



Aqua vita est !

Lehrstuhl Wassertechnik & Siedlungswasserbau

an der

BTU Cottbus



Grundlagen der Hydrochemie

PD Dr. rer. nat. habil.
Ralph Schöpke

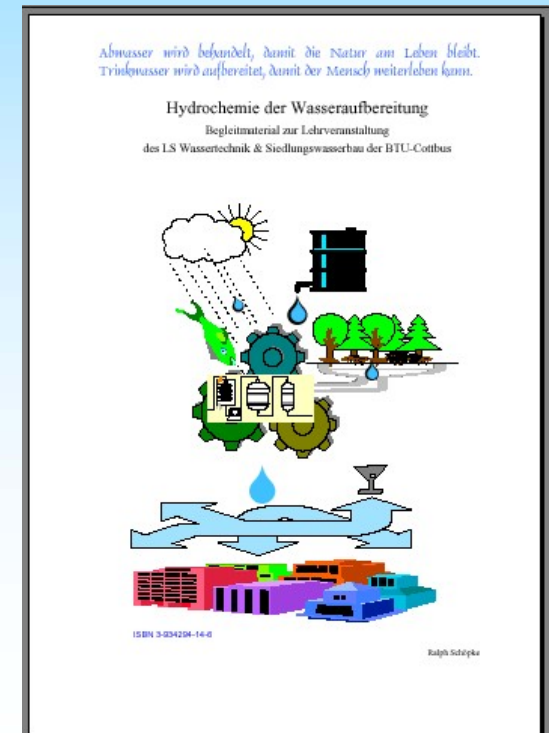
Grundlagen der Hydrochemie



1. Einführung
2. Die Wasseranalyse (Süß- und Trinkwasser)
3. Wirkung und Grenzwerte einzelner Inhaltsstoffe
4. Vorstellung von Wässern und ihren Problemen

<http://www.tu-cottbus.de/wassertechnik>

Lehre -> Skripte



Physikochemische Eigenschaften des Wassers H_2O

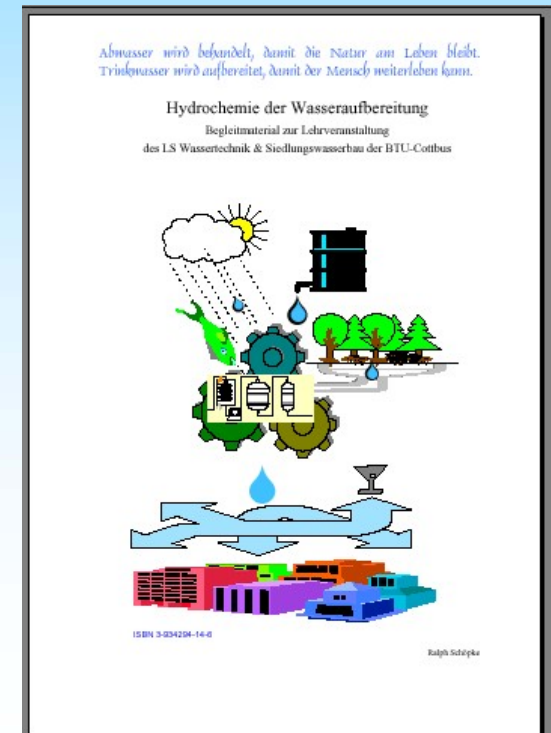
Größenordnungen von Wasserinhaltsstoffen

Konzentrationsangaben und -maße

Schadwirkungen und Grenzwerte

<http://www.tu-cottbus.de/wassertechnik>

Lehre -> Skripte



Voraussetzungen

Chemische Grundbegriffe (Periodensystem, Stöchiometrie, Titration, ...)

Grundlagen chemischer Thermodynamik

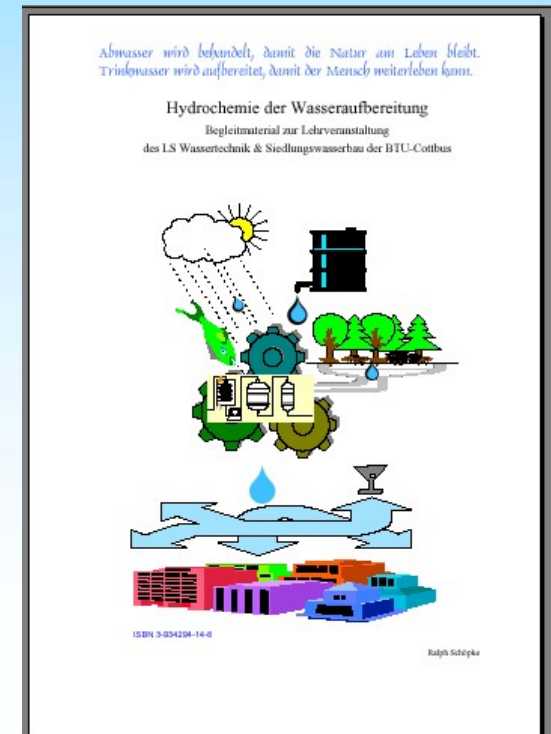
Chemische Gleichgewichte (Massenwirkungsgesetz)

Allgemeines Grundwissen zur Ökologie

z.B. globale Wasser- und Stoffkreisläufe

<http://www.tu-cottbus.de/wassertechnik>

Lehre -> Skripte



Was ist eigentlich so 'drin,
im
Wasser
?



Alles

na ja
fast alles
...



... in bestimmten Konzentrationen

Physikochemische Eigenschaften des Wassers H_2O

Dipol

Löslichkeit von Salzen

Elektrische Leitfähigkeit

Clusterstruktur

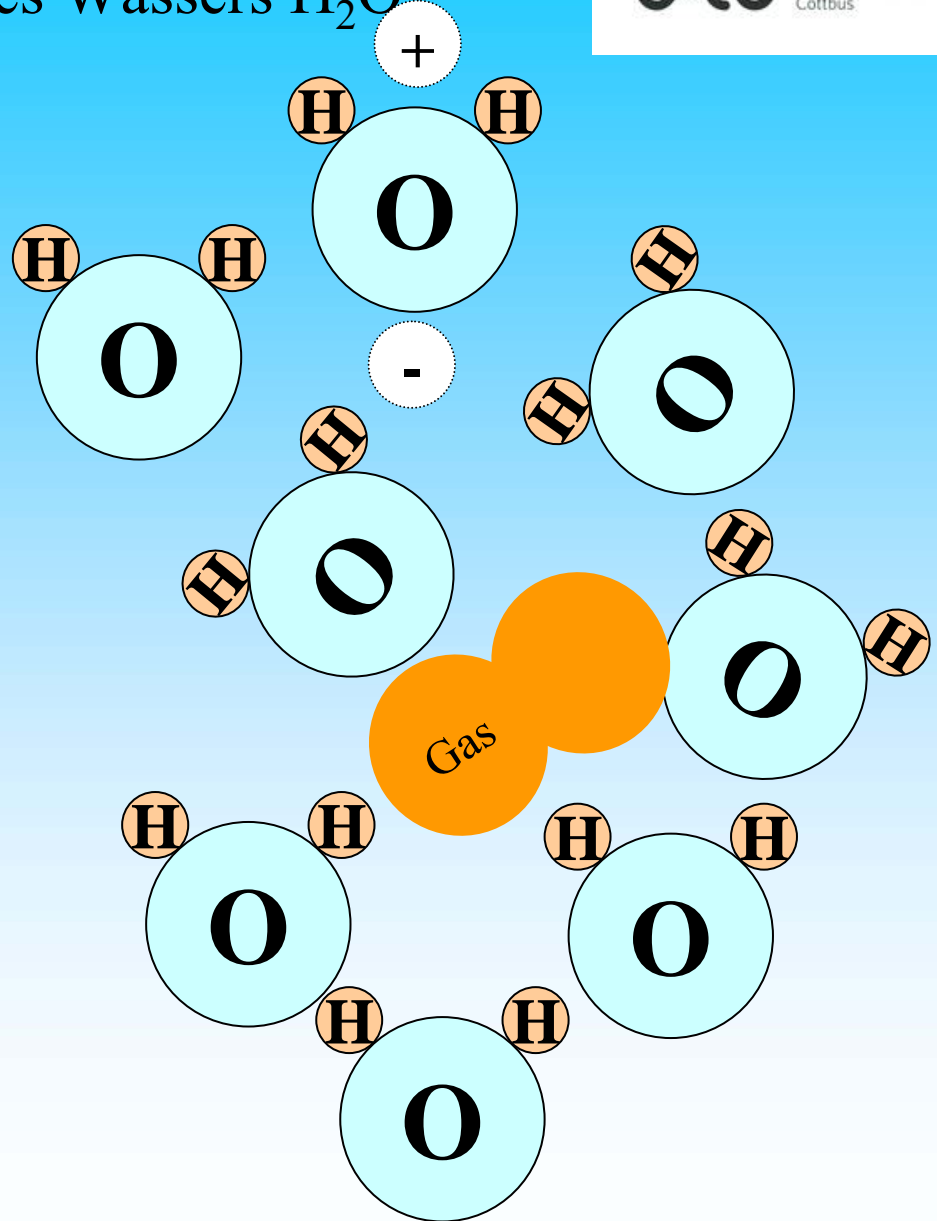
Dichteanomalie bei 4°C

Löslichkeit von Gasen

Eis friert ohne gelöste Stoffe aus

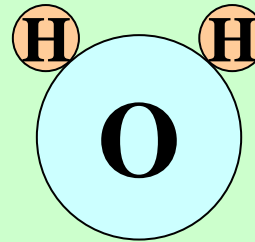
Antrieb z.B. des Golfstromes

Wasserdampf ist leichter als Luft



+

Quanteneffekte



Energiespeichern beim

- Rotieren
- Schwingen

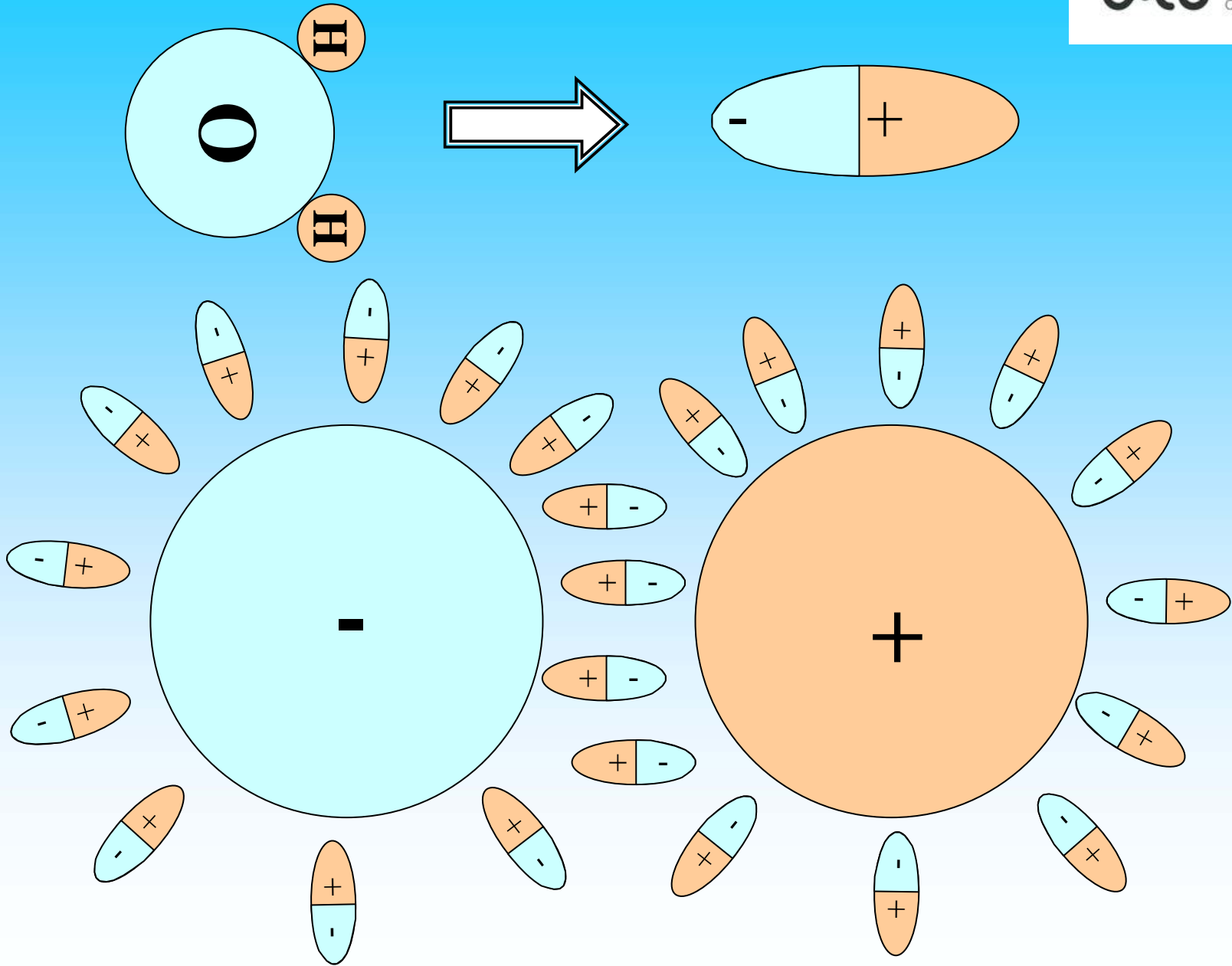
Wärmekapazität, Mikrowellen

- nur begrenzte Anzahl von Zuständen möglich,
- Speicherung von zusätzlichen Informationen ausgeschlossen

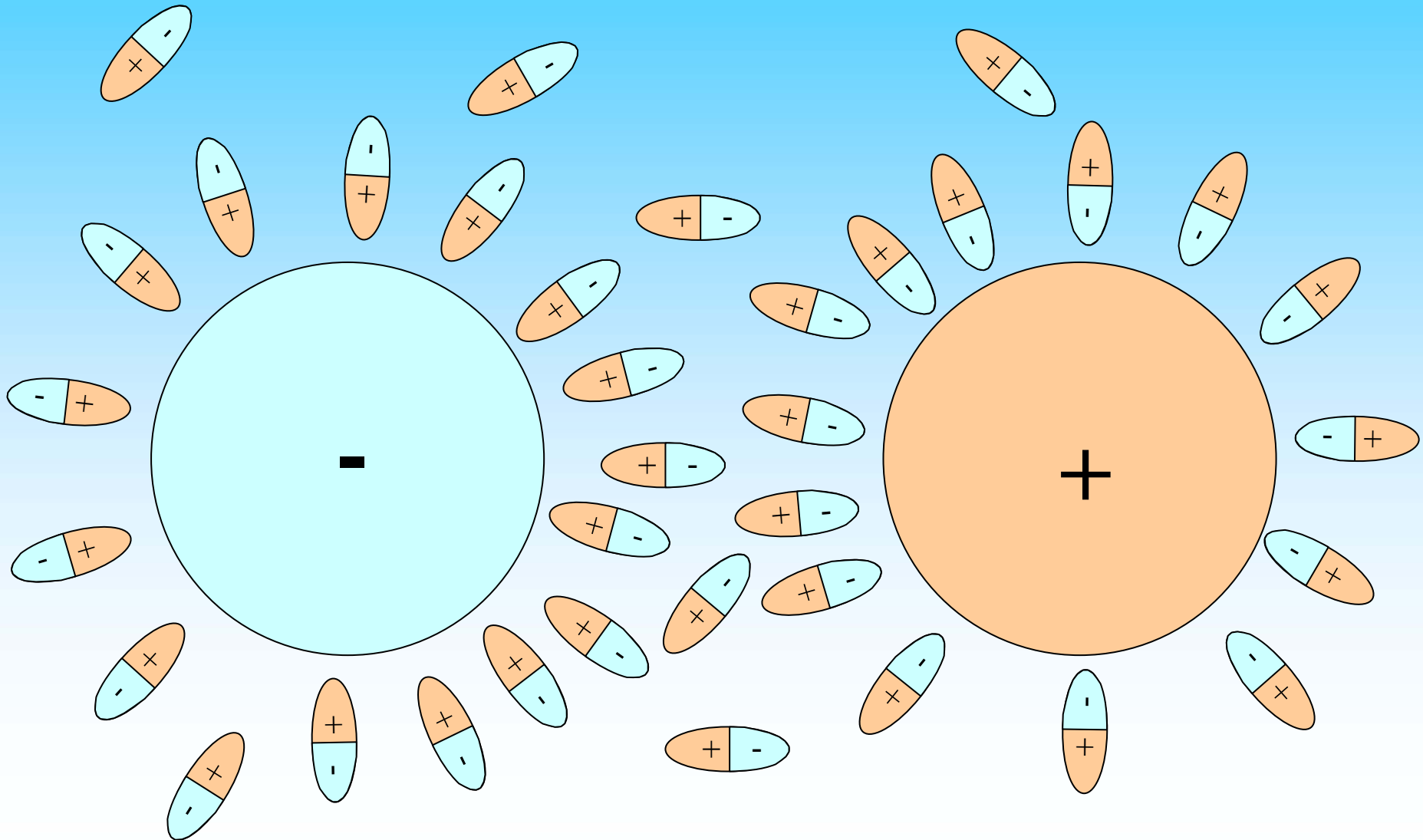
Wasseresotherik = Humbuk

Kein Platz für Esoterik

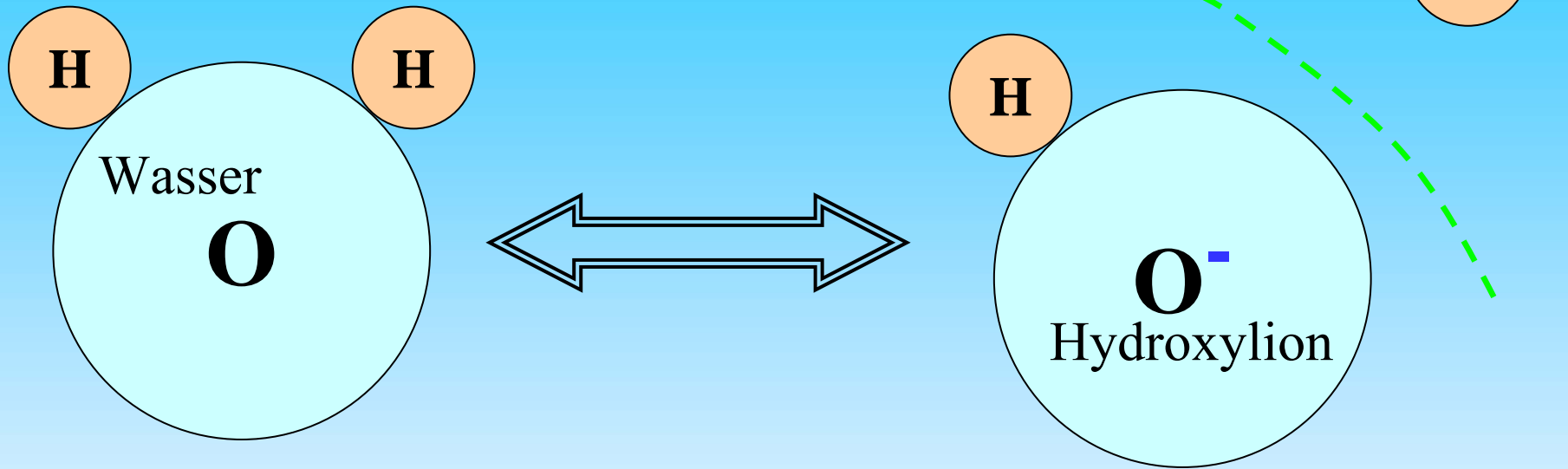
Wassermolekül als Dipol



Beim Lösen bilden sich Hydrathüllen um die Ionen



Dissoziationsgleichgewicht (Protolyse)



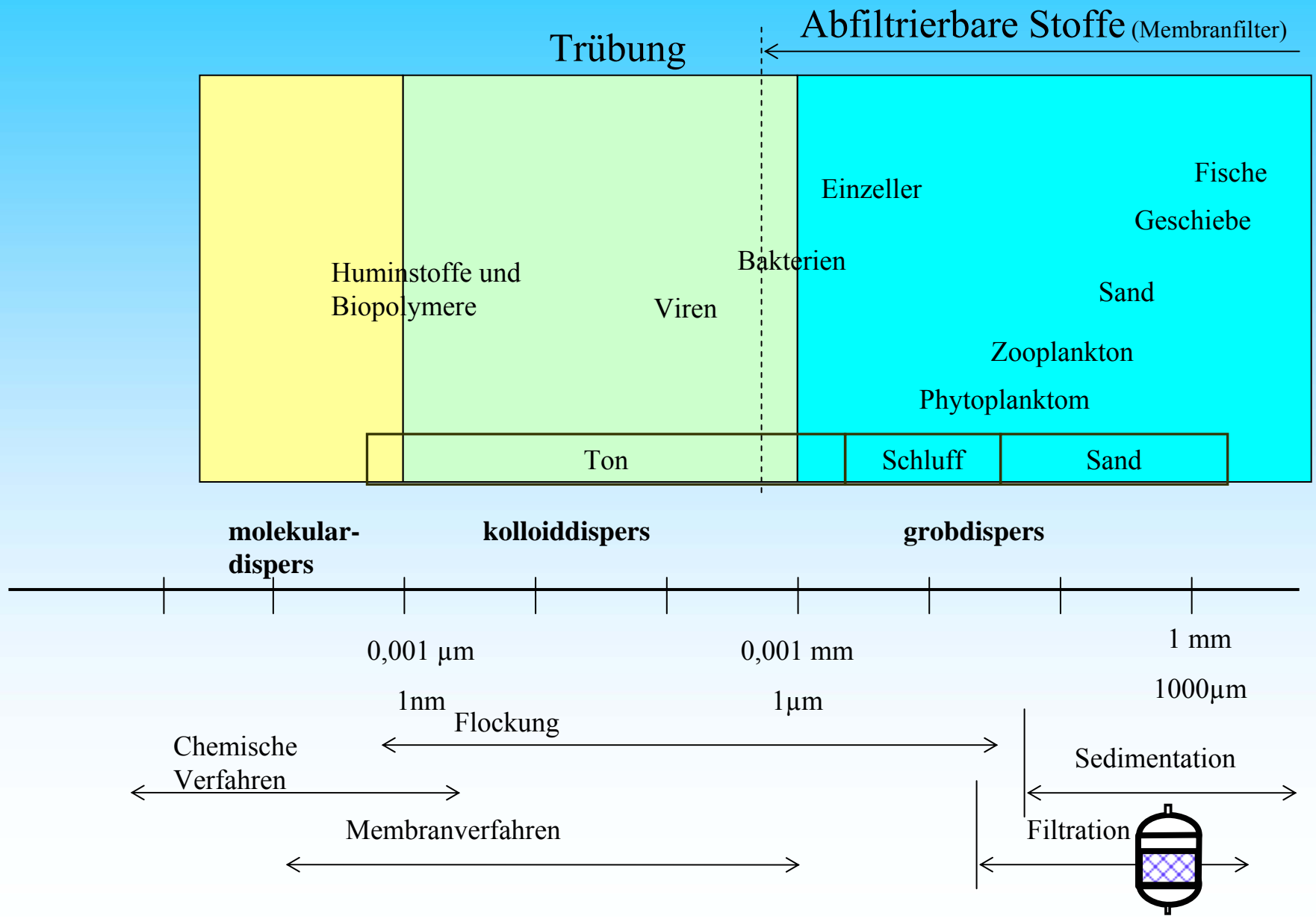
$$a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = K_{\text{W}} = 10^{-14} \quad \text{bei } 25^\circ\text{C}$$

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} \approx -\lg c_{\text{H}^+}$$

$$-\lg c_{\text{OH}^-} \approx \text{pOH} \approx 14 - \text{pH}$$

Größenordnungen von Wasserinhaltsstoffen

Gelöstes und Ungelöstes



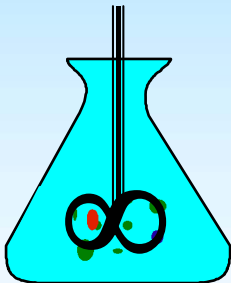
Mit der Konzentration wird der Gehalt eines Stoffes in einem anderen Stoff oder Medium angegeben.

Der enthaltene Stoff wird dabei fallweise auf die Masse, das Volumen, die Stoffmenge oder ... bezogen. Der jeweilige Bezug ist meist aus den Maßeinheiten zu erkennen.



Masse in Masse Lösungsmittel

$$1 \frac{\text{g}}{\text{kg}} = 0,1\%$$



Masse in Volumen Lösungsmittel

$$1 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

Volumen in Volumen Lösungsmittel

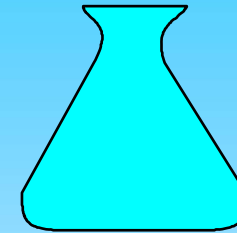
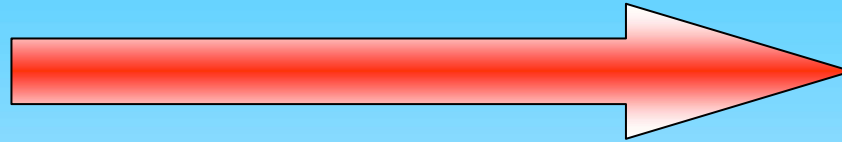
$$1 \frac{\text{mL}}{\text{L}} = 1\text{‰}$$

Stoffmenge in Volumen Lösungsmittel

$$1,0\text{‰ Ethanol} = \frac{1\text{mL}}{1\text{L}} = 0,79 \frac{\text{g}}{\text{L}} = \frac{0,79\text{g}}{\text{L}} \cdot \frac{\text{mol}}{46\text{g}} = 0,017 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Konzentrationsangaben und -maße

Von der molekularen Ebene zu makroskopischen Dimensionen



molekulare Ebene

makroskopische Ebene

Name	Symbol	Wert	Einheit	Name	Symbol	Wert	Einheit
Stoffmenge			1	Avogadro	N_0	$6,02 \cdot 10^{+23}$	mol^{-1}
Teilchenmasse			g	Molmasse	M		g/mol
Teilchenvolumen			nm^3	Molvolumen	V	22,414	L/mol
Elektronenladung	e	$1,60 \cdot 10^{-19}$	As	Faraday	F	96485	As/mol
Boltzmann const	k_B	$1,38 \cdot 10^{-23}$	J/K	Gasconst	R	8,314	J/(K·mol)

1 mol Wasser = 18g

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$R = 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

ideales Gas
0 °C, 1 atm

Wasserkonzentration

$$\frac{1000\text{g}}{\text{L}} \cdot \frac{\text{mol}}{18\text{g}} = 55,56 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

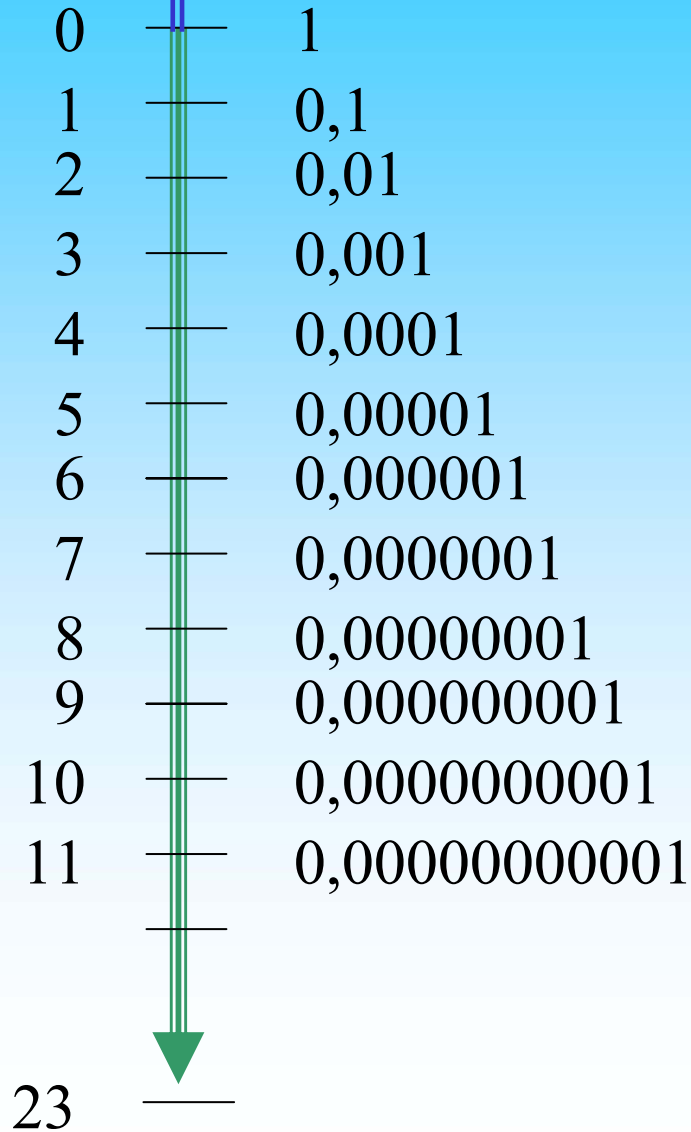
$$-\lg \frac{(c_{H^+})}{1 \text{ mol/L}}$$

H₂O

c_{H⁺} [mol/L]



$$pH = -\lg a_{H^+} \approx -\lg c_{H^+}$$



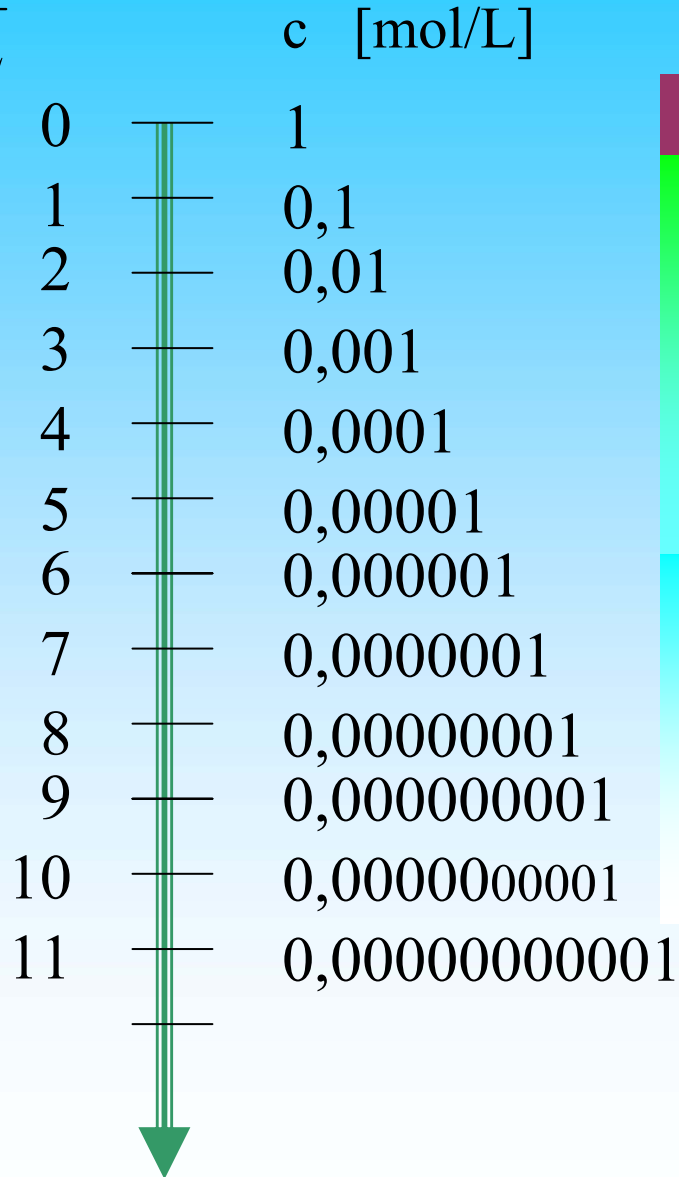
1 mmol/L

1 μmol/L

1 nmol/L

6 Teilchen pro Liter

$$-\lg \frac{(c)}{1 \text{ mol/L}}$$



Brack- und Salzwasser

Süßwasser
1 mmol/L

1 μ mol/L

Reinstwasser

1 nmol/L

Konzentrationsangaben und -maße

Verdünnungsbeispiel



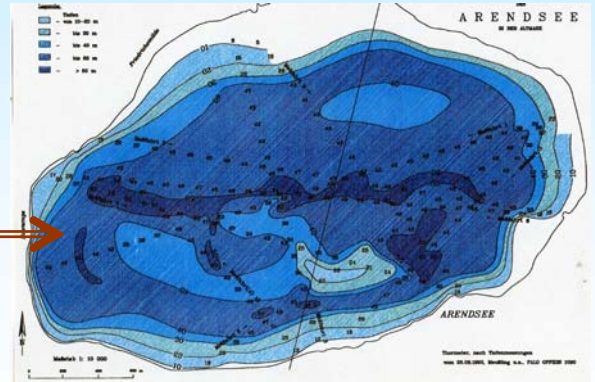
1 Stück Würfelzucker
Pott Kaffee

$$c = \frac{5\text{g}}{0,25\text{L}} = 20 \frac{\text{g}}{\text{L}} = 2\%$$

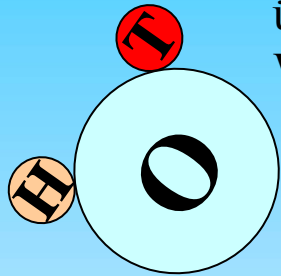


$$c = \frac{5\text{g}}{200\text{L}} = 25 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

$$c = \frac{5\text{g}}{150000000\text{m}^3} = 3,3 \cdot 10^{-11} \frac{\text{g}}{\text{L}} = 33 \frac{\text{pg}}{\text{L}}$$



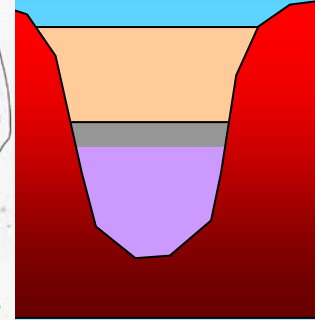
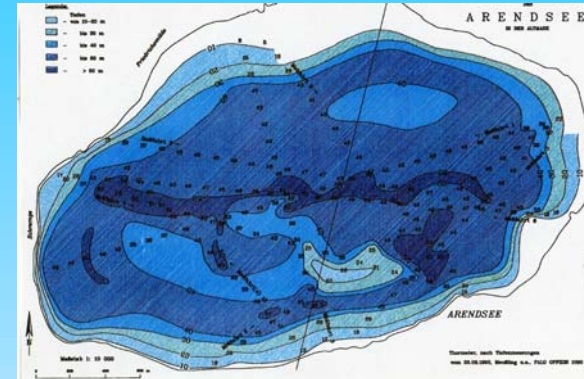
See: 153 Mio m³)



überschweres, radioaktives Wasser (HTO)

$M=20 \text{ g/mol}$

$t_{1/2}=13,32 \text{ a}$



See: 153 Mio m³)

$$c = \frac{33 \cdot 10^{-12} \text{ g}}{\text{L}} \cdot \frac{\text{mol}}{20 \text{ g}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} \approx \frac{1 \cdot 10^{12}}{\text{L}} = 1\,000\,000\,000\,000 \text{ L}^{-1}$$

$$A_{\text{kt}} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \cdot c = \frac{\ln 2}{13,32 \cdot 365,25 \cdot 24 \cdot 3600 \text{ s}} \cdot \frac{1,0 \cdot 10^{12}}{\text{L}} \approx 1649 \cdot \frac{\text{Bq}}{\text{L}}$$

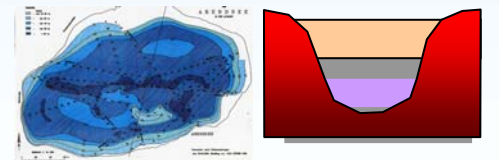
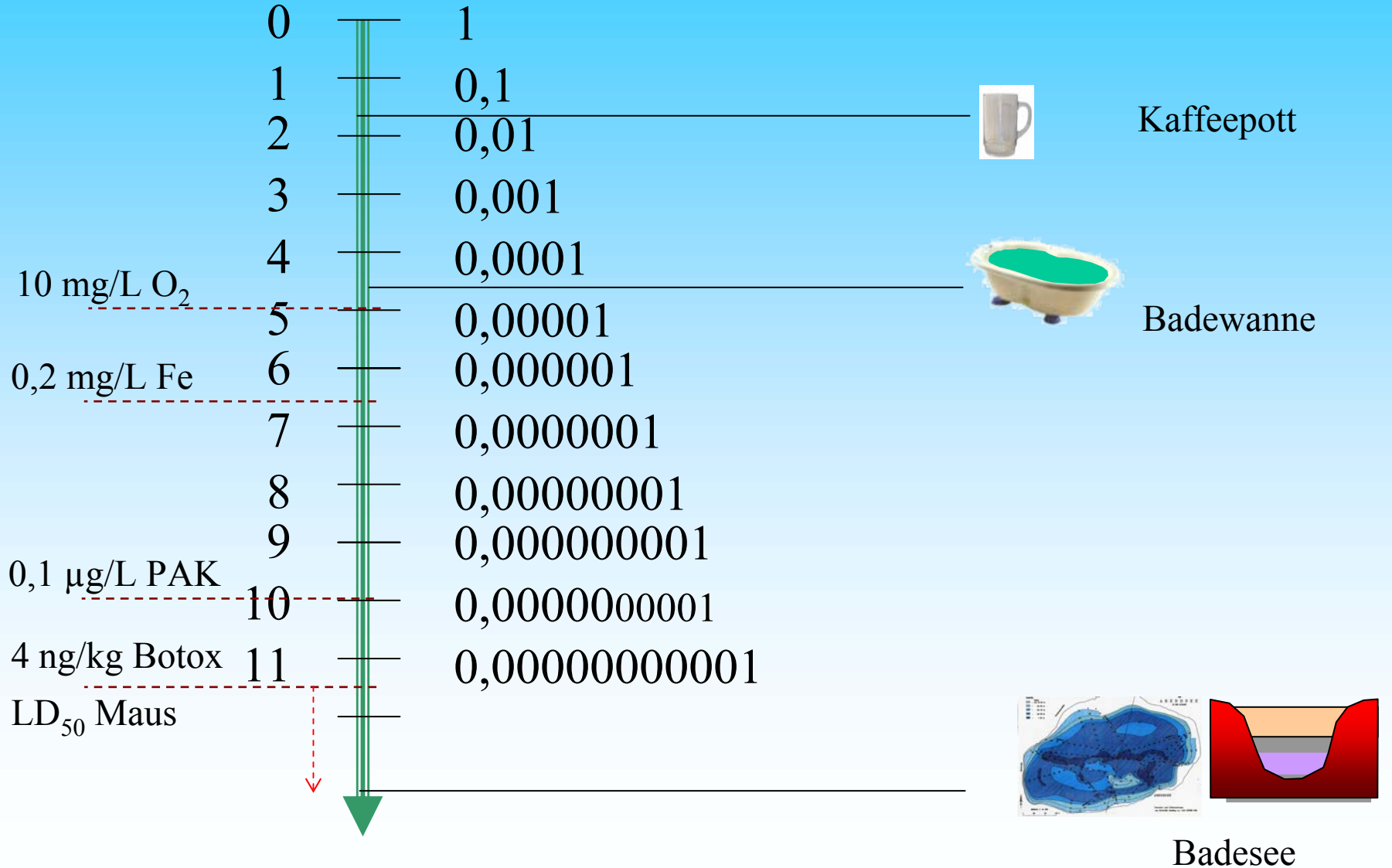
Trinkwassergrenzwert für Tritium **100 Bq/L**

Mit der Kraft der dreiundzwanzig Nullen

Verdünnungsbeispiel

$$-\lg \frac{(c)}{1 \text{ kg/kg}}$$

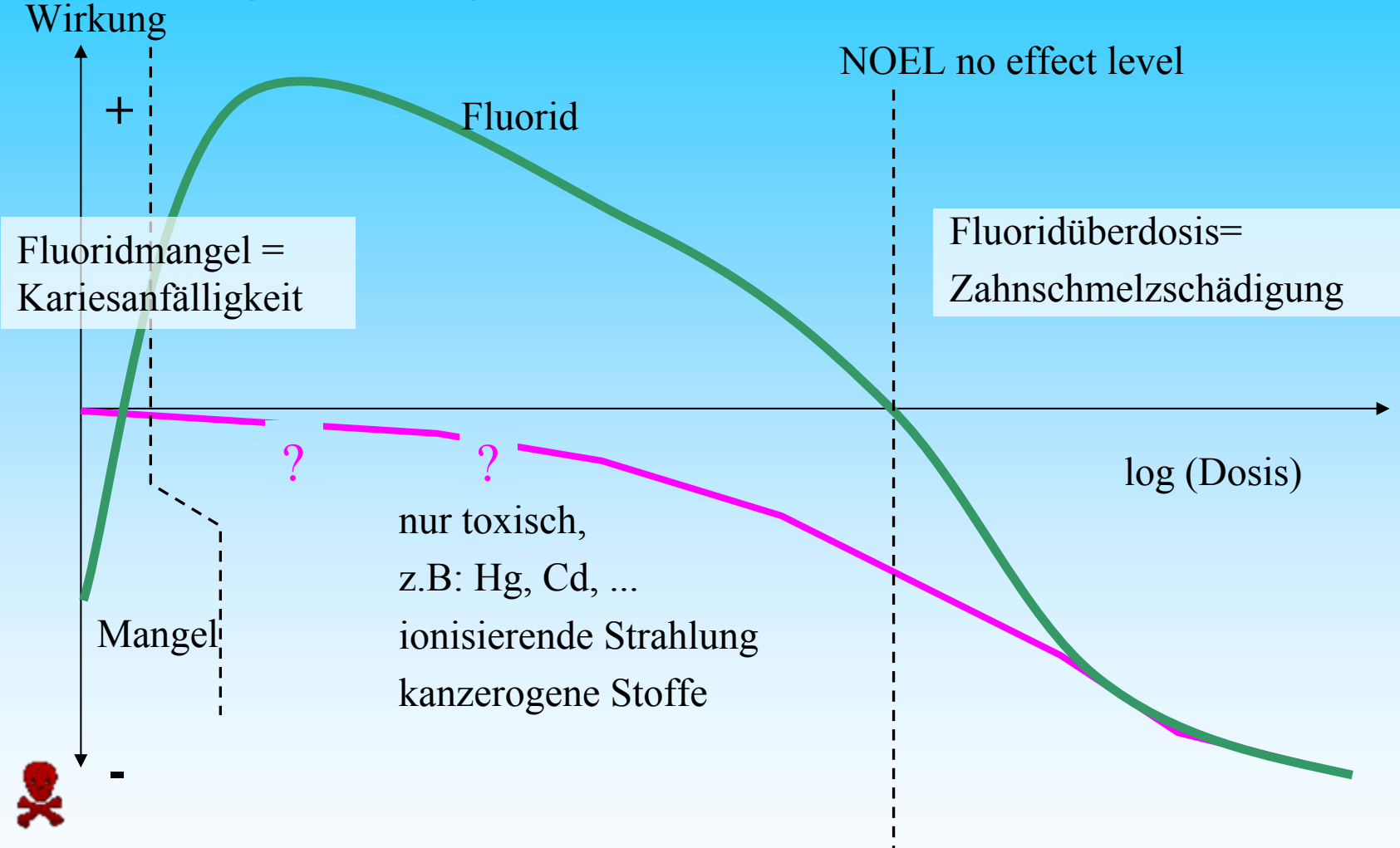
c [kg/L]



Badeseesee

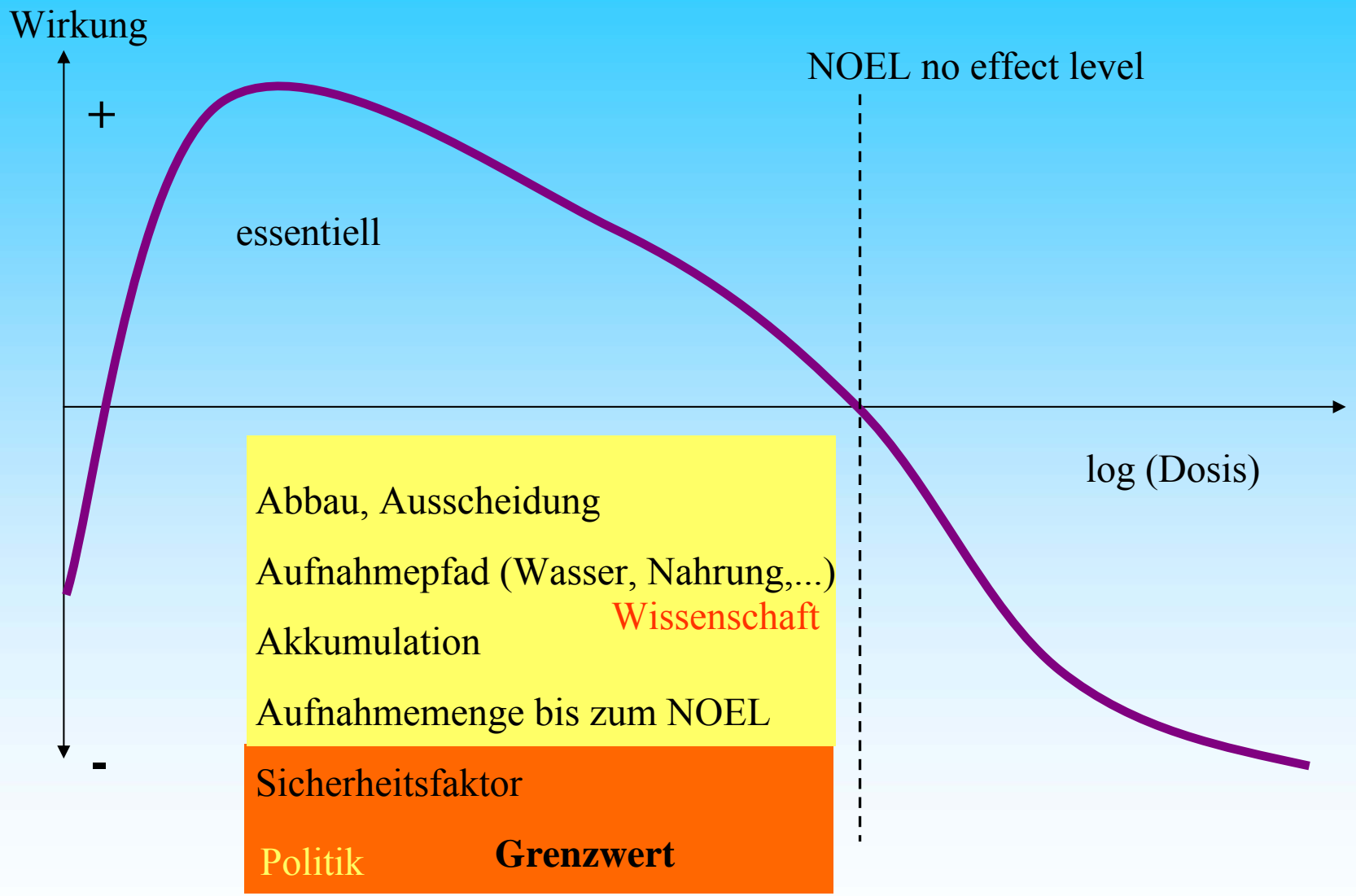
Schadwirkung und Grenzwerte

Dosis-Wirkungs-Beziehungen



toxisch

Schadwirkung und Grenzwerte



Unter einem Grenzwert wird im Allgemeinen ein **einklagbarer Höchstwert** für noch zulässige Wirkungen verstanden.

Grenzwerte dienen dem Schutz und bieten eine **einheitliche Handhabe**, die Einhaltung bestimmter Konzentrationen zu überwachen und ggf. Gegenmaßnahmen zu ergreifen.

Grenzwerte für Trinkwasser und Lebensmittel werden nach sorgfältigen Kriterien festgelegt. Nach Ermittlung von **Nutzen** und **Risiko** einer Substanz werden beide Parameter im **Riskmanagement** abgewägt. Hier fließen ökologische Gesichtspunkte, Nutzungsansprüche, ästhetische Vorgabe und die **Prinzipien der Vermeidung** und **Vorsorge** ein.

Deutlich zu unterscheiden sind Grenzwerte für **kanzerogene** Stoffe und für **Bakterien**.

Grenzwerte stellen **keine Unbedenklichkeitsschwelle** dar: Eine Überschreitung von chemischen Grenzwerten ist nicht zwangsläufig mit gesundheitlichen Gefahren gleichzusetzen.

Eine geringe Überschreitung heißt lediglich, dass der Sicherheitsfaktor kleiner geworden ist.

Leitsätze an das Trinkwasser (DIN 2000):

1. Trinkwasser muss frei von Krankheitserregern sein und darf keine gesundheitsschädigenden Eigenschaften haben
2. Trinkwasser soll keimarm sein
3. Trinkwasser soll appetitlich sein und zum Genuss anregen. Es soll farblos, klar, kühl, geruchlos und geschmacklich einwandfrei sein.
4. Der Gehalt an gelösten Stoffen soll sich in Grenzen halten.
5. Trinkwasser und die damit in Berührung stehenden Werkstoffe sollen so aufeinander abgestimmt sein, dass keine Korrosionsschäden hervorgerufen werden.
6. Trinkwasser soll an der Übergabestelle in genügender Menge und mit ausreichendem Druck zur Verfügung stehen.

Trinkwasserverordnung

Die Wasseranalyse (Süß- und Trinkwasser)

Entstehung von Grund- und Oberflächenwasser

Vorstellung einer Grundwasseranalyse

Salzgehalt, Ionenstärke, Ionenbilanz

Wasserhärte

Pufferung des Wassers (Hydrogencarbonatpuffer)

Calciumsättigung in der Wassertechnik

Was ist eigentlich so 'drin,
im
Wasser

?



Abwasser wird befundet, damit die Natur am Leben bleibt.
Trinkwasser wird aufbereitet, damit der Mensch weiterleben kann.

Hydrochemie der Wasseraufbereitung
Begleitmaterial zur Lehrveranstaltung
des LS Wassertechnik & Siedlungswasserbau der BTU-Cottbus



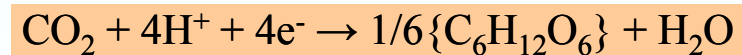
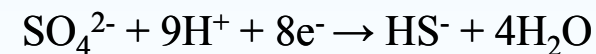
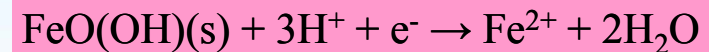
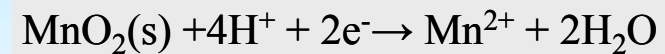
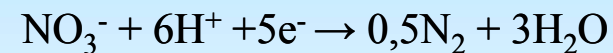
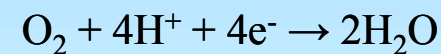
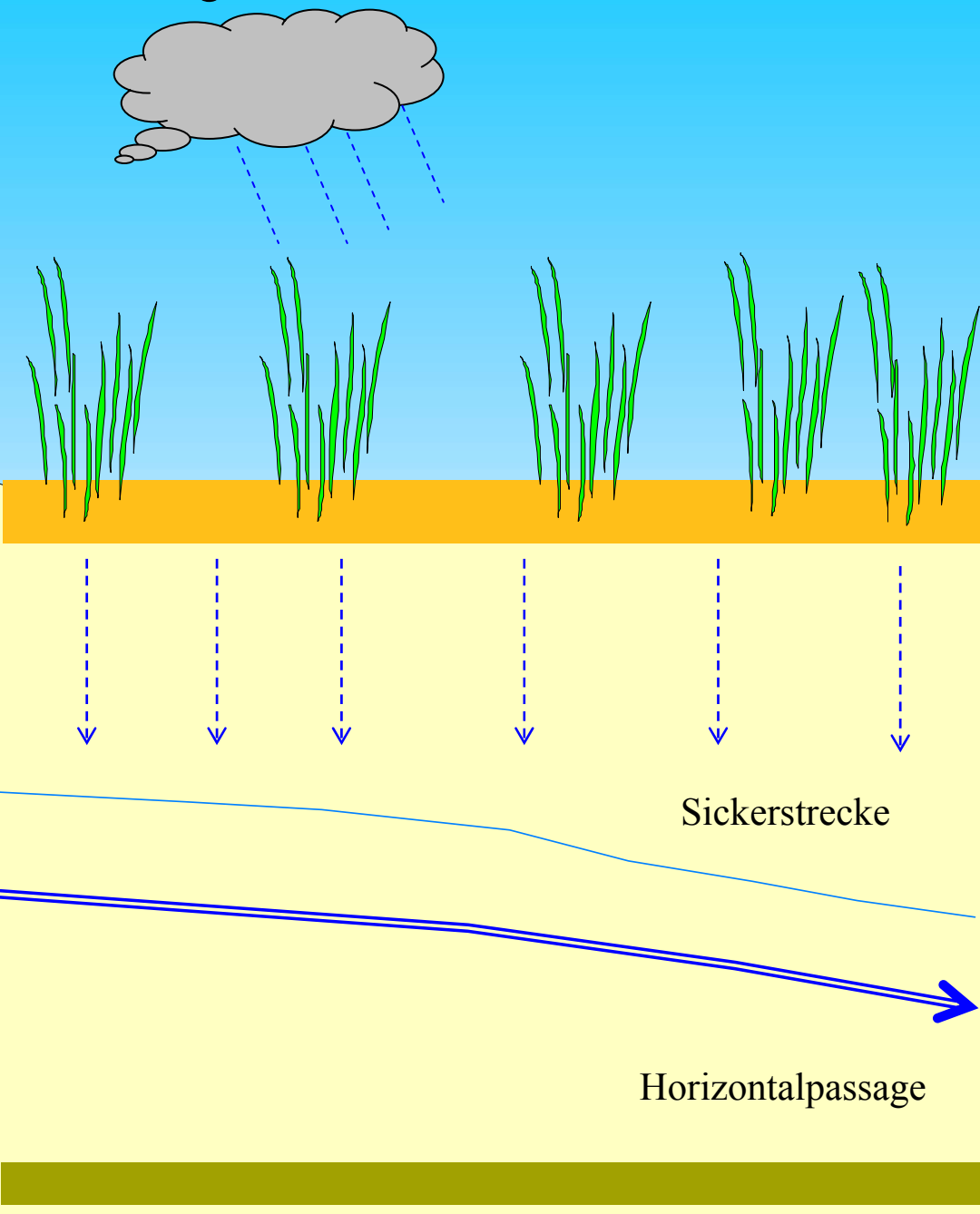
ISBN 3-934204-14-0

Ralph Schökye

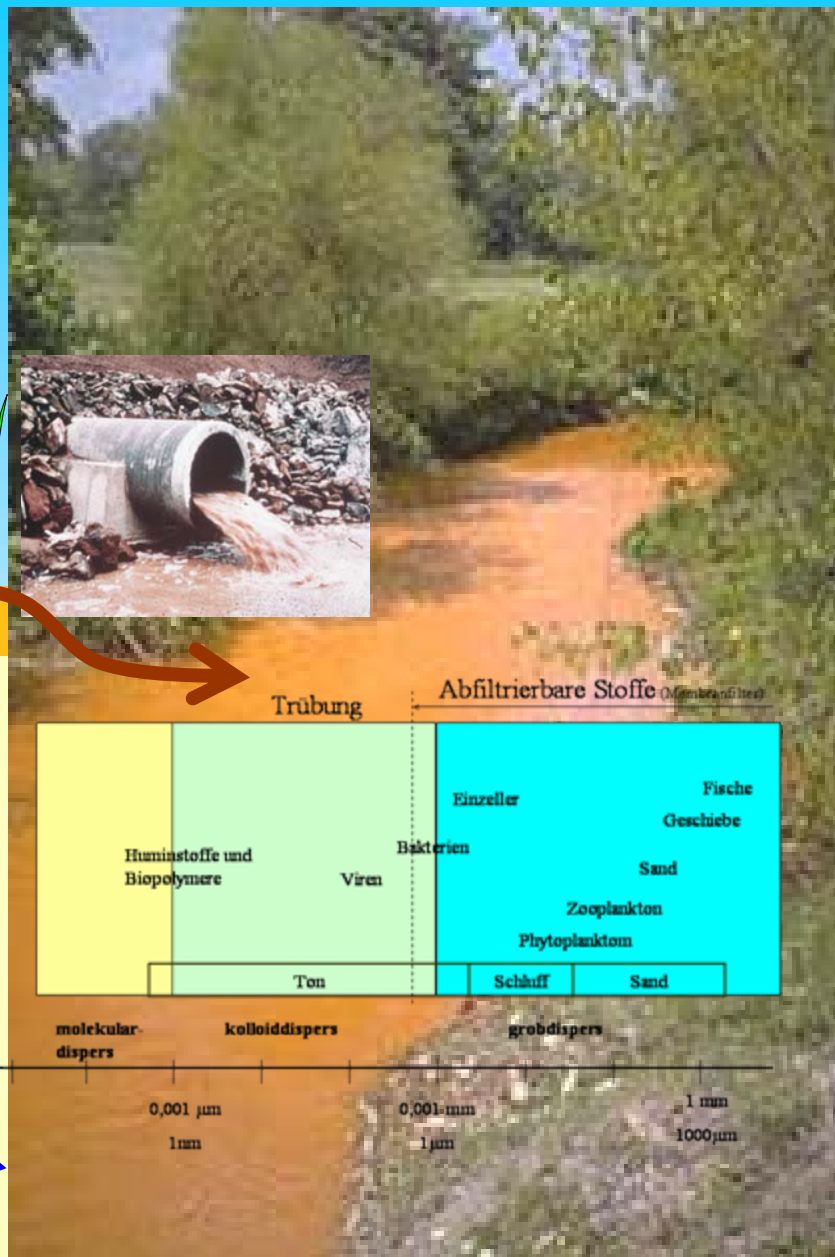
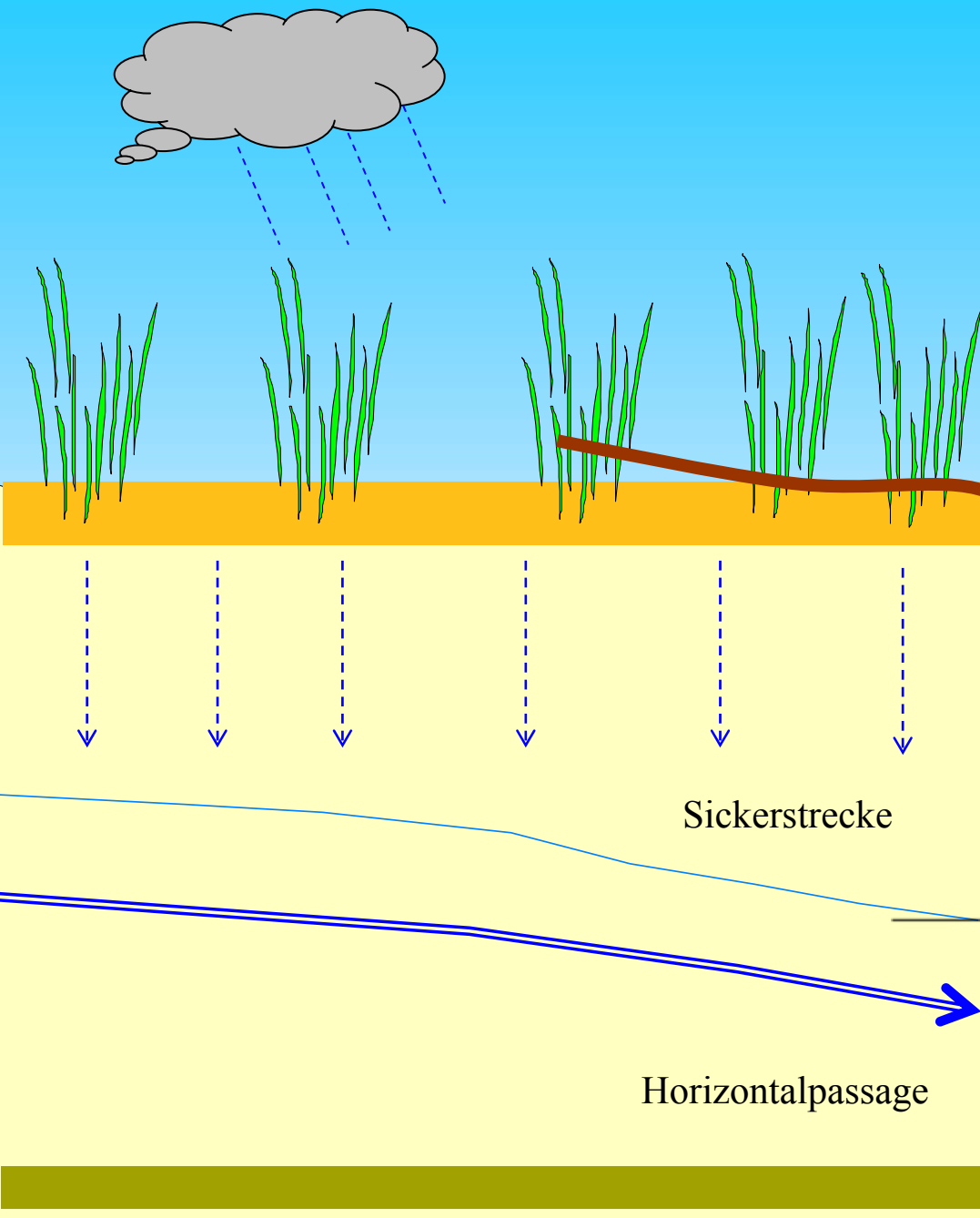
<http://www.tu-cottbus.de/w-tech>

Wirkung und Grenzwerte einzelner Inhaltsstoffe

Entstehung von Grundwasser



und Oberflächenwasser



sehr komplexe Zusammensetzung

Parameter	Einheit	Wert
pH	1	7,10
Na ⁺	mg/L	30
K ⁺	mg/L	6,0
HCO ₃ ⁻	mg/L	305
Ca ²⁺	mg/L	100,0
Mg ²⁺	mg/L	36,0
Fe-G	mg/L	1,40
Fe ²⁺	mg/L	1,40
Mn ²⁺	mg/L	0,30
NH ₄ ⁺	mg/L	0,90
NO ₂ ⁻	mg/L	0,01
NO ₃ ⁻	mg/L	0,10
Cl ⁻	mg/L	71
SO ₄ ²⁻	mg/L	120
PO ₄ ³⁻	mg/L	0,20

Der Gesamtgehalt von ionogen gelösten Stoffen ist der Salzgehalt, der sich aus der Analyse berechnen lässt.

Bezeichnung	gelöste Salze [g/kg] nach Davies & de Wiest	Chloridkonzentration [mg/kg] nach Hölting
Süßwasser	< 1	< 250
Brackwasser	1 - 10	
Salzwasser	10 - 100	> 250
Solen	> 100	> 8500

Salzgehalt

Parameter	Einheit	Wert	M	c
			g/mol	mmol/L
pH	1	7,10		
Na ⁺	mg/L	30	23	1,30
K ⁺	mg/L	6,0	39,1	0,15
HCO ₃ ⁻	mg/L	305	61	5,00
Ca ²⁺	mg/L	100,0	40,1	2,49
Mg ²⁺	mg/L	36,0	24,3	1,48
Fe-G	mg/L	1,40	55,8	0,03
Fe ²⁺	mg/L	1,40	55,8	0,03
Mn ²⁺	mg/L	0,30	54,9	0,00
NH ₄ ⁺	mg/L	0,90	18	0,05
NO ₂ ⁻	mg/L	0,01	46	0,00
NO ₃ ⁻	mg/L	0,10	62	0,00
Cl ⁻	mg/L	71	35,5	2,00
SO ₄ ²⁻	mg/L	120	96	1,25
PO ₄ ³⁻	mg/L	0,20	95	0,00

Molare Konzentrationen

$$c[\text{mmol/L}] = \frac{c[\text{mg/L}]}{M}$$

Äquivalentkonzentrationen oder
Konzentration der Ladungen

$$c_{\text{eq}}[\text{mmol/L}] = z \cdot \frac{c[\text{mg/L}]}{M}$$

Berechnung folgt:

Salzgehalt

Parameter	Einheit	Wert	M	c	z		Kation	Anion
			g/mol	mmol/L			mmol/L	mmol/L
pH	1	7,10						
Na ⁺	mg/L	30	23	1,30	1		1,30	
K ⁺	mg/L	6,0	39,1	0,15	1		0,15	
HCO ₃ ⁻	mg/L	305	61	5,00	-1			-5,00
Ca ²⁺	mg/L	100,0	40,1	2,49	2		4,99	
Mg ²⁺	mg/L	36,0	24,3	1,48	2		2,96	
Fe-G	mg/L	1,40	55,8	0,03				
Fe ²⁺	mg/L	1,40	55,8	0,03	2		0,05	
Mn ²⁺	mg/L	0,30	54,9	0,00	2		0,01	
NH ₄ ⁺	mg/L	0,90	18	0,05	2		0,10	
NO ₂ ⁻	mg/L	0,01	46	0,00	-1			-0,00
NO ₃ ⁻	mg/L	0,10	62	0,00	-1			-0,00
Cl ⁻	mg/L	71	35,5	2,00	-1			-2,00
SO ₄ ²⁻	mg/L	120	96	1,25	-2			-2,50
PO ₄ ³⁻	mg/L	0,20	95	0,00	-3			-0,00
Salzgehalt als Summe der Kat- oder Anionenkonzentrationen =							9,57	-9,51

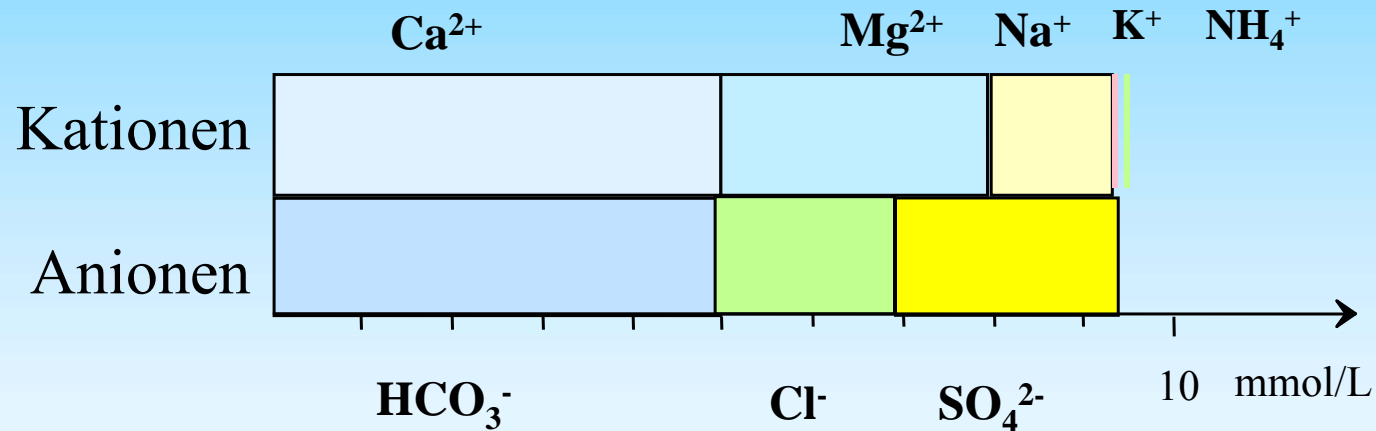
Die An- und Kationen müssen jeweils in gleichen Ladungskonzentrationen vorliegen um ein insgesamt neutrales Wasser zu ergeben.

Das gibt die Möglichkeit einer ersten Plausibilitätskontrolle oder bei weniger vollständigen Analysen eine fehlende Komponente aus der rechnerisch ermittelten Ladungsdifferenz abzuschätzen.

Die Konzentration der Ladungen wird auch als Äquivalentkonzentration bezeichnet

$$c_{\text{eq}} [\text{mmol/L}] = z \cdot \frac{c [\text{mg/L}]}{M}$$

z = Ladungszahl des Ions



Für Ioneneffekte ist der Gesamtsalzgehalt nicht die geeignete Größe, da Die Ionenladung z bestimmt die Ioneneffekte wesentlich mit und werden in der Ionenstärke berücksichtigt:

$$I = 0,5 \cdot \sum (z_i^2 \cdot c_i)$$

Salzgehalt, Ionenbilanz und elektrische Leitfähigkeit

Parameter	Einheit	Wert	M	c	z	c·z ²
			g/mol	mmol/L		
pH	1	7,10				
Ltf	µS/cm	920				
Na ⁺	mg/L	30	23	1,30	1	1,30
K ⁺	mg/L	6,0	39,1	0,15	1	0,15
HCO ₃ ⁻	mg/L	305	61	5,00	-1	5,00
Ca ²⁺	mg/L	100,0	40,1	2,49	2	9,98
Mg ²⁺	mg/L	36,0	24,3	1,48	2	5,93
Fe-G	mg/L	1,40	55,8	0,03		
Fe ²⁺	mg/L	1,40	55,8	0,03	2	0,10
Mn ²⁺	mg/L	0,30	54,9	0,00	2	0,02
NH ₄ ⁺	mg/L	0,90	18	0,05	2	0,20
NO ₂ ⁻	mg/L	0,01	46	0,00	-1	0,00
NO ₃ ⁻	mg/L	0,10	62	0,00	-1	0,00
Cl ⁻	mg/L	71	35,5	2,00	-1	2,00
SO ₄ ²⁻	mg/L	120	96	1,25	-2	5,00
PO ₄ ³⁻	mg/L	0,20	95	0,00	-3	0,02

$$1 \frac{\text{mS}}{\text{cm}} = \frac{1}{1000\Omega \cdot 0,01\text{m}} = \frac{1}{10\Omega\text{m}} = 100 \frac{\text{mS}}{\text{m}}$$

Mit der **elektrischen Leitfähigkeit** wird die Summe ionischer Bestandteile erfasst.

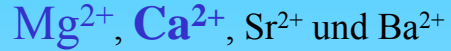
Nach DIN 27 888 bzw. ISO 7888 gilt:

Der **Reziprokwert des Widerstands**, gemessen an den entgegengesetzten Seiten eines Einheitskubus einer wässrigen Lösung mit bestimmten Ausmaßen unter speziellen Bedingungen.

Für die Untersuchungen der Wasserbeschaffenheit wird dies oft ausgedrückt als "elektrische Leitfähigkeit" und kann als ein Maß für die Konzentration ionisierbarer gelöster Stoffe verwendet werden.

Ionenstärkeberechnung: Summe = 29,70 · 0,5 = 14,85

Unter der **Gesamthärte GH** versteht man die Summe der Konzentration von Erdalkalielelementen, also



	I	II	III	IV	V	VI	VII											
1	H																	
2	Li	Be										B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	Xe
6	Cs	Ba	La ¹	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac ²	Ku	Ha	Rf	Ns	Hs	Mt									

1. Hauptgruppe
2. Hauptgruppe **Erdalkalielemente**
ab Mg^{2+} **Härtebildner**

, Ho, Er, Tm, Yb, Lu

2) Actinoiden: Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Md, No, Lr

essentielle und unkritische Elemente

biologisch verfügbare toxische Elemente

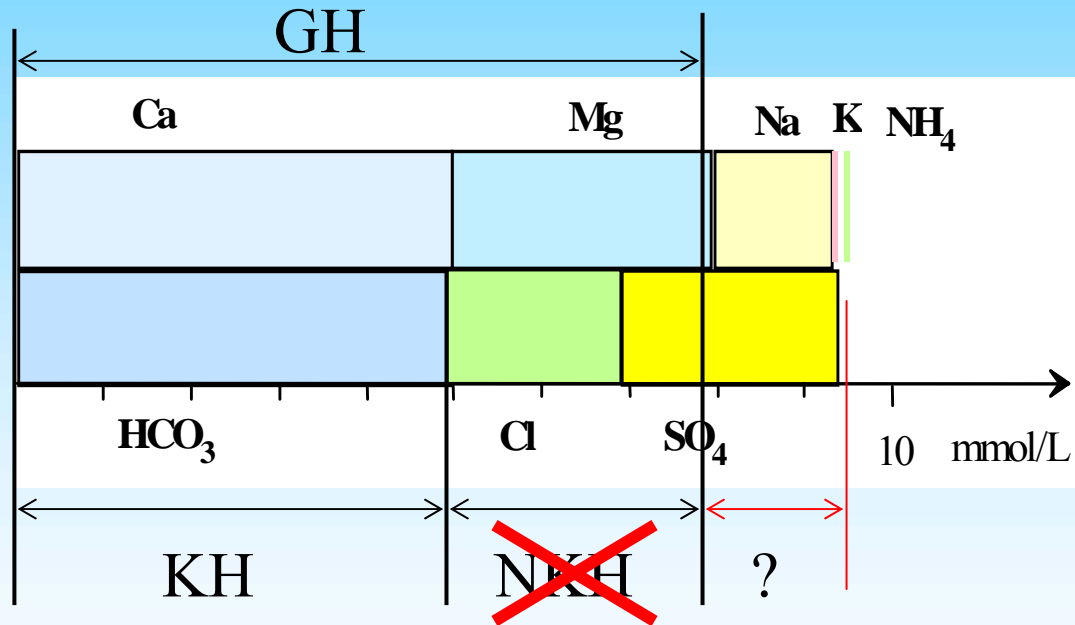
wenig verfügbare toxische Elemente



Unter der **Gesamthärte GH** versteht man die Summe der Konzentration von Erdalkalielementen

$$1^\circ\text{dH} = 10\text{mg/L CaO} = \frac{10\text{mg/L}}{56\text{mg/mmol}} = \frac{1}{5,6}\text{mmol/L} = 0,1786\text{mmol/L}$$

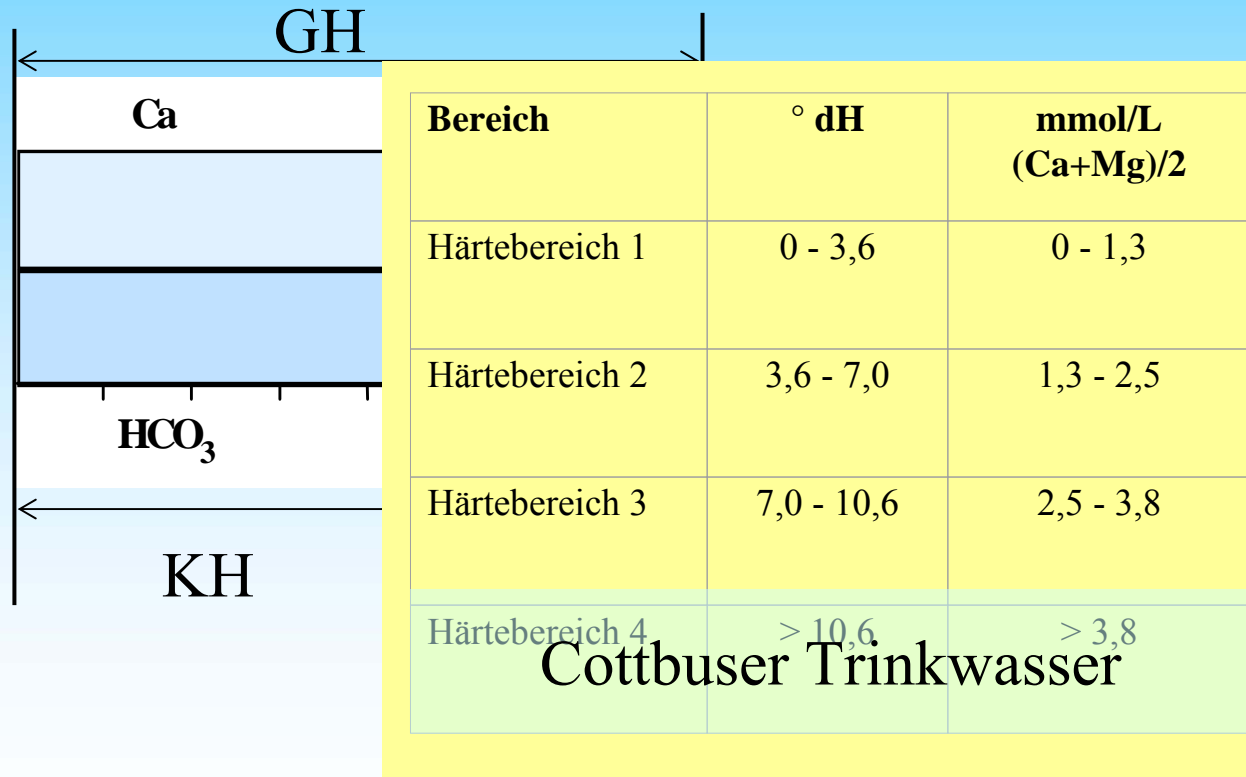
Die Karbonathärte KH oder temporäre Härte entspricht der Hydrogencarbonatkonzentration



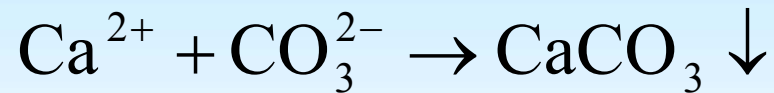
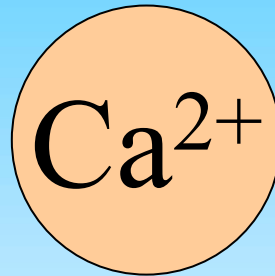
Unter der **Gesamthärte GH** versteht man die Summe der Konzentration von Erdalkalielementen

$$1^\circ\text{dH} = 10\text{mg/L CaO} = \frac{10\text{mg/L}}{56\text{mg/mmol}} = \frac{1}{5,6}\text{mmol/L} = 0,1786\text{mmol/L}$$

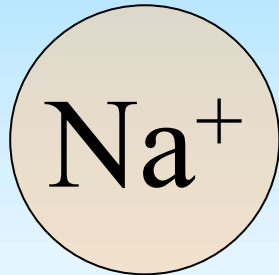
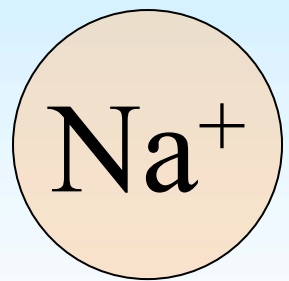
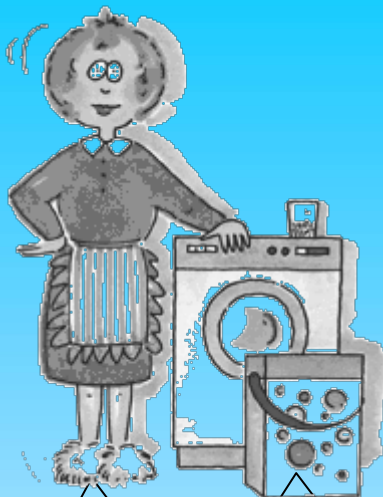
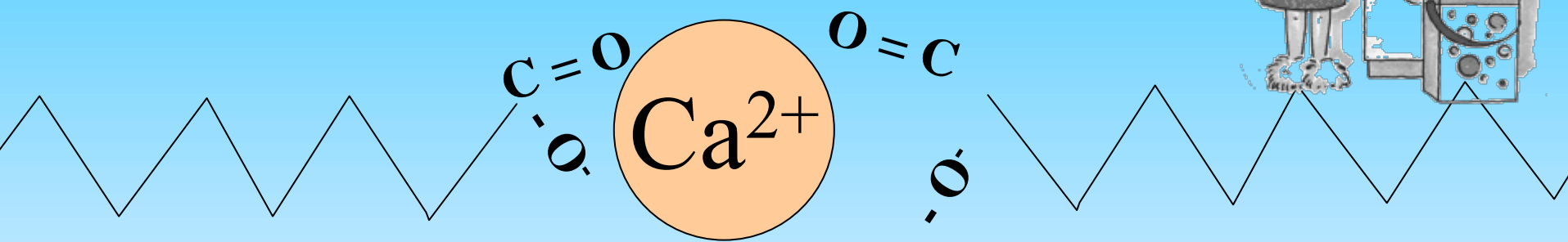
Die Karbonathärte KH oder temporäre Härte entspricht der Hydrogencarbonatkonzentration



Fällung von Calciumcarbonat, *Verkalkung*



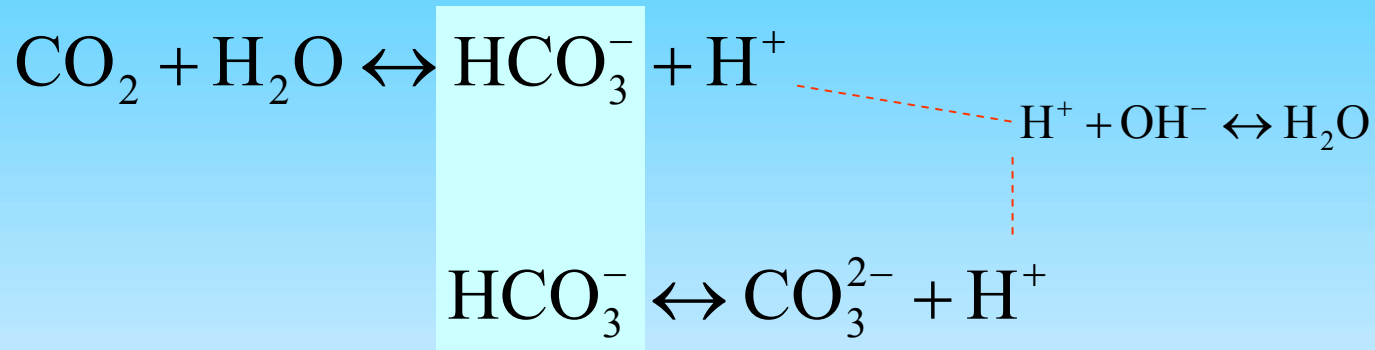
Wasserhärte, Bedeutung



Bildung von *Kalkseifen*

Bindung von *waschaktiven Substanzen*

Pufferung durch **Karbonathärte** (Hydrogencarbonatkonzentration)

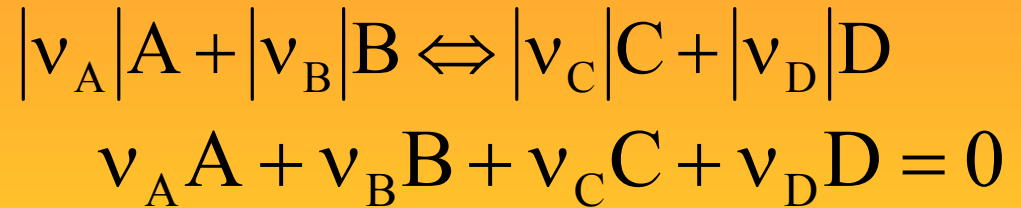


Stabilisierung des pH-Wertes im Bereich

$$4,5 < \text{pH} < 7,8$$

Achso: Chemische Gleichgewichte

Jede Reaktion der Ausgangsstoffe A und B zu den Reaktionsprodukten C und D lässt sich als Gleichung schreiben:



$$\Delta_R G = v_A \cdot \mu_A^* + v_B \cdot \mu_B^* + v_C \cdot \mu_C^* + v_D \cdot \mu_D^* +$$

chemische Standardpotenziale

$$RT(v_A \ln(a_A) + v_B \ln(a_B) + v_C \ln(a_C) + v_D \ln(a_D))$$

Konzentrationssterme

$$0 = \Delta_R G^* + 2,303 \cdot RT \lg(K) = \Delta_R H - T \cdot \Delta_R S$$

im chemischen Gleichgewicht

$$K = \frac{a_C^{v_C} \cdot a_D^{v_D}}{a_A^{|v_A|} \cdot a_B^{|v_B|}}$$

$$K^* = \frac{a_C^{v_C} \cdot a_D^{v_D}}{a_A^{|v_A|} \cdot a_B^{|v_B|}}$$

Debye-Hückel, schwache Elektrolytlösungen

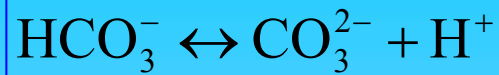
$$a_x = f_x \cdot c_x$$

$$\lg f_z = z^2 \cdot \lg f_1$$

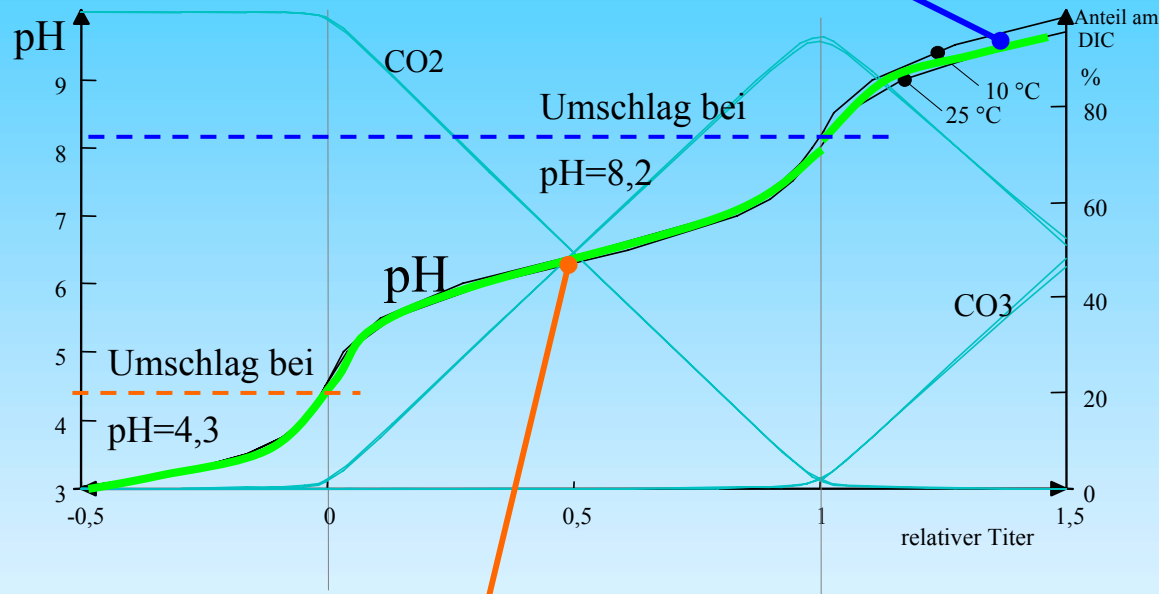
$$\lg f_1 \approx -\frac{0,5 \cdot \sqrt{I}}{1 + 1,4 \cdot \sqrt{I}}$$

na klar

Kohlensäure als zweibasische Säure

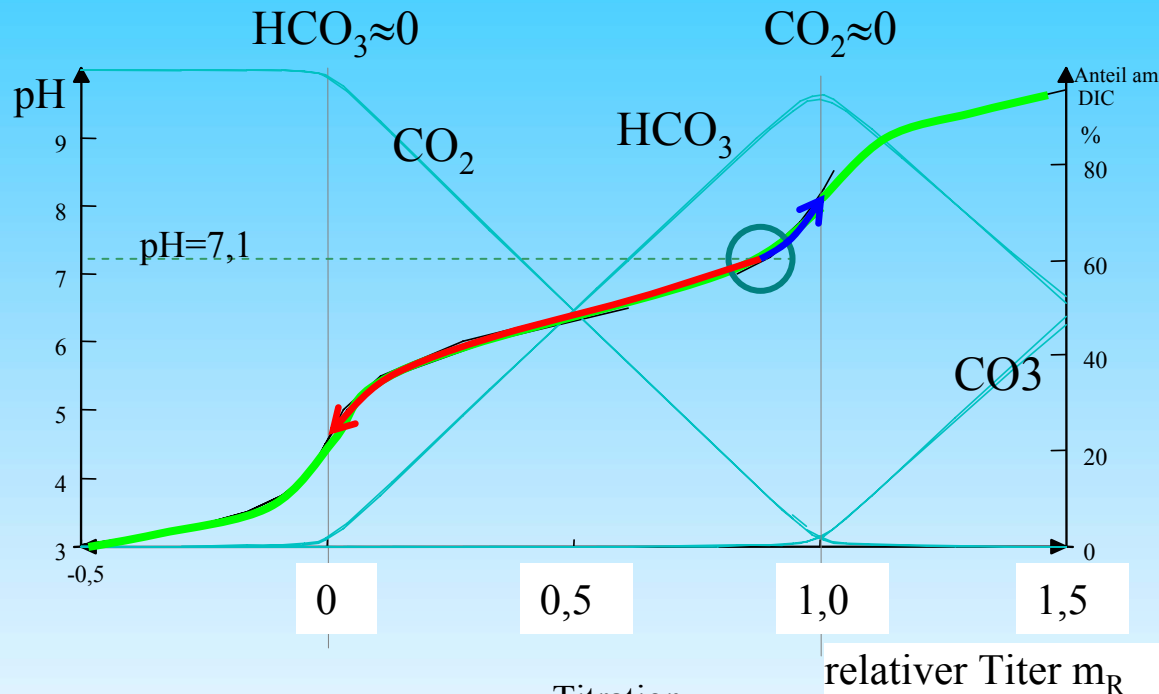


$$\lg K_2 = \lg c_{\text{CO}_3} - \text{pH} - \lg c_{\text{HCO}_3} \approx -10,33 \quad (20^\circ\text{C})$$



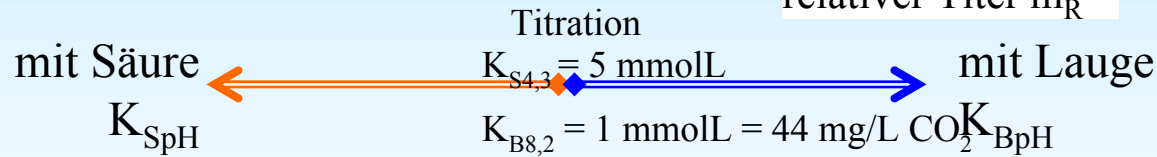
$$\lg K_1 = \lg c_{\text{HCO}_3} - \text{pH} - \lg c_{\text{CO}_2} \approx 6,36 \quad (20^\circ\text{C})$$

Kohlensäure als zweibasische Säure



Säurekapazität $K_{S4,3}$
 die Menge an Säure [mmol/L]
 bis pH = 4,3 ($HCO_3^- = 0$)

Basekapazität $K_{B8,2}$
 die Menge an Lauge [mmol/L]
 bis pH = 8,2 ($CO_2 = 0$)



$$DIC = K_{S4,3} + K_{B8,2} (= m - p) = 6 \text{ mmol/L}$$

$$m_R = \frac{m}{m - p} \approx \frac{K_{S4,3}}{DIC}$$

Das **Korrosionsverhalten von metallischen Werkstoffen** wird u.a. durch die Eigenschaften des Wassers, vor allem

- pH-Wert,
- Pufferungsintensität,
- Neutralsalzgehalt und
- Gehalt an Korrosionsinhibitoren (z.B. Phosphate) bestimmt.

Das Lösungsvermögen gegenüber Calciumcarbonat hat keinen direkten Bezug zum Korrosionsverhalten metallischer Werkstoffe.

Die aus hygienisch-toxikologischen Gründen wünschenswerte Anhebung des pH-Wertes wird dabei durch den

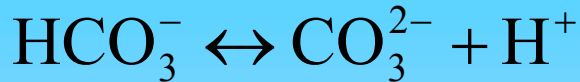
- Sättigungs-pH-Wert eingeschränkt, da es bei dessen
- **Überschreitung** zu **Ausfällungen von Calciumcarbonat** kommen kann (DVGW W214).



$$\text{pK}_L = -(\lg c_{\text{Ca}} + \lg c_{\text{CO}_3}) = 8,47$$



$$\lg K_1 = \lg c_{\text{HCO}_3^-} - \text{pH} - \lg c_{\text{CO}_2} \approx -6,36 \quad (20^\circ\text{C})$$



$$\lg K_2 = \lg c_{\text{CO}_3^{2-}} - \text{pH} - \lg c_{\text{HCO}_3^-} \approx -10,33 \quad (20^\circ\text{C})$$



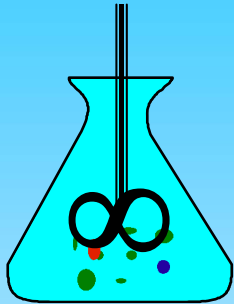
$$\lg c_{\text{CO}_3^{2-}} = \lg K_2 + \text{pH} + \lg c_{\text{HCO}_3^-}$$

$$\text{pK}_L = -(\lg c_{\text{Ca}^{2+}} + \lg c_{\text{CO}_3^{2-}}) = \text{pK}_L = -(\lg c_{\text{Ca}^{2+}} + \lg K_2 + \text{pH} + \lg c_{\text{HCO}_3^-})$$

$$\text{pH}_{\text{Gl}} = -\lg K_2 - \text{pK}_L + \lg f_\Sigma - \lg c_{\text{Ca}^{2+}} - \lg c_{\text{HCO}_3^-} = \text{pH}_{\text{berechnet}}$$

$$\text{SI} = \text{pH}_{\text{gemessen}} - \text{pH}_{\text{berechnet}} = \lg \frac{c_{\text{Ca}} (\text{gemessen})}{c_{\text{Ca}} (\text{berechnete Sättigung})}$$

Marmorlöseversuch (Verfahren DIN 38404 - C 10-M 4):



Das Probewasser wird unter Vermeidung von Gasaustausch in zwei Flaschen (250ml) gefüllt.

Eine Probe wird 2h mit 2..3g Calcitpulver bei der Bewertungstemperatur gerührt.

Von der Referenzprobe wird die Calcitsättigung aus der Wasseranalyse berechnet.



Von der gerührten Probe werden der pH-Wert und im Filtrat $K_{S4,3}$ bestimmt.

pH_C wird direkt gemessen.

Sättigungsdefizit D

$$D = 0,5 \cdot \left(K_{S4,3 \text{ vor}} - K_{S4,3 \text{ nach}} \right)$$

Wirkung und Grenzwerte einzelner Inhaltsstoffe

- Trinkwasser als Bewertungsmaßstab
- Allgemeine Parameter und Hauptionen
- Anorganische Spurenstoffe
- Schwermetalle
- Mikrobiologische Parameter
- Organische Wasserinhaltsstoffe

Alles

na ja
fast alles

... in bestimmten
Konzentrationen
...



Abwasser wird befundet, damit die Natur am Leben bleibt.
Trinkwasser wird aufbereitet, damit der Mensch weiterleben kann.

Hydrochemie der Wasseraufbereitung
Begleitmaterial zur Lehrveranstaltung
des LS Wassertechnik & Siedlungswasserbau der BTU-Cottbus



ISBN 3-934204-14-0

Ralph Schökye

<http://www.tu-cottbus.de/w-tech>

Vorstellung von Wässern und ihren Problemen

Leitsätze an das Trinkwasser (DIN 2000):

1. Trinkwasser muss frei von Krankheitserregern sein und darf keine gesundheitsschädigenden Eigenschaften haben
2. Trinkwasser soll keimarm sein
3. Trinkwasser soll appetitlich sein und zum Genuss anregen. Es soll farblos, klar, kühl, geruchlos und geschmacklich einwandfrei sein.
4. Der Gehalt an gelösten Stoffen soll sich in Grenzen halten.
5. Trinkwasser und die damit in Berührung stehenden Werkstoffe sollen so aufeinander abgestimmt sein, dass keine Korrosionsschäden hervorgerufen werden.
6. Trinkwasser soll an der Übergabestelle in genügender Menge und mit ausreichendem Druck zur Verfügung stehen.

Trinkwasserverordnung

Die Trinkwasserverordnung

Zweck der Trinkwasserverordnung ist es, die menschliche Gesundheit vor den nachteiligen Einflüssen, die sich aus der Verunreinigung von Wasser ergeben, das für den menschlichen Gebrauch bestimmt ist, durch Gewährleistung seiner Genussstauglichkeit und Reinheit zu schützen.

Sie regelt die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch

und **gilt nicht** für natürliches **Mineralwasser** im Sinne der Mineral- und Tafelwasserverordnung (§ 2) sowie **Heilwasser** (§ 2 Abs. 1 des Arzneimittelgesetzes)

Trinkwasser muss **frei von Krankheitserregern, genusstauglich** und **rein** sein. Dieses Erfordernis gilt als erfüllt, wenn bei der Wassergewinnung, der Wasseraufbereitung und der Verteilung die allgemein anerkannten Regeln der Technik eingehalten werden und das Wasser für den menschlichen Gebrauch den Anforderungen der Trinkwasserverordnung genügt.

Der Unternehmer und der sonstige **Inhaber einer Wasserversorgungsanlage** dürfen Wasser, das den Anforderungen an ein Trinkwasser nicht entspricht, nicht als Wasser für den menschlichen Gebrauch abgeben und anderen nicht zur Verfügung stellen.

Die **Trinkwasserverordnung regelt diesbezügliche Überwachung, Verfahrensweise und Verantwortlichkeiten.**

Parameter	Einheit	Grenzwert	Bemerkungen
Eisen	mg/l	0,2 0,5	< 1000 m ³ im Jahr
Mangan	mg/l	0,05 0,20	< 1000 m ³ im Jahr
Aluminium	mg/l	0,2	
Ammonium	mg/l	0,5 30	geogen
Fluorid	mg/l	1,5	
Nitrat	mg/l	50 NO ₃ /50+NO ₂ /3 < 1mg/l	
Nitrit	mg/l	0,5	



	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	H															He		
2	Li	Be									B	C	N	O	F	Ne		
3	Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl	Ar		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	Xe
6	Cs	Ba	La ¹	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac ²	Ku	Ha	Rf	Ns	Hs	Mt									

Kupfer 2 mg/L

Arsen 10 µg/L

Cadmium 3 µg/L

Blei 10 µg/L

Quecksilber 1 µg/L

1) Lanthanoide: Ce, Pr, Nd, **Pm**, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu

2) Actinoide: **Th, Pa, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Md, No, Lr**

essentielle und unkritische Elemente

biologisch verfügbare toxische Elemente

wenig verfügbare toxische Elemente



	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	H															He		
2	Li	Be									B	C	N	O	F	Ne		
3	Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl	Ar		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	Xe
6	Cs	Ba	La ¹	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac ²	Ku	Ha	Rf	Ns	Hs	Mt									

Quecksilber 1 µg/L

Die **Minamata-Krankheit** ist eine chronische Vergiftung durch **organische Quecksilber-Verbindungen**, die erstmals Mitte der 1950er Jahre an der japanischen Küste in der Umgebung der Stadt Minamata auftrat.

Symptome sind zunächst nur Müdigkeit, Kopf- und Gliederschmerzen, später Ataxie, Lähmungen, Psychosen, in schweren Fällen Koma, die Krankheit endete dann **nicht selten tödlich**.

Der Chemiekonzern Chisso, der am Ort eine Acetaldehyd-Anlage unterhielt, leitete **Methylquecksilberiodid** über das Abwasser aus einer Acetaldehyd-Produktion ins Meer.

Die Einleitung führte zu einer dramatischen **Anreicherung** von **Quecksilberverbindungen** in den Meeresalgen und somit in den **Fischen**, dem Hauptlebensmittel der Einwohner des Küstenortes.

Nach heutigen Schätzungen wurden etwa 17 000 Menschen durch die Quecksilberverbindungen mehr oder weniger schwer geschädigt,..., etwa 3 000 dürften an der Vergiftung gestorben sein.

<http://de.wikipedia.org/wiki/Minamata-Krankheit>

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	H															He		
2	Li	Be									B	C	N	O	F	Ne		
3	Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl	Ar		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	Xe
6	Cs	Ba	La ¹	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Cadmium 3 µg/L

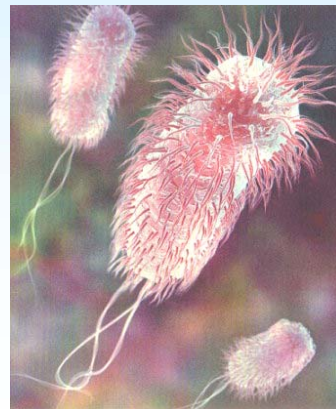
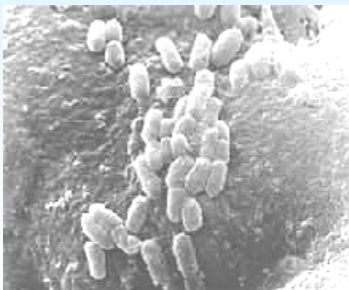
Die **Itai-Itai-Krankheit** ist eine chronische Vergiftung durch **Cadmium**, die im Jahre 1950 in der Präfektur Toyama, Japan auftrat.

Die Cadmiumvergiftung verursachte neben **starken Schmerzen** auch **Knochenerweichung** und **Nierenversagen** und endete **oft tödlich**.

Sie wurde hervorgerufen durch Minen, in denen Silber, Blei, Kupfer und Zink gewonnen wurde, dabei gelangten auch größere Mengen Cadmium in den Fluss Jinzū. Das Flusswasser wurde zur Beässerung der Reisfelder und als Trink- und Waschwasser benutzt, ebenso wurde der Fluss stark befischt.

Durch den cadmiumbelasteten Reis und Fisch sammelte sich allmählich **Cadmium im Körper der Menschen** an. Cadmium **akkumuliert** in der Niere und schädigt sie, so dass auch sonst filtrierte Proteine mit dem Harn ausgeschieden werden. So wird auch Calcium nicht in ausreichendem Maße rückresorbiert und ausgeschieden. Gleichzeitig bedingt Cadmium im Darm die verminderte Resorption des Calciums, das unabdingbar für den Knochenbau ist. Um diese Verluste zu kompensieren wird nun vermehrt Calcium aus den Knochen mobilisiert, was zu spröden Knochen und damit zur Osteoporose führt. <http://de.wikipedia.org/wiki/Itai-Itai-Krankheit>

Parameter	Einheit	Grenzwert	
Koloniezahl bei 22 °C	Anzahl	100/ml 20/ml	am Zapfhahn des Verbrauchers; nach Desinfektion
Koloniezahl bei 36 °C	Anzahl	100/ml 20/ml	Anstieg unverzüglich melden abgefüllt in Behältnissen
Escherichia coli (E. coli)	Anzahl	0/100 ml 0/250 ml	abgefüllt in Behältnissen
Enterokokken	Anzahl	0/100 ml 0/250 ml	abgefüllt in Behältnissen
Coliforme Bakterien	Anzahl	0/100 ml 0/250 ml	abgefüllt in Behältnissen



Indikatorparameter

Leitkeimsystem

Organische Wasserinhaltsstoffe

Kohlenwasserstoffe

Aliphaten, Mineralölkohlenwasserstoffe MKW

Aromaten:
monocyclische (BTX),
polycyclische aromatische KW (PAK)

BSB₅

Halogenkohlenwasserstoffe und
halogenorganische Stoffe

leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe (LHKW)

Polychlorierte Biphenyle PCB

Chlorsubstituierte organische Verbindungen als PSM

Pflanzenschutzmittel PSM

Chlorphenole, z.B. PCP

Metallorganische Stoffe mit Pb, Hg, Sn

Polychlordibenzodioxine und -furane

Gerbsäuren

Phenole

organische Säuren R-COOH

Huminstoffe

Tenside, Detergenzien

Amine R-NH₂

hier muss Ordnung, rein !!!

Organische Summenparameter

Der **DOC** (Dissolved Organic Carbon) ist definiert als die Konzentration des in allen gelösten organischen Verbindungen enthaltenen Kohlenstoffs.

Wird der suspendierte Anteil des Kohlenstoffes mit berücksichtigt, erhält man den **TOC** (Total Organic Carbon).

Der chemische Sauerstoffbedarf **CSB** ist ein Maß für die Konzentration oxidierbarer Stoffe im Wasser. Es werden zwei unterschiedlich starke Oxidationsmittel eingesetzt, Kaliumpermanganat (Oxidierbarkeit) und Kaliumdichromat.

Der **Biochemische Sauerstoffbedarf BSB_t** gilt als Maß für die Konzentration leichtabbaubarer (fäulnisfähiger) organischer Stoffe. Der Sauerstoffverbrauch unter definierten Bedingungen ist der Konzentration an umsetzbaren Stoffen proportional.

SAK₂₅₄ = Spektraler Absorptionskoeffizient bei $\lambda=254$ nm, entspricht dem Vorkommen ungesättigter, aromatischer und heteroatomhaltiger organischer Verbindungen.

E_λ

organische Chlorverbindungen:

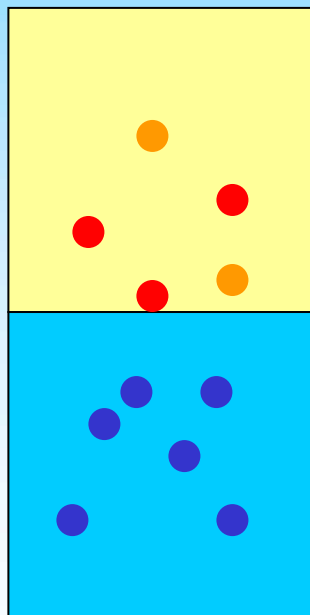
EOX = extrahierbares	organisches Halogen
AOX =adsorbierbares	organisches Halogen
POX =flüchtiges/ausblasbares	organisches Halogen

Klassifizierungsversuch

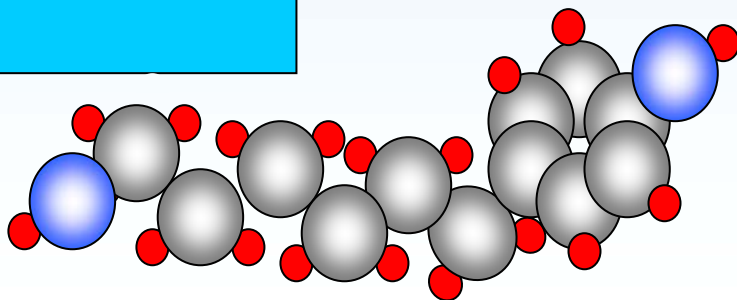
Hydrophobizität:

Verteilungskoeffizient $\log K_{OW}$, n-Oktanol ($n-C_8H_{18}$) / Wasser

$$\log K_{OW} = \frac{\text{Konzentration (Oktanol)}}{\text{Konzentration (Wasser)}}$$



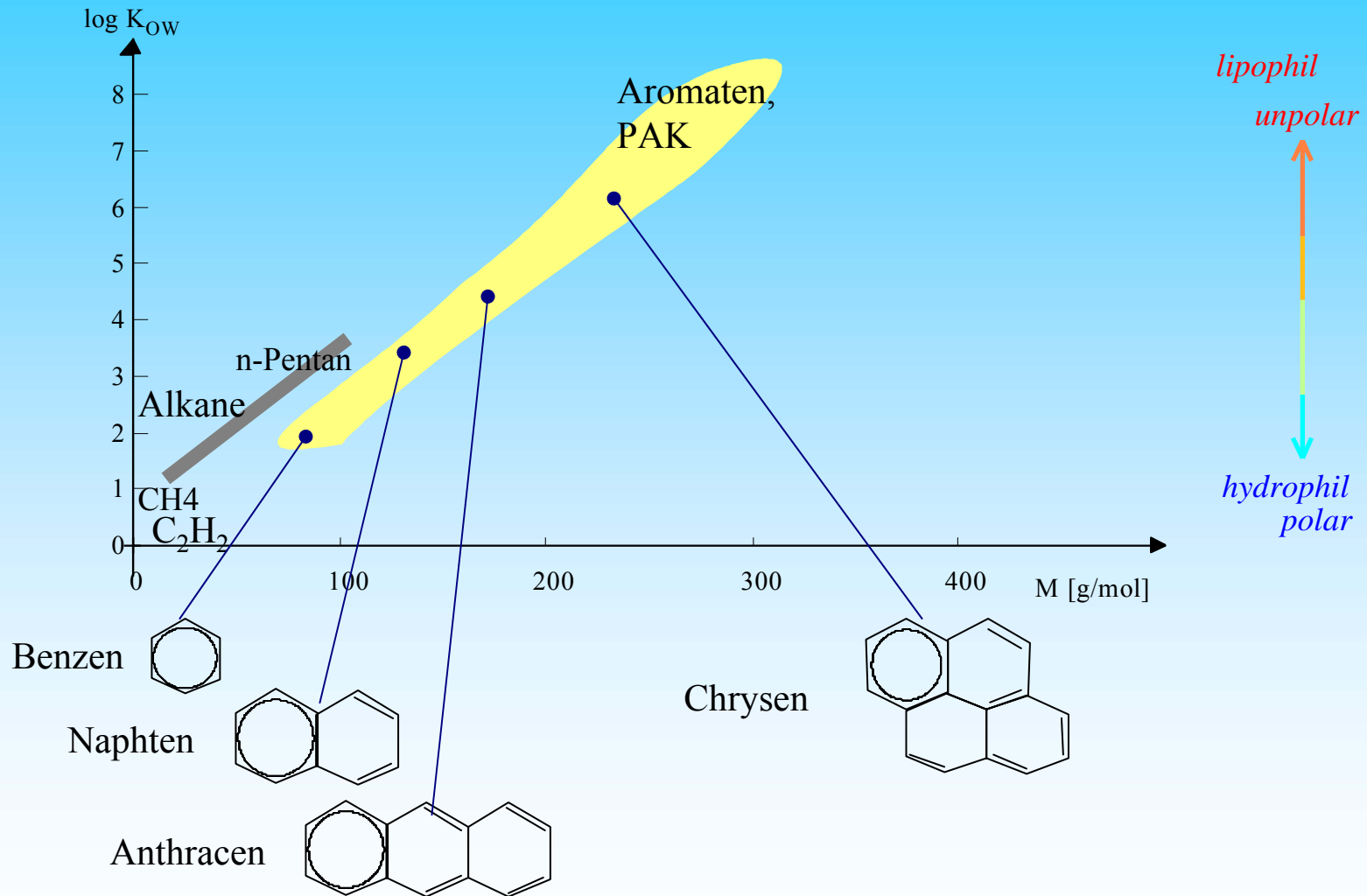
- Wasserlöslichkeit
- Sorption an hydrophoben Oberflächen
- **Bioakkumulationsvermögen**



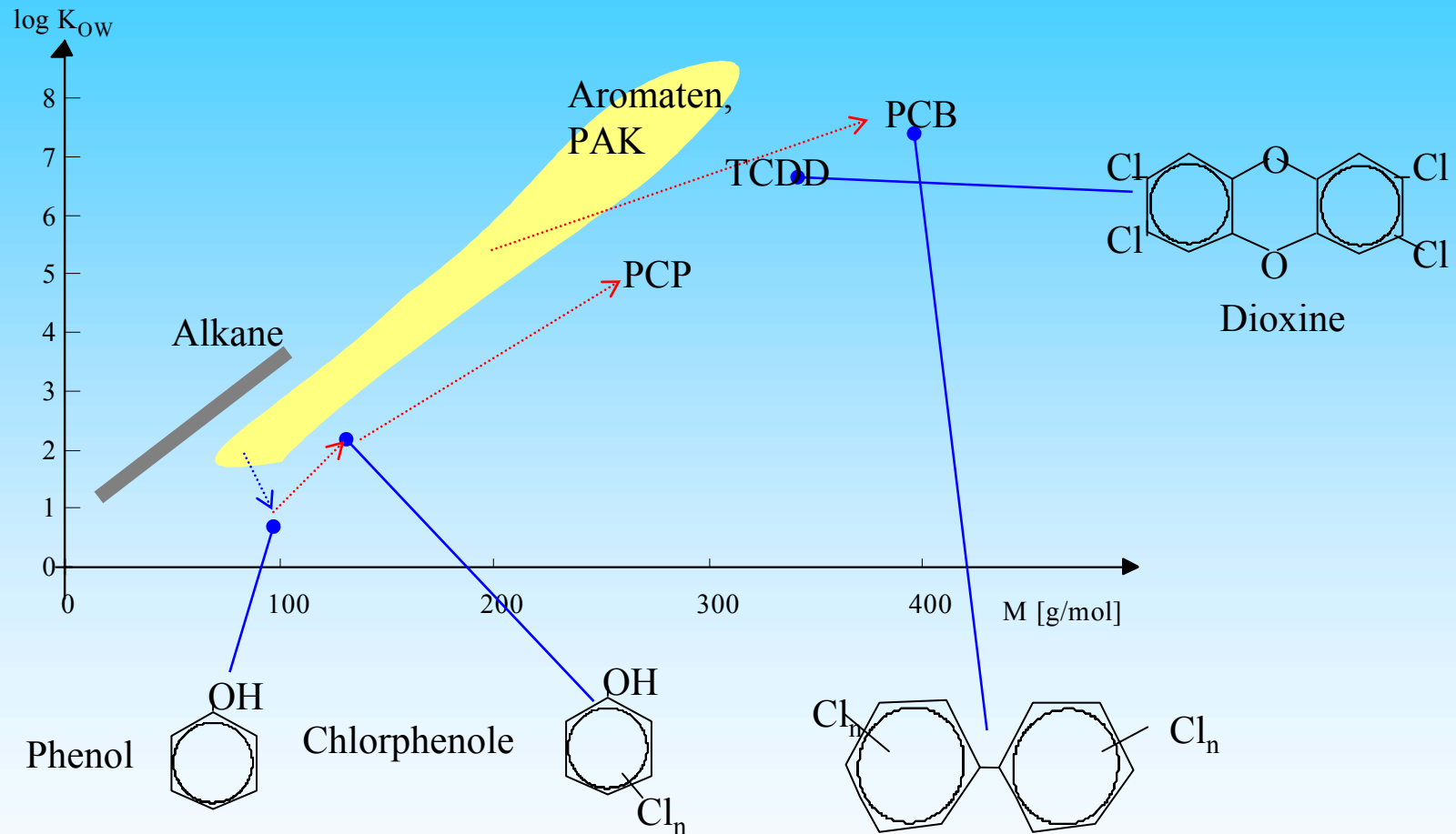
Molekülgröße (Molmasse)

- Diffusionsgeschwindigkeit
- kolloidales Verhalten,
- Flüchtigkeit,
- Passieren von Mikroporen

Klassifizierungsversuch



Klassifizierungsversuch

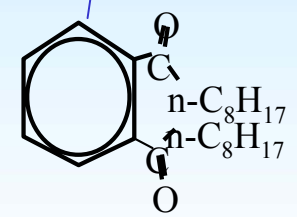
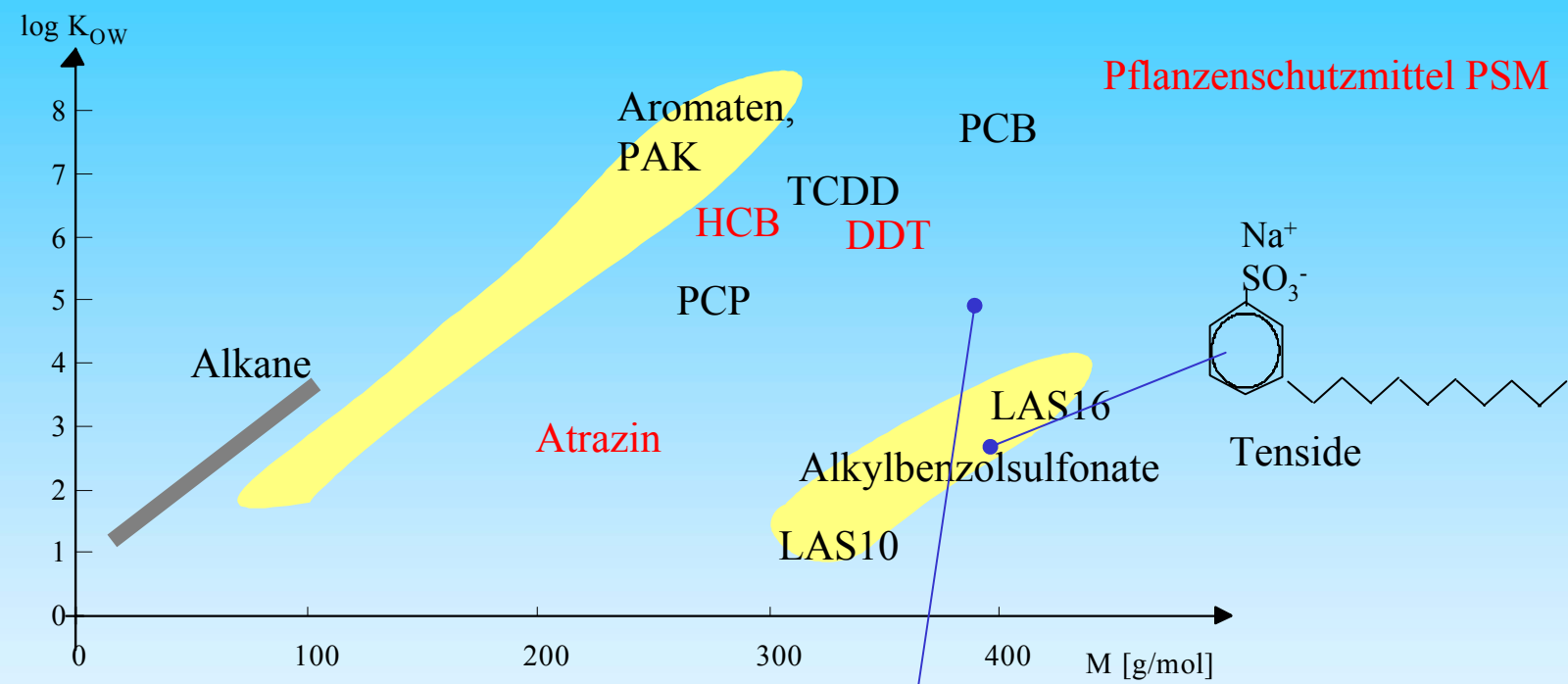


Heteroatome N, O erhöhen die Wasserlöslichkeit

Halogensubstitutionen erhöhen die Fettlöslichkeit

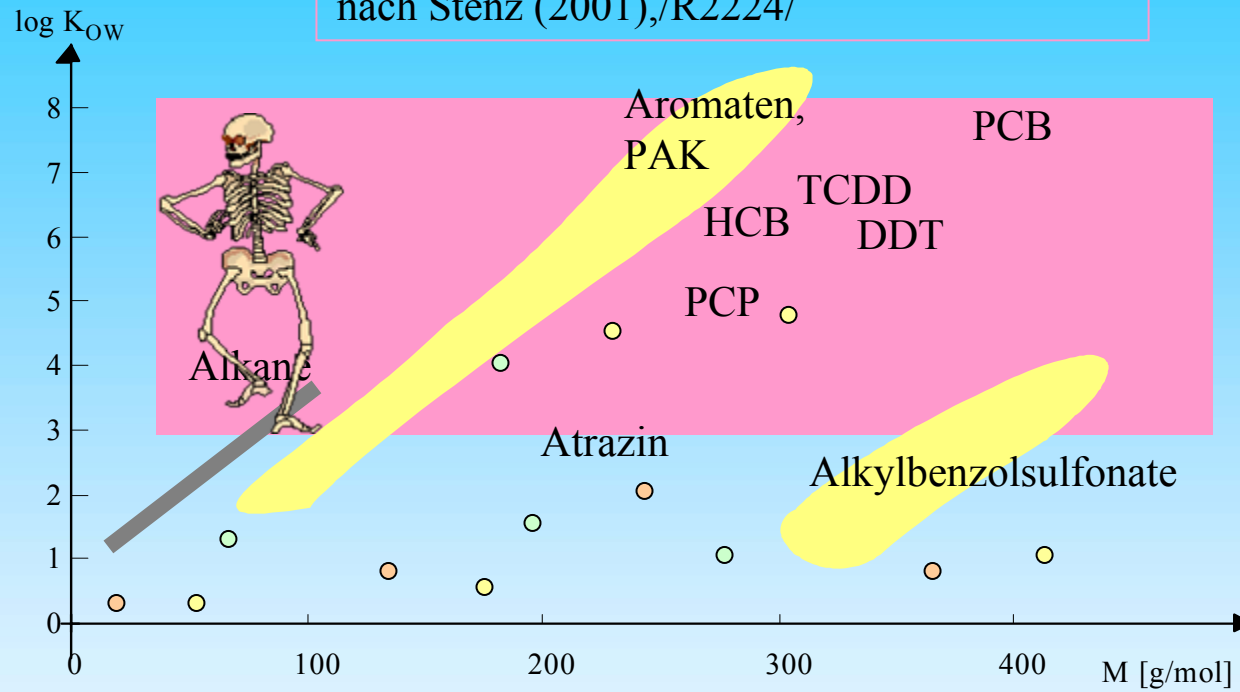
Polychlorierte Biphenyle

Klassifizierungsversuch



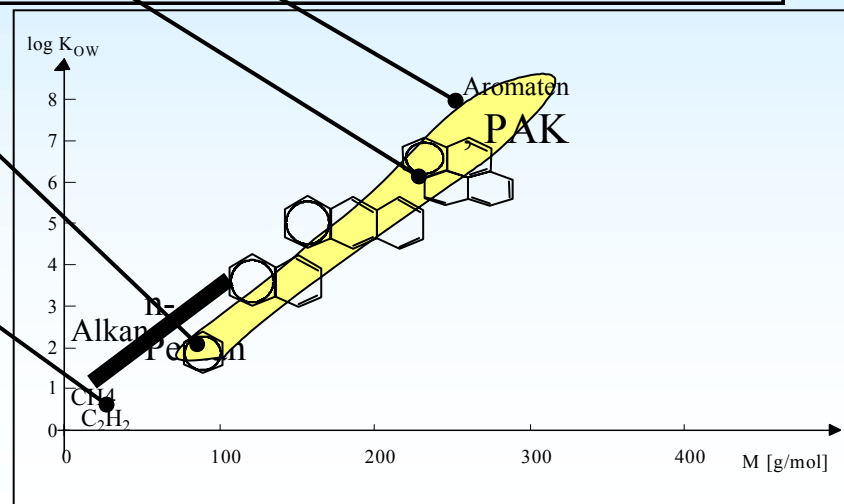
Weichmacher in PVC
Phthalate

potenziell bioakkumulierbare Stoffe (PBS)
nach Stenz (2001),/R2224/

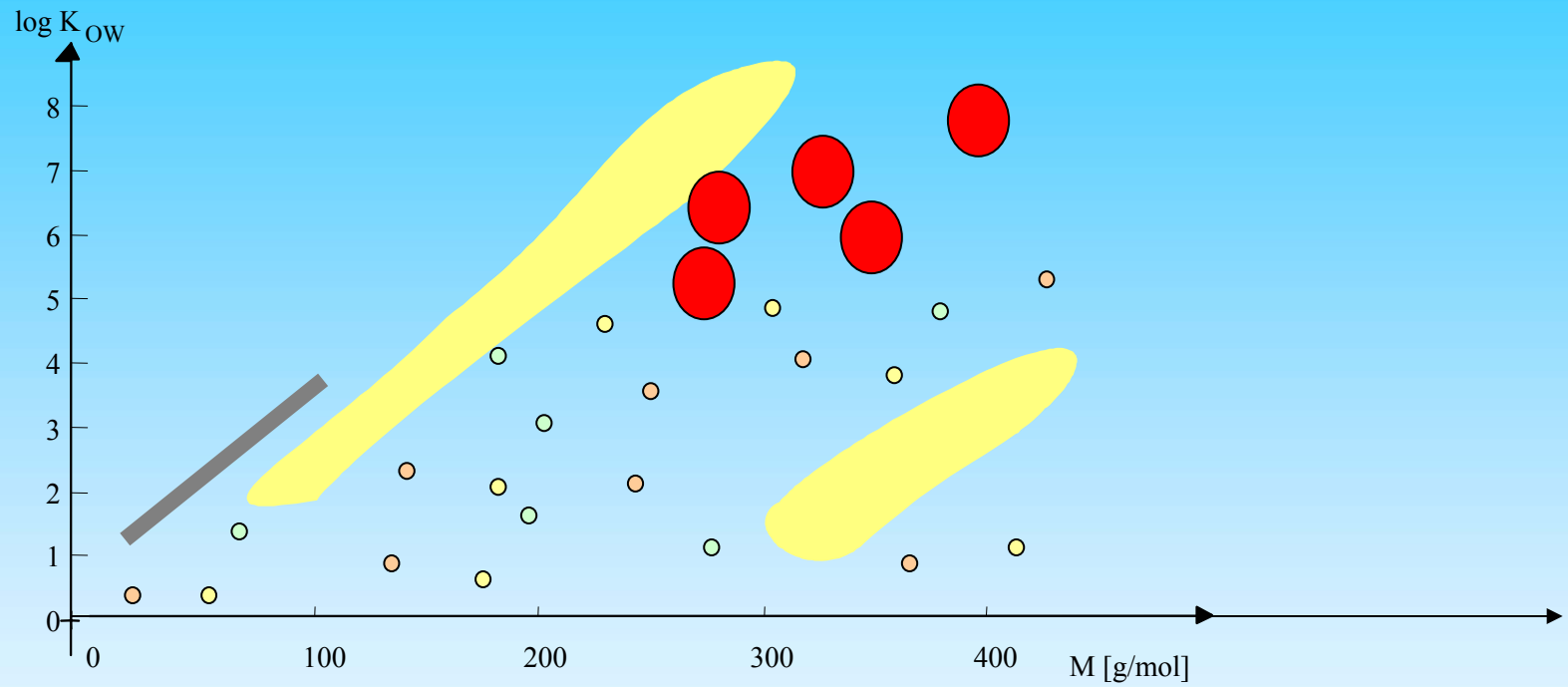


Grenzwerte

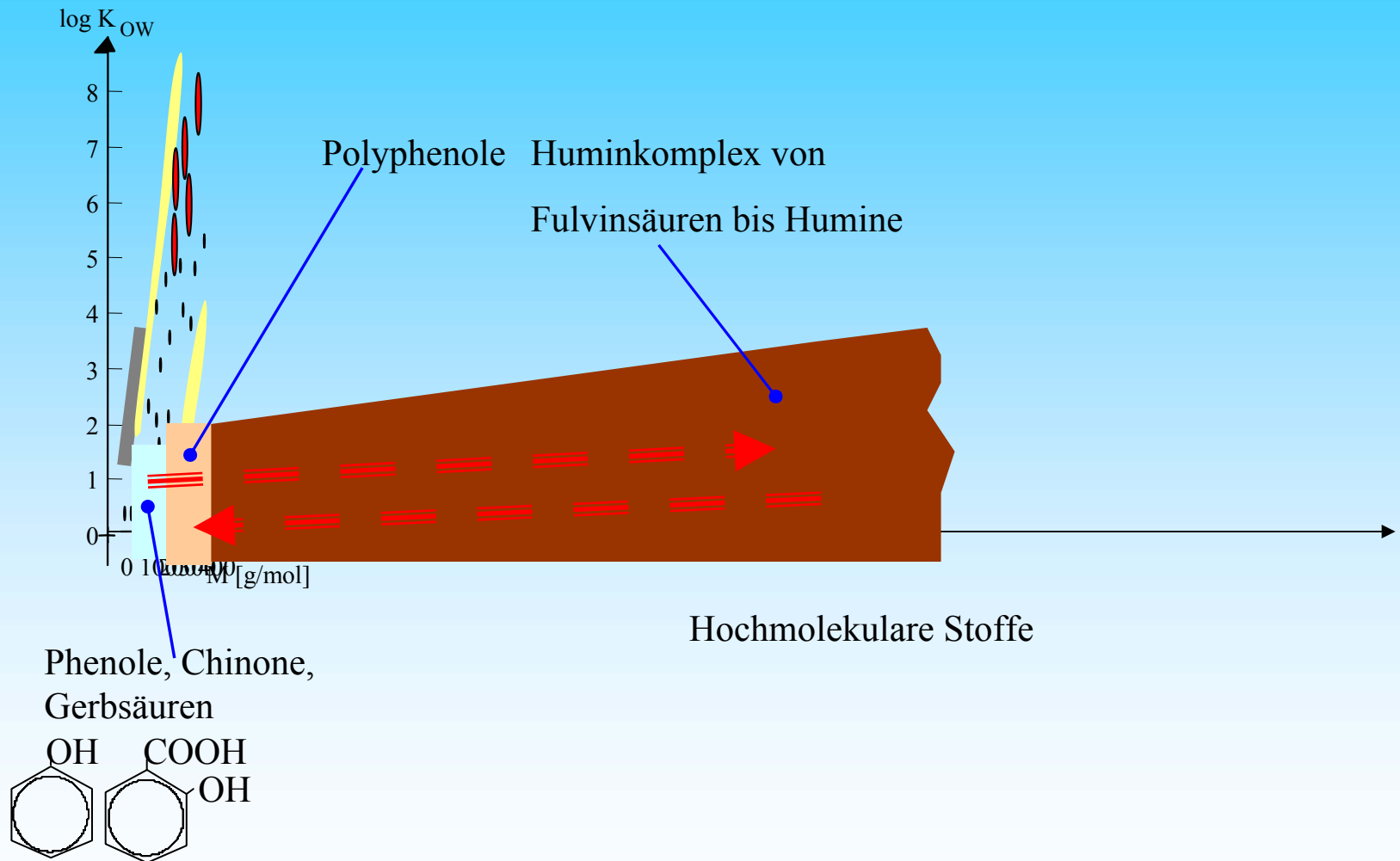
Parameter	Einheit	Grenzwert	Bemerkungen
TOC	mg/L	ohne anormale Veränderung	nur bei Anlagen > 10 000 m ³ pro Tag □
Oxidierbarkeit	mg/L O ₂	5	nur wenn kein TOC analysiert wird
PAK	mg/L	0,0001	Summe Benzo-(b)-fluoranthen, Benzo-(k)-fluoranthen, Benzo-(ghi)-perylen, Indeno-(1,2,3-cd)-pyren
Benzo-(a)-pyren	mg/L	0,00001	
Benzol	mg/L	0,001	
PSM und Biozide	mg/L	0,00003	Aldrin, Dieldrin, Heptachlor Heptachlorepoxyd einzeln
		0,0001	
		0,0005	
1,2-Dichlorethan	mg/L	0,003	
Tetrachlorethen	mg/L	0,01	Summe
Trichlorethen			
Trihalogenmethane	mg/L	0,05 □	Summe der am Zapfhahn Trichlormethan, Bromdichlormethan, Dibromchlormethan Tribrommethan
Vinylchlorid		0,0005	Restmonomerkonzentration im Wasser
Epichlorhydrin		0,0001	
Acrylamid		0,0001	



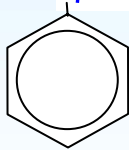
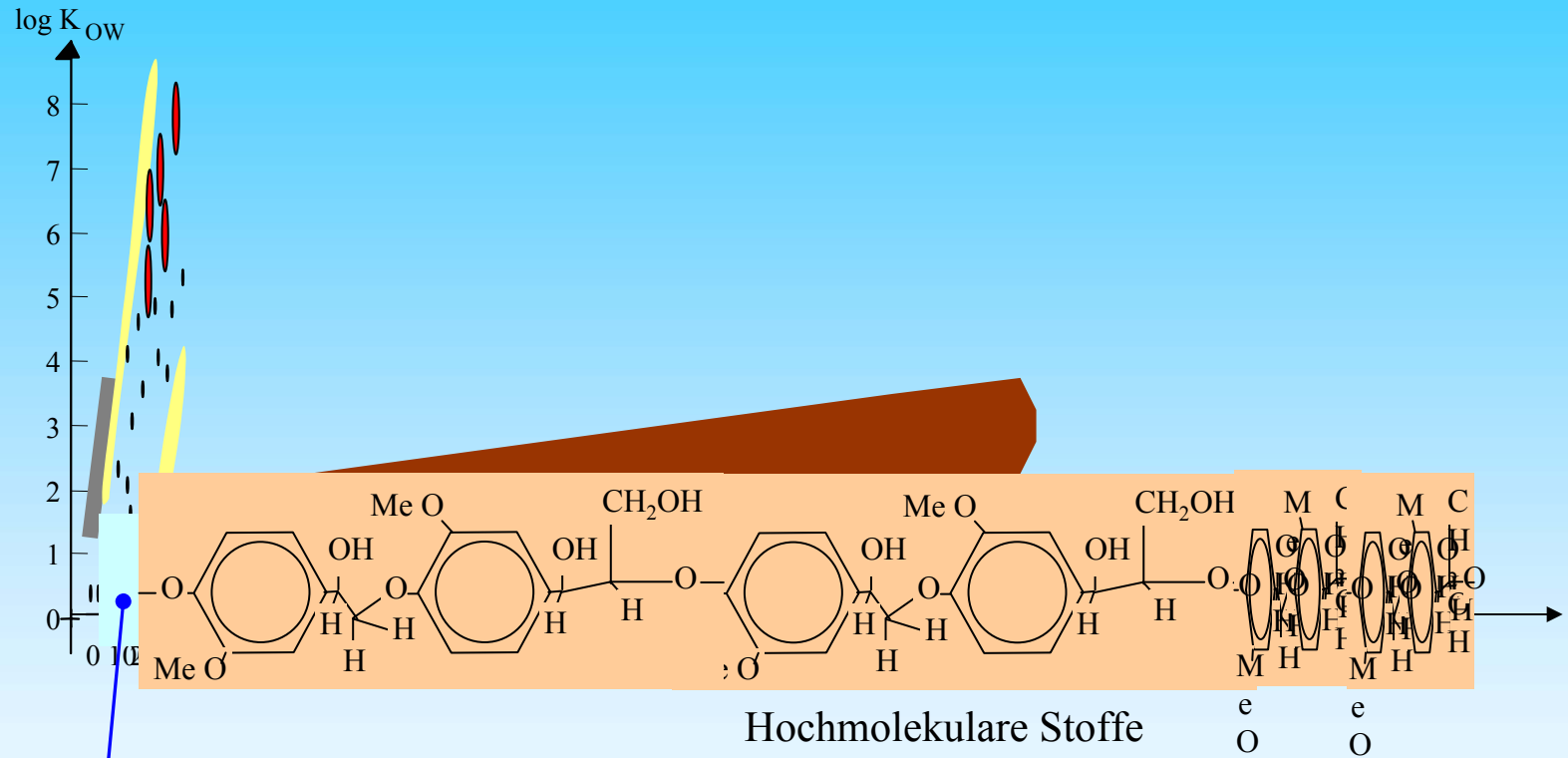
Hochmolekularer Anteil



Hochmolekularer Anteil



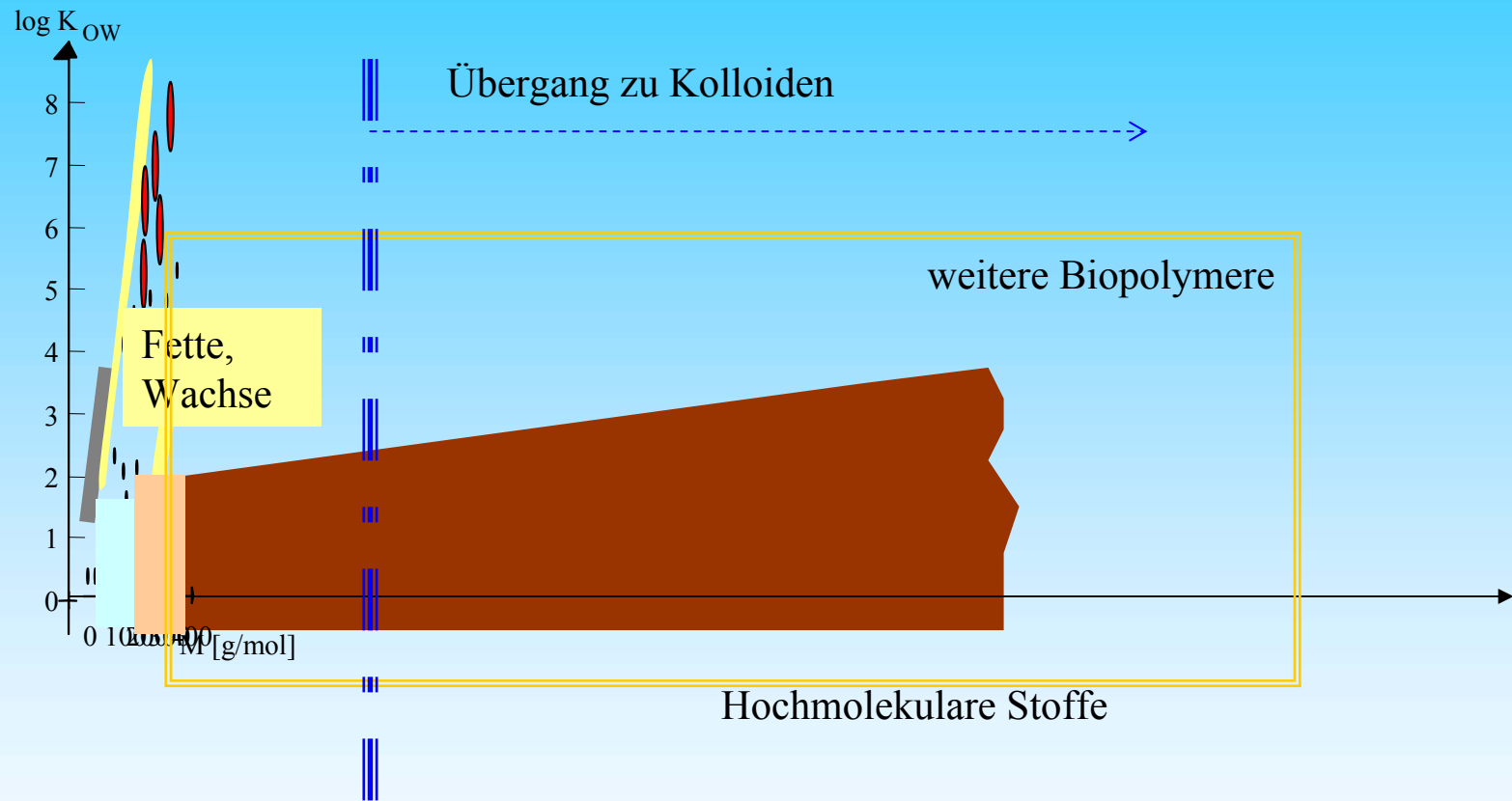
Hochmolekularer Anteil



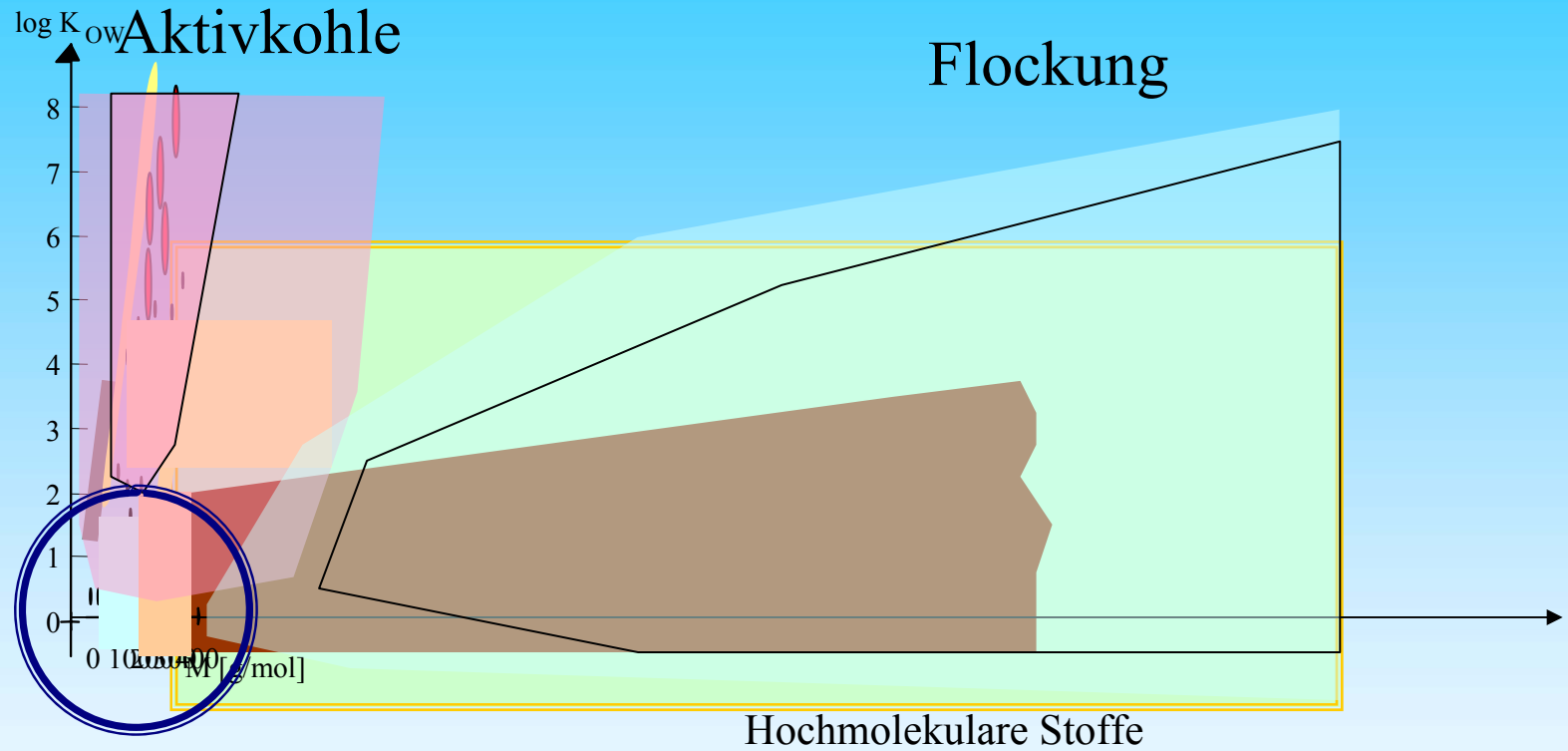
Zimtsäure

Lignine

Hochmolekularer Anteil



Wirkung von Aufbereitungsverfahren



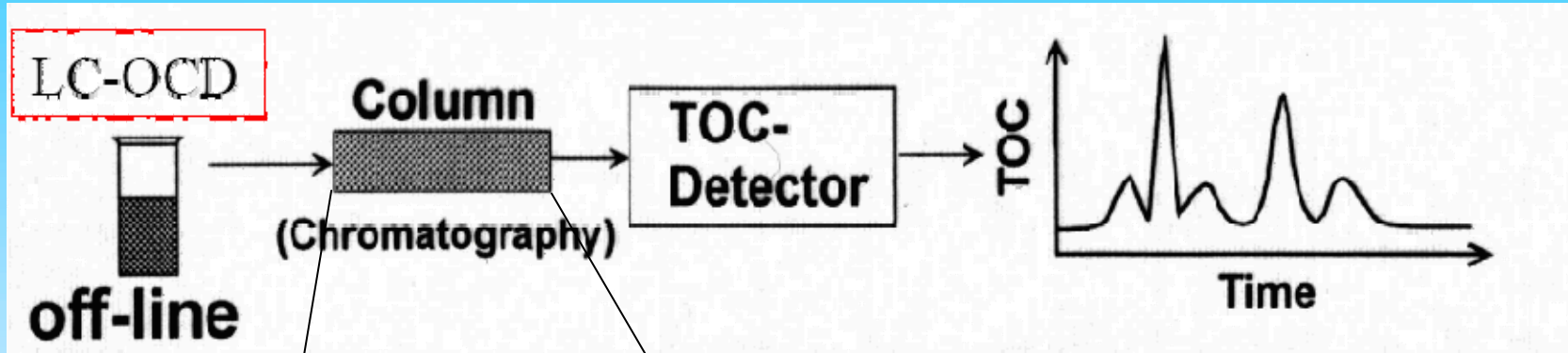
Chemische und
biochemische Verfahren

LC-OCD: *Liquid Chromatography - Organic Carbon Detection*

Gelchromatografie in Kombination mit hochsensibler nachgeschalteter Detektion

- des organischen Kohlenstoffes und des
- spektralen Absorptionskoeffizienten SAK_{254} (E_{254})
- gesamt N (neu)
- spezielle Detektionsverfahren

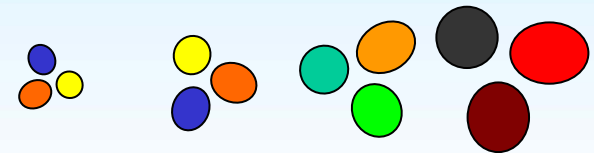
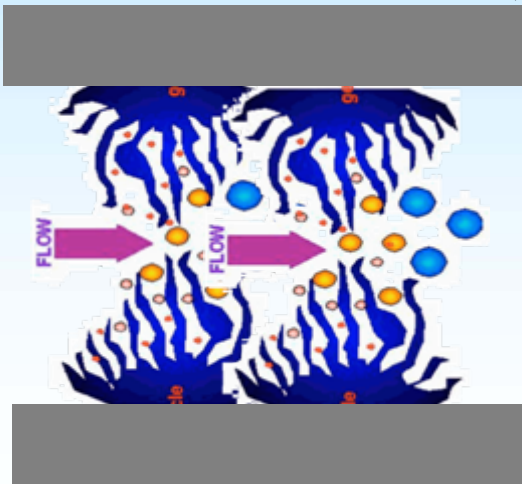
Erfassung mit Gelchromatografie



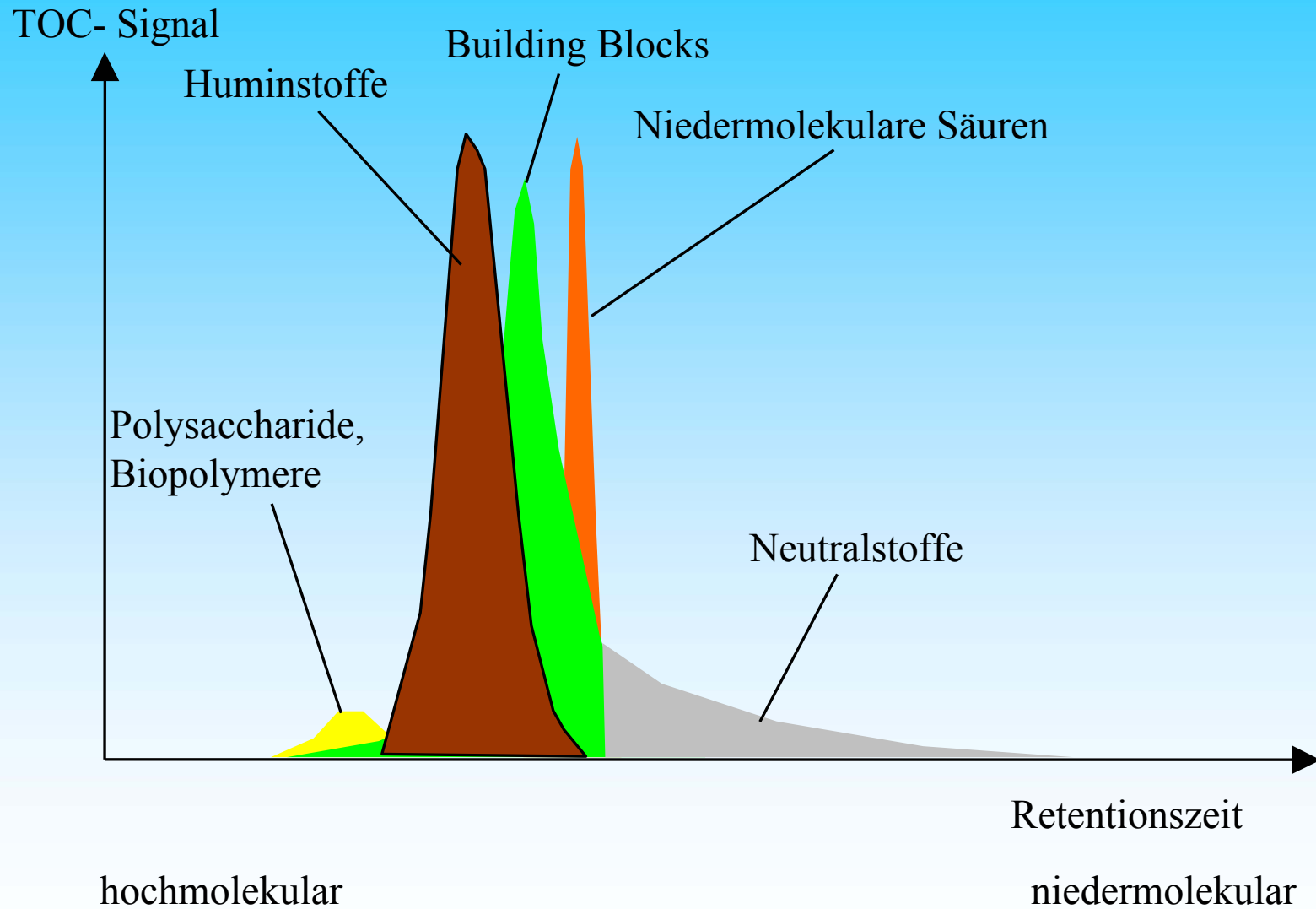
Probe

Auftrennung nach Molekülgröße

Detektion



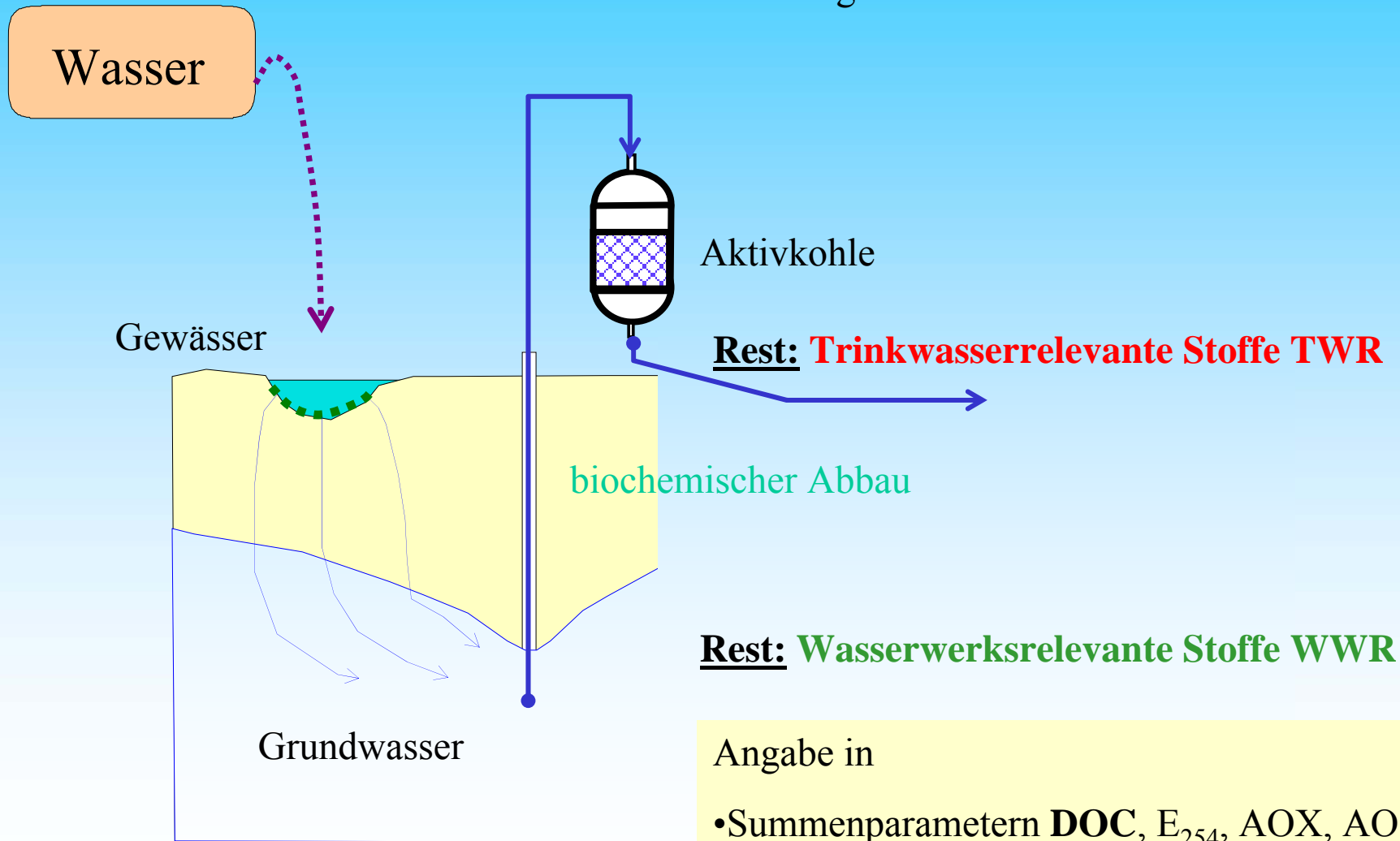
Erfassung mit Gelchromatografie



Wasserwerks- und Trinkwasserrelevante Stoffe

Ausgehend von natürlichen Wasseraufbereitungsprozessen werden die dabei verbleibenden Reststoffe näher betrachtet.

Wasseraufbereitung

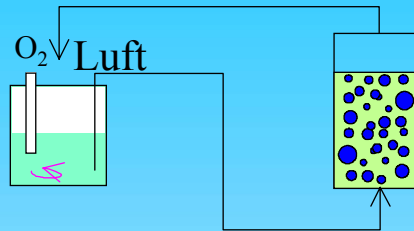


Rest: Wasserwerksrelevante Stoffe WWR

Angabe in

- Summenparametern **DOC**, E_{254} , **AOX**, **AOS** oder
- Einzelstoffen.

Organische Wasserinhaltsstoffe Wasserwerks- und Trinkwasserrelevante Stoffe



Behälter Testfilter
Testfilteranlage nach Sontheimer

Biologischer Langzeitabbau analog der

- im Gewässer und der
- bei der Bodenpassage

ablaufenden Prozesse

- Die Reaktion läuft z.T. auch im Vorratsbecken ab.
- Langzeit-BSB kann als Ersatz betrachtet werden.

biologisch nicht abbaubar = Wasserwerksrelevante Stoffe WWR



Adsorptionsanalyse

Aktivkohleadsorption analog der letzten Aufbereitungsstufe in Wasserwerken.

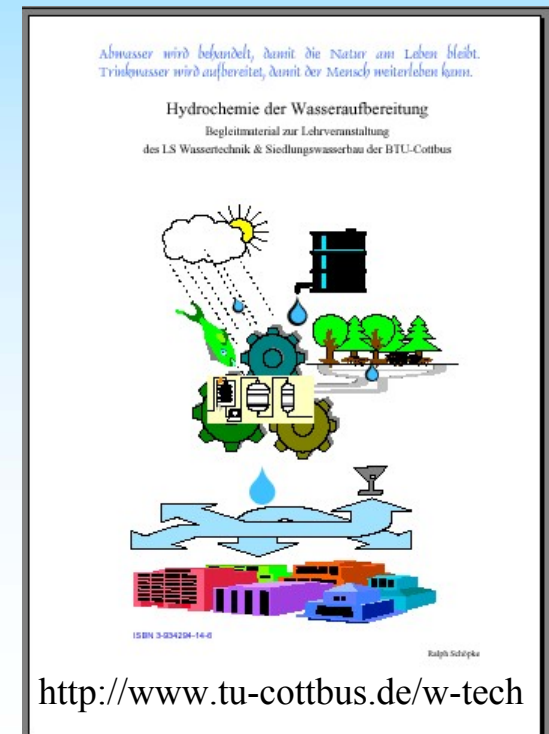
Ersatzweise wurde auch die Restkonzentration bei Aktivkohledosen im Batch-Ansatz von 50 und 50 mg/L eingesetzt (TWR50, TWR500).

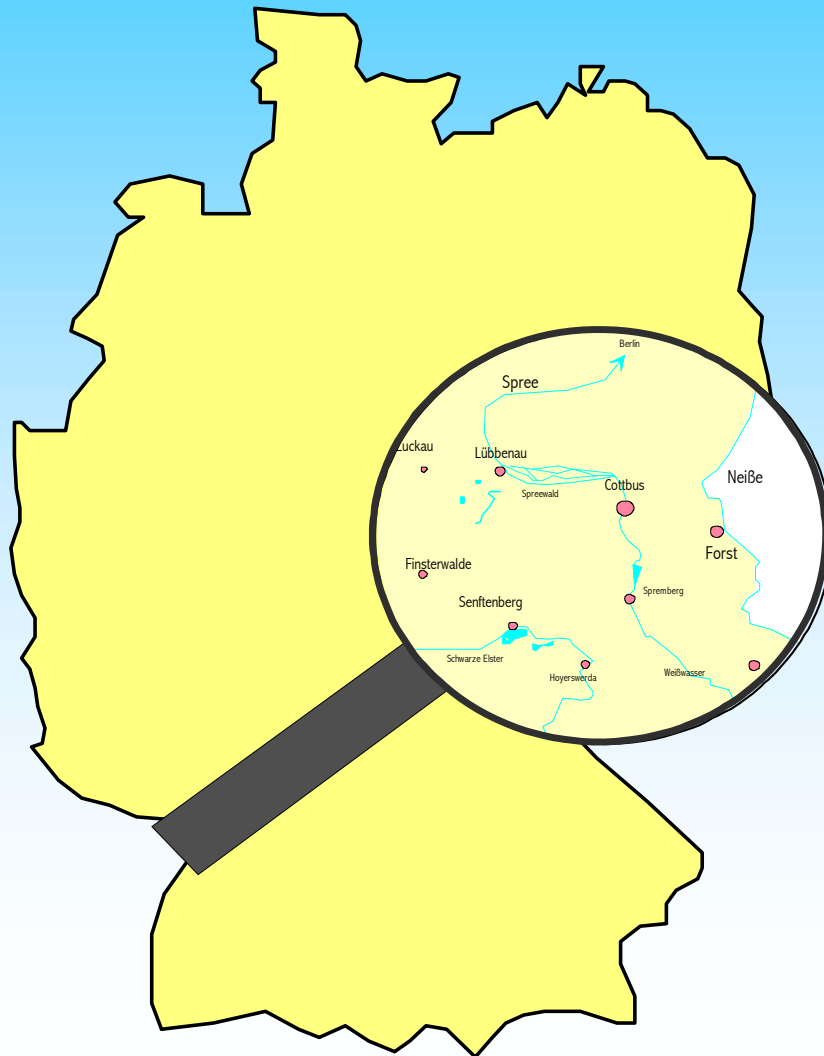
Anpassung von Batch-Versuchen an ein Adsorptionsisothermenmodell

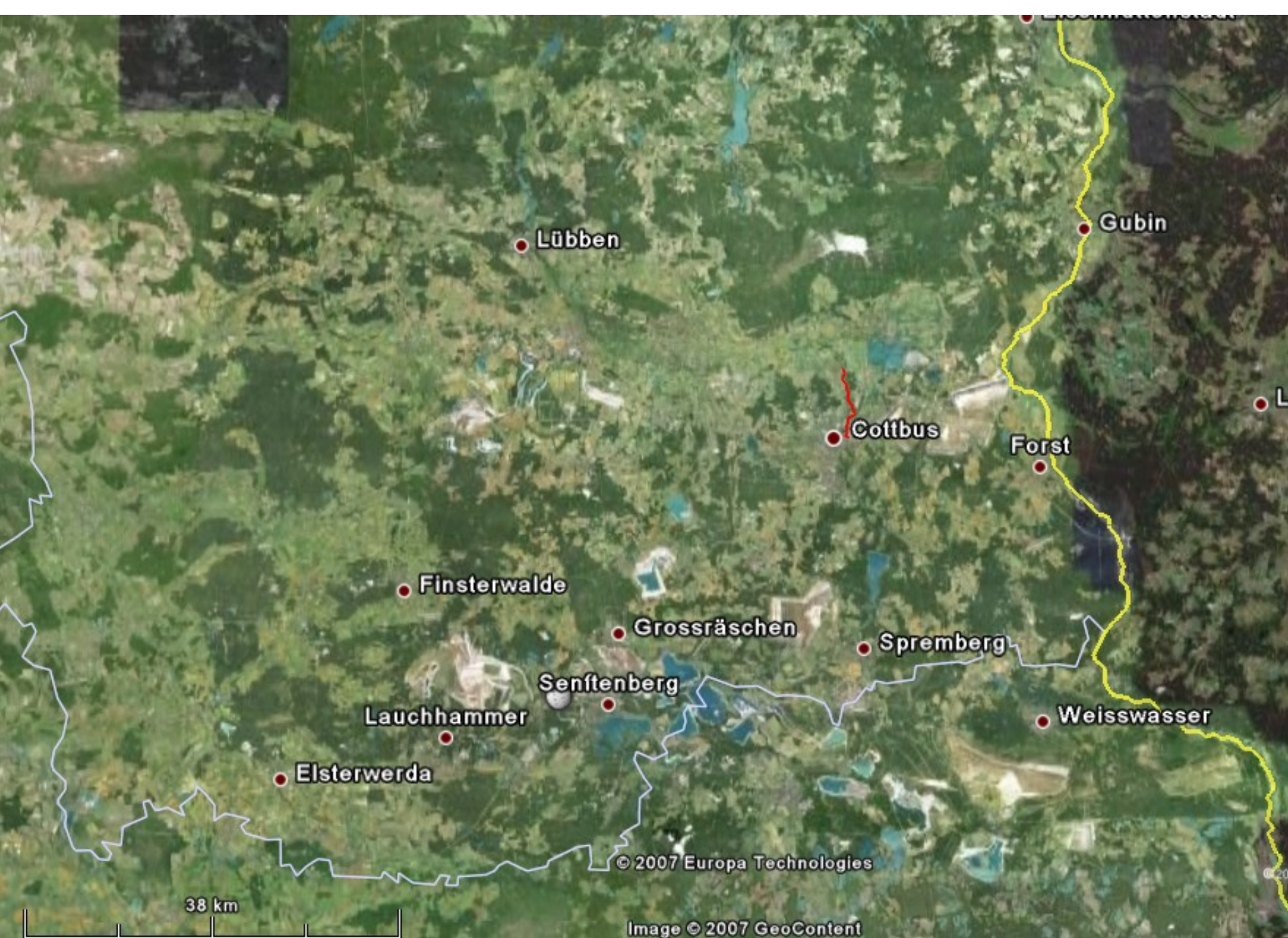
nicht adsorbierbar = Trinkwasserrelevante Stoffe TWR

Grundwässer der Lausitz

Versauerungsprobleme in der Lausitzer Bergbaufolgelandschaft







Lübben

Gubin

Cottbus

Forst

Finsterwalde

Grossräschen

Spremberg

Lauchhammer

Senftenberg

Weisswasser

Elsterwerda

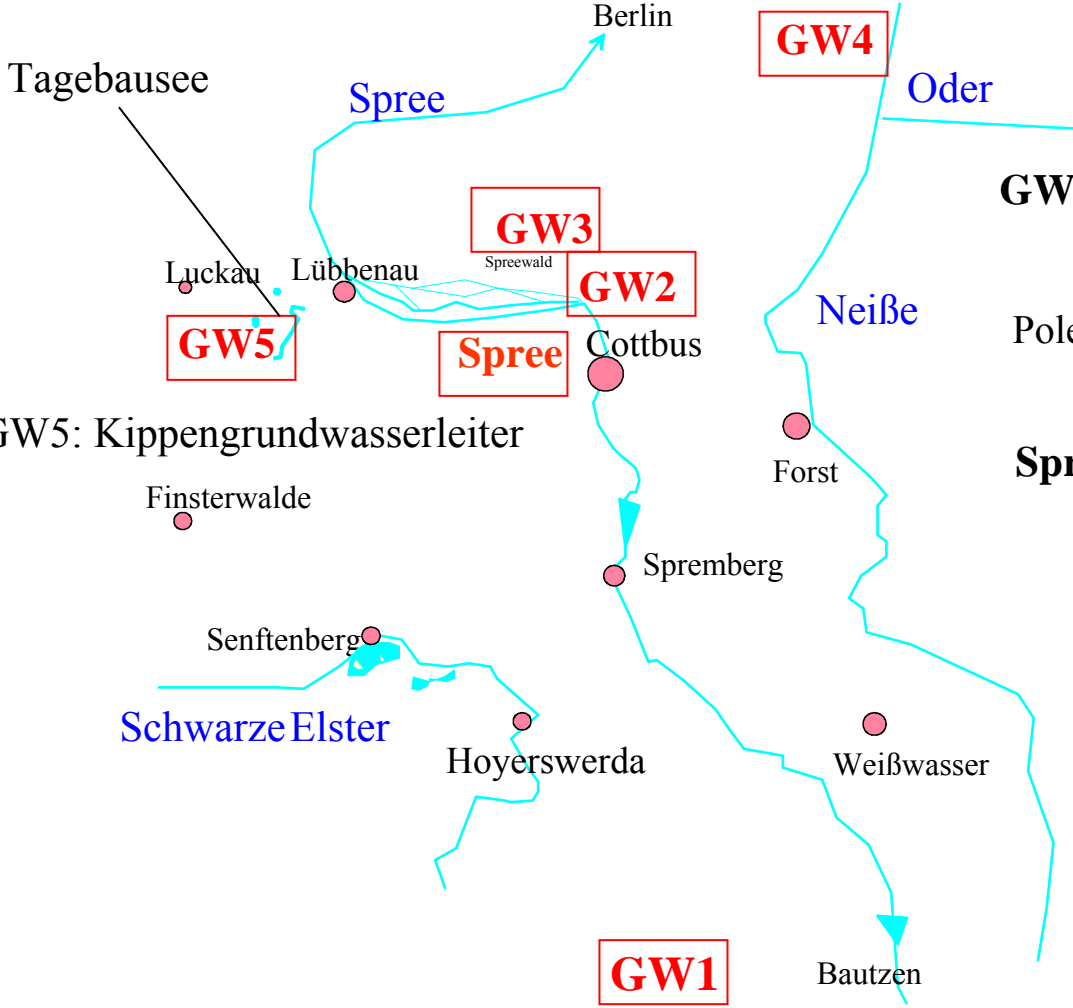
© 2007 Europa Technologies

38 km

Image © 2007 GeoContent

Wasserbeschaffenheiten

GW4: pleistozäne Grundwasserleiter bei Berlin



GW2, GW3: pleistozäne Grundwasserleiter der Niederlausitz

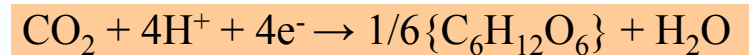
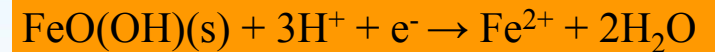
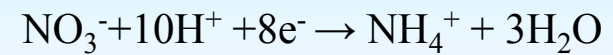
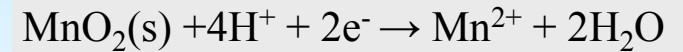
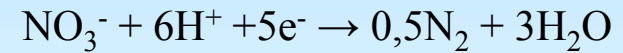
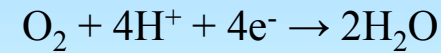
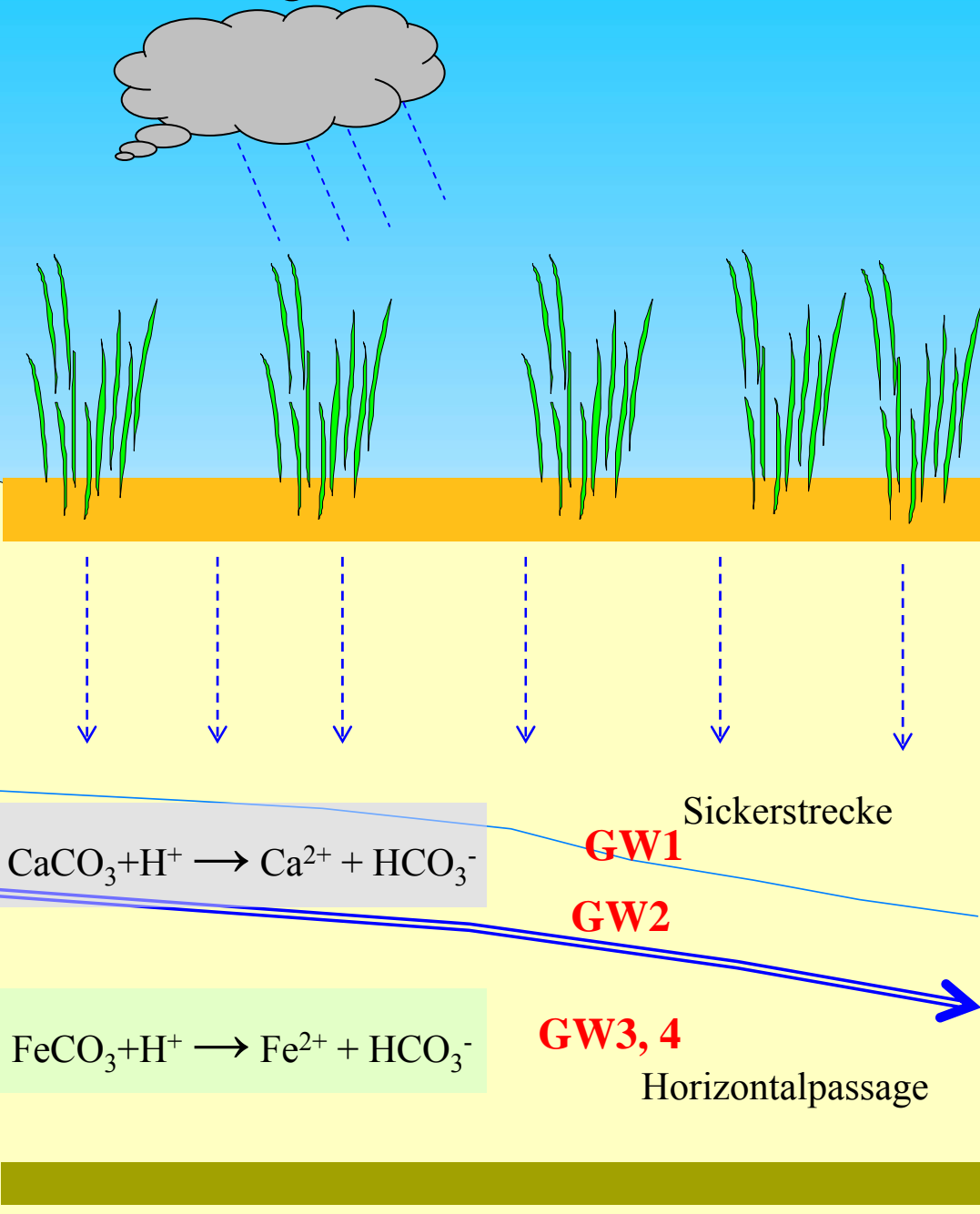
Polen

Spree bei Cottbus

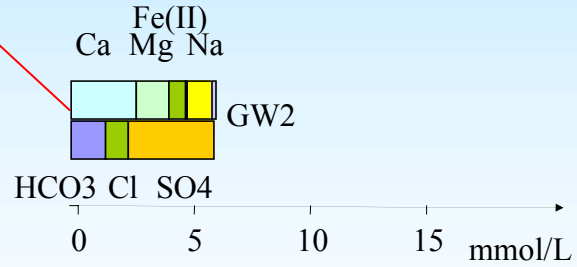
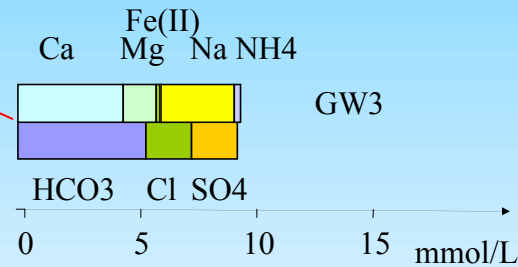
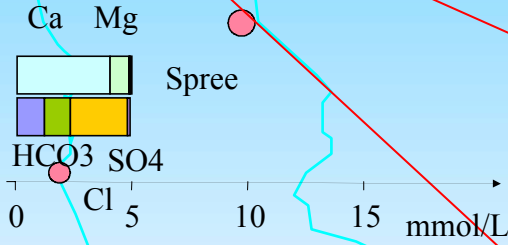
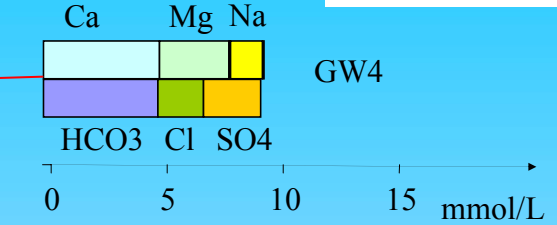
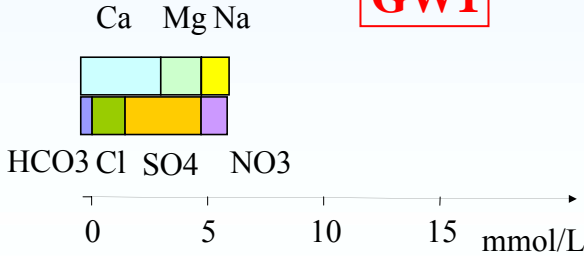
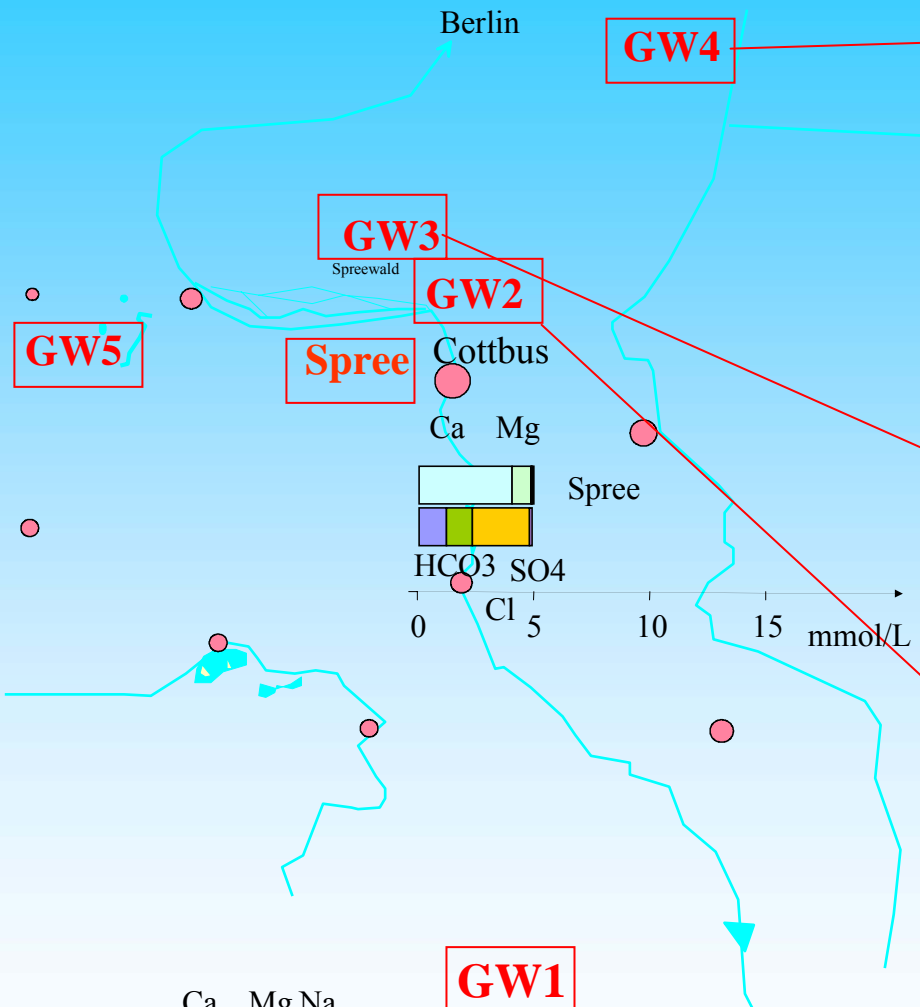
GW1: geringmächtiger Porengrundwasserleiter der Oberlausitz

GW5: Kippengrundwasserleiter

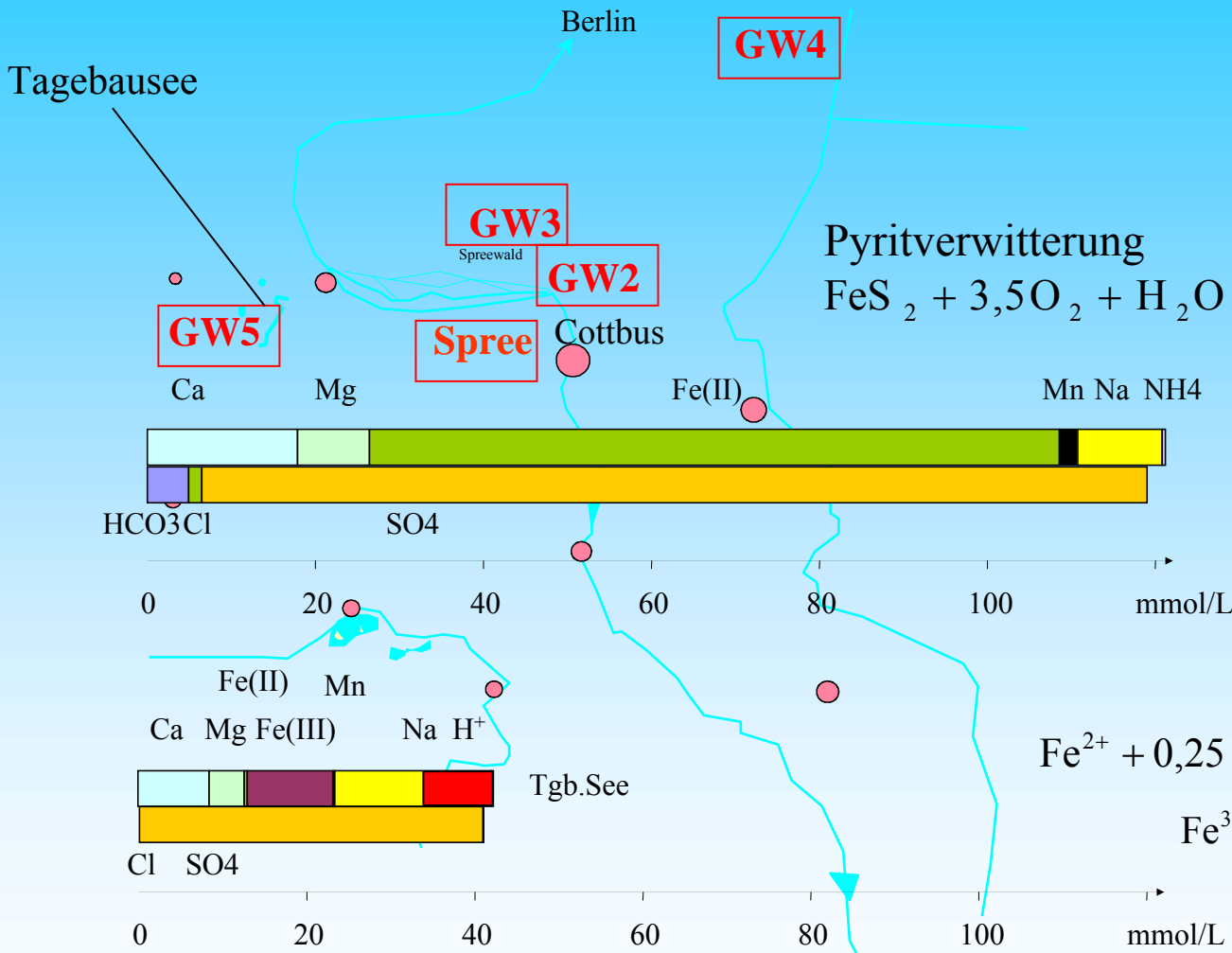
Entstehung von Grundwasser



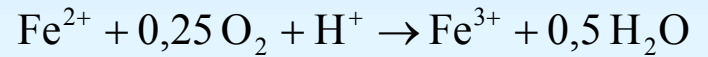
Wasserbeschaffenheiten



Wasserbeschaffenheiten



Pyritverwitterung

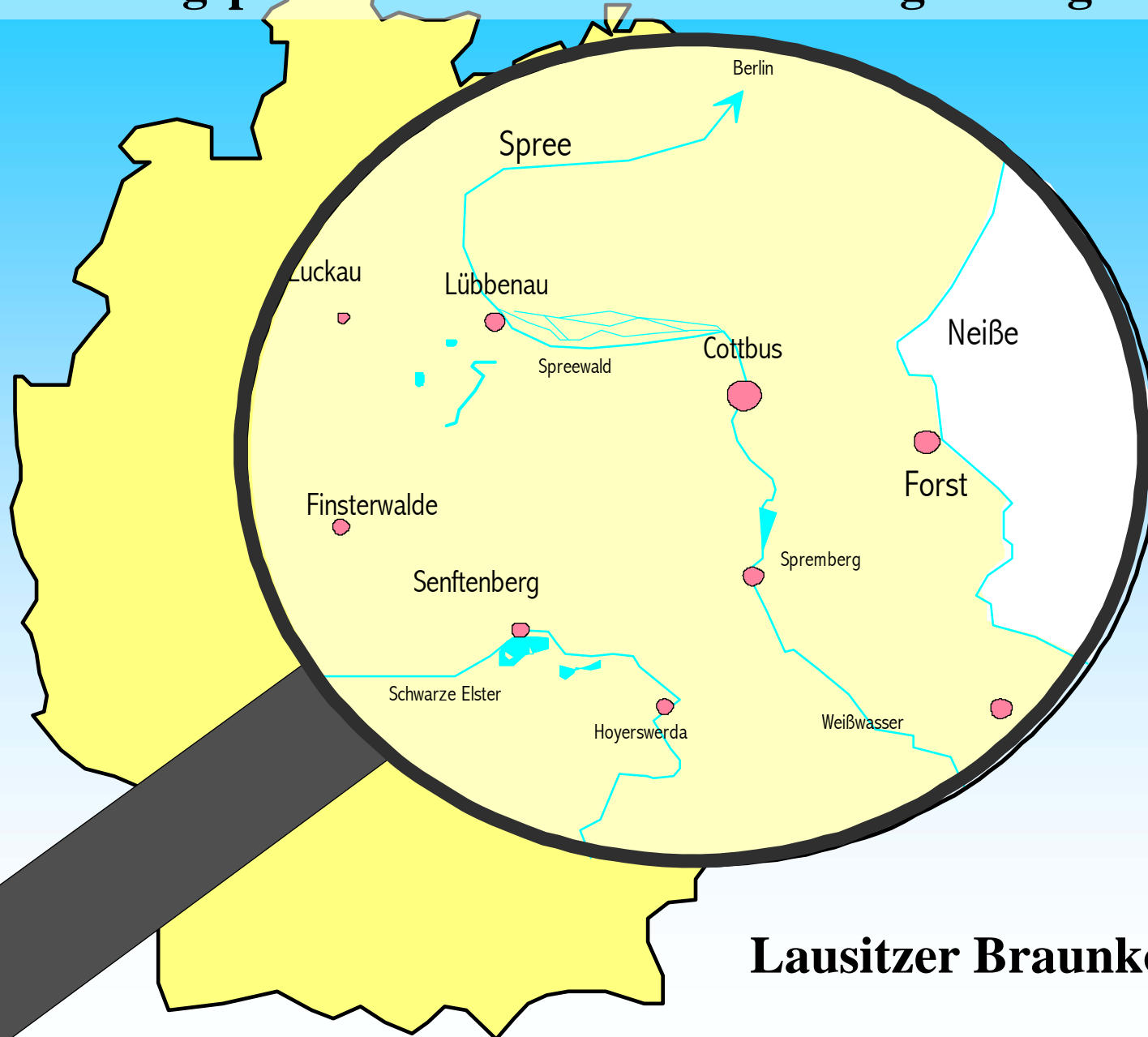


Parameter		GW 1	GW 2	GW 3	GW 4	GW 5	Tagebau seen	Spree	
Bez	Einheit								
Temperatur	°C	10				12	0..25	0...25	
pH	1	5,9	6,7	7,2	7,1	5,8	2,2	6,5...8,5	
Ltf	µS/cm	170	400	600	920	5 940	3 000	650	
K_{S4,3}	mmol/l	0,5	1,5	5,6	5	5	-15	1..1,5	
K_{B8,2}	mmol/ l	1,7	1	0,84	1			0..0,2	
GH	°dH	14,3	12	17	22,4	74	35	16	
Ca⁺⁺	mg/l	69	56	91	100	357	170	90	
Mg⁺⁺	mg/l	21	17	17	36	103	50	14	
KH	°dH	1,4	4,2	16	14	14	***	2,8...4,2	
CO₂	mg/l	75	44	37	44			0..10	
O₂	mg/l	3	anaerob					> 0	6..10
Fe-G	mg/l	0,11	20	5	1,4	2 300	200	2	
Fe²⁺	mg/l	0,04	20	5	1,4	2 300	< 10	< 1	
Mn²⁺	mg/l	0,06	2	0,3	0,3	60	6	< 0,6	
NH₄⁺	mg/l	0	3	5	0,9	6,7	4	< 2	
NO₃⁻	mg/l	70	<0,1	<0,1	<0,1	60	5	< 20	
SO₄⁻⁻	mg/l	160	180	96	120	5 500	2 000	120	

natürliche Grundwässer

bergbauversauert

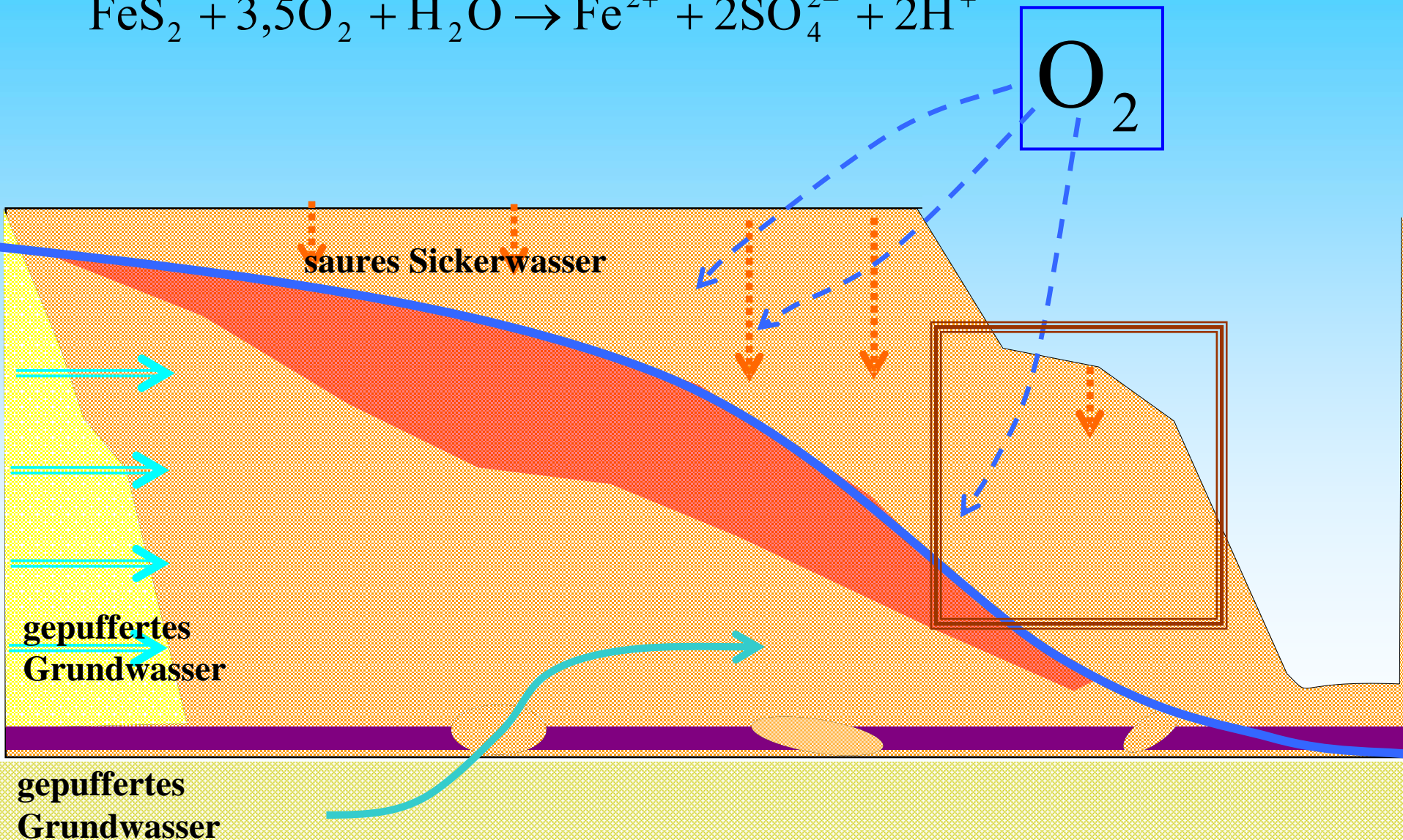
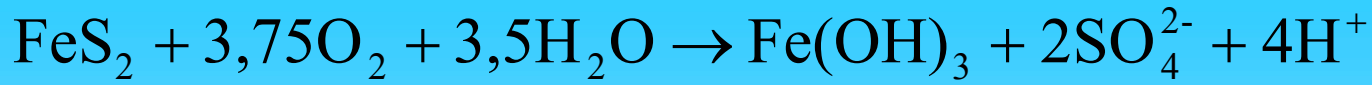
Versauerungsprobleme in der Lausitzer Bergbaufolgelandschaft

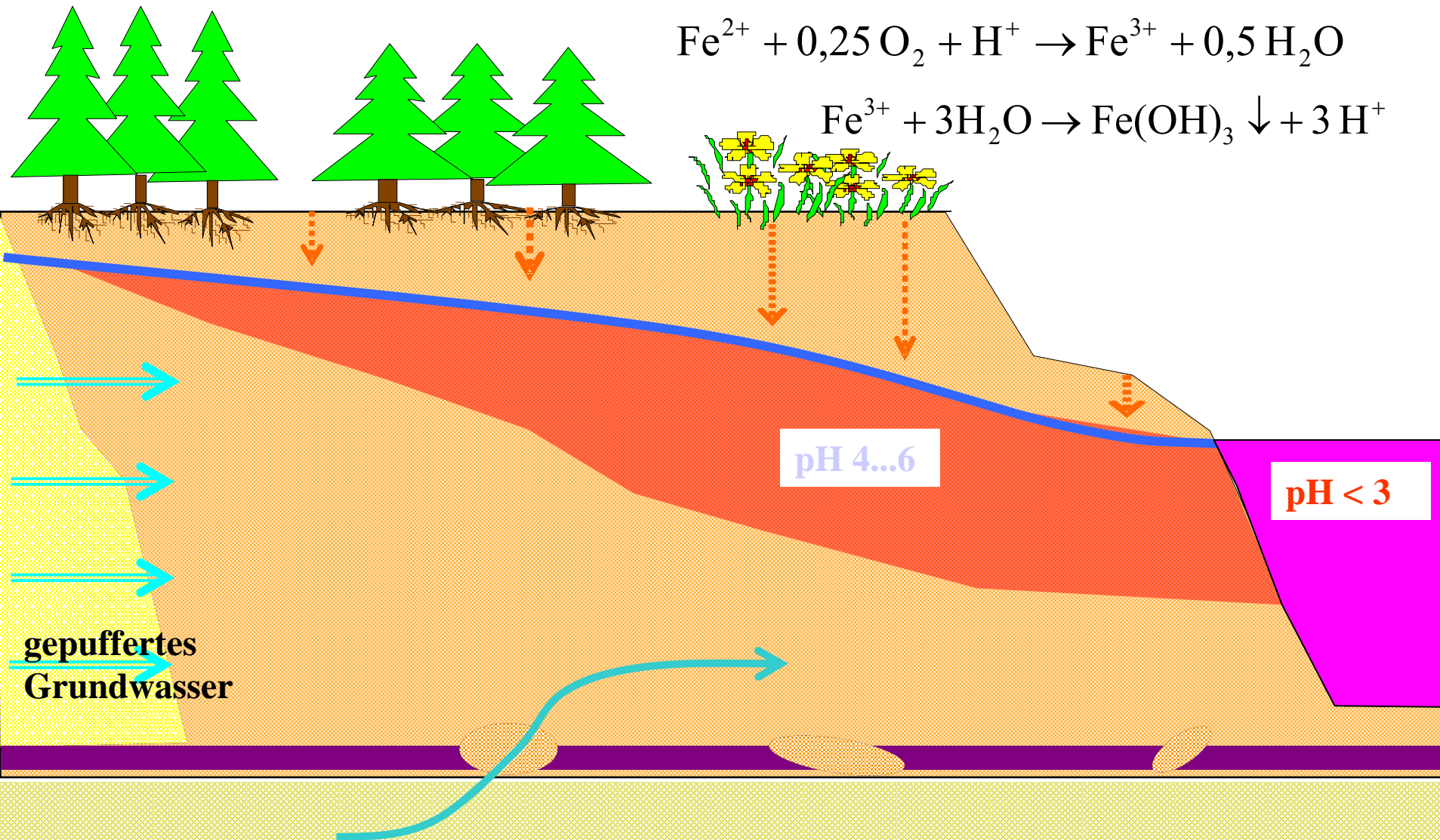


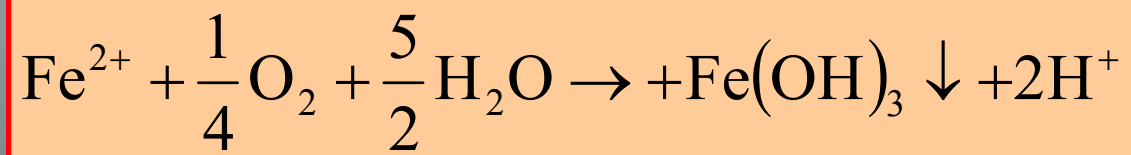
Lausitzer Braunkohlerevier

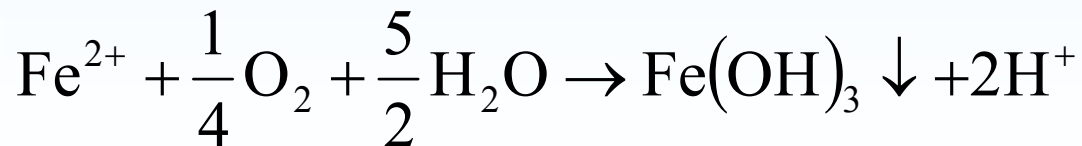
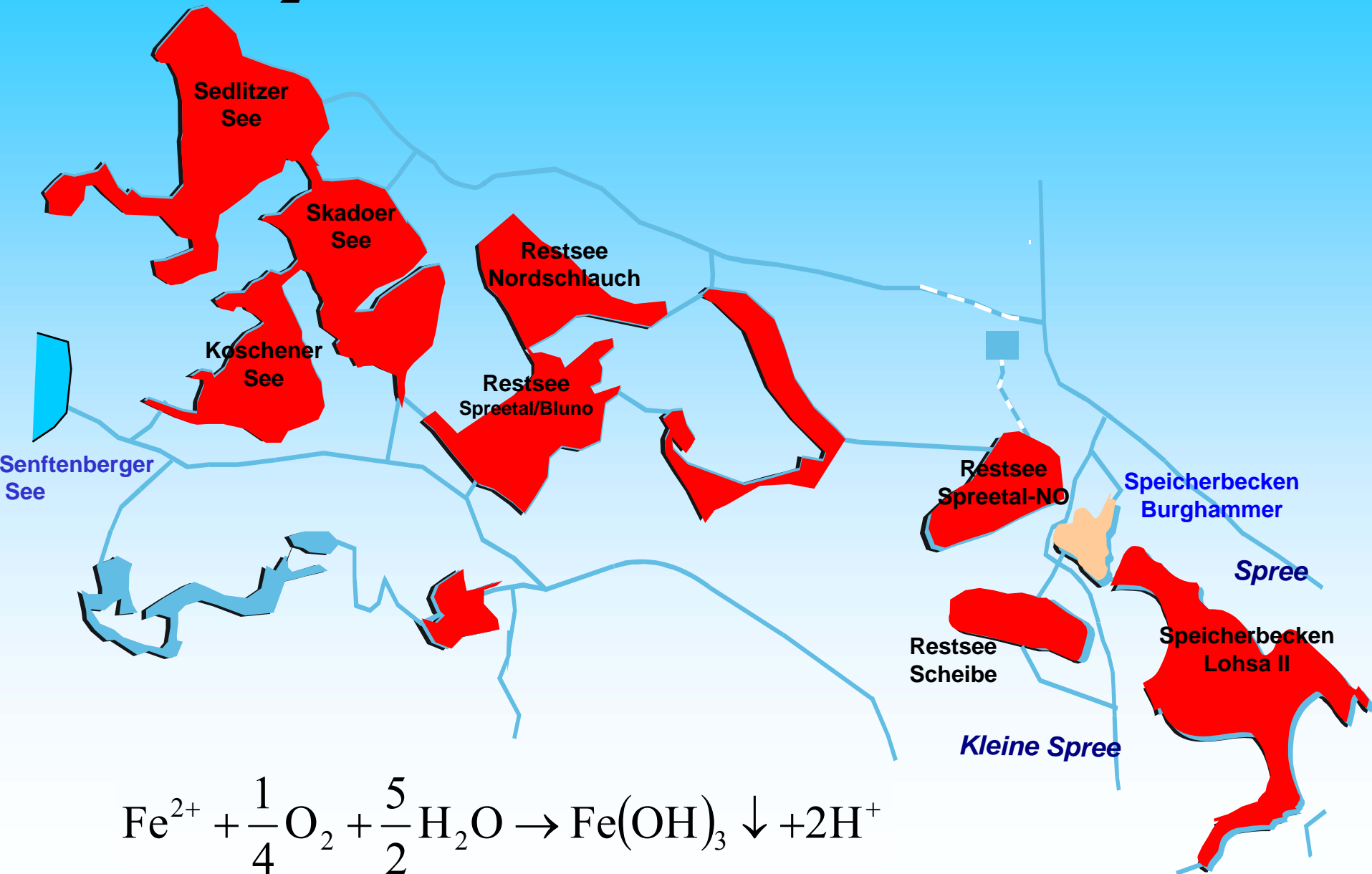
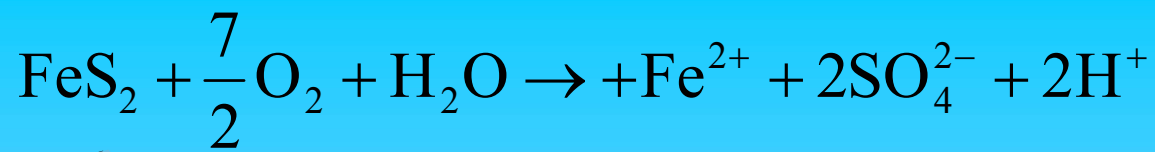


mo
09

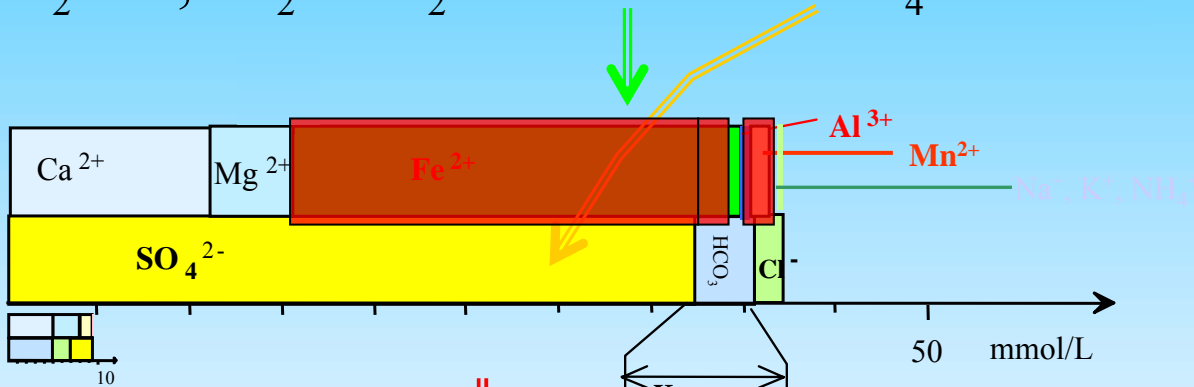
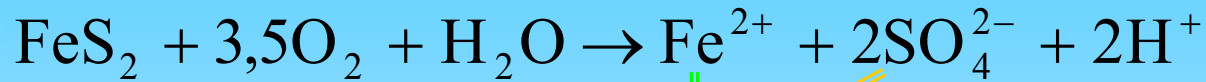






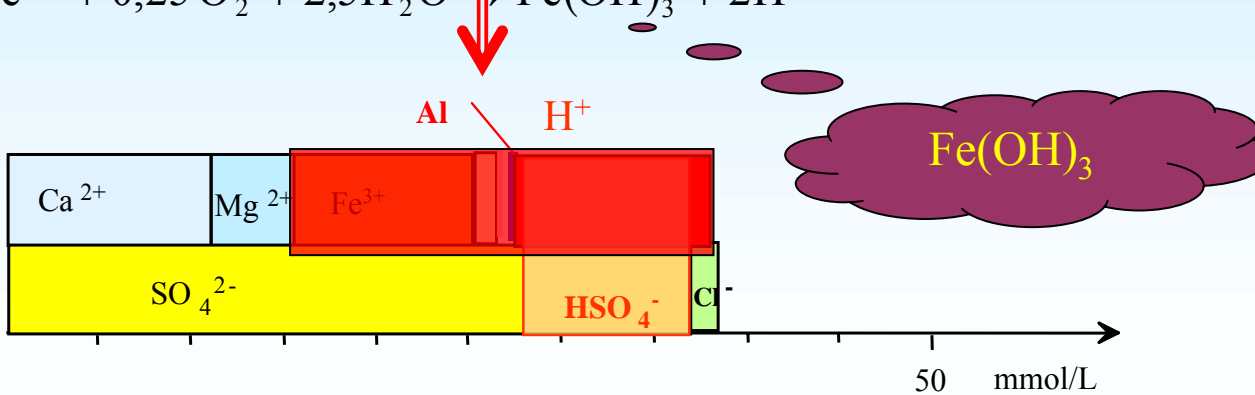


Pyritverwitterung



anoxisches AMD

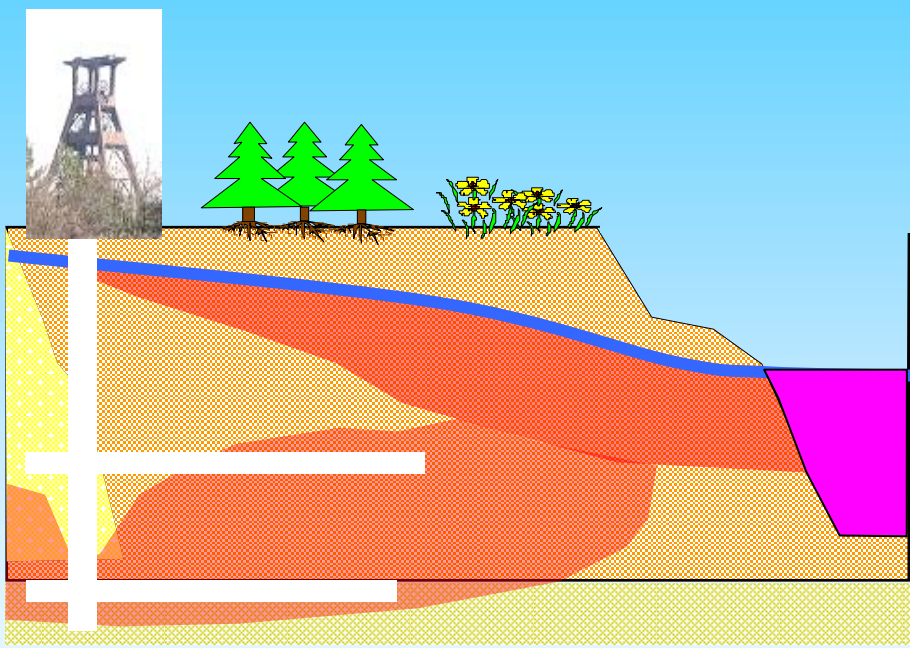
pH= 4 ... 6



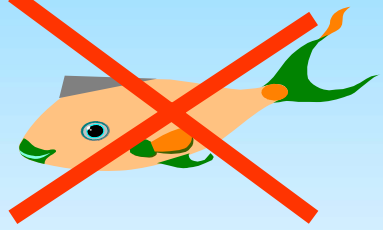
oxisches AMD

pH < 3

Beschaffenheitsprobleme



Säure



Sulfat SO_4

Betonkorrosion

Toxische Inhaltstoffe



Lehrstuhl Wassertechnik & Siedlungswasserbau

an der

BTU Cottbus



Grundlagen der Hydrochemie

<http://www.tu-cottbus.de/wassertechnik>

Lehre -> Skripte

