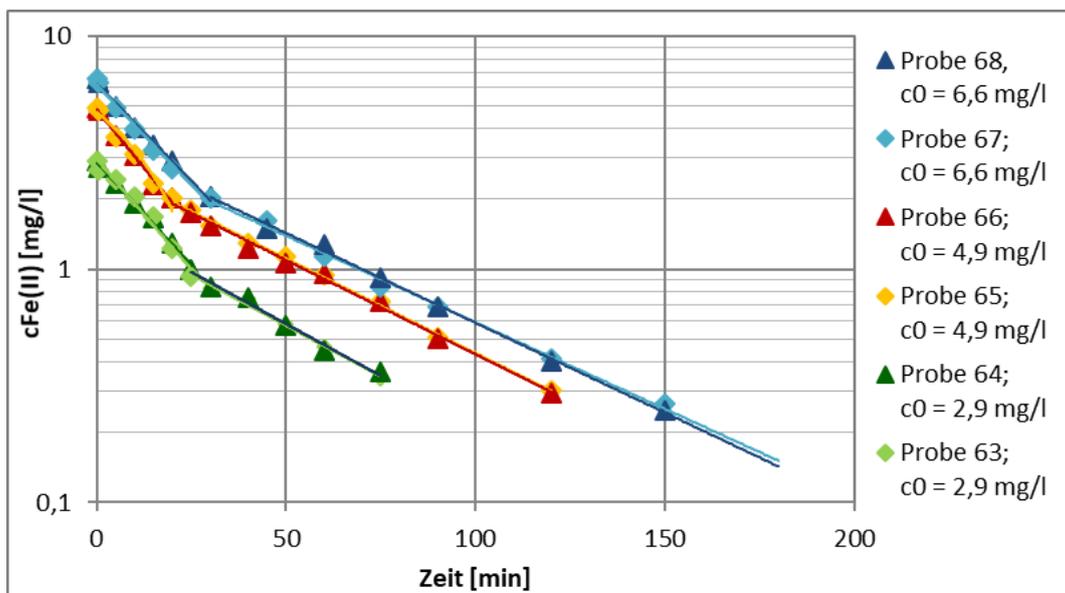
#### 5.1.4 Variation der Eisen(II)-Startkonzentration

Die 56 Modellversuche bei Raumtemperatur, einem Anfangs-pH-Wert von 6,13 bis 7,69 und annähernder Sauerstoffsättigung wurden mit Anfangskonzentrationen von 2,9 bis 9,0 mg/l Eisen(II) durchgeführt. Sie können in drei Gruppen unterteilt werden: 20 Experimente mit im Mittel 3,1 mg/l Eisen(II), 18 mit etwa 4,7 mg/l und 18 bei rund 7,8 mg/l. Abbildung 5-7 zeigt für die drei genannten Versuchsgruppen die Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit vom mittleren pH-Wert. Es sind Schwankungen der Geschwindigkeitskonstanten bei gleichem pH-Wert aber unterschiedlicher Eisen(II)-Startkonzentration zu erkennen, jedoch keine eindeutigen Unterschiede. Um zu überprüfen, ob diese Abweichungen auf schwankende Untersuchungsbedingungen zurückgeführt werden können und nicht als Resultat der Variation der Konzentrationen anzusehen sind, wurden direkte Parallelversuche durchgeführt. Sowohl bei einem pH-

Wert von 6,62 als auch 6,78 wurde die Oxidationskinetik in je zwei Experimenten mit Anfangskonzentrationen von etwa 3,0, 5,0 und 6,5 mg/l Eisen(II) untersucht. Für beide pH-Werte ergaben sich ähnliche Ergebnisse. Abbildung 5-8 zeigt beispielhaft die Reaktionsverläufe für die drei verschiedenen Anfangskonzentrationen bei einem Start-pH-Wert von 6,62.



**Abbildung 5-7:** Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom pH-Wert bei verschiedenen Eisen(II)-Startkonzentrationen



**Abbildung 5-8:** Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes von der Eisen(II)-Startkonzentration bei einem Start-pH-Wert von 6,62

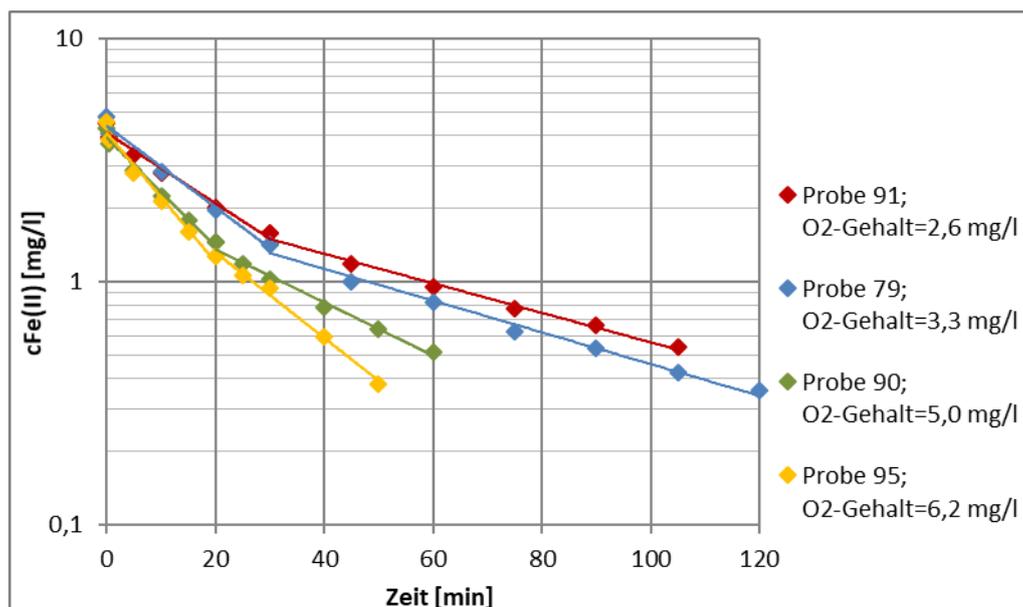
Aus der Parallelität der verschiedenen Äste und aus den Werten der Geschwindigkeitskonstanten laut Tabelle 5-4 wird deutlich, dass keine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Anfangskonzentration an reduziertem Eisen vorliegt.

**Tabelle 5-4:** Experimentell in Parallelversuchen (Start-pH-Wert = 6,62) ermittelte Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Eisen(II)-Startkonzentrationen

Probennummern	$c_0(\text{Fe}^{2+})$ [mg/l]	$k_{\text{exp},1}$ [1/min]	$k_{\text{exp},2}$ [1/min]
63	2,91	0,0434	0,0201
64	2,91	0,0407	0,0204
65	4,93	0,0452	0,0187
66	4,93	0,0461	0,0186
67	6,58	0,0397	0,0171
68	6,58	0,0386	0,0177

### 5.1.5 Variation des Sauerstoffgehaltes

Zur Untersuchung des Einflusses des Sauerstoffgehaltes auf die Oxidationskinetik wurden 22 Experimente mit Sauerstoffgehalten zwischen 2,6 und 6,3 mg/l durchgeführt. Der AnfangspH-Wert betrug in allen Fällen etwa 6,5, die Anfangskonzentration an reduziertem Eisen belief sich im Mittel auf 4,7 mg/l und es herrschte Raumtemperatur, sodass die Probentemperatur bei 23 bis 27 °C lag. Die ausführlichen Ergebnisse der einzelnen Experimente sind in Anlage 4 aufgeführt.



**Abbildung 5-9:** Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes vom Sauerstoffgehalt bei einem Start-pH-Wert von 6,5

Wie Abbildung 5-9 verdeutlicht, bleibt der charakteristische Reaktionsverlauf unverändert erhalten. Es ist eindeutig, dass sich mit abnehmendem Sauerstoffgehalt in der Probe die Geschwindigkeit der Eisen(II)-Oxidation verringert. Im Vergleich mit Abbildung 5-6 erscheint der Einfluss der Sauerstoffkonzentration jedoch nicht so ausgeprägt, wie der des pH-Wertes. Der Übergang vom schnelleren zum langsameren Reaktionsabschnitt erfolgt bei einer verbleibenden Konzentration von rund 1,4 mg/l zweiwertigem Eisen.

Abbildung 5-10 zeigt die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom mittleren Sauerstoffgehalt. Es scheint ein für beide Konstanten ähnlicher linearer Zusammenhang vorzuliegen, allerdings unterliegt insbesondere Konstante 1 starken Schwankungen.

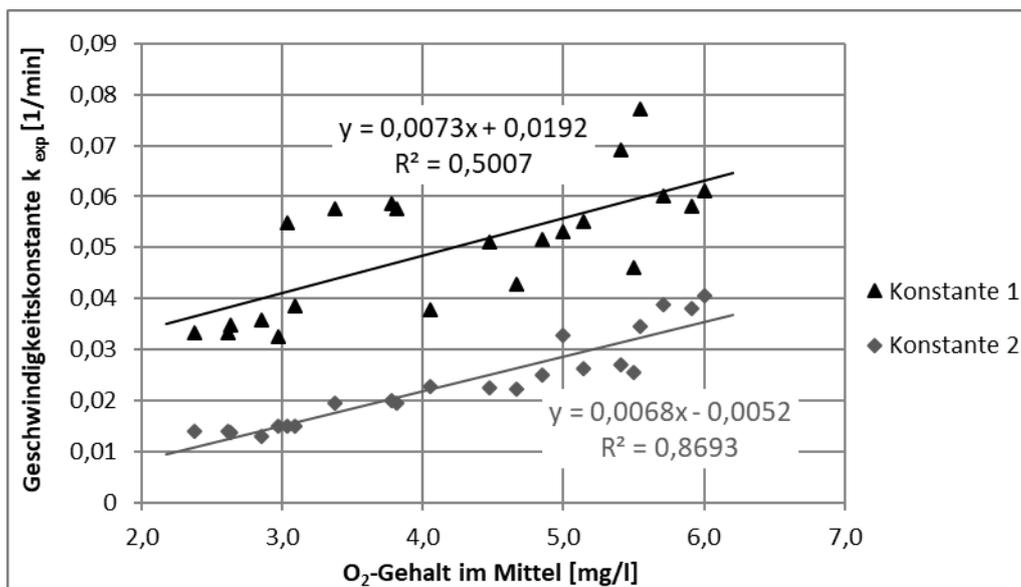
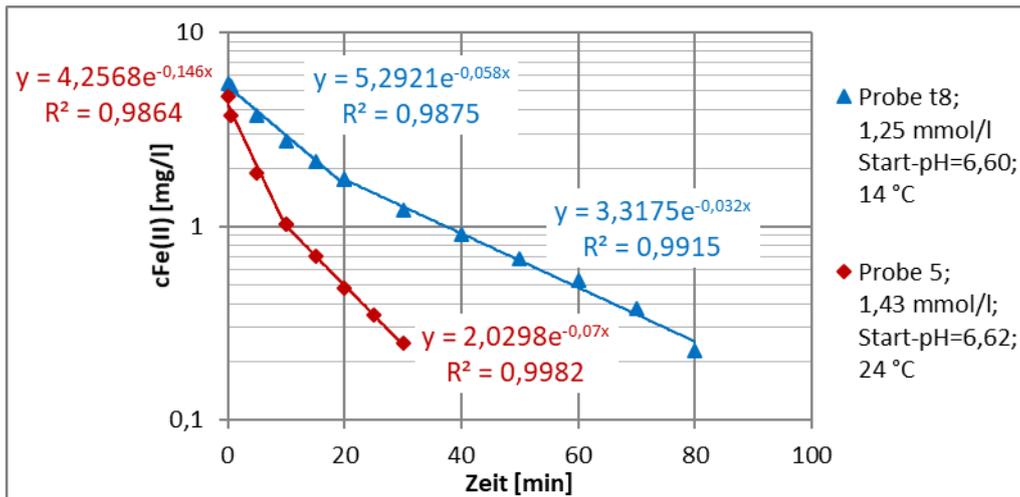


Abbildung 5-10: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Sauerstoffgehalt

### 5.1.6 Variation der Temperatur

Der Einfluss der Temperatur wurde im Rahmen dieser Arbeit nur exemplarisch untersucht. Um eine bessere Basis für den Vergleich der Ergebnisse aus den Modellversuchen mit denen der Realversuche zu schaffen, wurden 12 Modellversuche im Wasserbad bei einer Temperatur von etwa 14 °C durchgeführt. Als Ausgangs-pH-Wert wurden 6,6 und 6,9 gewählt und als Ausgangskonzentration an Eisen(II) 5,2 und 23,8 mg/l. Die Ergebnisse sind ausführlich in Anlage 5 im Anhang aufgeführt.

Wie aus Abbildung 5-11 hervorgeht, kam es infolge der Absenkung der Temperatur zu keiner Veränderung des charakteristischen Reaktionsverlaufes, allerdings insgesamt zu einer Verlangsamung.



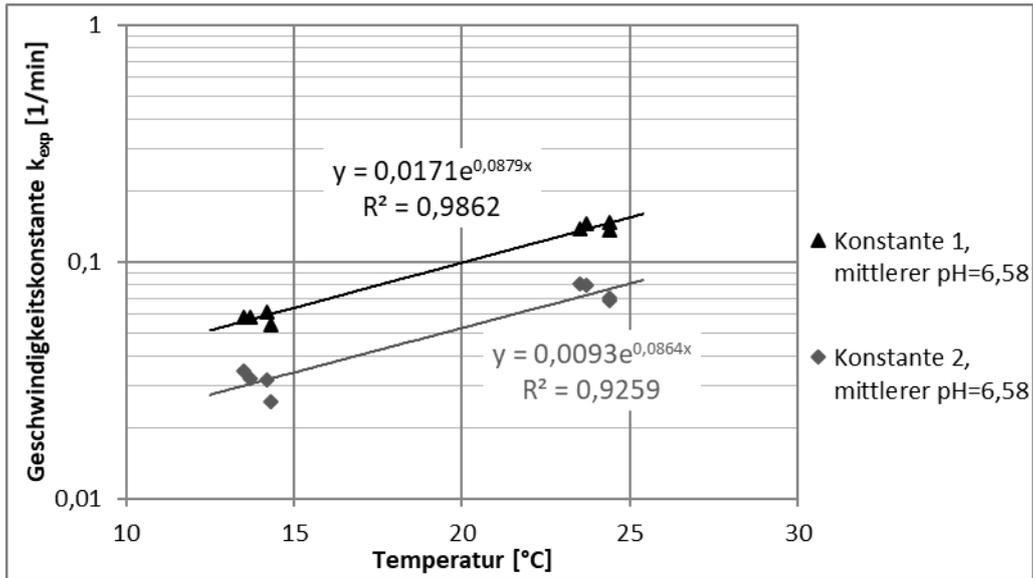
**Abbildung 5-11:** Reaktionsverlauf für verschiedene Temperaturen bei einem Start-pH-Wert von 6,6

Tabelle 5-5 gibt die Geschwindigkeitskonstanten ausgewählter Modellversuche wieder. Es werden die Ergebnisse der vier Experimente bei 14 °C, einem Ausgangs-pH-Wert von 6,6 und einer Eisen(II)-Startkonzentration von 5,2 mg/l und die Ergebnisse von vier passenden Modellversuchen bei Raumtemperatur dargestellt.

**Tabelle 5-5:** Experimentell bei einem Anfangs-pH-Wert von 6,6 und verschiedenen Temperaturen ermittelte Geschwindigkeitskonstanten

Probennummern	Temperatur	Start-pH	End-pH	pH	$k_{\text{exp},1}$ [1/min]	$k_{\text{exp},2}$ [1/min]
t3	14,2	6,6	6,54	6,57	0,0613	0,0317
t4	14,3	6,6	6,54	6,57	0,0545	0,0256
t7	13,5	6,6	6,53	6,57	0,0582	0,0348
t8	13,7	6,6	6,52	6,56	0,0584	0,0321
6	24,4	6,62	6,52	6,57	0,1357	0,0691
5	24,4	6,62	6,53	6,58	0,1460	0,0704
47	23,5	6,62	6,58	6,60	0,1386	0,0808
48	23,7	6,62	6,59	6,61	0,1458	0,0800

Aus der graphischen Darstellung der Daten aus Tabelle 5-5 in Abbildung 5-12 geht hervor, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur exponentiell zunimmt. Eine Temperatursteigerung um 10 °C führt im Experiment zu einer Erhöhung der Geschwindigkeit um den Faktor 2,4.



**Abbildung 5-12:** Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur bei einem Start-pH-Wert von 6,6

## 5.2 Ergebnisse der Versuche mit Realwässern

Ähnlich wie im Modell wurden auch im Zuge der Realversuche zuerst methodische Ergebnisse bezüglich der Gleichgewichtseinstellungen erzielt. Anhand der jeweils etwa 20 Experimente zum Verlauf der Eisen(II)-Oxidation konnten Erkenntnisse zu deren Kinetik in den beiden Realwässern in Abhängigkeit vom pH-Wert gewonnen werden.

### 5.2.1 Eingestellte Systemgleichgewichte

Die Gleichgewichtseinstellung durch Umschütten der Proben in den beschriebenen Apparaturen erforderte das 20-malige Umschütten. Diesen Schluss erlauben die Daten aus Tabelle A2-4 und die graphische Darstellung derselben in Abbildung A2-2 in Anlage 2 im Anhang.

Für Realwasser 1 ergaben sich die Gleichgewichtsbedingungen gemäß Tabelle 5-6 und für Realwasser 2 gemäß Tabelle 5-7. Die Abweichungen der Sauerstoffgehalte der beiden Realwässer nach der Belüftung sind als Resultat der verschiedenen Temperaturen zu sehen. Es ist ersichtlich, dass der Gehalt an gelöstem Sauerstoff unabhängig vom Volumenverhältnis der beiden Phasen zueinander ist.

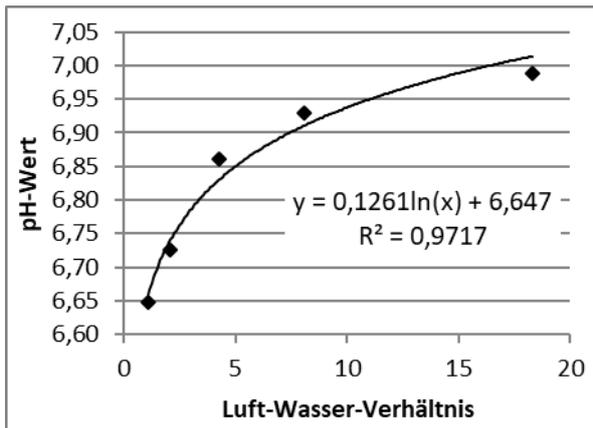
**Tabelle 5-6:** Übersicht über die Gleichgewichtsbedingungen für Realwasser 1

Luft : Wasser	pH-Wert	O <sub>2</sub> -Gehalt [mg/l]
1,1	6,65	8,8
2,1	6,73	8,9
4,3	6,86	8,8
8,1	6,93	8,6
18,3	6,99	8,5

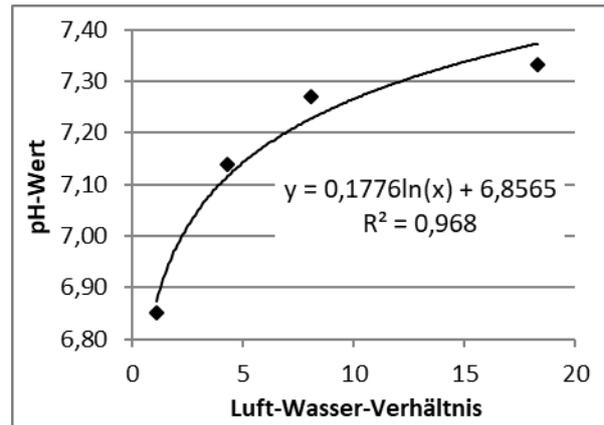
**Tabelle 5-7:** Übersicht über die Gleichgewichtsbedingungen für Realwasser 2

Luft : Wasser	pH-Wert	O <sub>2</sub> -Gehalt [mg/l]
1,1	6,85	9,6
4,3	7,14	9,6
8,1	7,27	9,6
18,3	7,33	9,6

Aus der folgenden Abbildung 5-13 für Realwasser 1 und Abbildung 5-14 für Realwasser 2 geht eine logarithmische Abhängigkeit des sich einstellenden pH-Wertes vom Luft-Wasser-Verhältnis hervor.



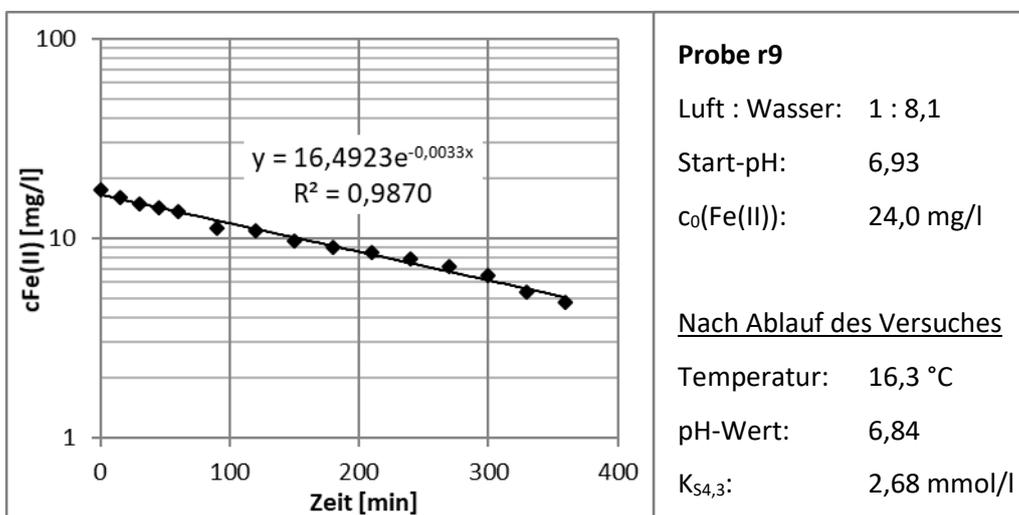
**Abbildung 5-13:** pH-Wert im Gleichgewicht anhängig vom Belüftungsverhältnis für Realwasser 1



**Abbildung 5-14:** pH-Wert im Gleichgewicht anhängig vom Belüftungsverhältnis für Realwasser 2

## 5.2.2 Charakteristischer Reaktionsverlauf

Nachstehende Abbildung 5-15 gibt beispielhaft den charakteristischen Verlauf der Eisen(II)-Oxidation in Realwasser 1 wieder. Die Ergebnisse aller Versuche sind in Anlage 6 aufgeführt. Es ergibt sich eine gleichbleibende exponentielle Abnahme des Eisengehaltes, ohne dass eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit ab einem bestimmten Zeitpunkt erkennbar wird.



### Probe r9

Luft : Wasser: 1 : 8,1

Start-pH: 6,93

$c_0(\text{Fe(II)})$ : 24,0 mg/l

### Nach Ablauf des Versuches

Temperatur: 16,3 °C

pH-Wert: 6,84

$K_{S4,3}$ : 2,68 mmol/l

**Abbildung 5-15:** Charakteristischer Verlauf der Eisen(II)-Oxidation für Realwasser 1

Aufgrund der hohen Ausgangskonzentration an reduziertem Eisen wurden im Allgemeinen am Ende der Versuche keine Eisen(II)-Konzentrationen unterhalb von 2,5 mg/l erreicht. Allerdings erlauben vier Langzeitversuchen den Schluss, dass es nicht zur Ausbildung oxidationsstabilen Eisens in Form von Komplexen kam.

Abbildung 5-16 zeigt den charakteristischen Reaktionsverlauf für Realwasser 2. Die Ergebnisse aller Versuche sind in Anlage 7 im Anhang zu finden. Ebenso wie für Realwasser 1 ergibt sich eine konstante exponentielle Abnahme der Eisen(II)-Konzentration und es treten keine oxidationsstabilen Komplexverbindungen auf.

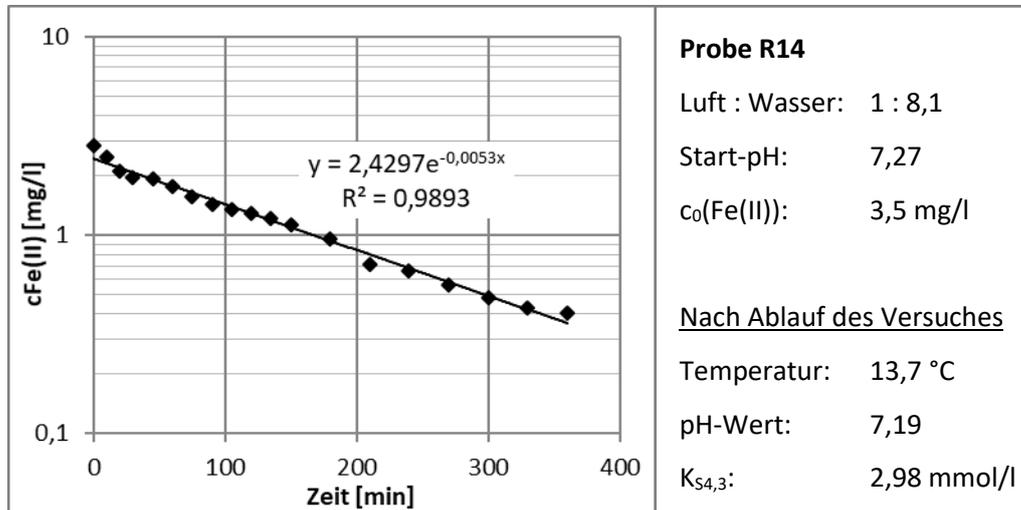


Abbildung 5-16: Charakteristischer Verlauf der Eisen(II)-Oxidation für Realwasser 2

Infolge der Freisetzung von Hydroxoniumionen während der Oxidation des Eisens kam es auch in den Realwässern zu einer Absenkung der pH-Werte. Folgende Abbildungen stellen diese für Realwasser 1 und 2 graphisch dar.

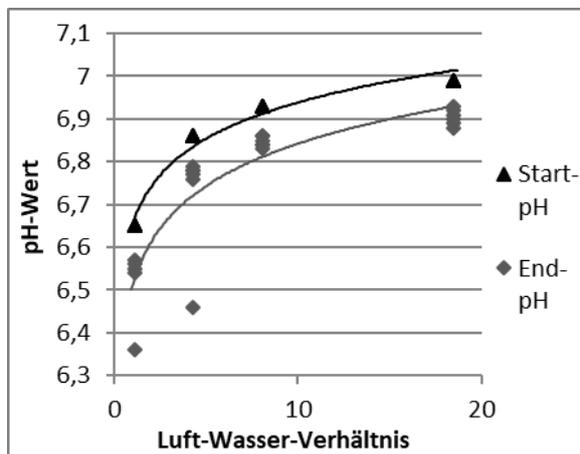


Abbildung 5-17: pH-Wert-Absenkung für Realwasser 1

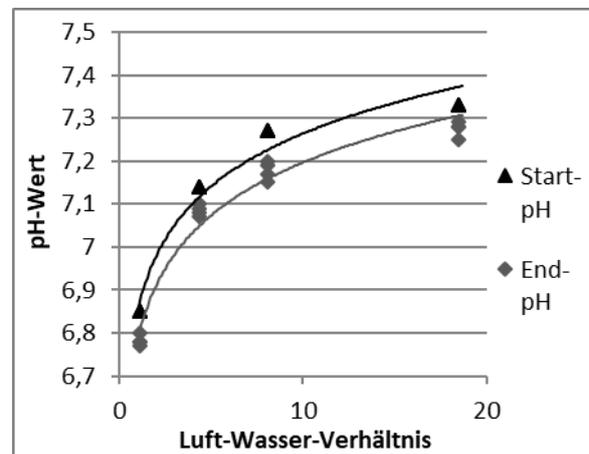


Abbildung 5-18: pH-Wert-Absenkung für Realwasser 2

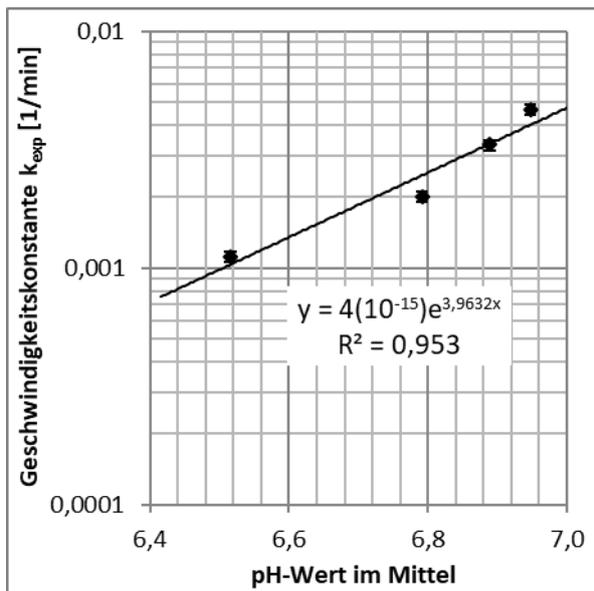
Die Verringerung des pH-Wertes fällt erwartungsgemäß für die Experimente in Realwasser 1 deutlicher aus als in Realwasser 2, da aufgrund der höheren Eisen(II)-Start-Konzentration mit einer stärkeren Freisetzung an Hydroxoniumionen zu rechnen war.

### 5.2.3 Variation des pH-Wertes

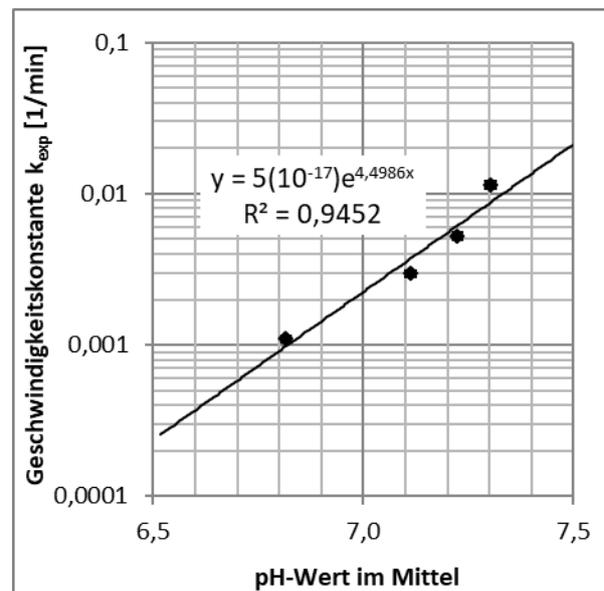
Aus den für jeden Anfangs-pH-Wert jeweils sechs Experimenten in Realwasser 1 und jeweils vier Experimenten in Realwasser 2 ergaben sich die in Tabelle 5-8 aufgeführten mittleren Geschwindigkeitskonstanten. Die Proben temperatur lag in einem Bereich von 15,2 bis 16,9 °C für Realwasser 1 und 13,7 bis 14,8 °C für Realwasser 2. Der Sauerstoffgehalt belief sich im Mittel auf 8,5 mg/l in Realwasser 1 und 9,5 mg/l in Realwasser 2.

**Tabelle 5-8:** Experimentell mit Realwässern ermittelte Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene pH-Werte

Realwasser 1		Realwasser 2	
mittlerer pH	$k_{exp}$ [1/min]	mittlerer pH	$k_{exp}$ [1/min]
6,58	0,0011	6,82	0,0011
6,79	0,0020	7,11	0,0030
6,89	0,0033	7,22	0,0053
6,95	0,0047	7,30	0,0115



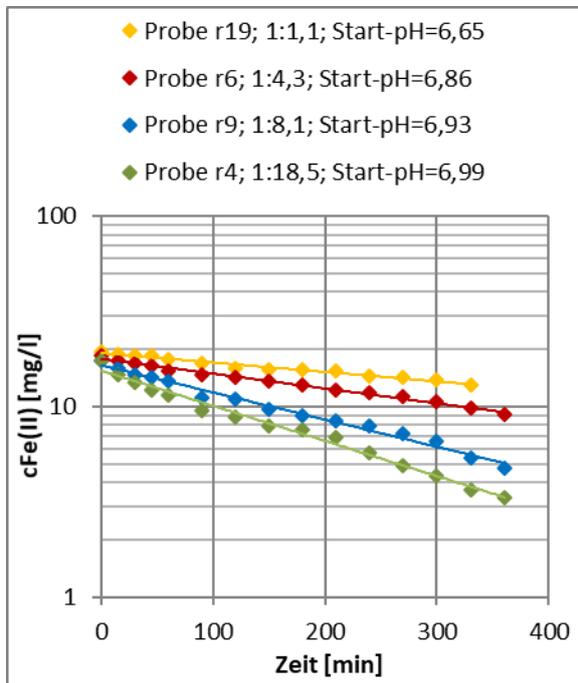
**Abbildung 5-19:** Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante vom pH-Wert für Realwasser 1



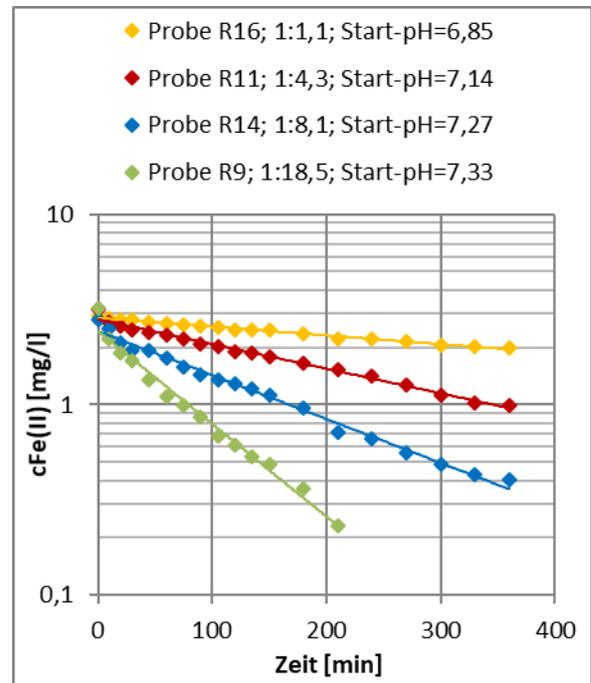
**Abbildung 5-20:** Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante vom pH-Wert für Realwasser 2

Abbildung 5-19 und Abbildung 5-20 zeigen für beide Realwässer die Geschwindigkeitskonstanten laut Tabelle 5-8 bezogen auf den mittleren pH-Wert. In beiden Fällen ergibt sich eine eindeutige exponentielle Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom pH-Wert, die allerdings für Realwasser 2 ausgeprägter ausfällt als für Realwasser 1.

Wie stark der Einfluss des pH-Wertes ist, wird anhand der beiden folgenden Darstellungen deutlich. Sie vergleichen die Reaktionsverläufe von jeweils vier ausgewählten Versuchen bei unterschiedlichen Start-pH-Werten miteinander.



**Abbildung 5-21:** Reaktionsverlauf bei verschiedenen pH-Werten für Realwasser 1



**Abbildung 5-22:** Reaktionsverlauf bei verschiedenen pH-Werten für Realwasser 2

## 6 DISKUSSION

### 6.1 Methodisches Vorgehen

Es ist bei der gesamten Auswertung zu bedenken, dass es sich bei den Anfangsbedingungen der jeweiligen Experimente sowohl im Modell als auch für die Realversuche um Annahmen handelt. Diese wurden im Vorfeld untersucht und festgesetzt. Es muss davon ausgegangen werden, dass es sich lediglich um repräsentative Mittelwerte handelt, die tatsächlichen Bedingungen jedoch davon abweichen können.

Insbesondere ist mit einer Schwankung der Sauerstoffgehalte bedingt durch Temperaturveränderungen zu rechnen. Ein bemerkenswerter Einfluss auf die Reaktionskinetik ist nicht zu befürchten, da abgesehen von den Experimenten zur Charakterisierung des Einflusses des Sauerstoffgehaltes in allen Fällen nahe der Sättigung und somit bei ausreichend Sauerstoff gearbeitet wurde. Es wird auf eine Auswertung der Sauerstoffgehalte vor und nach einem Experiment verzichtet, da keine aussagekräftigen Ergebnisse zu erwarten sind. Der Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf die Reaktionsgeschwindigkeit wird nur im Rahmen der dafür vorgesehenen Experimente, bei welchen er jeweils vor und nach dem Experiment bestimmt wurde, und nicht anhand aller Modellversuche analysiert. Jedoch ist auch hier zu bedenken, dass die Ermittlung des Sauerstoffgehaltes zu Beginn des Versuches eine Abschätzung der Proben-temperatur erforderte.

Im Verlauf aller Experimente kam es zu Schwankungen der Temperatur der Proben. Bei den Realversuchen lag die Temperatur am Ende der Versuche etwa 2 °C oberhalb der Temperatur des Grundwassers an der Entnahmestelle. Es wurde versucht, die Temperatur des Wasserbades mit Abweichungen von  $\pm 0,5$  °C konstant zu halten. Im Zuge der Modellversuche bei Raumtemperatur konnte eine Erwärmung der Proben mit Fortschreiten des Experimentes nicht vermieden werden. Sie war zum einen durch einen Anstieg der Temperatur im Labor im Verlauf des Tages und zum anderen durch eine Erwärmung der Proben aufgrund des Schüttelns begründet. Als Temperatur für den jeweiligen Versuch wird in allen Fällen sowohl für die Modell- als auch für die Realversuche die am Ende des Experimentes gemessene Temperatur angenommen.

Für alle Versuche ist eine Veränderung des pH-Wertes infolge der Oxidationsreaktion zu berücksichtigen, weswegen für die Auswertung zumeist mit einem Mittelwert aus den pH-Werten vor und nach dem jeweiligen Experiment gearbeitet wird.

Ein weiterer Schwachpunkt der Modellversuche liegt in der Ermittlung der Eisen(II)-Startkonzentration. Sie wurde rechnerisch aus der Konzentration der verdünnten Eisen(II)-sulfatlösung

und der zudosierten Menge von 5 ml ermittelt. Es ist damit zu rechnen, dass die zugegebene Menge stark schwankt, da die Abmessung der erforderlichen 5 ml lediglich mit Hilfe einer Spritze erfolgte.

Für die Realversuche werden nur die während Ablauf der Versuche direkt gewonnenen Messwerte für die Eisen(II)-Konzentration mit in die Auswertung einbezogen. Die bereits während der Belüftung einsetzende Oxidation findet keine Berücksichtigung.

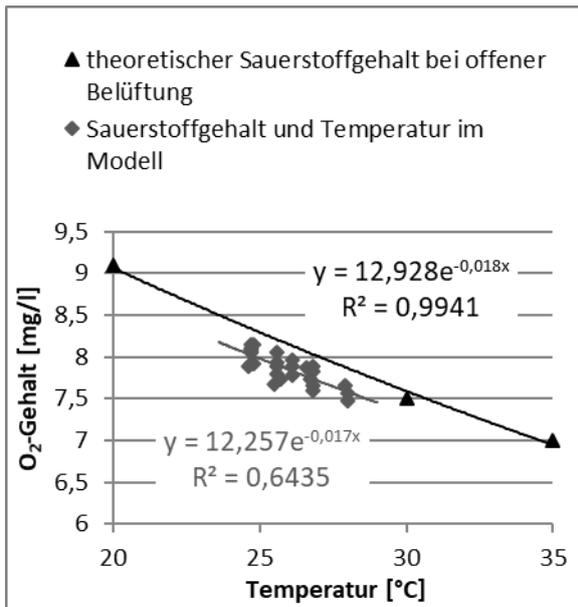
Des Weiteren ist zu beachten, dass der Ablauf der Probenentnahme, der Filtration und der Fixierung als nicht immer exakt identisch einzuschätzen ist und auch zeitliche Schwankungen zu erwarten sind. Dies kann insbesondere bei den schnell ablaufenden Modellversuchen oberhalb von pH 7 zu einer Verzerrung der Ergebnisse führen.

Im Rahmen der Realversuche ist zu berücksichtigen, dass es zu deutlichen Ablagerungen von Eisen(III)-Hydroxyverbindungen an den Kunststoffschläuchen kam. Zwar wurden diese nach jedem Versuch gereinigt, doch konnten die Ablagerungen im Inneren nicht vollständig entfernt werden. Um zu gewährleisten, dass die entnommene Probe tatsächlich aus dem homogenen Wasserkörper stammt, wurde eine erste Entnahme jeweils verworfen, um den Inhalt des Schlauches zu erneuern.

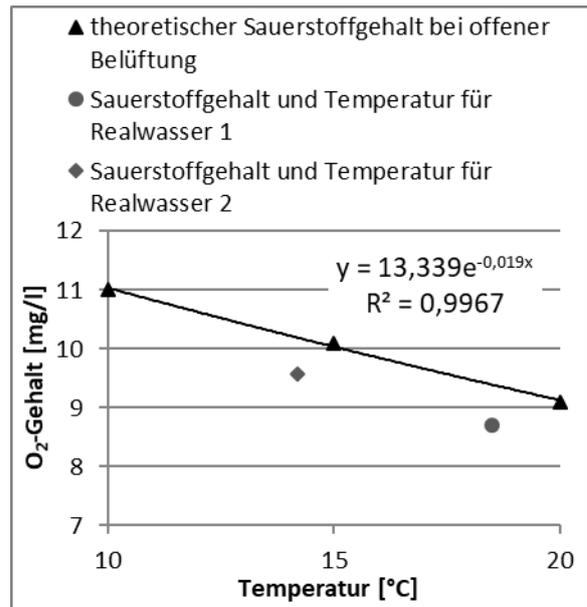
## **6.2 Eingestellte Systemgleichgewichte**

Der in Abbildung 6-1 dargestellte Vergleich der im Rahmen der Modellversuche gemessenen Sauerstoffgehalte und der zugehörigen Temperaturen mit den theoretischen Sättigungskonzentrationen zeigt, dass diese nahezu erreicht wurden. Die Abhängigkeit der gemessenen Sauerstoffgehalte von der Temperatur entspricht etwa dem theoretischen funktionalen Zusammenhang. Auch bei den Realversuchen erfolgte der Sauerstoffeintrag bis in die Nähe der Sättigung, wie aus Abbildung 6-2 hervorgeht. Der erreichte Belüftungseffekt kann somit als sehr gut charakterisiert werden.

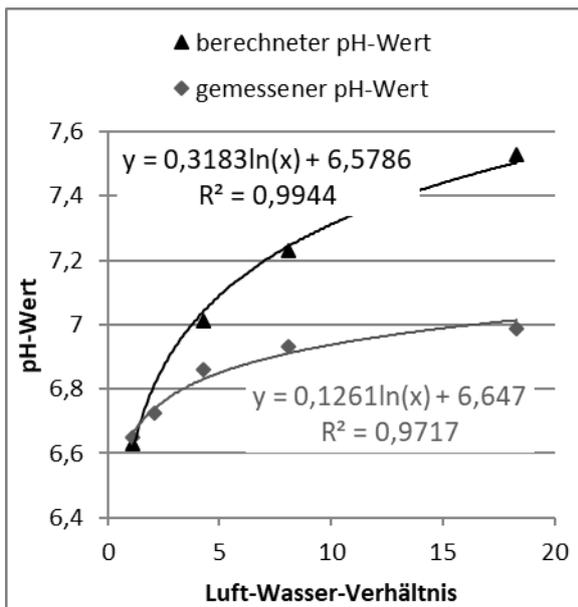
Erwartungsgemäß kam es bei der Belüftung der Realwässer zu einer logarithmischen Annäherung an den Gleichgewichts-pH-Wert. Wie aus Abbildung 6-3 und Abbildung 6-4 hervorgeht, weichen jedoch die gemessenen pH-Werte deutlich von den berechneten ab. Auch beim funktionalen logarithmischen Zusammenhang zwischen pH-Wert und Luft-Wasser-Verhältnis zeigen sich Diskrepanzen zwischen Theorie und Praxis. Allerdings ist zu bedenken, dass während der Belüftung die Eisen(II)-Oxidation bereits einsetzt und eine entsprechende Absenkung der pH-Werte nach sich zieht. Dieser Effekt ist als umso deutlicher einzustufen, je schneller die Oxidationsreaktion abläuft, je höher demnach der pH-Wert ist.



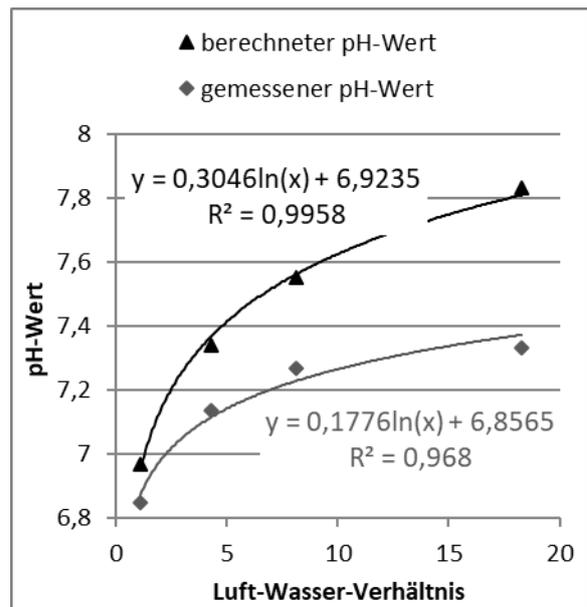
**Abbildung 6-1:** Sauerstoffgehalte im Rahmen der Modellversuche und laut Theorie



**Abbildung 6-2:** Sauerstoffgehalte im Rahmen der Realversuche und laut Theorie



**Abbildung 6-3:** Gemessene pH-Werte nach der Gleichgewichtseinstellung mit Realwasser 1 und laut Theorie (nach Schöpke, 2012)



**Abbildung 6-4:** Gemessene pH-Werte nach der Gleichgewichtseinstellung mit Realwasser 2 und laut Theorie (nach Schöpke, 2012)

### 6.3 Kinetik der Eisen(II)-Oxidation

Der im Modell ermittelte charakteristische Reaktionsverlauf ist dadurch gekennzeichnet, dass auf einen vergleichsweise schnellen ein verhältnismäßig langsamer Reaktionsabschnitt folgt.

In der Theorie gemäß Gleichung (16) und (18) tritt eine solche Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit bei konstantem Sauerstoffgehalt und konstantem pH-Wert nicht auf. Nachstehende Abbildung 6-5 zeigt die Reaktionsverläufe im Modell und in der Theorie.

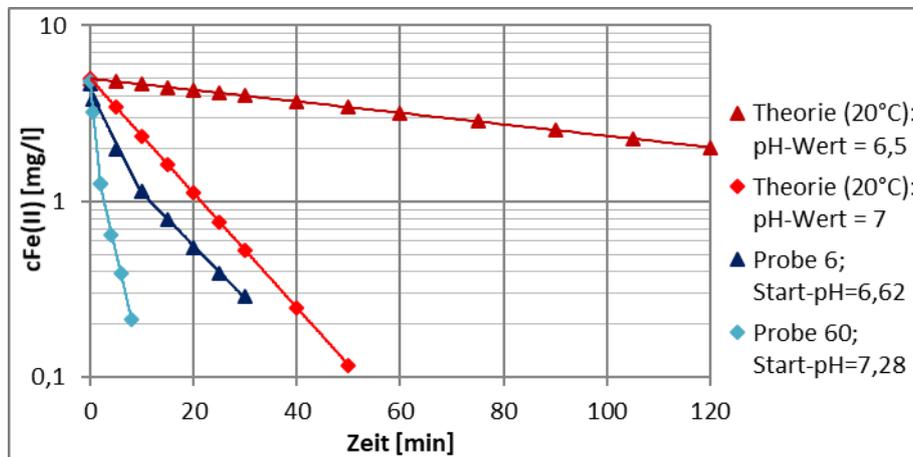


Abbildung 6-5: Charakteristischer Reaktionsverlauf in der Theorie und im Modell

Die Lage des Knickpunktes im Rahmen der Modellversuche kann nicht eindeutig charakterisiert werden. Anzunehmen ist eine Abhängigkeit vom pH-Wert und somit von der bereits oxidierten und der verbleibenden Menge an Eisen(II). Weshalb dies zu solch einem deutlichen Abknicken und nicht zu einer schleichenden Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit führt, ist fraglich. Eine Beschleunigung der Oxidationsreaktion aufgrund autokatalytischer Einflüsse, wie sie bei den Untersuchungen zur Ökowasseraufbereitung am Weinberg (Thürmer et al., 2012) festgestellt wurde, trat bei den durchgeführten Modellversuchen nicht auf, wengleich bei allen Experimenten eine deutliche Trübung und bei längeren Standzeiten auch ein Ausfallen der gebildeten Eisen(III)-Hydroxyverbindungen zu beobachten war.

Insgesamt ist erkennbar, dass die Reaktionen schneller verlaufen als in der Theorie. Im Allgemeinen weisen die für einen Start-pH-Wert experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten Schwankungen von bis zu  $\pm 50\%$  um den jeweiligen Mittelwert auf. Tabelle 6-1 gibt einen Überblick über die gewonnenen experimentellen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}$  für das Zeitgesetz pseudoerster Ordnung nach Gleichung (18) oder (20) und die daraus mit Hilfe des mittleren Sauerstoffgehaltes und des Start- beziehungsweise End-pH-Wertes errechneten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{H}}$  für das Zeitgesetz nach Gleichung (16). Im Mittel ergab sich aus den 56 Experimenten mit Modellwasser bei Raumtemperatur und unter annähernder Sauerstoffsättigung ein Wert von  $1,82 \cdot 10^{-11} \text{ mol}/(\text{min} \cdot \text{l})$  für die Konstante  $k_{\text{H}}$ . Die theoretische Geschwindigkeitskonstante liegt laut Millero (2001) für  $20\text{ °C}$  bei  $3 \cdot 10^{-12} \text{ mol}/(\text{min} \cdot \text{l})$ . Die Modellversuche erfolgen demnach im Vergleich zum theoretischen Wert bei  $20\text{ °C}$  etwa mit sechsfacher Reaktionsgeschwindigkeit. Allerdings lag die mittlere Proben temperatur der

durchgeführten Experimente bei 24 °C, weshalb mit einer Geschwindigkeitskonstante oberhalb von  $3 \cdot 10^{-12} \text{ mol}/(\text{min} \cdot \text{l})$  zu rechnen war.

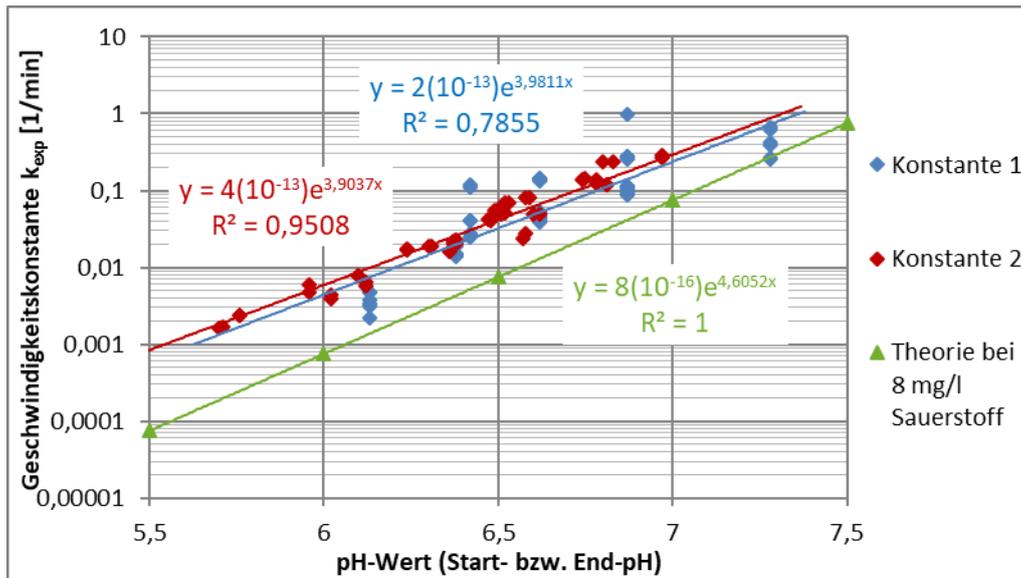
**Tabelle 6-1:** Umrechnung der experimentell bei Raumtemperatur im Modell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}$  für verschiedene pH-Werte in die allgemeine Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{H}}$

Start-pH	$k_{\text{exp},1} [\text{1}/\text{min}]$	End-pH	$k_{\text{exp},2} [\text{1}/\text{min}]$	$k_{\text{H},1} [\text{mol}/(\text{min} \cdot \text{l})]$	$k_{\text{H},2} [\text{mol}/(\text{min} \cdot \text{l})]$
6,13	0,0037	5,64	0,0018	$8,53574 \cdot 10^{-12}$	$4,51580 \cdot 10^{-11}$
6,38	0,0154	6,03	0,0052	$1,15510 \cdot 10^{-11}$	$1,99274 \cdot 10^{-11}$
6,42	0,0601	6,32	0,0291	$3,55766 \cdot 10^{-11}$	$1,99749 \cdot 10^{-11}$
6,62	0,0846	6,43	0,0410	$1,95565 \cdot 10^{-11}$	$1,84342 \cdot 10^{-11}$
6,87	0,2331	6,62	0,0734	$1,71069 \cdot 10^{-11}$	$1,49497 \cdot 10^{-11}$
7,28	0,4364	6,87	0,2127	$4,81599 \cdot 10^{-12}$	$1,55788 \cdot 10^{-11}$
7,69	0,9903	7,08	0,8258	$1,66135 \cdot 10^{-12}$	$2,19528 \cdot 10^{-11}$

Laut Groth und Czekalla (2004) ist bei einer Erhöhung der Temperatur um 10 °C eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 2 bis 3 zu erwarten. Dies lässt den Schluss zu, dass die vergleichsweise hohe Geschwindigkeit der Modellversuche nicht nur auf den Einfluss der Temperatur zurückzuführen ist. Mögliche Gründe sind in der ständigen Durchmischung der Proben, in Messungenauigkeiten für die Parameter pH-Wert, Sauerstoffgehalt und Eisen(II)-Konzentration, in Verzerrungen aufgrund der Mittelwertbildungen und in methodischen Unzulänglichkeiten zu vermuten. Es ist nicht davon auszugehen, dass es zu einer Beschleunigung aufgrund bestimmter Wasserinhaltsstoffe kam, da das Modellwasser keinen Stoff in bemerkenswerter Konzentration enthielt.

## 6.4 Einfluss des pH-Wertes

Aus der Tatsache, dass es im Rahmen der Modellversuche zu einer Verlangsamung der Reaktionen kam, und aus der Vermutung, dass dies als Folge der Absenkung der pH-Werte zu sehen ist, wurde abgeleitet, dass es wenig sinnvoll ist, die Auswertung für gemittelte pH-Werte vorzunehmen. Abbildung 6-6 stellt wie Abbildung 5-5 die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom pH-Wert dar. Sie bezieht jedoch Konstante 1 auf den Anfangs-pH-Wert und Konstante 2 auf den am Ende des jeweiligen Experimentes gemessenen pH-Wert. Zudem werden nur die Experimente mit Anfangs-pH-Werten unterhalb von 7,3 einbezogen.



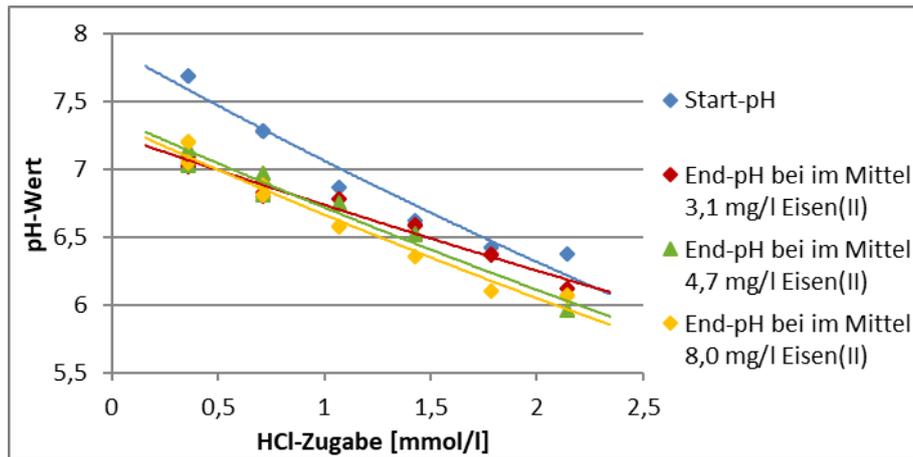
**Abbildung 6-6:** Geschwindigkeitskonstanten im Modell und in der Theorie in Abhängigkeit vom pH-Wert

Es wird deutlich, dass die beiden Trendlinien nun nahezu aufeinanderliegen, woraus abgeleitet werden kann, dass die Verlangsamung der Reaktion tatsächlich auf die Absenkung des pH-Wertes zurückzuführen ist. Es fällt auf, dass die Werte für die erste Geschwindigkeitskonstante deutlicheren Schwankungen unterliegen als die der zweiten. Dies lässt sich dadurch erklären, dass es sich bei den Start-pH-Werten lediglich um repräsentative Mittelwerte handelt und diese nicht für jedes Experiment aufs Neue gemessen wurden.

Der Vergleich mit der theoretischen Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante vom pH-Wert unter Verwendung der Gleichung (16) zeigt, dass die Geschwindigkeitskonstanten insgesamt oberhalb der theoretischen Werte liegen. Die annähernde Parallelität der Trendlinien im Diagramm lässt den Schluss zu, dass die Abhängigkeit der experimentell ermittelten Oxidationskinetik vom pH-Wert etwa zweiter Ordnung ist (vgl. Schöpke, 2012).

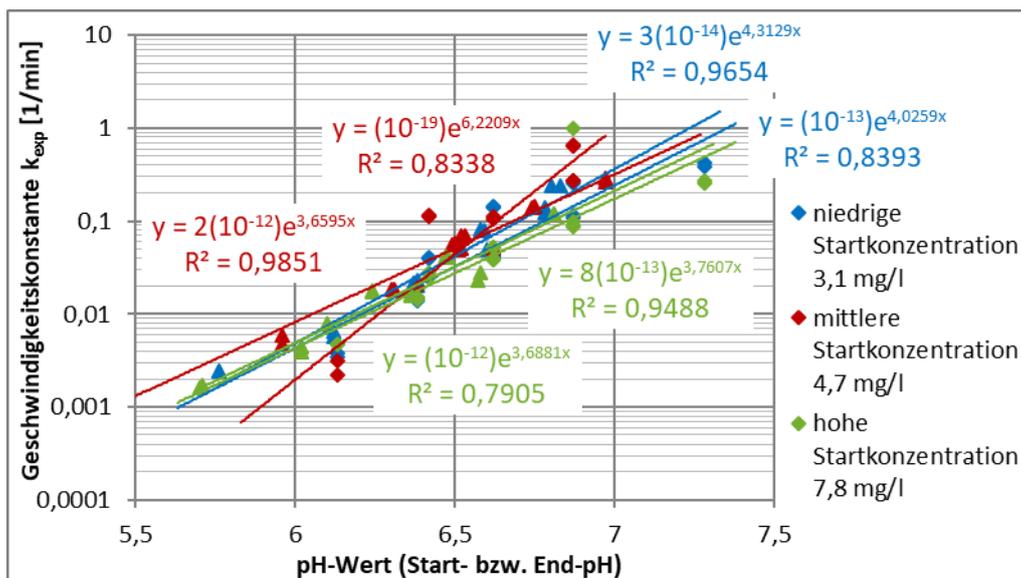
## 6.5 Einfluss der Eisen(II)-Startkonzentration

Es ist zu erwarten, dass es mit zunehmender Ausgangskonzentration an reduziertem Eisen infolge der Oxidationsreaktion zur Freisetzung zunehmender Mengen an Hydroxoniumionen kommt. Somit ist anzunehmen, dass die Absenkung der pH-Werte umso deutlicher ausfällt, je höher die Eisen(II)-Startkonzentration ist. Abbildung 6-7 zeigt die pH-Werte vor und nach der Reaktion für die drei anhand der Eisen(II)-Startkonzentration unterschiedenen Versuchsgruppen.



**Abbildung 6-7:** pH-Wert-Absenkung für unterschiedliche Eisen(II)-Startkonzentrationen

Es ist zu erkennen, dass die Verringerungen der pH-Werte mit steigender Ausgangskonzentration an Eisen(II) tendenziell zunehmen. Jedoch ist dies, vermutlich bedingt durch Messungenauigkeiten, nicht eindeutig.



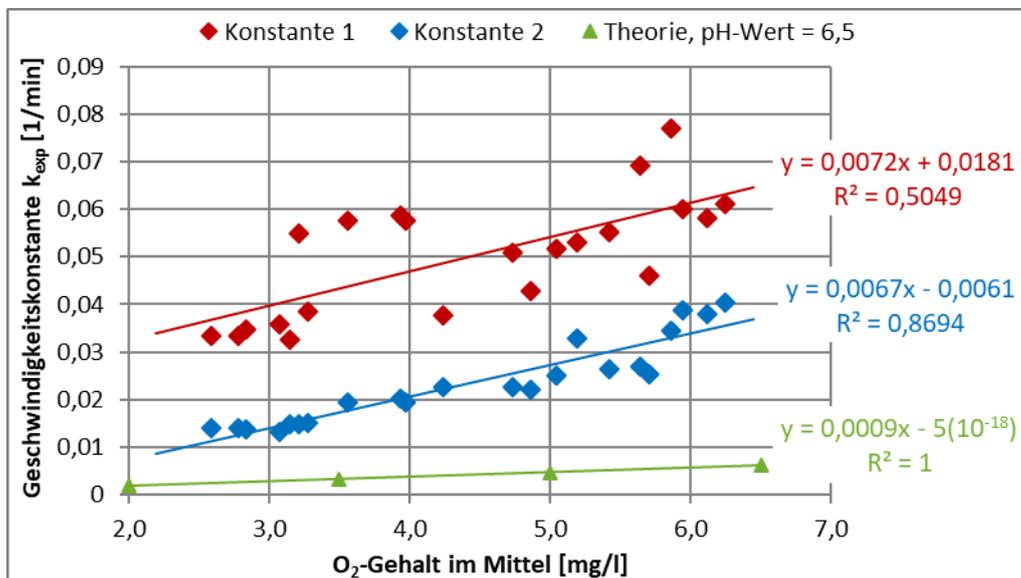
**Abbildung 6-8:** Geschwindigkeitskonstanten im Modell in Abhängigkeit vom pH-Wert bei verschiedenen Eisen(II)-Startkonzentrationen

Aufgrund der unterschiedlich starken Absenkung der pH-Werte empfiehlt es sich wiederum, die Geschwindigkeitskonstanten nicht auf den Mittelwert aus Anfangs- und End-pH-Wert zu beziehen. Abbildung 6-8 zeigt wie Abbildung 5-7 die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom pH-Wert für verschiedene mittlere Ausgangskonzentrationen an reduziertem Eisen. Jedoch wird die erste Konstante auf den Anfangs-pH-Wert und die zweite Konstante auf den End-pH-Wert bezogen. Wie zu erwarten, ergibt sich aufgrund der schwankenden Umgebungsbedingungen weiterhin eine Streuung der Werte wie sie bereits in Abbildung 6-6 für alle

Geschwindigkeitskonstanten in Summe erkennbar ist. Die Modellversuche und insbesondere die beschriebenen durchgeführten Parallelversuche bestätigen die Theorie dahingehend, dass keine Abhängigkeit der experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{exp}}$  von der Ausgangskonzentration an reduziertem Eisen vorliegt (vgl. Gleichung (19)).

## 6.6 Einfluss der Sauerstoffkonzentration

Zu erwarten ist eine lineare Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{exp}}$  vom Sauerstoffgehalt, da die Eisen(II)-Oxidationskinetik erster Ordnung bezüglich des Sauerstoffgehaltes ist (vgl. Gleichung (16) und Abbildung 2-4).



**Abbildung 6-9:** Geschwindigkeitskonstanten im Modell und in der Theorie in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt

Abbildung 6-9 erlaubt einen Vergleich des theoretischen Zusammenhangs zwischen der Geschwindigkeitskonstante und dem Sauerstoffgehalt nach Gleichung (19) bei einem pH-Wert von 6,5 mit dem aus den Experimenten ermittelten Zusammenhang. Der mittlere pH-Wert im Rahmen der Versuche lag vor Beginn der Experimente bei 6,53 und nach Beendigung derselben bei 6,41. Eine Verzerrung der Ergebnisse aufgrund abweichender pH-Werte ist somit als gering einzuschätzen, da eine pH-Wert-Steigerung um 0,12 Einheiten nach Gleichung (19) lediglich zu einer Multiplikation der Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{exp}}$  mit dem Faktor 1,7 führt.

Wie bereits festgestellt, verlaufen die Reaktionen schneller als laut Theorie anzunehmen. Zwar wird eine lineare Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante vom Sauerstoffgehalt erkennbar, doch ist diese bedeutend ausgeprägter als in der Theorie. Offensichtliche Gründe für diese Abweichung sind nicht zu erkennen.

## 6.7 Einfluss der Temperatur

Anhand der durchgeführten Experimente wurde ermittelt, dass eine Temperatursteigerung um 10 °C eine Zunahme der Geschwindigkeit um den Faktor 2,4 nach sich zieht. Dies stimmt gut mit den Ergebnissen von Groth und Czekalla (2004) überein, die bei einer Erhöhung der Temperatur um 10 °C eine Multiplikation der Geschwindigkeit mit dem Faktor 2 bis 3 feststellten.

Zur weitergehenden Betrachtung des Einflusses der Temperatur wurden die in Abbildung 5-12 verwendeten Daten in Abbildung 6-10 erneut dargestellt. Allerdings erfolgt der Bezug der Geschwindigkeitskonstanten hierbei auf den Kehrwert der Temperatur. Wie gemäß der Arrhenius-Gleichung (siehe Gleichungen (23), (24)) zu erwarten, fällt der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten linear mit dem Kehrwert der Temperatur ab.

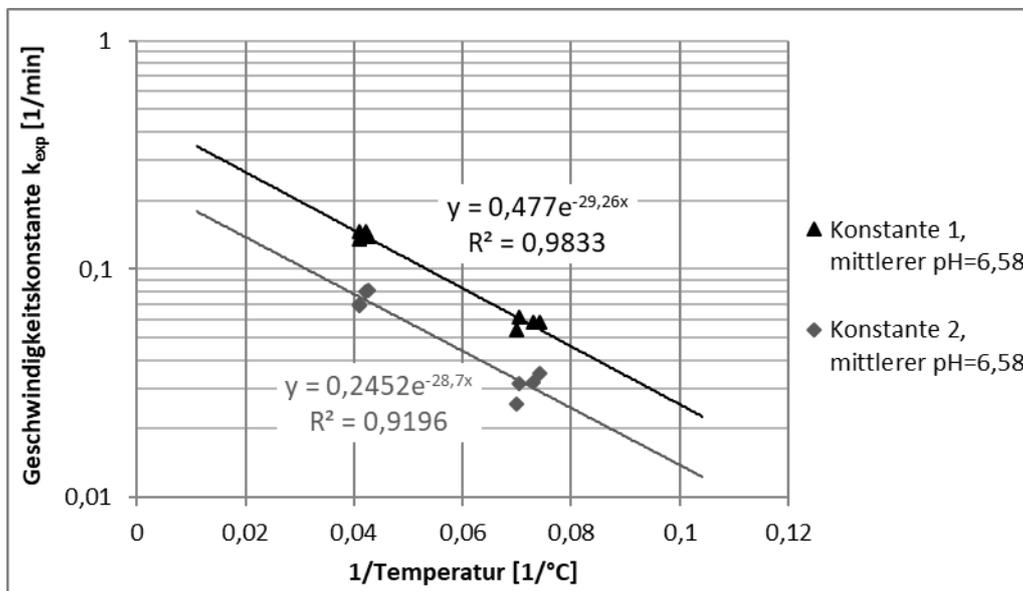


Abbildung 6-10: Geschwindigkeitskonstanten im Modell in Abhängigkeit von der Temperatur

Aus allen Modellversuchen wurde anhand der Temperaturabhängigkeit eine Aktivierungsenergie von 47 kJ/mol ermittelt (Schöpke, 2012). In der Literatur sind stark voneinander abweichende Werte für die Aktivierungsenergie der homogenen Eisen(II)-Oxidation zu finden. Laut Millero (2001) beträgt sie  $29 \pm 2$  kJ/mol, gemäß Stumm und Morgan (1996) hingegen 96 kJ/mol. Der experimentell erlangte Wert von 47 kJ/mol liegt zwischen diesen beiden und somit im erwarteten Bereich.

## 6.8 Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die Realwässer

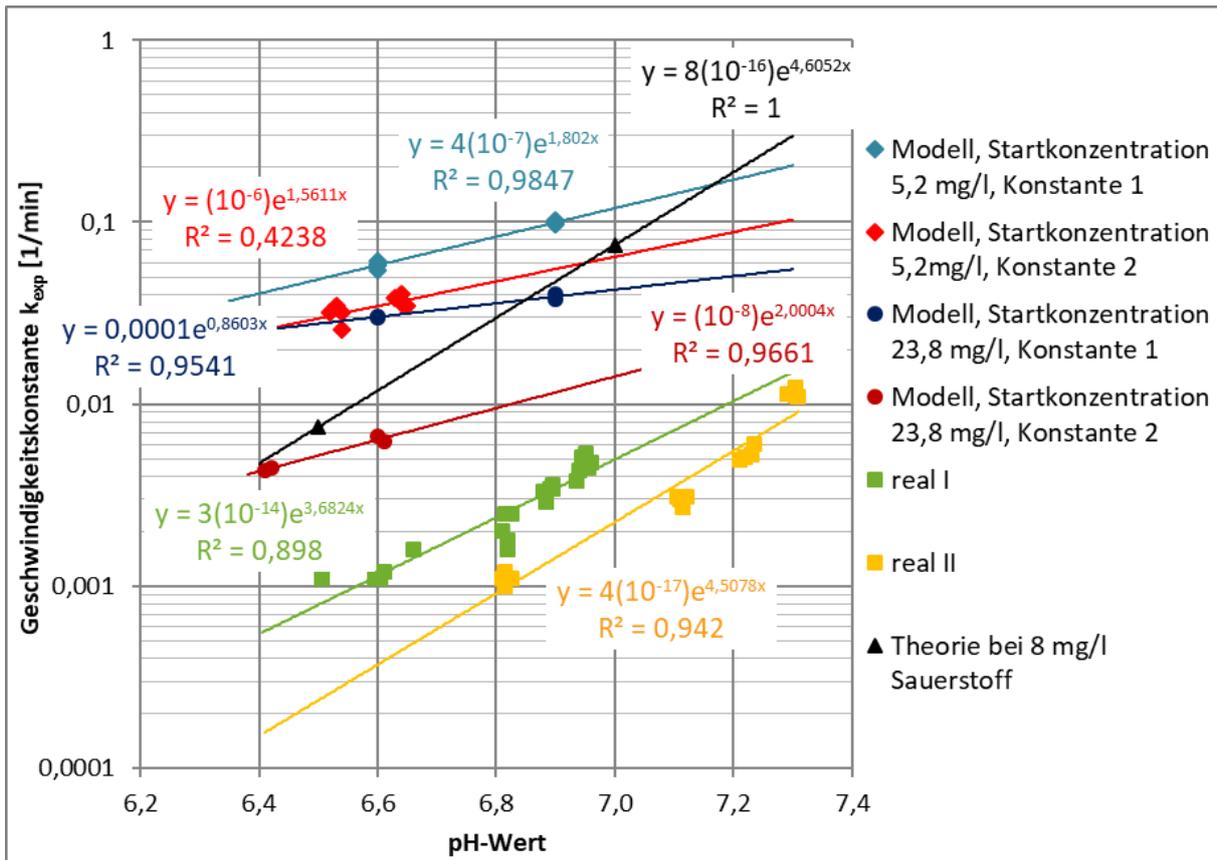
Im Gegensatz zu den Modellversuchen weisen die Realversuche nicht denselben charakteristischen Reaktionsverlauf auf. Es kommt nach der Oxidation einer gewissen Menge an Eisen(II) nicht zu einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die Absenkung der pH-Werte im Realversuch weniger ausgeprägt ist als im Modellversuch. Sie beträgt für beide Realwässer, trotz der deutlich höheren Eisen(II)-Startkonzentration in Realwasser 1, gegenüber etwa 0,5 Einheiten in den Modellversuchen (vgl. Abbildung 6-7) nur maximal 0,1 Einheiten (vgl. Abbildung 5-17 und Abbildung 5-18).

Der Grund für diese geringe Differenz zwischen den pH-Werten vor und nach Ablauf der Oxidationsreaktion lässt sich durch den Einfluss des Gasaustausches erklären. Es werden wie bereits beschrieben bei der Belüftung der Realwässer pH-Werte eingestellt, die sich noch unterhalb der errechneten Gleichgewichts-pH-Werte befinden. Im Verlauf der Reaktion kommt es vermutlich zu einer weiteren Ausgasung des gelösten Kohlenstoffdioxids und somit zu einer Erhöhung des pH-Wertes. Diese unbemerkte weitere mechanische Entsäuerung führt zur Verringerung der messbaren Absenkung der pH-Werte.

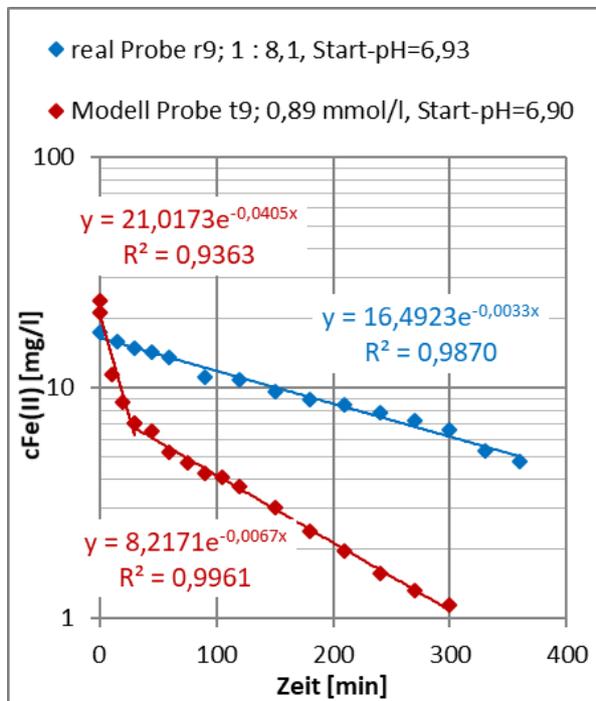
Abbildung 6-11 zeigt die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}$  der Modellversuche bei etwa 14 °C und Eisen(II)-Startkonzentrationen von 23,8 sowie 5,2 mg/l im Vergleich zu den in den Realversuchen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten. Die Konstanten der Modellversuche werden dabei auf den Start- oder End-pH-Wert bezogen, die der Realversuche auf den gemittelten pH-Wert.

Im Vergleich zur theoretischen Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante bei 20 °C vom pH-Wert fällt auf, dass der Einfluss desselben auf die Kinetik im Rahmen der Realversuche in etwa zweiter Ordnung ist. Die Tatsache, dass die Geschwindigkeit der Modellversuche bei 14 °C gegenüber derer bei Raumtemperatur und gegenüber der Theorie einer deutlich geringeren Beeinflussung durch den pH-Wert unterliegt, ist unwahrscheinlich. Es ist nicht sichergestellt, dass es zur Einstellung der angenommenen Gleichgewichtsbedingungen kommt, da die Durchmischung der Proben auf dem Schüttler durch ein kurzes, kräftiges Schütteln von Hand ersetzt werden musste. Zudem liegen vermutlich Messungenauigkeiten und Verzerrungen aufgrund der geringen Anzahl an bei 14 °C durchgeführten Modellversuchen vor. Darauf ist auch zurückzuführen, dass die Geschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlichen Eisen(II)-Startkonzentrationen voneinander abweichen.

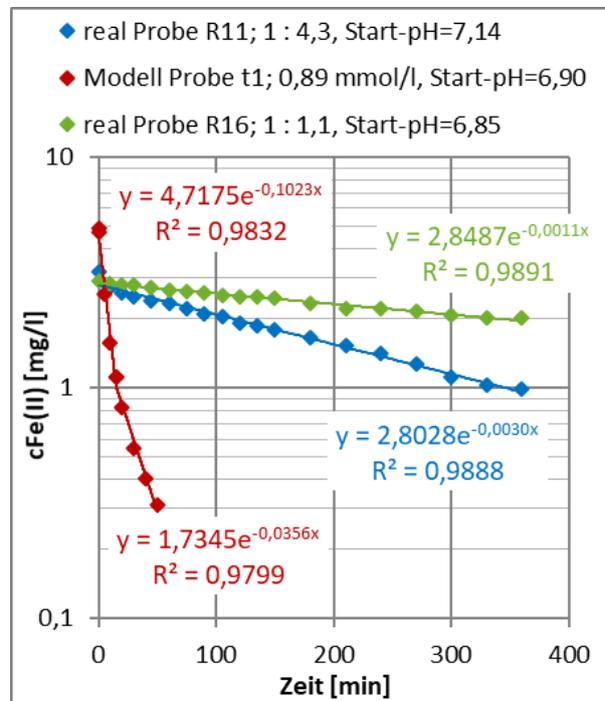
Es kann davon ausgegangen werden, dass sowohl für die Modellversuche als auch für die Realversuche die Abhängigkeit der Kinetik vom pH-Wert zweiter Ordnung ist und dass die Reaktionsgeschwindigkeit im Modellwasser nicht durch die Ausgangskonzentration an reduziertem Eisen beeinflusst wird.



**Abbildung 6-11:** Geschwindigkeitskonstanten im Modell bei etwa 14 °C sowie in den Realversuchen in Abhängigkeit vom pH-Wert



**Abbildung 6-12:** Reaktionsverlauf im Modell bei etwa 14 °C und mit Realwasser 1 bei einem pH-Wert von etwa 6,9



**Abbildung 6-13:** Reaktionsverlauf im Modell bei etwa 14 °C und mit Realwasser 2 bei einem pH-Wert von etwa 6,9

Abbildung 6-12 und Abbildung 6-13 erlauben einen Vergleich der ermittelten Reaktionsverläufe für einen Anfangs-pH-Wert um 6,9. Es wird wie auch aus Abbildung 6-11 deutlich, dass bei annähernd gleicher Temperatur die Modellversuche erheblich schneller ablaufen als die Experimente mit Realwasser.

Nachstehende Tabelle 6-2 fasst die graphisch ermittelten experimentellen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}$  für beide Realwässer zusammen und gibt die daraus errechneten allgemeinen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{H}}$  für das Zeitgesetz nach Gleichung (16) wieder. Die Berechnung erfolgte unter Verwendung des mittleren pH-Wertes und des mittleren Sauerstoffgehaltes.

**Tabelle 6-2:** Umrechnung der experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}$  für verschiedene pH-Werte in die allgemeine Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{H}}$

Realwasser 1			Realwasser 2		
mittlerer pH	$k_{\text{exp}}$ [1/min]	$k_{\text{H}}$ [mol/(min·l)]	mittlerer pH	$k_{\text{exp}}$ [1/min]	$k_{\text{H}}$ [mol/(min·l)]
6,58	0,0011	$2,92684 \cdot 10^{-13}$	6,82	0,0011	$8,68480 \cdot 10^{-14}$
6,79	0,0020	$1,98238 \cdot 10^{-13}$	7,11	0,0030	$5,90705 \cdot 10^{-14}$
6,89	0,0033	$2,07023 \cdot 10^{-13}$	7,22	0,0053	$6,34528 \cdot 10^{-14}$
6,95	0,0046	$2,14925 \cdot 10^{-13}$	7,30	0,0115	$9,58587 \cdot 10^{-14}$

Im Mittel ergab sich für Realwasser 1 bei einer mittleren Temperatur von 16 °C eine Geschwindigkeitskonstante von  $2,3 \cdot 10^{-13}$  mol/(min · l). Für Realwasser 2 mit einer mittleren Temperatur von 14 °C liegt der Mittelwert der Geschwindigkeitskonstanten bei  $7,6 \cdot 10^{-14}$  mol/(min · l). Laut Millero (2001) nimmt die Geschwindigkeitskonstante einen Wert von  $3 \cdot 10^{-12}$  mol/(min · l) bei 20 °C an. Die Oxidationsreaktion in Realwasser 1 wäre somit um den Faktor 13 langsamer als laut Theorie und in Realwasser 2 um den Faktor 39,5. Diese Minderung der Reaktionsgeschwindigkeit ist nicht alleine auf die geringere Temperatur zurückzuführen, da es bei einer Verringerung der Temperatur um 10 °C laut Groth und Czekalla (2004) nur zu einer Verlangsamung um den Faktor 2 bis 3 kommt, was auch in den durchgeführten Modellversuchen Gültigkeit fand.

Die Tatsache, dass die Modellversuche etwas höhere Geschwindigkeiten aufweisen als zu erwarten und die Realversuche deutlich geringere, lässt sich vermutlich auf den Einfluss von Wasserinhaltsstoffen zurückführen. Die Realwässer weisen gegenüber dem Modellwasser höhere elektrische Leitfähigkeiten und höhere Ionenstärken auf, welche auf die erhöhten Gehalte gelöster Ionen zurückzuführen sind. Insbesondere die Sulfatkonzentrationen der Grundwässer liegen deutlich über der des Modellwassers. Auch die Gehalte an Calcium, Magnesium, Natrium und Kalium liegen in den Realwässern oberhalb derer des Modellwassers.

Es ist anzunehmen, dass gegenüber dem Modellwasser in den Realwässern ein größerer Anteil der Eisen(II)-Ionen als Eisensulfat vorliegt. Dadurch wird die Reaktivität des Eisens verringert und der Oxidationsprozess verlangsamt (Millero, 2001). Auch durch die höheren Gehalte an Magnesium-Ionen und die folglich verstärkte Bildung von Magnesiumcarbonat kommt es laut Millero (2001) zu einer Hemmung der Oxidation des Eisens(II). Eine Erhöhung der Ionenstärke führt gemäß Millero und Izaguirre (1989) sowie Santana-Casiano, González-Dávila, Rodríguez und Millero (2000) ebenfalls zu einer Verringerung der Oxidationsrate. Demgegenüber beeinflussen laut Davison und Seed (1983) die Ionenstärke und Wasserinhaltsstoffe die Reaktionsgeschwindigkeit erst ab Gehalten, die untypisch für natürliche Wässer sind, wonach nicht anzunehmen ist, dass die ausgeprägten Verlangsamungen der Oxidationsreaktion im Realwasser tatsächlich auf den Einfluss der Wasserinhaltsstoffe zurückzuführen sind.

Die Tatsache, dass die Geschwindigkeit der Eisen(II)-Oxidation in Realwasser 2 nur etwa ein Drittel derer in Realwasser 1 erreicht, lässt vermuten, dass es aufgrund des höheren Gehaltes organischen Kohlenstoffs in Realwasser 2 zu Komplexbildungen kommt, die die Reaktion zusätzlich verlangsamen (Seibt, 2000). Es waren jedoch auch in Realwasser 2 keine oxidationsstabilen Eisen-Komplexe vorzufinden.

Im Vergleich zu den Realversuchen kann die ständige Bewegung der Proben durch den Einsatz des Schüttlers im Rahmen der Modellversuche zu einer Beschleunigung der Reaktion beigetragen haben.

Es ist aufgrund der abweichenden Versuchsbedingungen schwierig, die Ergebnisse der Modellversuche auf die Realversuche zu übertragen. Die Abweichungen im charakteristischen Reaktionsverlauf lassen sich durch den Einfluss des pH-Wertes im Modellversuch und durch dessen Stabilisierung im Realversuch aufgrund der mechanischen Entsäuerung erklären. Die Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeiten sind nicht nur als Folge des Temperatureinflusses zu sehen. Vielmehr unterliegt der Oxidationsprozess in den Realwässern weiteren hemmenden Faktoren, die als Folge der abweichenden Zusammensetzungen der Wässer zu betrachten sind.

Die Methodik der Realversuche hat sich als durchaus praktikabel erwiesen, wobei die Überlagerung der mechanischen Entsäuerung und des Oxidationsprozesses zu beachten ist. Es ist zu bedenken, dass sich bei einer längeren Belüftung durch eine höhere Anzahl an Umschüttungen höhere Anfangs-pH-Werte eingestellt hätten, und durchaus ein Einfluss der Absenkung der pH-Werte auf den Reaktionsverlauf zu beobachten gewesen wäre.

## 7 ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Kinetik der Eisen(II)-Oxidation anhand eines Modellwassers und zweier Realwässer untersucht. Dabei konnten die Einflüsse der Parameter pH-Wert, Eisen(II)-Startkonzentration, Sauerstoffgehalt und Temperatur näher betrachtet werden und Ergebnisse zur Übertragbarkeit der theoretischen Kenntnisse und der Modellergebnisse auf Realwässer gewonnen werden. Ebenso wurde das Ziel erreicht, die angewandte Methodik zu spezifizieren und zu beurteilen.

Als Modellwasser diente Cottbuser Leitungswasser, dessen pH-Wert durch Hinzufügen 0,1-molarer Salzsäure variiert wurde. Die Zugabe des reduzierten Eisens erfolgte mit einer Lösung von Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat. Als Realwässer fanden zwei Grundwässer mit Eisen(II)-Gehalten von 24,0 und 3,5 mg/l vom Campus der BTU Cottbus-Senftenberg Verwendung. Die Variation der pH-Werte wurde durch unterschiedliche Luft-Wasser-Verhältnisse bei der Belüftung realisiert. Alle Experimente wurden in geschlossenen Systemen durchgeführt, wobei zuvor angestrebt wurde, das Gleichgewicht zwischen Luft- und Wasserphase einzustellen.

Die Modellversuche führten zu einem typischen exponentiellen Reaktionsverlauf, der sich aus zwei unterschiedlich schnellen Reaktionsabschnitten zusammensetzt. Es konnte bestätigt werden, dass die beobachtete Verlangsamung auf der Absenkung der pH-Werte infolge der Oxidationsreaktion beruht. Die Geschwindigkeitskonstanten der Modellversuche nahe der Sättigung mit Sauerstoff sowie bei einer Temperatur zwischen 21 und 30 °C liegen im Mittel bei  $1,82 \cdot 10^{-11} \text{ mol}/(\text{min} \cdot \text{l})$ . Es wurden im Modell demnach verglichen mit der Theorie zu hohe Oxidationsraten beobachtet. Gründe hierfür sind neben Messungenauigkeiten in der ständigen Durchmischung der Proben und in der künstlichen Zugabe der Eisen(II)-Ionen als Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat zu vermuten.

Die exponentielle Abnahme der Eisen(II)-Konzentration in den Realwässern erfolgte mit konstanter Geschwindigkeit, da es aufgrund der unerwünschten Überlagerung mit der mechanischen Entsäuerung zu deutlich geringeren Absenkungen der pH-Werte als in den Modellversuchen kam. Die Realversuche führten zu Geschwindigkeitskonstanten von  $2,3 \cdot 10^{-13} \text{ mol}/(\text{min} \cdot \text{l})$  bei 16 °C in Realwasser 1 und  $7,6 \cdot 10^{-14} \text{ mol}/(\text{min} \cdot \text{l})$  bei 14 °C in Realwasser 2. Die starke Hemmung der Eisen(II)-Oxidation in den realen Grundwässern lässt sich nicht alleine durch den Einfluss der Temperatur erklären. Es werden bremsende Effekte aufgrund bestimmter Wasserinhaltsstoffe wie Sulfat und Magnesium vermutet. Besonders in Realwasser 2 muss auch mit der Ausbildung organischer Komplexverbindungen gerechnet werden, welche die zusätzliche deutliche Verlangsamung gegenüber Realwasser 1 erklären könnten.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit zweiter Ordnung vom pH-Wert fand sowohl im Rahmen der Modellversuche bei Raumtemperatur als auch für die Realwässer bei Entnahmetemperatur Bestätigung. Wie anzunehmen, konnte kein Einfluss der Eisen(II)-Startkonzentration auf die Kinetik der Oxidationsreaktion festgestellt werden. Auch der Einfluss der Temperatur entsprach den Erwartungen. Eine Steigerung der Temperatur um 10 °C hatte eine Zunahme der Geschwindigkeit der Oxidationsreaktion um den Faktor 2,4 zur Folge und die aus den Datensätzen errechnete Aktivierungsenergie beträgt 47 kJ/mol (Schöpke, 2012). Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit erster Ordnung vom Sauerstoffgehalt konnte nur tendenziell bestätigt werden. Der Effekt des Sauerstoffgehaltes auf die Reaktionskinetik fiel dabei deutlich stärker aus als laut Theorie zu erwarten. Es war keine Beschleunigung der Eisen(II)-Oxidation aufgrund autokatalytischer Effekte zu beobachten.

Es ist festzuhalten, dass die Übertragbarkeit der Modellergebnisse auf die Realwässer nur begrenzt möglich ist, da der Einfluss der Wasserinhaltsstoffe im Rahmen der durchgeführten Versuche nicht separat betrachtet wurde. Dazu sind weitere Untersuchungen vonnöten, welche Einflussparameter wie die Ionenstärke, den Sulfatgehalt, den Magnesiumgehalt und den Gehalt organischer Verbindungen in den Wässern mit einbeziehen.

Die bei der Durchführung der Realversuche angewandte Methodik hat sich im Rahmen dieser Arbeit bewährt. Der Belüftungseffekt ist sehr gut, jedoch ist zur Einstellung der pH-Werte des Gleichgewichtszustandes eine deutlich längere Belüftungsdauer als die eingesetzte erforderlich.

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Abb.		Abbildung
CO <sub>2</sub>		Kohlenstoffdioxid
FeSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O		Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat
HCl		Salzsäure
k.A.		keine Angabe
Tab.		Tabelle
vgl.		vergleiche
A	-	präexponentieller Faktor, Frequenzfaktor
c <sub>0</sub>	mg/l	Eisen(II)-Startkonzentration
c <sub>G</sub>	mmol/l	Konzentration des Gases in der flüssigen Phase im thermodynamischen Gleichgewicht
c <sub>i</sub>	mmol/l	molare Sättigungskonzentration des Gases i in der flüssigen Phase
c(t)	mmol/l	Konzentration des Gases in der flüssigen Phase zum Zeitpunkt t
c(HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	mmol/l	molare Hydrogencarbonatkonzentration, entspricht K <sub>S4,3</sub>
c(CO <sub>2</sub> )	mmol/l	molare Kohlenstoffdioxidkonzentration, entspricht K <sub>B8,2</sub>
E <sub>a</sub>	J/mol	Aktivierungsenergie
[Fe(II)]	mol/l	Eisen(II)-Konzentration
[Fe <sup>III</sup> -O-Fe <sup>II+</sup> ]	mol/l	Konzentration der an Eisen(III)-Hydroxyverbindungen adsorbierten Eisen(II)-Ionen
[H <sup>+</sup> ]	mol/l	Hydroxoniumionenkonzentration
IS	mmol/l	Ionenstärke
k	l <sup>2</sup> /(min · atm · mol <sup>2</sup> )	Geschwindigkeitskonstante für Zeitgesetz (13), bei 20 °C: k = 8,0 (± 2,5) · 10 <sup>13</sup> l <sup>2</sup> /(min · atm · mol <sup>2</sup> )
k'	1/(min · atm)	Geschwindigkeitskonstante für Zeitgesetz (14), bei 25 °C: k' = 1 · 10 <sup>-7</sup> 1/(min · atm)

$k_0, k_1, k_2$	$l/(mol \cdot s)$	Geschwindigkeitskonstanten für Zeitgesetz (17), $k_0 = 7,9 \cdot 10^{-6} l/(mol \cdot s)$ $k_1 = 25 l/(mol \cdot s)$ $k_2 = 7,9 \cdot 10^6 l/(mol \cdot s)$
$k_{exp}$	1/min	Geschwindigkeitskonstante für Zeitgesetz (18) bei 20 °C: $k_{exp} = 3 \cdot 10^{-12} \cdot [O_2(aq)] \cdot 10^{2 \cdot pH}$
$k_H$	$mol/(min \cdot l)$	Geschwindigkeitskonstante für Zeitgesetz (16), bei 20 °C: $k_H = 3 \cdot 10^{-12} mol/(min \cdot l)$
$k_{Surf}$	$l^2/(mol \cdot m^2 \cdot s)$	Geschwindigkeitskonstante für Zeitgesetz (22), $k_{Surf} = 5,0 l^2/(mol \cdot m^2 \cdot s)$
$K_{B8,2}$	mmol/l	Basenkapazität bis pH 8,2
$K_b$	1/bar	Bunsen'scher Absorptionskoeffizient
$K_H$	$mol/(m^3 \cdot bar)$	Henry-Konstante
$K_{S4,3}$	mmol/l	Säurekapazität bis pH 4,3
$M(i)$	g/mol	molare Masse des Stoffes i
$[O_2(aq)]$	mol/l	Sauerstoffkonzentration in wässriger Lösung
$[OH^-]$	mol/l	Hydroxylionenkonzentration
$p_i$	bar	Partialdruck des Gases i in der Luftphase
$pK_1$	-	negativer dekadischer Logarithmus der Gleichgewichtskonstante $K_1$ für die Reaktion $CO_2 + H_2O \rightarrow HCO_3^- + H^+$
$R$	$J/(mol \cdot K)$	allgemeine Gaskonstante, $R = 8,314472$
$\beta(i)$	mg/l	Sättigungskonzentration des Gases i in Wasser

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 2-1:	Graphische Darstellung der Sättigungskonzentration von Sauerstoff in wässriger Lösung bei 1 bar in Abhängigkeit von der Temperatur (nach Grohmann und Nissing, 2002) .....	7
Abbildung 2-2:	Relativer Beitrag der Eisen(II)-Spezies zur Reaktionsgeschwindigkeit (Salmon und Malmström, 2002).....	11
Abbildung 2-3:	Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante $k_{exp}$ bei 20 °C vom pH-Wert für Sauerstoffgehalte zwischen 2,0 und 9,5 mg/l.....	12
Abbildung 2-4:	Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante $k_{exp}$ bei 20 °C vom Sauerstoffgehalt für pH-Werte zwischen 5 und 7 .....	12
Abbildung 2-5:	Theoretischer Reaktionsverlauf bei 20 °C, 8 mg/l Sauerstoff und einer Eisen(II)-Startkonzentration von 5 mg/l.....	12
Abbildung 3-1:	Brunnen im Fakultätsgarten, Fakultät 2 der BTU Cottbus-Senftenberg ....	17
Abbildung 3-2:	Brunnen am Zentralen Hörsaalgebäude der BTU Cottbus-Senftenberg ...	17
Abbildung 3-3:	Aufbau der Modellversuche.....	19
Abbildung 3-4:	Für die Realversuche verwendete Wasser-Luft-Verhältnisse .....	20
Abbildung 3-5:	Aufbau der Realversuche.....	20
Abbildung 5-1:	pH-Wert und Sauerstoff im Gleichgewicht.....	27
Abbildung 5-2:	Sauerstoffgehalt im Gleichgewicht in Abhängigkeit von der Temperatur ..	27
Abbildung 5-3:	Charakteristischer Verlauf der Eisen(II)-Oxidation im Modell.....	28
Abbildung 5-4:	pH-Wert-Absenkung bei einer mittleren Startkonzentration von 7,97 mg/l Eisen(II) .....	28
Abbildung 5-5:	Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom pH-Wert.....	29
Abbildung 5-6:	Reaktionsverlauf bei verschiedenen pH-Werten.....	30
Abbildung 5-7:	Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom pH-Wert bei verschiedenen Eisen(II)-Startkonzentrationen .....	31
Abbildung 5-8:	Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes von der Eisen(II)-Startkonzentration bei einem Start-pH-Wert von 6,62.....	31
Abbildung 5-9:	Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes vom Sauerstoffgehalt bei einem Start-pH-Wert von 6,5.....	32
Abbildung 5-10:	Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Sauerstoffgehalt .....	33

Abbildung 5-11:	Reaktionsverlauf für verschiedene Temperaturen bei einem Start-pH-Wert von 6,6.....	34
Abbildung 5-12:	Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur bei einem Start-pH-Wert von 6,6 .....	35
Abbildung 5-13:	pH-Wert im Gleichgewicht anhängig vom Belüftungsverhältnis für Realwasser 1 .....	37
Abbildung 5-14:	pH-Wert im Gleichgewicht anhängig vom Belüftungsverhältnis für Realwasser 2.....	37
Abbildung 5-15:	Charakteristischer Verlauf der Eisen(II)-Oxidation für Realwasser 1 .....	37
Abbildung 5-16:	Charakteristischer Verlauf der Eisen(II)-Oxidation für Realwasser 2 .....	38
Abbildung 5-17:	pH-Wert-Absenkung für Realwasser 1 .....	38
Abbildung 5-18:	pH-Wert-Absenkung für Realwasser 2 .....	38
Abbildung 5-19:	Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante vom pH-Wert für Realwasser 1 .....	39
Abbildung 5-20:	Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante vom pH-Wert für Realwasser 2 .....	39
Abbildung 5-21:	Reaktionsverlauf bei verschiedenen pH-Werten für Realwasser 1 .....	40
Abbildung 5-22:	Reaktionsverlauf bei verschiedenen pH-Werten für Realwasser 2 .....	40
Abbildung 6-1:	Sauerstoffgehalte im Rahmen der Modellversuche und laut Theorie.....	43
Abbildung 6-2:	Sauerstoffgehalte im Rahmen der Realversuche und laut Theorie.....	43
Abbildung 6-3:	Gemessene pH-Werte nach der Gleichgewichtseinstellung mit Realwasser 1 und laut Theorie (nach Schöpke, 2012) .....	43
Abbildung 6-4:	Gemessene pH-Werte nach der Gleichgewichtseinstellung mit Realwasser 2 und laut Theorie (nach Schöpke, 2012) .....	43
Abbildung 6-5:	Charakteristischer Reaktionsverlauf in der Theorie und im Modell .....	44
Abbildung 6-6:	Geschwindigkeitskonstanten im Modell und in der Theorie in Abhängigkeit vom pH-Wert .....	46
Abbildung 6-7:	pH-Wert-Absenkung für unterschiedliche Eisen(II)-Startkonzentrationen ..	47
Abbildung 6-8:	Geschwindigkeitskonstanten im Modell in Abhängigkeit vom pH-Wert bei verschiedenen Eisen(II)-Startkonzentrationen .....	47
Abbildung 6-9:	Geschwindigkeitskonstanten im Modell und in der Theorie in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt.....	48

Abbildung 6-10: Geschwindigkeitskonstanten im Modell in Abhängigkeit von der Temperatur .....	49
Abbildung 6-11: Geschwindigkeitskonstanten im Modell bei etwa 14 °C sowie in den Realversuchen in Abhängigkeit vom pH-Wert.....	51
Abbildung 6-12: Reaktionsverlauf im Modell bei etwa 14 °C und mit Realwasser 1 bei einem pH-Wert von etwa 6,9 .....	51
Abbildung 6-13: Reaktionsverlauf im Modell bei etwa 14 °C und mit Realwasser 2 bei einem pH-Wert von etwa 6,9 .....	51

## TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 2-1:	Henry-Konstante und Bunsen'scher Absorptionskoeffizient für Sauerstoff in wässriger Lösung bei Normaldruck (nach Gimbel, 1989 sowie Grohmann und Nissing, 2002) .....	6
Tabelle 2-2:	Sättigungskonzentrationen von Sauerstoff in Wasser bei 1 bar (nach Grohmann und Nissing, 2002).....	7
Tabelle 3-1:	Analyseergebnisse des Modellwassers (nach Angaben der LWG (LWG, 2012) bzw. eigene Analyse) .....	16
Tabelle 3-2:	Analyseergebnisse der beiden Realwässer .....	18
Tabelle 3-3:	Verwendete Analysemethoden .....	21
Tabelle 4-1:	Übersicht zu den durchgeführten Experimenten .....	22
Tabelle 5-1:	Übersicht über die Gleichgewichtsbedingungen im Modell .....	26
Tabelle 5-2:	Übersicht der Gleichgewichtsbedingungen nach Begasung der Proben mit Stickstoff .....	27
Tabelle 5-3:	Experimentell bei Raumtemperatur ermittelt Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene pH-Werte.....	29
Tabelle 5-4:	Experimentell in Parallelversuchen (Start-pH-Wert = 6,62) ermittelte Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Eisen(II)-Startkonzentrationen .....	32
Tabelle 5-5:	Experimentell bei einem Anfangs-pH-Wert von 6,6 und verschiedenen Temperaturen ermittelte Geschwindigkeitskonstanten.....	34
Tabelle 5-6:	Übersicht über die Gleichgewichtsbedingungen für Realwasser 1 .....	36
Tabelle 5-7:	Übersicht über die Gleichgewichtsbedingungen für Realwasser 2.....	36
Tabelle 5-8:	Experimentell mit Realwässern ermittelte Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene pH-Werte.....	39
Tabelle 6-1:	Umrechnung der experimentell bei Raumtemperatur im Modell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten $k_{exp}$ für verschiedene pH-Werte in die allgemeine Geschwindigkeitskonstante $k_H$ .....	45
Tabelle 6-2:	Umrechnung der experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten $k_{exp}$ für verschiedene pH-Werte in die allgemeine Geschwindigkeitskonstante $k_H$ .....	52

## LITERATURVERZEICHNIS

Bächle, A.; Wingrich, H. (2004): Gasaustausch. In: DVGW (Hrsg.): Wasseraufbereitung – Grundlagen und Verfahren. Oldenbourg Industrieverlag, München, Wien, S. 23-62.

Binder, H. H. (1999): Lexikon der chemischen Elemente. S. Hirzel Verlag, Stuttgart.

BMG - Bundesministerium für Gesundheit (2011): Erste Verordnung zur Änderung der Trinkwasserverordnung. Bonn.

Böhler, E. (1999): Optimierung der Enteisung und Entmanganung in Filteranlagen. In: DVGW-Technologiezentrum Wasser (Hrsg.): Aktuelle Themen zur Trinkwasseraufbereitung und -verteilung. Karlsruhe, S. 23–60.

Davison, W.; Seed, G. (1983): The kinetics of the oxidation of ferrous iron in synthetic and natural waters. *Geochimica et Cosmochimica, Acta* 47, S. 67–79.

DVGW (2005): Technische Regel, Arbeitsblatt W223-1: Enteisung und Entmanganung; Teil 1: Grundsätze und Verfahren. DVGW Regelwerk.

Gimbel, R. (1989): Grundlagen der Chemie wässriger Lösungen. In: DVGW (Hrsg.): Wasserchemie für Ingenieure. DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 205, Eschborn, S. (4)1–(4)58.

Grohmann, A.; Nissing, W. (2002): Chemie des Wassers. In: Grohmann A. (Hrsg.): Karl Höll – Wasser: Nutzung im Kreislauf, Hygiene, Analyse und Bewertung. Walter de Gruyter, Berlin, New York, S. 47–108.

Groth, P.; Czekalla, C. (2004): Enteisung und Entmanganung. In: DVGW (Hrsg.): Wasseraufbereitung – Grundlagen und Verfahren. Oldenbourg Industrieverlag, München, Wien, S. 478–516.

Hancke, K.; Wilhelm, S. (2003): Wasseraufbereitung – Chemie und chemische Verfahrenstechnik. Springer, Berlin, Heidelberg, New York.

Karger, R.; Hoffmann, H.; Cord-Landwehr, K. (2008): Wasserversorgung. Vieweg + Teubner Verlag, Wiesbaden.

King, D. W.; Lounsbury, H. A.; Millero, F. J. (1995): Rates and mechanism of Fe(II)-oxidation at nanomolar total iron concentrations. *Environmental Science & Technology*, 29, S. 818–824.

LWG Lausitzer Wasser GmbH & Co. KG (2012): Trinkwasserbeschaffenheit für das Versorgungsgebiet des Wasserwerkes Cottbus-Sachsendorf. Erreichbar unter: <http://www.lausitzer-wasser.de/visioncontent/mediendatenbank/120224094422.pdf> [aufgerufen am: 17.08.2012].

Millero, F. J. (1985): The effect of ionic interactions on the oxidation of metals in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica, Acta* 49, S. 547–553.

Millero, F. J. (2001): *The Physical Chemistry of Natural Waters*. John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore.

Millero, F. J.; Izaguirre, M. (1989): Effect of ionic strength and ionic interactions on the oxidation of Fe(II). *Journal of Solution Chemistry*, 18, S. 585–599.

Pham, A. N.; Waite, T. D. (2008): Oxygenation of Fe(II) in natural waters revisited: Kinetic modeling approaches, rate constant estimation and the importance of various reaction pathways. *Geochimica et Cosmochimica, Acta* 72, S. 3616–3630.

Salmon, S. U.; Malmström, M. E. (2002): MiMi - Steady state, geochemical box model of a tailings impoundment: Application to Impoundment 1, Kristineberg, Sweden, and prediction of effect of remediation. *MiMi 2002:2, Engineering Hydrology and Hydrogeochemistry*, Department of Land and Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology, Schweden.

Salmon, S. U.; Malmström, M. E. (2004): Geochemical processes in mill tailings deposits: modelling of groundwater composition. *Applied Geochemistry*, 19 (2004), S. 1–17.

Santana-Casiano, J. M.; González-Dávila, M.; Rodríguez, M., J.; Millero, F. J. (2000): The effect of organic compounds in the oxidation kinetics of Fe(II). *Marine Chemistry*, 70(1-3), S. 211–222.

Schöpke, R. (2012): Homogene Eisen(II)oxidation und Belüftung. *Arbeitsmaterialien – unveröffentlicht*.

Seibt, A. (2000): Welche Faktoren können die Eisen(II)-Oxidation in Formationswässern beeinflussen? *Scientific Technical Report STR00/23, Geothermie Report 00-1, GeoForschungsZentrum Potsdam*, S. 51–70.

Singer, P. C.; Stumm, W. (1970): Acidic mine drainage: The rate-determining step. *Science*, 167 (1970), S. 1121–1123.

Stumm, W.; Morgan, J. J. (1996): *Aquatic Chemistry – Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. John Wiley & Sons, New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto.

Thürmer, K.; Preuß, V.; Schöpke, R. (2012): Grubenwasserbehandlungsanlage am Weinberg: Temporäre Ökowasseraufbereitung Petershainer Fließ – Abschlussbericht. Institut für Wasserwirtschaft, Siedlungswasserbau und Ökologie GmbH, Weimar.

Wehli, B. (1990): Redox reactions of metal ions at mineral surfaces. In: Stumm, W. (Hrsg.): Aquatic chemical kinetics. John Wiley & Sons, New York, S. 311–336.

Weigelt, R. (2007): Wasseraufbereitung. In: Mutschmann, J.; Stimmelmayer, F. (Hrsg.): Taschenbuch der Wasserversorgung. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, S. 151–327.

## **ANHANG**

Anlage 1	Analyseergebnisse der verwendeten Wässer
Anlage 2	Ergebnisse der Versuche zur Einstellung der Systemgleichgewichte
Anlage 3	Ergebnisse der Versuche mit Modellwasser
Anlage 4	Ergebnisse der Versuche mit Modellwasser unter Variation des Sauerstoffgehaltes
Anlage 5	Ergebnisse der Versuche mit Modellwasser unter Absenkung der Temperatur
Anlage 6	Ergebnisse der Versuche mit Realwasser 1
Anlage 7	Ergebnisse der Versuche mit Realwasser 2

Tab. A1-1: Analyseergebnisse der verwendeten Wässer

Quelle		LWG	Datum	
Parameter		Stand: 17.02.2012	12.07.2012	08.08.2012
		Trinkwasser Wasserwerk Cottbus-Sachsendorf	Brunnen Fakultät 4 Realwasser 1	Brunnen ZHG Realwasser 2
Ltf(25°C)	µS/cm	-	806	1088
Ltf(20°C)	µS/cm	482	-	-
pH	-	8,5	6,31	6,67
Temperatur	°C	k.A.	14,5	12,3
K <sub>Ca,3</sub>	mmol/l	3,12	3,03	3,12
K <sub>Mg,2</sub>	mmol/l	0,2	3,96	1,49
Fe <sub>ges</sub>	mg/l	<0,02	24,4	5,556
Fe <sub>2+</sub>	mg/l	k.A.	22,8	3,47
Fe <sub>gel</sub>	mg/l	k.A.	24,2	7,901
Mn <sup>2+</sup>	mg/l	<0,005	2,11	0,6284
Al <sup>3+</sup>	mg/l	<0,02	<0,0001	<0,001
Ca <sup>2+</sup>	mg/l	86	101,2	114,7
Mg <sup>2+</sup>	mg/l	10,8	19,8	16,08
Na <sup>+</sup>	mg/l	14	20,3	62,82
K <sup>+</sup>	mg/l	2,1	16,6	43,15
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	90	214,6	241,6
Cl <sup>-</sup>	mg/l	25	19,0	65,3
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mg/l	<0,01	<0,1	<0,1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	2,1	0,28	0,79
TIC	mg/l	k.A.	68,8	58,3
TOC	mg/l	2,2	1,3	5,3
DOC	mg/l	k.A.	0,6	5,1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	mg/l	<0,1	0,33	0,25
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg/l	<0,1	0,43	0,32

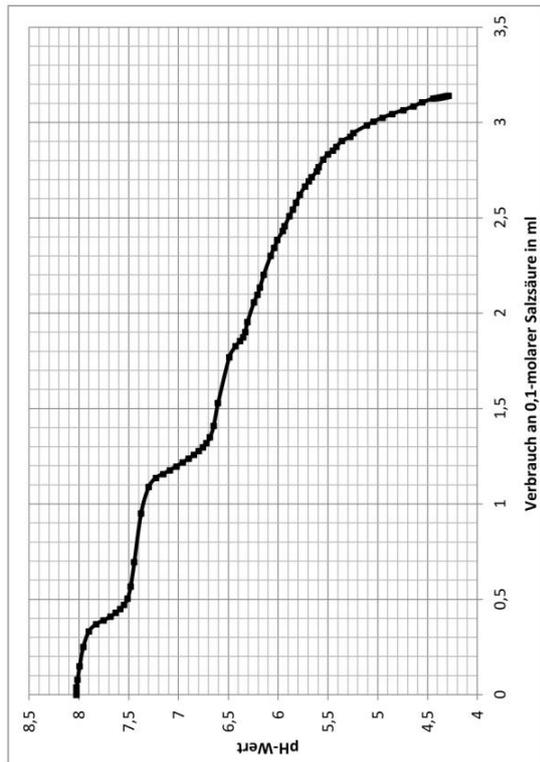


Abb. A1-1: Titrationskurve des Modellwassers

Tab. A1-2: Wertetabelle zur Titrationskurve des Modellwassers

pH	HCl [ml]	pH	HCl [ml]	pH	HCl [ml]
8,012	0	6,206	2,098	5,413	2,874
7,964	0	6,180	2,136	5,358	2,904
8,022	0	6,144	2,202	5,273	2,926
8,024	0,020	6,074	2,302	5,242	2,946
8,022	0,040	6,039	2,344	5,106	2,986
8,012	0,080	6,005	2,386	5,039	3,006
7,992	0,150	5,951	2,432	4,949	3,026
7,955	0,252	5,932	2,458	4,851	3,046
7,899	0,332	5,885	2,510	4,739	3,066
7,826	0,370	5,851	2,544	4,639	3,086
7,750	0,390	5,818	2,580	4,551	3,106
7,681	0,410	5,781	2,622	4,439	3,126
7,628	0,430	5,728	2,666	4,411	3,128
7,583	0,450	5,689	2,692	4,388	3,130
7,545	0,472	5,660	2,714	4,369	3,132
7,511	0,504	5,609	2,746	4,353	3,134
7,480	0,568	5,591	2,766	4,335	3,136
7,443	0,696	5,547	2,806	4,321	3,138
7,375	0,952	5,499	2,834	4,306	3,140
7,297	1,090	5,450	2,854	4,287	3,142

Tab. A2-2: Versuchsergebnisse zu den sich im Modell einstellenden Gleichgewichtsbedingungen

140 Umdrehungen/min für 2 Stunden

Probolumen 280 ml

Luft-Wasser-Verhältnis 1:1

Datum	14.5	14.5	14.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	10.5	10.5	10.5	10.5	
Flaschennummer	2	4	3	1	3	4	1	2	4	1	2	4	1	2	4
V(HCl 0,1-molar) [ml]	0	0	0	1	1	1	2	2	2	3	3	3	3	3	3
c(H <sup>+</sup> )-Zugabe [mmol/l]	0	0	0	0,36	0,36	0,36	0,71	0,71	0,71	1,07	1,07	1,07	1,07	1,07	1,07
nach 2 Stunden:															
pH	8,22	8,22	8,22	7,69	7,69	7,69	7,28	7,28	7,28	7,27	6,87	6,88	6,88	6,86	6,86
O <sub>2</sub> -Gehalt [mg/l]	8,15	7,92	8,05	7,89	7,67	7,79	7,93	8,05	7,74	8,10	8,14	7,91	8,14	7,91	7,91
Temperatur [°C]	24,7	24,8	24,7	25,6	25,5	25,6	25,6	25,6	25,7	24,7	24,8	24,7	24,8	24,7	24,7

Datum	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5
Flaschennummer	1	2	4	1	2	4	2	4	1	2	4	1	2	4	3
V(HCl 0,1-molar) [ml]	4	4	4	5	5	5	6	6	6	6	7	7	7	7	7
c(H <sup>+</sup> )-Zugabe [mmol/l]	1,43	1,43	1,43	1,79	1,79	1,79	2,14	2,14	2,14	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
nach 2 Stunden:															
pH	6,62	6,62	6,62	6,42	6,42	6,42	6,38	6,38	6,38	6,12	6,13	6,13	6,13	6,13	6,13
O <sub>2</sub> -Gehalt [mg/l]	7,89	7,97	7,78	7,83	7,89	7,66	7,87	7,60	7,74	7,65	7,48	7,57	7,48	7,57	7,57
Temperatur [°C]	26,1	26,1	26,1	26,8	26,8	26,8	26,6	26,6	26,8	26,7	27,9	28,0	28,0	28,0	28,0

Datum	14.5	14.5	14.5
Flaschennummer	1	3	2
V(HCl 0,1-molar) [ml]	8	8	8
c(H <sup>+</sup> )-Zugabe [mmol/l]	2,86	2,86	2,86
nach 2 Stunden:			
pH	2,97	3,08	3,03
O <sub>2</sub> -Gehalt [mg/l]	8,08	7,89	8,05
Temperatur [°C]	24,7	24,6	24,7

Tab. A2-1: Versuchsergebnisse zur Dauer der Gleichgewichtseinstellung im Modell

140 Umdrehungen/min

Probolumen 280 ml

Luft-Wasser-Verhältnis 1:1

Datum	09.05	09.05	09.05	09.05	09.05							
V(HCl 0,1-molar) [ml]	4	6	6	6	2							
c(H <sup>+</sup> )-Zugabe [mmol/l]	1,43	1,79	1,79	1,79	0,71							
Zeit [min]	30	60	90	120	30	60	90	120				
pH	6,87	6,68	6,62	6,62	6,61	6,44	6,39	6,38	7,53	7,34	7,28	7,27
O <sub>2</sub> -Gehalt [mg/l]	8,23	7,99	8,25	8,08	8,21	8,14	7,96	8,05	7,98	8,03	8,17	8,22
Temperatur [°C]	23,3	24,1	24,5	25	23,5	24,2	24,7	25,2	23,6	24,4	24,8	25,2

Datum	09.05	09.05	09.05	09.05	09.05							
V(HCl 0,1-molar) [ml]	4	6	6	6	2							
c(H <sup>+</sup> )-Zugabe [mmol/l]	1,43	1,79	1,79	1,79	0,71							
Zeit [min]	30	60	90	120	30	60	90	120				
pH	6,86	6,69	6,63	6,62	6,6	6,43	6,38	6,38	7,52	7,33	7,28	7,27
O <sub>2</sub> -Gehalt [mg/l]	8,07	7,96	8,11	8,02	8,19	8,12	7,98	8,01	7,99	8,04	8,13	8,16
Temperatur [°C]	23,8	24,3	24,8	25,1	23,7	24,2	24,7	25,2	23,9	24,4	24,8	25,4

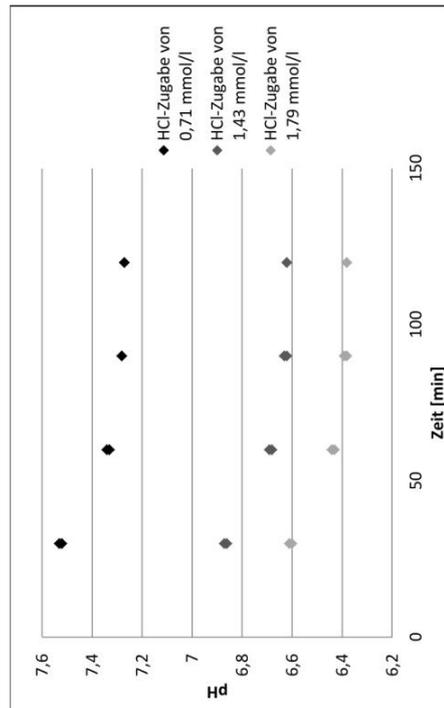


Abb. A2-1: Dauer der Gleichgewichtseinstellung im Modell

Tab. A2-3: Versuchsergebnisse zur Gleichgewichtseinstellung nach Begasung mit Stickstoff

140 Umdrehungen/min  
 Probevolumen 280 ml  
 Luft-Wasser-Verhältnis 1:1

Datum	19.06				20.06				21.06				20.06			
	30	60	75	90	30	60	75	90	30	60	75	90	30	60	75	90
Flaschennummer	1				3				2				4			
V(HCl 0,1-molar) [ml]	0				0				0				0			
c(H <sup>+</sup> )-Zugabe [mmol/l]	0				0				0				0			
Begasungsdauer [s]	30				30				20				20			
O <sub>2</sub> -Gehalt sofort [mg/l]	6,5				5,19				7,03				6,33			
O <sub>2</sub> -Gehalt [mg/l]	3,46	2,98	2,92	2,90	2,47	2,27	2,23	2,21	4,44	4,27	4,20	4,19	3,81	3,58	3,54	3,52
pH					8,46				8,45				8,45			
Temperatur [°C]	25,0	25,5	25,5	25,8	25,0	25,5	25,5	25,5	25,0	25,5	25,5	25,5	25,4	25,0	25,5	25,7
Datum	19.06				19.06				19.06				19.06			
Flaschennummer	2				4				1				3			
V(HCl 0,1-molar) [ml]	0				0				0				0			
c(H <sup>+</sup> )-Zugabe [mmol/l]	0				0				0				0			
Begasungsdauer [s]	30				30				20				20			
O <sub>2</sub> -Gehalt sofort [mg/l]	5,83				5,37				6,81				6,57			
O <sub>2</sub> -Gehalt [mg/l]	2,98	2,64	2,60	2,59	2,64	2,38	2,31	2,29	4,24	4,08	4,03	4,01	4,13	3,82	3,78	3,77
pH					8,45				8,46				8,46			
Temperatur [°C]	25,0	25,5	25,5	25,6	25,0	25,5	25,5	25,6	25,0	25,5	25,5	25,7	25,0	25,5	25,5	25,5
Datum	20.06				20.06				20.06				20.06			
Flaschennummer	1				2				3				4			
V(HCl 0,1-molar) [ml]	5				5				5				5			
c(H <sup>+</sup> )-Zugabe [mmol/l]	1,79				1,79				1,79				1,79			
Begasungsdauer [s]	20				20				20				20			
O <sub>2</sub> -Gehalt sofort [mg/l]	5,83				6,26				5,39				5,87			
O <sub>2</sub> -Gehalt [mg/l]	4,78	4,62	4,61	4,40	4,26	4,24	4,24	4,24	3,89	3,74	3,74	3,73	4,14	3,93	3,91	3,91
pH					6,55				6,56	6,56			6,57	6,56		6,57
Temperatur [°C]	23,0	23,2	23,2	23,0	23,2	23,2	23,2	23,0	23,2	23,0	23,2	23,2	23,3	23,0	23,2	23,2

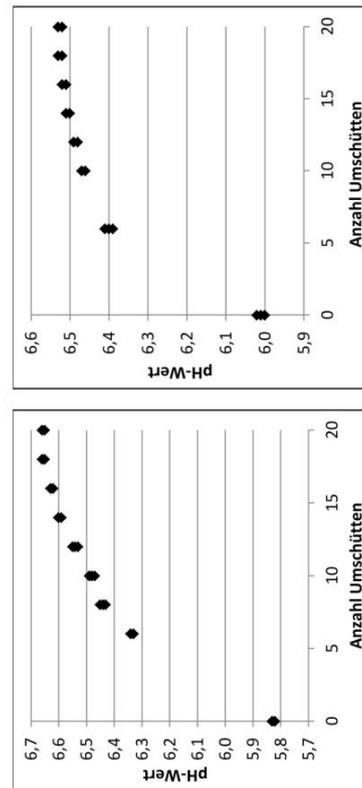
Datum	20.06				21.06				21.06				21.06			
	30	60	75	90	30	60	75	90	30	60	75	90	30	60	75	90
Flaschennummer	1				2				4				3			
V(HCl 0,1-molar) [ml]	5				5				5				5			
c(H <sup>+</sup> )-Zugabe [mmol/l]	1,79				1,79				1,79				1,79			
Begasungsdauer [s]	30				30				30				30			
O <sub>2</sub> -Gehalt sofort [mg/l]	5,44				5,44				4,54				4,81			
O <sub>2</sub> -Gehalt [mg/l]	3,40	3,23	3,23		3,13	3,04	3,03		3,24	3,12	3,11		3,31	3,18	3,19	
pH					6,52				6,54				6,53			6,54
Temperatur [°C]	22,0	22,0	21,9		22,0	22,0	21,9		22,0	22,0	21,9		22,0	22,0	21,9	
Datum	21.06				21.06				21.06				21.06			
Flaschennummer	1				3				2				4			
V(HCl 0,1-molar) [ml]	5				5				5				5			
c(H <sup>+</sup> )-Zugabe [mmol/l]	1,79				1,79				1,79				1,79			
Begasungsdauer [s]	5				5				5				5			
O <sub>2</sub> -Gehalt sofort [mg/l]	7,38				6,79				7,19				6,95			
O <sub>2</sub> -Gehalt [mg/l]	6,71	6,66	6,67		5,80	5,78	5,79		6,42	6,39	6,39		6,08	6,04	6,04	
pH					6,51				6,52				6,52			6,53
Temperatur [°C]	22,0	22,0	21,9		22,0	22,0	21,9		22,0	22,0	21,9		22,0	22,0	21,9	

**Tab. A2-4:** Versuchsergebnisse zur Dauer der Gleichgewichtseinstellung mit Realwasser  
 versuchsweise mit Modellwasser  
 Ansäuerung mit 2,2 bis 2,4 mmol/l

Wasser : Luft	Anzahl Umschütten	pH					
		5,83	5,82	5,82	5,83	5,83	
1 : 8,15	0	6,33	6,34	6,33	6,33		
	6	6,45	6,44	6,43			
	8	6,48	6,47	6,49			
	10	6,54	6,53	6,55			
	14	6,59	6,60	6,60			
	16	6,62	6,62	6,63			
	18	6,65	6,65	6,66			
	20	6,66	6,65	6,66			
	1 : 2,1	0	6,00	6,02	6,01		
		6	6,41	6,39	6,40		
8							
10		6,46	6,47				
12		6,49	6,48				
14		6,51	6,50	6,50			
16		6,52	6,51	6,52			
18		6,52	6,53	6,52			
20		6,53	6,53	6,52			

**Tab. A2-5:** Versuchsergebnisse zu den sich mit Realwasser 1 einstellenden Gleichgewichtsbedingungen  
 20-mal Umschütten

Luft : Wasser	pH-Wert	O <sub>2</sub> -Gehalt [mg/l]	Temperatur [°C]
1 : 1,1	6,67	8,83	17,8
	6,63	8,77	17,7
	6,64	8,80	17,5
	6,65	8,75	17,6
	6,66	8,86	17,8
	6,64	8,81	17,5
1 : 2,1	6,75	8,92	18,0
	6,72	8,82	18,2
	6,71	8,87	18,1
	6,73	8,84	18,3
	6,74	8,90	18,0
	6,71	8,86	18,2
1 : 4,3	6,87	8,65	19,5
	6,85	8,83	18,5
	6,86	8,74	18,7
	6,87	8,82	18,6
	6,85	8,78	18,6
	6,87	8,69	19,1
1 : 8,1	6,90	8,44	19,5
	6,92	8,59	19,3
	6,94	8,55	19,3
	6,95	8,80	18,3
	6,93	8,71	18,5
	6,94	8,75	18,4
1 : 18,3	7,00	8,19	19,5
	6,97	8,34	19,5
	7,02	8,64	18,9
	7,00	8,58	19,0
	6,96	8,68	18,7
	6,98	8,61	18,9



**Abb. A2-2:** Dauer der Gleichgewichtseinstellung für die Realversuche  
 (links Wasser : Luft = 1 : 18,5, rechts 1 : 2,1)

Tab. A2-6: Versuchsergebnisse zu den sich mit Realwasser 2 einstellenden Gleichgewichtsbedingungen

20-mal Umschütten

Luft : Wasser	pH-Wert	O <sub>2</sub> -Gehalt [mg/l]	Temperatur [°C]
1 : 1,1	6,86	9,53	13,9
	6,85	9,64	13,6
	6,85	9,50	13,8
	6,84	9,56	13,7
1 : 4,3	7,15	9,51	14,3
	7,13	9,68	13,6
	7,14	9,58	13,6
	7,13	9,60	13,8
1 : 8,1	7,28	9,51	15,0
	7,27	9,59	14,6
	7,26	9,66	14,1
	7,27	9,58	14,0
1 : 18,3	7,33	9,63	15,0
	7,33	9,54	14,9
	7,34	9,61	14,8
	7,33	9,58	15,0

