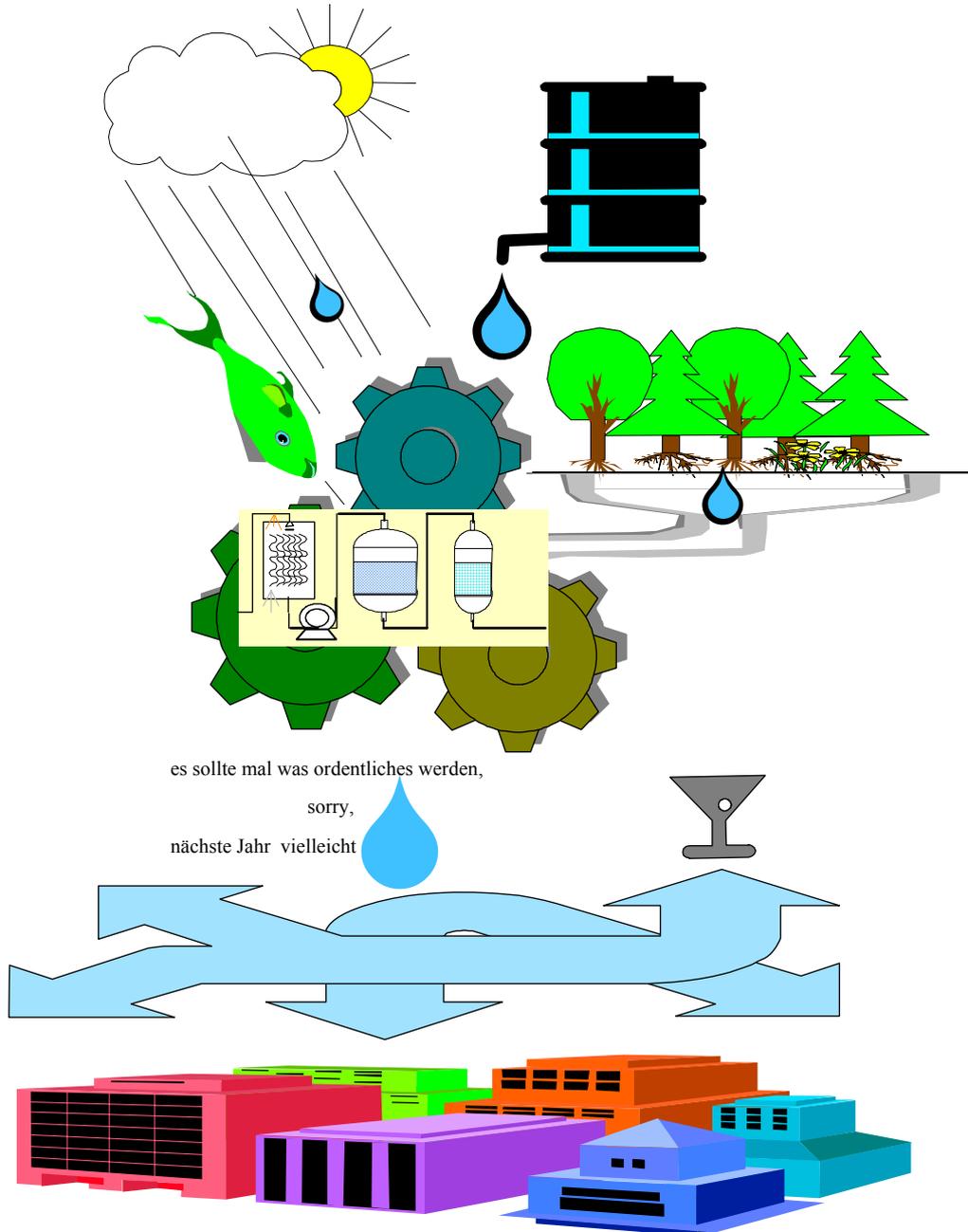


Hydrochemie der Wasseraufbereitung

Begleitmaterial zur Lehrveranstaltung

des LS Wassertechnik & Siedlungswasserbau der BTU-Cottbus



Ralph Schöpke

Inhalt:

1	Einführung in Wasseraufbereitungstechnologien	5
1.1	Aufbereitungsziele	5
1.2	Aufbereitungsapparate	7
1.3	Beispiele für Grundwasseraufbereitungstechnologien	7
1.4	Beispiele für die Oberflächenwasseraufbereitung	9
1.4.1	Oberflächenwasseraufbereitung über Grundwasseranreicherung	9
1.4.2	Direktaufbereitung von Oberflächenwasser	10
1.5	Bemessung von Wasseraufbereitungsanlagen	12
2	Die Rohwasseranalyse	12
2.1	Anorganische Wasserinhaltsstoffe	12
2.1.1	Betrachtung einer Grundwasseranalyse	12
2.1.2	Die gelösten Ionen	14
2.1.3	Die elektrische Leitfähigkeit	15
2.1.4	Die Wasserhärte	16
2.2	Organische Wasserinhaltsstoffe	17
2.2.1	Summenparameter für organische Stoffe	17
2.2.2	Parameter für spezifisches Umweltverhalten	17
2.2.3	Organische Stoffgruppen	19
2.2.3.1	Übersicht	19
2.2.3.2	Endokrine Stoffe	20
2.2.3.3	Algenbürtige Stoffe	21
2.3	Mikrobiologische Parameter	21
2.4	Grenzwerte	23
2.4.1	Begründung von Grenzwerten für Trinkwasser	23
2.4.2	Die Trinkwasserverordnung	24
2.4.3	Wichtige Grenz- und Richtwerte für Wasser und Boden	28
2.5	Beispiele für Grundwässer der Lausitz	29
3	Hydrochemische Zusammenhänge	31
3.1	Chemische Grundlagen	31
3.1.1	Chemische Gleichgewichte	31
3.1.2	Säure-Base-Gleichgewichte	32
3.1.3	Phasengleichgewichte	33
3.1.3.1	Verteilungsgleichgewicht mit Gasphasen	33
3.1.3.2	Lösungs-/Fällungs-Gleichgewichte	34
3.1.3.3	Sorptionsgleichgewichte an Oberflächen	35
3.1.3.4	Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten mittels Isothermen	37
3.1.3.5	RedOx-Gleichgewichte	38
3.2	pH und Pufferungsverhalten von Wässern	39
3.2.1	Berechnung der Ionenstärke und Plausibilitätskontrollen	39
3.2.2	Chemische Gleichgewichte im Wasser	40
3.2.3	Die allgemeine Titrationskurve der Kohlensäure	42
3.2.4	pH - Berechnungen hydrogencarbonatgepufferter Wässer	44
3.3	Die Calcitsättigung (Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht)	45
3.3.1	Sättigungsgleichgewichte im Wasser	45
3.3.2	Die Bedeutung der Calcitsättigung	46
3.3.3	Berechnung der Gleichgewichtskohlensäurekonzentration nach Tillmanns	47
3.3.4	Berechnung des Gleichgewichts-pH nach Langelier	48
3.3.5	Berechnungsverfahren der DIN 38 404 Teil 10	48
3.3.6	Experimentelle Bestimmungsmethoden	49

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

3.4	Redoxprozesse im Wasser	50
3.4.1	Biochemische Redoxprozesse	50
3.4.2	Herkunft von Eisen und Mangan im Grundwasser	50
4	Wasseraufbereitungstechnik	51
4.1	Anlagen zur Filtration über körnige Medien (Filter)	51
4.1.1	Charakteristische Größen eines Filters	51
4.1.2	Filterregenerierung	53
4.1.3	Körnige Filtermedien (Filtermaterial)	54
4.1.4	Aufbereitungswirkung von Filtern mit körnigen Materialien	55
4.1.5	Bemessung von Filtern	57
4.2	Anlagen zur Sedimentation	57
4.2.1	Grundprinzip	57
4.2.2	Technische Lösungen	59
5	Bemessung von Grundwasseraufbereitungsanlagen	59
5.1	Bemessung der Entsäuerung	59
5.1.1	Verfahrensvorauswahl	59
5.1.2	Entsäuerung durch Gasaustausch (Mechanische Entsäuerung)	60
5.1.3	Neutralisation durch Laugedosierung	62
5.1.4	Entsäuerung durch Filtration über alkalische Materialien	63
5.1.5	Entcarbonisierungsverfahren	66
5.1.5.1	Schnell- und Langsamentcarbonisierung	66
5.1.5.2	Entfernung der Karbonathärte durch <i>Ansäuern</i>	67
5.2	Enteisenung und Entmanganung	67
5.2.1	Grundlagen	67
5.2.2	Oxidation des Eisens	68
5.2.3	Autokatalytische Enteisenung	70
5.2.3.1	Reaktionen an der Kornoberfläche	70
5.2.3.2	Enteisenung über inerte Filtermaterialien	71
5.2.3.3	Enteisenung und Entsäuerung bei der Filtration über halbgebrannte Dolomite	72
5.2.4	Autokatalytische Entmanganung	73
5.2.5	Eisen(III)-Filtration	73
5.2.6	Rechnerische Bemessung von Eisen(II)- und Mangan(II)-Filtration	75
5.2.7	Bemessung für das Beispielgrundwasser	78
5.2.8	Biologische Enteisenung	79
5.2.9	Unterirdische Enteisenung und Entmanganung	80
5.3	Korrosion und Verkeimung bei der Wasserverteilung	81
5.4	Hydrochemische Berechnungen der Aufbereitungsprozesse mit PhreeqC	82
5.4.1	Anwendung geochemischer Berechnungsmodelle	82
5.4.2	Voraussetzungen und Randbedingungen	83
5.4.3	Einsatz eines modifizierten Basisdatensatzes	83
5.4.4	Definition eines hydrochemisch widerspruchsfreien Rohwassers	84
5.4.5	Berechnung einer Belüftung (Gasaustausch)	85
5.4.6	Berechnung der Enteisenung und Entmanganung	86
5.4.7	Einstellung der Calcitsättigung	87
6	Verfahren zur Aufbereitung von Oberflächenwässern in Kurzform	88
6.1	Flockungsprozesse	88
6.1.1	Wirkungsweise der Flockung	88
6.1.2	Flockungsmittel	90
6.1.3	Technische Flockung	91
6.1.4	Bemessung der Flockung	92
6.2	Ionenaustausch und Adsorptionsgleichgewichte	92
6.2.1	Grundlagen für den Ionenaustausch	92
6.2.2	Technologie und Bemessung	93

 Hydrochemie der Wasseraufbereitung

6.2.3	Anwendung des Ionenaustausches zur Nitrateliminierung (Das CARIX - Verfahren)	94
6.3	Aktivkohle	95
6.3.1	Wirkungs- und Einsatzbereich der Aktivkohle	95
6.3.1.1	Einsatzbereich	95
6.3.1.2	Herstellung	95
6.3.1.3	Eigenschaften und Wirkung	95
6.3.2	Einsatz von Pulverkohle	96
6.3.3	Aktivkohlefiltration	97
6.3.4	Regenerierung beladener Kornkohle	98
6.3.5	Adsorptionsmodellierung	98
6.4	Verfahren zur Oxidation und Desinfektion	99
6.4.1	Oxydationsmittel in der Übersicht	99
6.4.2	Chlorung und deren Nebenreaktionen	99
6.4.3	Ozonung	100
6.4.4	Desinfektion durch UV-Bestrahlung	100
6.5	Membranverfahren	101
6.6	Untergrundbehandlungsverfahren	102
6.6.1	Die biochemischen Verfahren Langsamsandfiltration, Grundwasseranreicherung und Uferfiltration	102
6.6.2	Reinigungswände (nach /R2318/)	104
7	Literatur	105
8	Stichwortverzeichnis	110
9	Abbildungen	113
10	Tabellen	114

1 Einführung in Wasseraufbereitungstechnologien

1.1 Aufbereitungsziele

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

Ziel der Aufbereitung ist es, Rohwasser unzureichender Qualität zu einem Reinwasser, das den Qualitätskriterien genügt und in ausreichender Menge zu überführen.

Wasseraufbereitung ist die Behandlung des Wassers, um seine Beschaffenheit dem jeweiligen Verwendungszweck und bestimmten Anforderungen anzupassen (DIN 4046).

Je nach dem verwendeten Rohwasser und den Qualitätsanforderungen kann die Aufbereitungstechnologie sehr unterschiedlich aussehen. Anforderungen an die Reinwasserqualität richten sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck:

- Brauchwasser
- Badewasser
 - chemische und bakteriologische Anforderungen,
 - Höchstwerte für Beckeninhalte,
 - Füllwasser mit Trinkwasserqualität

Vorschriften enthält DIN 19643, Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser (April 1984)

- Kesselspeisewasser (je nach Druckstufe):
 - härtfrei, Trinkwasser in chemischer Hinsicht
 - teilentsalzt
 - vollentsalzt, einfach

Spuren von Salzen und Kieselsäure(=>aufwendige Technologie) z.B. bei Zwangsdurchlaufkesseln mit Kesseldrücken >80bar

- Kühlwasser
 - Salzgehalt,
 - Korrosion,
 - biologische Aktivitäten
- Bewässerungswasser
 - Anforderungen der jeweiligen Kultur
 - mikrobiologische und chemische Anforderungen

- Trinkwasser

Leitsätze an das Trinkwasser (DIN 2000 /R0406/):

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

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.

Das Zusammenwirken verschiedener Technologien in einzelnen Aufbereitungsschritten ermöglicht die Beschaffenheitsveränderung bis zur gewünschten Qualität. Im Wesentlichen werden bei der Wasseraufbereitung unerwünschte Stoffe entfernt, wie

- Ungelöste (Suspendierte) Stoffe
- gelöste Gase (Kohlenstoffdioxid, Schwefelwasserstoff,... raus; Sauerstoff rein)
- Eisen und Mangan (Grundwasser)
- gelöste Salze (Enthärtung, Entsalzung)
- organische Stoffe
- Mikroorganismen und Viren (Desinfektion)

Darüber hinaus darf das Reinwasser mit den Transport- und Speichergefäßen keine unerwünschten Reaktionen eingehen (Korrosion, Ablagerungen, Lösung von Stoffen).

Tab. 1.1-1: Größeneinteilung von Wasserinhaltsstoffen

Größenklasse	Größe	Eigenschaften	Aufbereitungsverfahren	
grobdispers	>1cm	makroskopischer Bereich: Geschiebe in Flüssen, Baumstämme...	Rechen, Absetzbecken	
		Sand und Kies	Sedimentation	
		Pflanzen, Fisch, z. T. Zooplankton	Filtration	
	0,05m m	mikroskopische Bereich:		Mikrofiltration
				Flockung
0,5µm				
kolloiddispers	10- 6mm	Lichtstreuung, elektrische Doppelschicht	Flockung	
			Koagulation	
			Ultrafiltration	
molekulardispers		echt gelöste Stoffe keine Lichtstreuung	Chemisch	
			Adsorption, IAT Dialyse	

1.2 Aufbereitungsapparate

Für die Entfernung der genannten Stoffe werden physikalische und chemische Aufbereitungsprozesse eingesetzt, die in entsprechenden Apparaten ablaufen.

- Becken
 - Sedimentationsbecken
 - Reaktionsbecken
 - Speicherbecken
- Einrichtungen zum Gasaustausch
- Filter
 - offene Filter
 - Druckfilter
 - Langsamfilter
- Siebanlagen
- Einrichtungen zur Dosierung von Chemikalien
- Bestrahlungseinrichtungen (UV-Desinfektion)
- Membranverfahren

weitere Anlagen :

- o Rohrleitungen, Gerinne
- o Pumpen, Förderanlagen
- o Mess-, Regel-, Steueranlagen

Alle Aufbereitungsanlagen enthalten jeweils eine Auswahl der genannten Apparate.

1.3 Beispiele für Grundwasseraufbereitungstechnologien

Die meisten Grundwässer enthalten Eisen, Mangan und freie Kohlensäure in erhöhten Konzentrationen und müssen diesbezüglich aufbereitet werden.

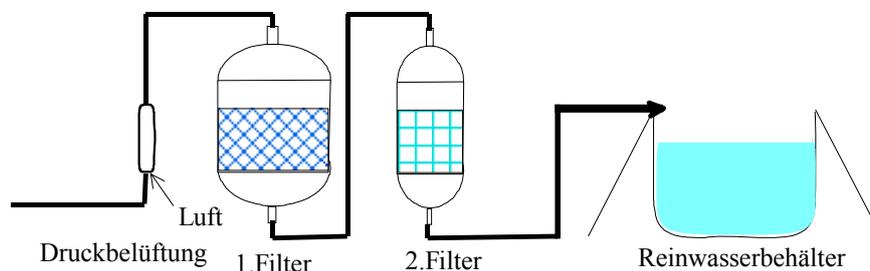


Abb. 1.3-1: Zweistufige Grundwasseraufbereitung

- Rohwasserförderung
 - Fördermenge
 - Förderdruck
 - Schwankungen
- Druckbelüftung

- geforderter Sauerstoffgehalt
- Luftbedarf (Menge, Druck)
- Apparat
- Enteisenungsfilter
 - Apparat (Durchmesser, Schichthöhe=> Filterfläche, Volumen)
 - Filtermaterial (Art, Schichthöhe, Körnung)
 - Spülung (Spülwasserpumpen, Abwasserbehandlung)
- Entmanganungsfilter (siehe Enteisenungsfilter)
- Reinwasserbehälter, Reinwasserförderung, Desinfektion

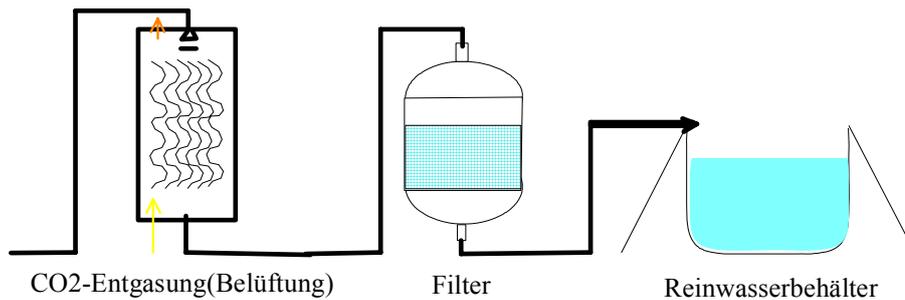


Abb. 1.3-2: Grundwasseraufbereitung mit offener Belüftung

Besonderheit:

- offene Belüftung zum Gasaustausch
 - geforderter Austrag an CO₂
 - Luft-Wasser-Verhältnis
 - Technologie (Gleichstrom, Gegenstrom, Kreuzstrom)
 - Apparat

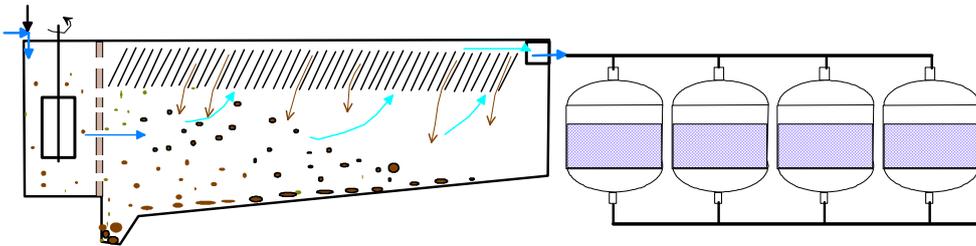


Abb. 1.3-3: Aufbereitung über Sedimentationsbecken und *Klarfiltration*

Anlage zur Aufbereitung hochbelasteter Rohwässer (Abb. 1.3-3)

- Flockungs- und Sedimentationsbecken
 - Chemikalien und Dosierung
 - Rührer
 - Beckengröße und Geometrie (Sedimentationsgeschwindigkeit...)
 - Einbauten (Parallelplattenabscheider)
 - Filter, oft auch offene Bauweise

1.4 Beispiele für die Oberflächenwasseraufbereitung

1.4.1 Oberflächenwasseraufbereitung über Grundwasseranreicherung

Die künstliche Grundwasseranreicherung hat in Deutschland eine weit mehr als hundertjährige Tradition. Die künstliche Grundwasseranreicherung wurde in Deutschland erstmals im Jahre 1875 im Wasserwerk Chemnitz praktiziert und dort bis in die dreißiger Jahre dieses Jahrhunderts genutzt. Die zweitälteste Anlage das Wasserwerk Zwickau ist seit 1890 bis heute in Betrieb (/R0452/).

- Uferfiltrat ist Grundwasser, das in der Nähe von Gewässern durch Versickerung von Oberflächenwasser im Untergrund gebildet wird (/R0284/). Vielfach werden bei nicht ausreichendem Grundwasserdargebot in Ufernähe von Gewässern Brunnengalerien mit dem Ziel zusätzlich Uferfiltrat zu gewinnen errichtet.
- Während Uferfiltrat auf natürlichem Wege entsteht, werden bei der künstlichen Grundwasseranreicherung zusätzliche Versickerungsanlagen errichtet.

Bezüglich Wirkprinzipien und Leistung sind Grundwasseranreicherung und Uferfiltration sich ähnlich. Die Prozesse im Versickerungsbereich entsprechen denen von Langsandsfiltern.

Die Grundwasseranreicherung ist ein komplex wirkendes Aufbereitungsverfahren bei dem sich folgende Wirkfaktoren überlagern:

- mechanische Zurückhaltung von partikulären Substanzen
- Sorption von Stoffen an der sich an der Wasser/Boden-Kontaktzone anreichernden Biomasse

Abb. 1.4-4 zeigt eine Technologie, wie sie über Versuche zur Neißewasseraufbereitung im Wasserwerk Görlitz konzipiert worden ist. (Durch den drastischen Rückgang des Wasserbedarfes nach 1989 hat sich der Bau dieser teuren Wasseraufbereitung erübrigt)

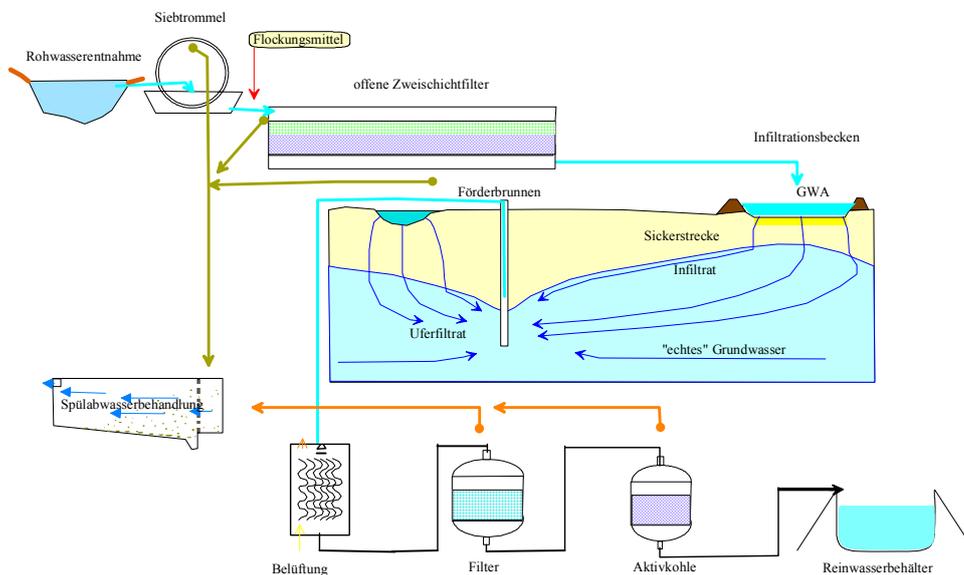


Abb. 1.4-4: Komplexe Oberflächenwasseraufbereitung über Grundwasseranreicherung (/G176/)

- Oberirdische Versickerung
 - Pflanzenbecken oder naturnahe Infiltration (Teiche oder Stauwiesen)
 - Sandbecken (Regenerierung manuell oder Räumtechnik)

- Unterirdische Versickerung über
 - Schluckbrunnen, (Regeneration durch Rückpumpen)
 - Versickerungsleitungen,
 - Sickerschlitze

Die Grundwasseranreicherung ist eine sehr praktikable Methode, um ausreichend vorhandene Mengen an Oberflächenwasser zu nutzen, ohne auf wesentliche Vorteile des Grundwassers verzichten zu müssen. Hinsichtlich der Wassergüte vermag sie viel zu leisten, jedoch nicht alles (/R0452/). Auf eine zusätzliche Behandlung des Grundwassers über eine einfache Grundwasseraufbereitung hinaus, kann in den meisten Fällen nicht verzichtet werden.

1.4.2 Direktaufbereitung von Oberflächenwasser

Ein Beispiel für die Direktaufbereitung von Rheinwasser zeigt Abb. 1.4-5. Eingesetzt werden dabei folgende Technologien:

- Siebe
- Flockung
- Ozonung
- Aktivkohle
- Schlammbehandlung

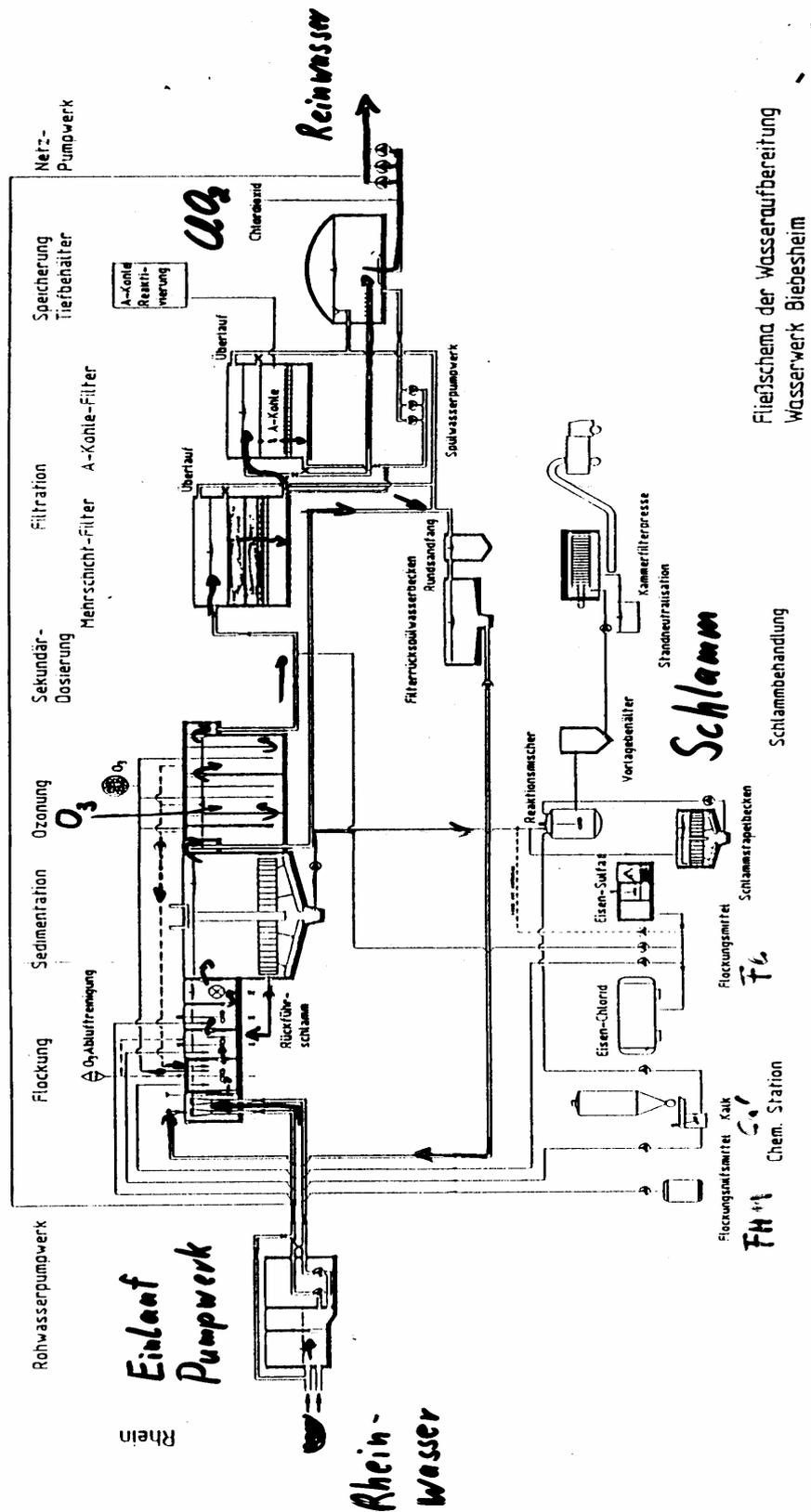


Abb. 1.4-5: Direktaufbereitung von Oberflächenwasser (Rheinwasser zu Reinerwasser)

1.5 Bemessung von Wasseraufbereitungsanlagen

Die Bemessung von Wasseraufbereitungsanlagen stellt einen komplizierten mehrstufigen Prozess dar.

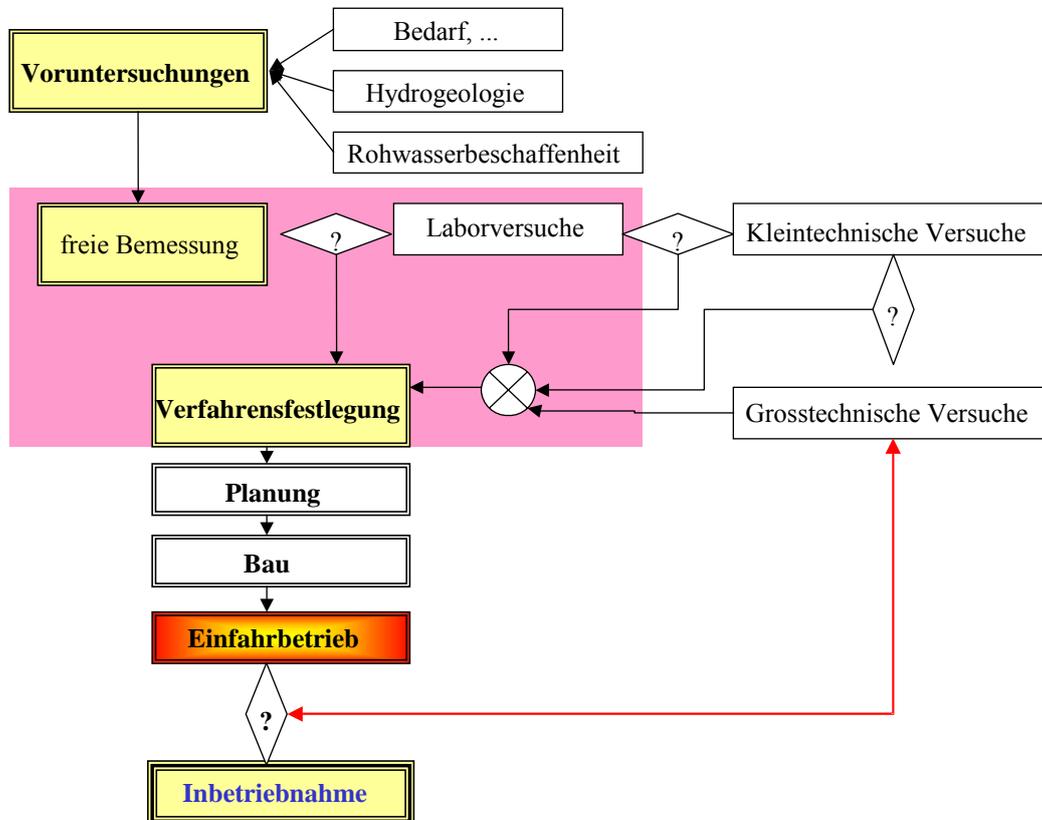


Abb. 1.5-6: Ablaufschema für die Festlegung eines Wasseraufbereitungsverfahrens. (Im gekennzeichneten Kasten befinden sich die Schwerpunkte dieser Lehrveranstaltung.)

Dabei ist das jeweilige Verfahren unter ökonomischen und ökologischen Aspekten zu prüfen. Risiken von Fehlbemessungen aber auch Veränderungen der Rahmenbedingungen sind zu kalkulieren. Dafür sind ggf. sogar nachträgliche ergänzende Untersuchungen erforderlich. Letztendlich wird erst im Einfahrbetrieb die Anlage optimiert.

2 Die Rohwasseranalyse

2.1 Anorganische Wasserinhaltsstoffe

2.1.1 Betrachtung einer Grundwasseranalyse

Die Trinkwasserqualität wird entscheidend von der Rohwasserbeschaffenheit beeinflusst. Zivilisationsbedingte Belastungen der Oberflächengewässer und des Grundwassers mit Schad- und Störstoffen beeinträchtigen die Qualität des für die Trinkwasserversorgung genutzten Rohwassers. Deshalb erfordert die Sicherstellung der Trinkwasserversorgung auch die ausreichende Kenntnis der Beschaffenheit des jeweiligen genutzten Rohwassers (DVGW W254)

- o Als Rohwasser wird jenes Wasser bezeichnet, das einem Gewässer zur Nutzung entnommen wird. (DVGW W254)

Eine Wasseranalyse ist immer eine Auswahl von Parametern. Je nach Standpunkt, kann man sie mehr oder weniger vollständig nennen. Bei der Untersuchung von Gewässern, Trink- und Abwässern gibt es jedoch eine Reihe Parameter, auf die der Chemiker Wert legt. Dazu gehören neben dem Anteil Unge-lösten, die Konzentrationen der Hauptionen, also derjenigen An- und Kationen, die im wesentlichen den Salzgehalt bestimmen.

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

Die anorganischen Wasserinhaltsstoffe werden an Hand einer Beispielanalyse eines Niederlausitzer Rohwassers erläutert.

Für die richtige Interpretation der Analyse sind folgende Informationen notwendig:

- Probenahmedatum, Zeit, Ort, Entnahmeart, Laboreingang, Vor-Ort-Untersuchungen
 - Repräsentativität der Analyse(n) oder einzelner Parameter
 - Beurteilung der richtigen Probenahme (Verdachtsmomente)
- organoleptische Aussagen (Verdachtsmomente)
 - Geruch
 - (Geschmack)

Die gelösten Stoffe werden allgemein im mg/L oder g/m³ angegeben. Chemische Berechnungen werden mit den molaren Konzentrationen c [mol/L] durchgeführt. Diese werden nach Division durch die Molmasse M erhalten. (siehe Spalten "Rechenwerte" in Tab. 4.1-1).

Tab. 2.1-1: Analyse eines Niederlausitzer Grundwassers (Beispielanalyse)

Parameter	Einheit	Wert	Rechenwerte					
Bez.	Grundwasser		M	c	z	c·z2	Kation	Anion
Datum	xx.xx.19xx		g/mol	mmol/L			mmol/L	mmol/L
Temp	°C	10,0						
pH	l	7,10						
Ltf	µS/cm	920						
Abf. St.	mg/L	n.n.						
m	K _{S4,3}	mmol/L						
-p	K _{B8,2}	mmol/L						
GH	°dH	22,4	(2,8)					
KH	°dH	14,0	(2,8)					
	HCO ₃ ⁻	mg/L	61	5,00	-1	5,00		-5,00
Ca-H	°dH	14,0	(2,8)					
Mg-H	°dH	8,4	(2,8)					
	Ca ⁺⁺	mg/L	40,1	2,49	2	9,98	4,99	
	Mg ⁺⁺	mg/L	24,3	1,48	2	5,93	2,96	
CO ₂	mg/L	44,0	44	1,00	0	0,00		
O ₂	mg/L	0,00	32	0,00	0	0,00		
Fe-G	mg/L	1,40	55,8	0,03				
Fe ²⁺	mg/L	1,40	55,8	0,03	2	0,10	0,05	
Mn ²⁺	mg/L	0,30	54,9	0,00	2	0,02	0,01	
NH ₄ ⁺	mg/L	0,90	18	0,05	2	0,20	0,10	
NO ₂ ⁻	mg/L	0,01	46	0,00	-1	0,00		-0,00
NO ₃ ⁻	mg/L	0,10	62	0,00	-1	0,00		-0,00
PO ₄ ³⁻	mg/L	0,20	95	0,00	-3	0,02		-0,00
SO ₄ ²⁻	mg/L	120	96	1,25	-2	5,00		-2,50
Cl ⁻	mg/L	71	35,5	2,00	-1	2,00		-2,00
Na ⁺	mg/L	30	23	1,30	1	1,30	1,30	
K ⁺	mg/L	6,0	39,1	0,15	1	0,15	0,15	
			Summe			29,70	9,57	-9,51
CSV	Oxidierbarkeit	mg/L				* 0,5		
E254	SAK254	l/m				14,85		
			Ionenstärke					

Für einige Parameter gibt es unterschiedliche Bezeichnungen (Synonyme), die in Tab. 2.1-1 gekennzeichnet worden sind. Dadurch kann eine Wasseranalyse umfangreicher erscheinen als tatsächlich an Information enthalten ist.

2.1.2 Die gelösten Ionen

Der Gesamtgehalt von ionogen gelösten Stoffen ist der Salzgehalt, der sich aus der Analyse berechnen lässt. Zusammen mit den meist vernachlässigbaren nichtionogen gelösten Stoffen wurden sie früher als Abdampfrückstand AR [mg/L] bestimmt. Die Methodensammlung zur Auswertung und Darstellung von Grundwasserbeschafftheitsdaten (DVWK-Schriften 89, /R0870/) nennt mögliche Klassifizierungen (Tab. 2.1-2) auf Basis des Gehaltes gelöster Stoffe.

Tab. 2.1-2: Klassifizierung von Wässern nach dem Salzgehalt /R0870/

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

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 Ladungskonzentrationen c_e in den Spalten Kationen und Anionen der Tab. 2.1-1 berechnen sich nach Gleichung (2.1.1) aus dem Produkt der molaren Konzentration mit der Ladungszahl z .

$$c_e = \frac{z \cdot c}{M} \quad (2.1.1)$$

Die Summe der positiven Ladungen ergibt sich aus der Summe der Kationen, analog, die der negativen Ladungen aus der Summe der Anionen. Beide Summen sollten gleich sein. Die Differenz zwischen An- und Kationensumme gibt den Ionenbilanzfehler an. Dieser sollte möglichst unter 5 % liegen. Man muss jedoch auch aus unvollständigen und teilweise ungenauen Analysen ein Höchstmaß von Informationen gewinnen können.

Die Hauptkat- und Anionen können grafisch gegenüber dargestellt werden um damit einen schnellen Überblick über die Wasserbeschafftheit zu erhalten. Unter den vielen Möglichkeiten wird hier je ein Balkendiagramm (Abb. 2.1-1) für die Kat- und Anionen bevorzugt.

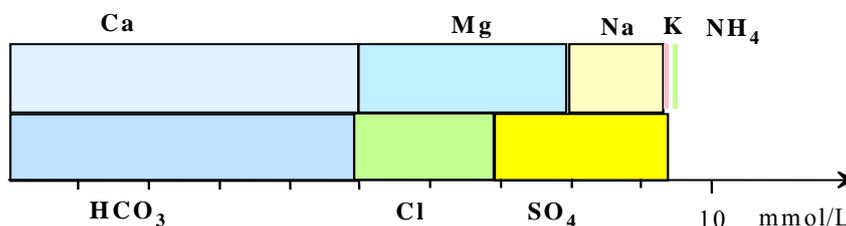


Abb. 2.1-1: Grafische Gegenüberstellung von Kat- und Anionen des Beispielgrundwassers

Und daraus ist bereits zu erkennen welche Ionen in der Regel den Salzgehalt norddeutscher Grundwässer im Lockergestein bestimmen:

Kationen:

Natrium, Kalzium, Magnesium

Anionen:

Chlorid, Hydrogencarbonat, Sulfat (und manchmal Nitrat)

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

In Trinkwässern spielen Ammonium, Kalium, Eisen, Phosphate und organische Ionen bei der Ladungsbilanzierung nur eine untergeordnete Rolle.

Tab. 2.1-3: Hauptan- und Kationen natürlicher Grund- und Oberflächenwässer und ihre Bedeutung für die Trinkwasserbeschaffenheit und Trinkwassergrenzwerte

Parameter	Grenzwert TVO ⁽¹⁾	Begründung	Behandlung
Natrium	200 mg/L	unterhalb des Geschmacksschwellwertes	Ionenaustausch, Vollentsalzung
Calcium	(400) mg/L	<i>Calcitsättigung</i>	Entkarbonisierung, Neutralaustausch
Magnesium	50 mg/L 120 mg/L	geogen, "Bittersalz"	Entkarbonisierung, Neutralaustausch
Kalium	(12) mg/L (50) mg/L	Fäkalindikator geologisch bedingt	Ionenaustausch, Vollentsalzung
Ammonium	0,5 mg/L 30 mg/L	Fäkalindikator geologisch bedingt	biologische Verfahren, zB bei der "Grundwasseraufbereitung"
Eisen	0,2 mg/L 0,5 mg/L	Geschmack, Trübung, Rohrnetz Kleinanlagen < 1000m ³ /a	Enteisenung, Entmanganung: "Grundwasseraufbereitung"
Mangan	0,05 mg/L 0,20 mg/L	Geschmack, Trübung, Rohrnetz Kleinanlagen < 1000m ³ /a	
Chlorid	250 mg/L	Geschmack ab etwa 400 mg/L, Salzbelastung	
Hydrogen-carbonat		<i>Kalzitsättigung</i>	Entkarbonisierung, Ausgasen nach Ansäuern
Sulfat	240 mg/L 500 mg/L	Betonkorrosion, Salzbelastung geogen	Ionenaustausch, Vollentsalzung
Nitrat	50 mg/L	Methämoglobinämie	Ionenaustausch, Umkehrosiose, biologische Verfahren

Die Parameter Eisen und Mangan haben primär keine toxikologische Bedeutung. Sie beeinträchtigen jedoch den Geschmack und fallen braun bzw. schwarz aus. Dadurch können Rohrleitungen "zuwachsen".

Werden Ablagerungen von der Rohrwandung abgelöst, kann das Wasser erheblich braun (Eisen) bis schwarz (Mangan) getrübt werden. Dadurch können Armaturen undicht und Wäsche verschmutzt werden, abgesehen von der Unappetitlichkeit des Wassers.

- o Eine schwache gelbliche "Färbung" (eigentlich Trübung) durch Eisen fällt ab etwa 0,5 mg/L auf.
- o Der Eisengrenzwert der Trinkwasserverordnung wurde auf 0,2 mg/L festgelegt.

Bereits Spuren von Mangan werden im Rohrnetz mikrobiell oxidiert und an der Wandung abgelagert. Deshalb sollten nicht mehr als 0,02 mg/L Mangan im Trinkwasser enthalten sein.

- o Der Mangangrenzwert der Trinkwasserverordnung wurde auf 0,05 mg/L festgelegt.

Diese Grenzwerte, zusammen mit der Forderung nach Calcitsättigung und bakteriologischer Eignung, bestimmen die meistens Aufbereitungstechnologie für Grundwässer.

2.1.3 Die elektrische Leitfähigkeit

Mit der elektrischen Leitfähigkeit wird die Summe ionischer Bestandteile erfasst. Nach DIN 27 888 bzw. ISO 7888 gilt:

- o Der Reziprokwert des Widerstands, gemessen an den entgegen gesetzten 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.

Sie wird ausgedrückt in Siemens je Meter, Gleichung (2.1.2) (alte Dimensionen mS/cm, mS/cm; neu aber wenig gebräuchlich: mS/m).

$$1 \frac{\text{mS}}{\text{cm}} = \frac{1}{1000\Omega \cdot 0,01\text{m}} = \frac{1}{10\Omega\text{m}} = 100 \frac{\text{mS}}{\text{m}} \quad (2.1.2)$$

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

Die elektrische Leitfähigkeit steigt mit der Temperatur des Wassers. Die bei beliebigen Temperaturen gemessenen Werte werden meist auf 25 °C umgerechnet.

Bedingt durch die unterschiedlichen Äquivalentleitfähigkeiten der einzelnen Ionen, besteht kein einfacher Zusammenhang zwischen der gemessenen Leitfähigkeit und dem Salzgehalt der Lösung.

Zwischen den Konzentrationen der gelösten Ionen (c_i) mit ihren jeweiligen Äquivalentleitfähigkeiten und Ladungszahlen (z_i) besteht nur in stark verdünnten Lösungen ein annähernd linearer Zusammenhang. KOß (1997, /R0944/) gibt für den Bereich 200 bis 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und 20 °C Gleichung (2.1.3) an:

$$\text{Ltf} \approx 27,3 \frac{\text{S}/\text{m}}{\text{mmol}/\text{L}} \sum_i^{\infty} c_i \cdot z_i \quad (2.1.3)$$

Der Einfluss der Zusammensetzung der Lösung auf die elektrische Leitfähigkeit wird mit zunehmender Gesamtkonzentration immer komplexer. Die von EVANGÉLOU (1995, /R0938/) zusammengestellten Beziehungen zur Berechnung der Leitfähigkeit aus der Wasseranalyse sind kaum noch anwendbar. Die Leitfähigkeiten der natürlichen (nicht bergbaubeeinflusste) Lausitzer Gewässer liegen zwischen 100 und 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

2.1.4 Die Wasserhärte

Den Begriff der Wasserhärte sollte nicht mehr angewendet werden.

- o Unter der Gesamthärte GH versteht man die Summe der Konzentration von Erdalkalielelementen, also Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} , die sich aber im Wesentlichen aus Kalzium und Magnesium zusammensetzt.
- o Die Karbonathärte KH oder temporäre Härte entspricht der Hydrogencarbonatkonzentration HCO_3^- .

Ursprünglich wurde die Karbonathärte der Gesamthärte als Anion gegenübergestellt (Kalzium/Magnesium-Hydrogenkarbonat).

- o Die Differenz zwischen Gesamthärte und Karbonathärte wurde Nichtkarbonathärte NKH genannt.

$$\text{NKH} = \text{GH} - \text{KH} \quad (2.1.4)$$

Entsprechend hilflos stand man dann einigen Wässern gegenüber, deren Hydrogencarbonatkonzentration größer als die der Erdalkalien ist.

Maßeinheit der Härte in Deutschland war das °dH (Grad deutscher Härte).

$$1^\circ\text{dH} = 10\text{mg}/\text{L CaO} = \frac{10\text{mg}/\text{L}}{56\text{mg}/\text{mmol}} = \frac{1}{5,6} \text{mmol}/\text{L} = 0,1786\text{mmol}/\text{L} \quad (2.1.5)$$

Die Größen GH, Ca-H und Mg-H in Tab. 2.1-1 sind somit nur Synonyme für die Calcium und Magnesiumkonzentration und in der Spalte Molmasse wird der der Molmasse analoge Umrechnungsfaktor zur Äquivalentkonzentration in Klammern angegeben.

Die Härtebildner Calcium und Magnesium reagieren mit Detergenzien zu den so genannten Kalkseifen. Die Einteilung der Wasserhärte nach dem Waschmittelgesetz zeigt Tab. 2.1-4.

Tab. 2.1-4: Einteilung in Härtebereiche nach dem "Waschmittelgesetz" (zit. /R0870/)

Bereich	°dH	mmol/L (Ca + Mg)/2
Härtebereich 1	0 - 3,6	0 - 1,3
Härtebereich 2	3,6 - 7,0	1,3 - 2,5
Härtebereich 3	7,0 - 10,6	2,5 - 3,8
Härtebereich 4	> 10,6	> 3,8

Die Beispielanalyse liegt danach im Härtebereich 4. Die Hydrogencarbonatkonzentration (Karbonathärte) bestimmt das Puffervermögen des Wassers und im Zusammenhang mit der gelösten Kohlensäure den pH-Wert (siehe auch Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht).

2.2 Organische Wasserinhaltsstoffe

2.2.1 Summenparameter für organische Stoffe

Auf Grund der Vielzahl organischer Verbindungen lassen sich nicht alle in natürlichen Wässern vorkommende Stoffe bestimmen. Deshalb werden Summenparameter eingesetzt die die Gesamtkonzentration einzelner Elemente (organischer Kohlenstoff, ...) oder gemeinsame Eigenschaften (Lichtabsorption, ...) in einem Wert zusammenfassen.

In der Trinkwasserverordnung sind abgesehen von der Oxidierbarkeit keine Summenparameter aufgeführt. Das liegt vor allem daran, dass zur Beurteilung der organischen Gesamtbelastung deren Gesamtkonzentration allgemein nicht ausreicht. Die Wasserversorgungsunternehmen kennen ihre Wässer aufgrund jahrelanger Erfahrungen recht gut. Deshalb können sie mittels verschiedener Summenparameter ihre spezielle Aufbereitungstechnologie recht gut beurteilen.

- o 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). Im Trinkwasser nach Praxis der Versorgungsunternehmen sollten sich nicht mehr als 4 mg/L C, hauptsächlich als Stoffe des Huminkomplexes befinden.
- o 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.
- o 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.
- o SAK₂₅₄ = Spektraler Absorptionskoeffizient bei $\lambda=254$ nm, entspricht dem Vorkommen ungesättigter, aromatischer und heteroatomhaltiger organischer Verbindungen.

Die organischen Chlorverbindungen werden aus dem Wasser an Aktivkohle adsorbiert, angereichert und nachgewiesen. Die Adsorption ist nicht vollständig, weshalb der gemessene AOX nicht mit dem DOX identisch ist. Ähnlich ist es mit dem EOX, der die mit einem organischen Lösungsmittel meist aus Feststoffen oder Böden extrahierbaren organischen Chlorverbindungen repräsentiert.

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

(angegeben in $\mu\text{g/L Cl}$)

2.2.2 Parameter für spezifisches Umweltverhalten

Bezüglich des Umweltverhaltens unterscheidet man in konservative-, persistente- und refraktäre organische Stoffe. Diese Einteilung hat auch für die Beurteilung des Aufbereitungsverhaltens eines Wassers Bedeutung.

- o konservative Stoffe sind keinen Stoffwandlungs- und Austauschprozessen unterworfen
- o persistente Stoffe sind keinen biochemischen Prozessen unterworfen
- o refraktäre organische Stoffe: Als refraktär werden solche organischen Stoffe bezeichnet, deren Umwandlungs- oder Abbaugeschwindigkeit im Ökosystem relativ gering ist und daher in einem gegebenen System eine entsprechend große Verweil- oder Lebensdauer haben (/R262/). Meistens werden Huminstoffe darunter verstanden

Fließgewässer werden sowohl als Vorfluter für Abwassereinleitungen als auch zur Trinkwassergewinnung herangezogen. Art und Menge der eingeleiteten Abwasserinhaltsstoffe bestimmen den Gewässerzustand, an dem aus der Sicht der Trinkwasserversorgung ganz bestimmte Anforderungen zu stellen sind. Eine Bewertung von biologisch gereinigten Abwässern aus der Sicht der Trinkwasserversorgung muss

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

sich daher am Weg der Abwasserinhaltsstoffe durch die Natur (Vorfluter, Bodenpassage) über das Wasserwerk bis hin zum Trinkwasserverbraucher orientieren (/R1103/). Insbesondere bezüglich des Wasseraufbereitungsverhaltens (Abb. 2.2-1) von organischen Abwasserinhaltsstoffen unterscheidet man nach /R1103/ auch in:

- o Biologisch abbaubare Stoffe
- o Wasserwerksrelevante Stoffe (WWR, (/R1564/)), sie sind biologisch resistent. Die eingesetzte Testfilterbehandlung nach SONTHEIMER stellt dabei eine modellhafte Abbildung einer Bodenpassage dar.
- o Trinkwasserrelevante Stoffe (TWR, (/R1563/)), das sind biologisch resistente Stoffe, die mit der Adsorptionsanalyse als nichtadsorbierbar und schlecht adsorbierbar an Aktivkohle eingestuft werden.

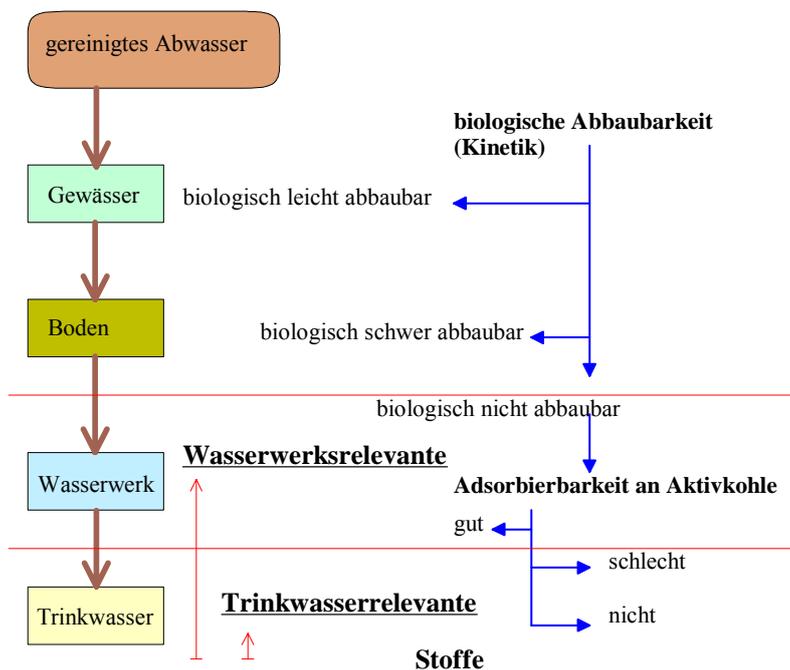


Abb. 2.2-1: Einteilung von Rohwässern in wasserwerksrelevante und trinkwasserrelevante Stoffe (nach SONTHEIMER (/R1103/))

Für die Einteilung nach der biologischen Abbaubarkeit wurde eine Testfilteranlage (Abb. 2.2-2) entwickelt. Diese stellt einen aeroben Kreislauffilter dar, auf dessen innerer Oberfläche sich Mikroorganismen ansiedeln, die organische Inhaltsstoffe abbauen. Nach entsprechend langer Behandlungszeit bleiben die wasserwerksrelevanten Stoffe im Kreislaufwasser übrig. Zum Zwecke der Einarbeitung der Biologie kann das Kreislaufwasser mehrfach durch frisches Probewasser ausgetauscht werden. Auch eine kontinuierliche Fahrweise als durchströmter Kreislaufreaktor ist möglich.

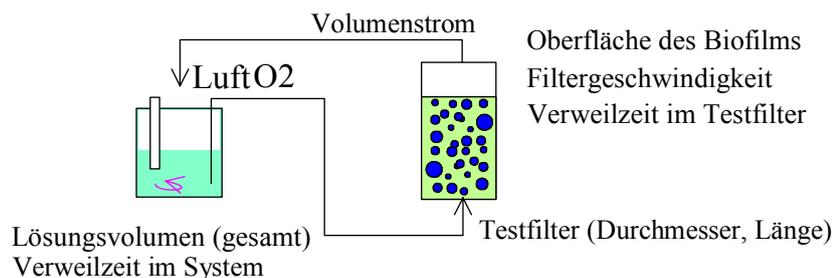


Abb. 2.2-2: Standardanordnung einer Testfilteranlage ohne technisches Zubehör

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

Grundsätzlich sollten alle Apparaturen, mit denen die biologisch abbaubaren Stoffe aus einem Probewasser abgetrennt werden können, zur Bestimmung wasserwerksrelevanter Stoffe geeignet sein. Bei der Bewertung konkreter Wässer ist es angebracht, die Randbedingungen für den biologischen Abbau den vorliegenden Gegebenheiten anzupassen. GERLACH (/R1108/) verwendete Bodensäulen zur Bestimmung der WWR aus Havelwasser unter Bedingungen der Uferfiltration. Zur Detektion wurden DOC, CSB, SAK₂₅₄, UV/VIS-Spektrum, AOX, ggf. Molekulargewichtsverteilungen über Gelchromatografie, Adsorptionsanalyse u.s.w. eingesetzt. Die Abbaukinetik der biologisch abbaubaren Stoffe konnte häufig nach einem Zeitgesetz 1.Ordnung beschrieben werden (/R1559/), (/R1747/).

Die Adsorptionsanalyse in ihrer ursprünglichen Form lässt allerdings nur eine Aussage über den DOC zu. Alternativ dazu bestimmten GIMBEL et al. (/R1564/) die Gleichgewichtskonzentrationen im Batch-Versuch für zwei Aktivkohledosen. Als Ergebnis werden zwei Werte für die trinkwasserrelevanten Stoffe erhalten. Der Stoffanteil für eine Dosis von 20 mg/L (TWR₂₀) ist nicht bzw. nur sehr schlecht an Aktivkohle adsorbierbar und kann somit einen Adsorber relativ leicht passieren. Der Stoffanteil, der im Gleichgewicht mit 500 mg/L steht (TWR₅₀₀), bricht sehr frühzeitig nach einer Regenerierung durch.

Wasserwerksrelevante Stoffe von Roh- und Abwässern, die mit unterschiedlichen Versuchsanordnungen bestimmt worden sind, enthält Tab. 2.2-1.

Tab. 2.2-1: Zusammenstellung von wasserwerks- und trinkwasserrelevanten Stoffen

Rohwasser		Jahr	DOC [mg/L]				SAK ₂₅₄ [1/m]			
			RW	WWR	TWR ₂₀	TWR ₅₀ 0	RW	WWR	TWR ₂₀	TWR ₅₀ 0
Neiße/Görlitz	G176	1981-82					14,0	5,0		1,0
Rhein und Ruhr	R1563	1985-87	3,0	2,0	1,3	0,7	6,7	4,6		
Havel	R1564	1994-95	7,4	6,3	5,4	1,1	18,6	16,3	12,6	1,2
Elbe (Mittellauf) und Saale	R1564, R1108	1994-96	4,7	3,6	2,8	0,6	11,8	9,8	6,4	0,5
Kommunale Kläranlagen am Rhein	R1559	1986-87	17 (10-33)	7 (5-10)	2,2 (1,6-5)	2,2 (1,6-5)				
Papierfabrik	R1559	1986-87	185,0	91,8						
Ablauf Anaerobreaktor		2001	93,0	1,8			22,0	0,0		

2.2.3 Organische Stoffgruppen

2.2.3.1 Übersicht

Weiterhin lassen sich die organischen Stoffe auch nach chemischphysikalischen Gesichtspunkten klassifizieren

- Ungelöstes
- gelöste organische Stoffe aus dem natürlichen Stoffkreislauf
- Diese Stoffe lassen sich meist zu physiologisch unbedenklichen Stoffen abbauen. Probleme können durch die erhöhte Bakteriendichte oder Sauerstoffzehrung auftreten
- Typische anthropogene Stoffe in der Umwelt

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

Tab. 2.2-2: Organische Stoffgruppen im Wasser und bevorzugte Aufbereitungsverfahren

Stoffgruppe	Aufbereitungsverfahren
Ungelöstes	
Detritus, abgestorbene Organismen, Abwasserpartikel...	Flockung, Sedimentation, Filtration, Bodenpassage
Saprobier, Pilztreiben...	
Plankton, Algen..., Zooplankton	
pathogene Bakterien, Parasiten, Viren	Desinfektion, Oxydation,
gelöste organische Stoffe aus dem natürlichen Stoffkreislauf	
Kohlehydrate, Zucker, Stärke, Zellulose	Bodenpassage(biochemischer Abbau), Flockung, Filtration
Polypeptide, Aminosäuren	
Fette/Fettsäuren	
Gerbsäuren, Karotinoide, Lignine,	
Wirkstoffe, Enzyme, Toxine(zB. Algen, Pilze)	Flockung, Filtration, Oxydation, Aktivkohle
Reststoffe, Huminstoffe	
Typische anthropogene Stoffe in der Umwelt (meist in Spuren)	
Aliphaten, Mineralölkohlenwasserstoffe MKW	Strippen, Aktivkohle
Aromaten monocyclische (BTX), polycyclische aromatische KW (PAK)	Aktivkohle, Oxydation... Verfahrenskombinationen
Halogenkohlenwasserstoffe, leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe (LHKW), Polychlorierte Biphenyle PCB	Strippen, Aktivkohle, Oxydation... Verfahrenskombinationen
Chlorsubstituierte organische Verbindungen	
Pflanzenschutzmittel PSM	Flockung, Filtration, Oxydation, Aktivkohle Verfahrenskombinationen
Tenside	
Phenole	
sonstige organische Stoffe	

Auf einzelne organische Stoffgruppen und ihre Eigenschaften wird im Rahmen der Oberflächenwasseraufbereitung näher eingegangen.

2.2.3.2 Endokrine Stoffe

Neben den *klassischen organischen Schadstoffen* werden zunehmend natürliche oder anthropogene endokrin wirksamer Substanzen in der Umwelt, die das Hormonsystem von Organismen beeinflussen können, untersucht. Diese Stoffe liegen meist in Konzentrationen vor, die erst mit modernsten Analysenverfahren quantitativ bestimmt werden können.

- o Als endokrin wirksame Substanzen werden Stoffe oder Gemische bezeichnet, die das Hormonsystem von Tieren bzw. Menschen oder deren Nachkommen stören können. (/R1752/)

Abwasser wird als möglicher Eintragspfad von endokrin wirksamen Stoffen in die Umwelt diskutiert. Die Ergebnisse vieler Forschungsgruppen zeigen, dass sich geringe Mengen an natürlichen und synthetischen Steroidhormonen im ng/l-Bereich in Kläranlagenabläufen befinden, diese aber in Fließgewässern und Trinkwässern nur in wenigen Ausnahmen nachweisbar sind.

In Kläranlagenabläufen und Oberflächengewässern wurden u.a. Arzneimittelrückstände (Lipidsenker, ..) und östrogen wirkende Stoffe (Nonylphenol, Phenylsulfonamide, ...) gefunden (/R1774/).

Das Eliminationsverhalten dieser Stoffe untersuchten /R2149/ in 12 Kläranlagen mit verschiedenen Verfahrenstechniken. Obwohl die Zulaufkonzentrationen der EDs in einem weiten Bereich lagen und von Anlage zu Anlage schwanken, konnten spezifische Reduktionen der EDs in verschiedenen verfahrenstechnischen Stufen festgestellt werden. Natürliche und synthetische Estrogene werden sehr gut

(bis >80%) in der biologischen Behandlung eliminiert. Dabei zeigten Tropfkörper die schlechtesten Abbauleistungen. Die Membranbelebungsanlagen hatten dabei die besten Wirkungen.

Die Diskussion einer möglichen Gefährdung der Grund- und Trinkwässer, eventuell verursacht durch den Eintrag aus Kläranlagenabläufen, scheint zwar auf Grund der natürlichen Kontamination über die Nahrung überzogen, jedoch steht eine umfassende Risikoabschätzung noch aus.

Zur Minimierung eines Eintrags von endokrinen Stoffen aus Abwässern in die Umwelt besteht vor allem Forschungsbedarf in deren Abbauverhalten bei verschiedenen Verfahrensweisen der Klärtechnik, sowie über eine mögliche Kontamination von Grundwässern durch das Ausbringen von Klärschlämmen (/R1751/).

2.2.3.3 Algenbürtige Stoffe

Die Beeinträchtigung der Trinkwasserqualität infolge oftmals überraschender Algenmassenentwicklungen stellt die Wasserwerke in vielen Ländern der Welt vor erhebliche Probleme. Algen insbesondere Blaualgen können neben Geschmacks- und Geruchsstoffen auch Toxine bilden.

Zu den Geruchsstoffen zählen:

- o Terpene (Geosmin)
- o Aldehyde (2,6-Nonadienal)
- o Sulfide (Dimethyltrisulfid)

Die schwerer flüchtigen Toxine sind meist höhermolekular. Man unterscheidet nach ihrer Wirkung (/R2163/):

- o Hepatotoxine (leberschädigend, tumorfördernd): Microcystin Nodularin, Cylindrospermopsin
- o Neurotoxine (Nervengifte): Anatoxin-a, Saxitoxin
- o Dermatotoxine (hautschädigend): Aplysiatoxin, lyngbyatoxin

Darunter sind intrazelluläre Toxine und in das Wasser freigesetzte extrazelluläre Toxine. Die Microcystine enthalten eine Aminosäure mit der Kurzbezeichnung *Adda*, die für deren hohe Toxizität verantwortlich ist.

Die Symptome nach einem Kontakt mit Cyanobakterien reichen von Hautreizungen, Leibschmerzen, Übelkeit und Erbrechen bis hin zu schweren Entzündungen (/R1708/).

Aus Laborkulturen konnten /R2163/ bis über 10 µg/L freisetzen. Die WHO empfiehlt für Microcystin –LR einen Grenzwert von 1 µg/L und für das Saxitoxin wird in Australien ein Grenzwert von 3 µg/L diskutiert.

Im Prozess der konventionellen Aufbereitung kann eine induzierte Toxinfreisetzung stattfinden. Neben der Freisetzung bei der Voroxidation ist auch die Freisetzung von Cyanotoxinen im Prozess der Flockung/Filtration, wahrscheinlich hervorgerufen durch Turbulenzen im Leitungssystem und Druckgradienten in Filtern, möglich (/R2163/).

2.3 Mikrobiologische Parameter

Infektionserreger im Trinkwasser gehören generell zu drei unterschiedlichen Gruppen. Das sind die Parasiten, die Bakterien und die Viren und ähnliche Agenzien. Parasiten sind eukariote, ein- oder mehrzellige und entsprechend große Mikro- bis Makroorganismen. Diese werden entweder nicht oral aufgenommen und über den Darm ausgeschieden oder können sich trotz langer Überlebenszeiten nicht außerhalb ihrer Wirtsorganismen vermehren. Wurmeier gelangen aufgrund ihrer Größe nicht in das Grundwasser. Sie finden über das Oberflächenwasser oder die Nahrung wieder den Weg zum Menschen.

Die prokaryoten Bakterien bestehen aus den beiden großen Gruppen der klassischen Bakterien, Eubakterien und den erst seit zwei Jahrzehnten bekannten Archaea. Die allermeisten Infektionserreger gehören zu den klassischen Bakterien (MÜLLER 1999, /R1117/). Die Archaea haben dagegen große geologische und hydrogeologische Bedeutung.

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

Die meisten Bakterien haben nur eine Größe von ungefähr 1µm im Durchmesser. Diese Eigenschaft ermöglicht es ihnen, in einer riesigen Anzahl auf geringem Raum zu leben. 1 Million Bakterien in einem ml Abwasser sind keine Seltenheit; eine "dichte Packung" in einem ml entspräche sogar etwa 300 Mrd. Bakterien. Eine Fläche von 1cm², die mit einer einzelligen Schicht von Bakterien bedeckt ist, wie z.B. bei Biofilmen, würde grob geschätzt 220 000 Bakterien enthalten (/R0402/). Sie können durch die Bodenporen ins oberflächliche Grundwasser gelangen und darüber hinaus den Grundwasserleiter besiedeln.

Viren und ähnliche Agenzien sind keine Lebewesen mehr, sondern nur noch mehr oder weniger komplexe, strikt parasitäre Moleküle, die ausschließlich von und in lebenden Organismen gebildet werden und deshalb mehrheitlich auch sehr wirtsspezifisch sind. Wie Parasiten persistieren auch Viren und virenähnliche Erreger in der Umwelt zwar mehr oder weniger lange, aber sie vermehren sich hier nicht. Trotz ihrer geringen Größe dringen Viren nicht sehr tief in den Erdboden ein. Aufgrund ihrer strikt parasitären Existenz ist die Struktur ihrer Hülle darauf angelegt, an entsprechenden Wirtszellen andocken zu können. Beim Versickern von (Ab-)Wasser werden sie deshalb bereits in den oberflächennahen Bodenschichten an verschiedenen Mineralien und organischen Bestandteilen adsorbiert. Hier zerfallen sie dann teils spontan, teils werden sie durch Exoenzyme der autochtonen Bodenbakterien destruiert. Sofern kein Kurzschluss besteht, gelangen sie jedenfalls nie in das Grundwasser (MÜLLER 1999, /R1117/).

Insbesondere bei der Direktaufbereitung von Oberflächenwasser müssen auch die für Grundwässer weniger relevanten Infektionserreger beachtet werden.

Infektiosität und Pathogenität sind die qualitativen Eigenschaften von Mikroorganismen. Die Pathogenität der Mikroorganismen, als Fähigkeit Krankheit auszulösen, kann fakultativ oder obligat sein. Die fakultativ pathogenen Keime gehören zur physiologischen Kolonisationsflora der Organismen. Fakultativ pathogene Erreger (Opportunisten) benötigen infektionsbegünstigende Faktoren, und lösen nicht zwingend Erkrankungen aus. Obligat pathogene Erreger haben die Eigenschaft, unabhängig von der Abwehrlage des befallenen Individuums, eine Infektion hervorzurufen. Sie gehören nicht zum Bestandteil der physiologischen Kolonisationsflora. Diese Keime werden aus der Umwelt aufgenommen. Entsprechend ihrer Infektiosität, das heißt wie hoch ihre minimale infektionsauslösende Dosis ist, können diese eine Infektion beim Menschen oder Tier auslösen.

Tab. 2.3-1: Beispiele für Infektionsauslösende Dosen von Mikroorganismen (nach /R2538/ und /R2539/ zusammengestellt von /G147/)

Erreger	Infektionsauslösende Dosis
Salmonella	10 ⁵ -10 ⁷ Keime
Shigella	10-100 Keime
Vibrio cholerae	10 ³ -10 ⁹ Keime
Ascaris lumbricoides	1-10 Eier
Mycobacterium tuberculosis	1 Tuberkel

Beim auftreten von Infektionskrankheiten unterscheidet man (/R0402/):

- o Endemie = ständig nachweisbares Vorkommen von Erkrankungen in kleiner Zahl in einer Bevölkerung, (Cholera in Indien)
- o Epidemie = gehäuftes Auftreten einer bestimmten Infektionskrankheit in einem begrenzten Bereich
- o Pandemie= gehäuftes Auftreten einer Infektionskrankheit über Kontinente hinweg (große, globale Grippewellen)

Im Weltmaßstab wird die Qualität des Trinkwassers hauptsächlich durch mikrobiologische Krankheitserreger beeinträchtigt. Die letzte große Trinkwasserepidemie, Cholera in Hamburg, ereignete sich vor rd.100 Jahren in Deutschland. Seitdem sind aber zahlreiche kleinere Infektionen, die über das Trinkwasser übertragen worden sind bekannt geworden. Wenn auch in der Bundesrepublik andere Probleme häufiger diskutiert werden, bleibt der Seuchenschutz an erster Stelle der Forderungen an ein Trinkwasser.

Neue Probleme bezüglich mikrobieller Kontamination von Trinkwasser müssen beachtet werden:

- Zunehmende Aufmerksamkeit erhalten pathogene Protozoen, die durch die konventionelle Flusswasseraufbereitung nicht vollständig eliminiert werden (/R0684/) und darüber hinaus auch noch stark resistent gegen Chlorung sind. Bestrebungen in den USA, die Chlorung von aufbereitetem Oberflächenwasser drastisch zu erhöhen sind sicherlich nicht der richtige Weg.
- Legionellen (Legionärskrankheit), die im Erdboden und im Grundwasser nur in äußerst niedrigen Konzentrationen vorkommen, sich aber in Warmwassersystemen (<60°C) explosiv vermehren können.
- Mehrfachresistenzen pathogener Mikroben gegen Antibiotika
- Resistenzen gegen Desinfektion

Eine detaillierte Auflistung gesundheitlich relevanter Bakterien, Viren und Parasiten sowie deren Gefährdungspotenziale auf die Trinkwasserversorgung der BRD enthält das Sondergutachten der Umweltsachverständigen /R1549/.

2.4 Grenzwerte

2.4.1 Begründung von Grenzwerten für Trinkwasser

Da die Grenzwerte für die Trinkwasserversorgung keine Gefahrengrenzwerte markieren, weil sie unter dem Aspekt der Vorsorge oder der Besorgnis einer möglichen gesundheitlichen Beeinträchtigung festgesetzt sind, ist ein Überschreiten des Grenzwertes eines Parameters als vorletztes, aber sehr deutliches Warnsignal zu verstehen (HÄSSELBARTH in /R0197/). Der Amtsarzt kann, sofern die durch die erhöhte Konzentration des betroffenen Stoffes die menschliche Gesundheit nicht gefährdet wird, eine befristete Abweichung unter Auflagen zulassen.

Eine Information an die Verbraucher ist anzuraten, aber nicht vorgeschrieben.

Auch in gravierenden Fällen wird die Versorgung nach Möglichkeit zumindest als Brauchwasser aufrechterhalten. Dabei ist der Trinkwasserbedarf über andere Maßnahmen zur Verfügung zu stellen.

Vermeidungsprinzip:

- Nutzung unkritischer Ressourcen, wenn vorhanden (Trinkwasser bevorzugt aus GW)
- Schutzzonen
 - Unter einem Grenzwert wird im Allgemeinen ein einklagbarer Höchstwert für noch zulässige Umwelteinwirkungen verstanden.

Grenzwerte dienen dazu, Anforderungen zu präzisieren. Sie ermöglichen dabei gleichzeitig eine zuverlässige unparteiische Prüfung, ob eine durch einen Grenzwert präzierte Anforderung erfüllt ist oder nicht. Damit sind sie ein Hilfsmittel für den Vollzug gesetzlicher Regeln. (HÄSSELBARTH in /R0197/)

- Grenzwerte dienen dem Schutz und bieten eine einheitliche Handhabe, die Einhaltung bestimmter Konzentrationen zu überwachen und ggf. Gegenmaßnahmen zu ergreifen. (/R97/)

Problematisch sind Grenzwerte nicht so sehr weil sie eine obere Schwelle festlegen, sondern weil sie gleichzeitig auch bedeuten, dass unter dieser Schwelle zu mindestens rechtlich alles in Ordnung ist (/R0012/).

- 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 (/R0097/)

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 (/R0097/)

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

Grenzwerte für Trinkwasser können nicht nach einem einzigen festgeschriebenen Schema ermittelt werden. Nach den Ermächtigungsgrundlagen für die Trinkwasserversorgung gibt es zwei Gruppen (HÄSSELBARTH in /R0197/):

- Stoffe in Konzentrationen, die geeignet sind, die menschliche Gesundheit zu schädigen
- Stoffe in Konzentrationen, die geeignet sind, eine einwandfreie Beschaffenheit des Trinkwassers zu beeinträchtigen. Zu dieser Gruppe gehören auch physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen. (siehe auch /R0383/)

2.4.2 Die Trinkwasserverordnung

Das Europäische Parlament verabschiedete am 3.11.1998 die Richtlinie über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch, die bis zum 25.12.00 in nationales Recht umgesetzt werden muss (/R1263/, /R1264/).

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 Genussauglichkeit 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)

Dabei wird unter „Trinkwasser“ alles Wasser das zum Trinken, zum Kochen, zur Zubereitung von Speisen und Getränken oder zu anderen häuslichen Zwecken oder in Lebensmittelbetrieben bestimmt ist (Körperpflege und -reinigung) und verwendet wird. Dies gilt ungeachtet der Herkunft des Wassers, seines Aggregatzustandes und ungeachtet dessen, ob es für die Bereitstellung auf Leitungswegen, in Tankfahrzeugen, in Flaschen oder anderen Behältnissen bestimmt ist.

- o 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.
- o 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.

Die allgemeinen Anforderungen an die Trinkwasserqualität enthält Tab. 2.4-1.

Tab. 2.4-1: Allgemeine Parameter sowie Hauptionen (AnlageNr.- ParameterNr. der Trinkwasserverordnung)

Tabelle TVO	Parameter	Einheit	Grenzwert	Bemerkungen
A3-17	Trübung	NTU	1	Ausgang Wasserwerk , Anstieg melden
A3-7	Geruchsschwellenwert	1	2 3	bei 12 °C bei 25 °C
A3-8	Geschmack		annehmbar, ohne anormale Veränderung	
A3-6	Färbung SAK 436	m ⁻¹	0,5	
A3-11	Elektrische Leitfähigkeit	µS/cm	2500 bei 20 °C	nicht korrosiv wirkend
A3-18	pH	1	≥ 6,5 und ≤ 9,5 >4,5	nicht korrosiv wirkend abgefüllt in Behältnissen
A3-13	Natrium	mg/l	200	
A3-3	Chlorid	mg/l	250	nicht korrosiv wirken
A3-16	Sulfat	mg/l	240 geogen 500	nicht korrosiv

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

Tabelle	Parameter	Einheit	Grenzwert	Bemerkungen
Tabelle TVO				
A3-5	Eisen	mg/l	0,2 0,5	< 1000 m ³ im Jahr
A3-12	Mangan	mg/l	0,05 0,20	< 1000 m ³ im Jahr
A3-1	Aluminium	mg/l	0,2	
A3-2	Ammonium	mg/l	0,5 30	geogen
A2.1-8	Fluorid	mg/l	1,5	
A2.1-9	Nitrat	mg/l	50 NO ₃ /50+NO ₂ /3 < 1mg/l	
A2.2-9	Nitrit	mg/l	0,5	
A3-19	Tritium	Bq/l	100	Anmerkungen beachten
A3-20	Gesamtrichtdosis	mSv/Jahr	0,1	

Korrosion: Die berechnete Calcitlösekapazität am Ausgang des Wasserwerks darf 5 mg/l CaCO₃ nicht überschreiten. Diese Forderung gilt als erfüllt, wenn pH>7,7 am Wasserwerksausgang beträgt. Bei der Mischung von Wasser aus zwei oder mehr Wasserwerken darf die Calcitlösekapazität im Verteilungsnetz den Wert von 20 mg/l nicht überschreiten. Die entsprechende Beurteilung, insbesondere zur Auswahl geeigneter Materialien (im Sinne von § 17 Abs. 1) erfolgt nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik.

Werden E.coli und/oder Coliforme im Wasser nachgewiesen, muss auch mit dem Vorliegen von Krankheitserregern gerechnet werden. Eine routinemäßige Prüfung auf Krankheitserreger ist nicht mit vertretbarem Aufwand möglich. Die Indikatorfunktion von E.coli und Coliformen Bakterien trifft zwar auf eine Vielzahl von pathogenen Bakterien zu, versagt aber beispielsweise bei Legionellen (WERNER in /R0382/). Man beschränkt darüber hinaus mit der Forderung nach Keimarmut des Trinkwassers (<100 Kolonien/ml) die "harmlosen Wasserbakterien". Mikrobiologische Grenzwerte (Tab. 2.4-2) stellen Absolutwerte dar. Bei Überschreitung ist bereits mit Gefahren für die menschliche Gesundheit zu rechnen. Aus seuchenhygienischen Gründen wird in der Trinkwasserverordnung keine befristete Überschreitung der Grenzwerte für Fäkalindikatoren zugelassen. In jedem Wasserwerk muss im Notfall eine geeignete Entkeimung möglich sein. Die Indikatorparameter (z.B. Ammoniumkonzentration) dienen auch als Fäkalindikatoren.

Tab. 2.4-2: Mikrobiologische Parameter

Tabelle	Parameter	Einheit	Grenzwert	
A3- 9	Koloniezahl bei 22 °C	Anzahl	100/ml 20/ml 1000/ml	am Zapfhahn des Verbrauchers; nach Desinfektion <1000m ³ /Jahr + Tanks von Land-, Luft- und Wasserfahrzeugen. Anstieg unverzüglich melden
A3-10	Koloniezahl bei 36 °C	Anzahl	100/ml 20/ml	Anstieg unverzüglich melden abgefüllt in Behältnissen
A1-1	Escherichia coli (E. coli)	Anzahl	0/100 ml 0/250 ml	abgefüllt in Behältnissen
A1-2	Enterokokken	Anzahl	0/100 ml 0/250 ml	abgefüllt in Behältnissen
A1-3	Coliforme Bakterien	Anzahl	0/100 ml 0/250 ml	abgefüllt in Behältnissen
A3-4	Clostridium perfringens (einschließlich Sporen)	Anzahl	0/100 ml	nur wenn von Oberflächenwasser oder von Oberflächenwasser beeinflusst
A1.2-3	Pseudomonas aeruginosa	Anzahl	0/250 ml	abgefüllt in Behältnissen

Grenzwerte für Organische Parameter enthält Tab. 2.4-3.

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

Tab. 2.4-3: Grenzwerte für organische Stoffe

Tabelle	Parameter	Einheit	Grenzwert	
A3-14	TOC	mg/L	ohne anormale Veränderung	nur bei Anlagen > 10 000 m ³ pro Tag □
A3-15	Oxidierbarkeit	mg/L O ₂	5	nur wenn kein TOC analysiert wird
A2.2-10	PAK	mg/L	0,0001	Summe Benzo-(b)-fluoranthen, Benzo-(k)-fluoranthen, Benzo-(ghi)-perylen, Indeno-(1,2,3-cd)-pyren
A2.2-3	Benzo-(a)-pyren	mg/L	0,00001	
A2.1-2	Benzol	mg/L	0,001	
A2.1-10	PSM und Biozide	mg/L	0,00003	Aldrin, Dieldrin, Heptachlor Heptachlorepoxyd einzeln
A2.1-11			0,0005	
A2.1-7	1,2-Dichlorethan	mg/L	0,003	
A2.1-14	Tetrachlorethen Trichlorethen	mg/L	0,01	Summe
A2.2-11	Trihalogenmethane	mg/L	0,05 □	Summe der am Zapfhahn Trichlormethan, Bromdichlormethan, Dibromchlormethan Tribrommethan
A2.2-12	Vinylchlorid		0,0005	Restmonomerkonzentration im Wasser
A2.2-6	Epichlorhydrin		0,0001	
A2.1-1	Acrylamid		0,0001	

Zu den Pflanzenschutzmitteln und Biozidprodukten werden gezählt:

- organische Insektizide,
- organische Herbizide,
- organische Fungizide,
- organische Nematizide,
- organische Akarizide,
- organische Algizide,
- organische Rodentizide,
- organische Schleimbekämpfungsmittel,
- verwandte Produkte (u. a. Wachstumsregulatoren)
- und die relevanten Metaboliten, Abbau- und Reaktionsprodukte.

Es brauchen nur solche Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte überwacht zu werden, deren Vorhandensein in einer bestimmten Wasserversorgung wahrscheinlich ist. Der Grenzwert gilt jeweils für die einzelnen Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte.

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

Tab. 2.4-4: Spurenelemente

Tabelle	Parameter	Einheit	Grenzwert	Bemerkungen
A2.2-1	Antimon	mg/l	0,005	
A2.2-2	Arsen	mg/l	0,010	
A2.2-4	Blei	mg/l	0,040 0,025 0,010	ab 1/2003 ab 11/2013 ab 2013
A2.2-5	Cadmium	mg/l	0,005	Einschließlich bei Stagnation aufgenommenes
A2.2-7	Kupfer	mg/l	2	Messung nur erforderlich, wenn pH < 7,4 im Versorgungsgebiet
A2.2-8	Nickel	mg/l	0,020	durchschnittliche wöchentliche Wasseraufnahme durch repräsentative Probe
A2.1-3	Bor	mg/l	1	
A2.1-4	Bromat	mg/l	0,025 0,010	ab 2003 ab 2006
A2.1-5	Chrom	mg/l	0,050	Chromat auf Chrom umgerechnet
A2.1-6	Cyanid	mg/l	0,050	
A2.1-12	Quecksilber	mg/l	0,001	
A2.1-13	Selen	mg/l	0,010	

Blei: Grundlage ist eine für die durchschnittliche wöchentliche Wasseraufnahme durch Verbraucher repräsentative Probe; hierfür soll nach Artikel 7 Abs. 4 der Trinkwasserrichtlinie ein harmonisiertes Verfahren festgesetzt werden. Die zuständigen Behörden stellen sicher, dass alle geeigneten Maßnahmen getroffen werden, um die Bleikonzentration in Wasser für den menschlichen Gebrauch innerhalb des Zeitraums, der zur Erreichung des Grenzwertes erforderlich ist, so weit wie möglich zu reduzieren. Maßnahmen zur Erreichung dieses Wertes sind schrittweise und vorrangig dort durchzuführen, wo die Bleikonzentration in Wasser für den menschlichen Gebrauch am höchsten ist

Kupfer: Grundlage ist eine für die durchschnittliche wöchentliche Wasseraufnahme durch Verbraucher repräsentative Probe; hierfür soll nach Artikel 7 Abs. 4 der Trinkwasserrichtlinie ein harmonisiertes Verfahren festgesetzt werden. Die Untersuchung im Rahmen der Überwachung nach § 19 Abs. 7 ist nur dann erforderlich, wenn der pH-Wert im Versorgungsgebiet kleiner als 7,4 ist

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

2.4.3 Wichtige Grenz- und Richtwerte für Wasser und Boden

		Trinkwasser- Brandenburgische Liste, Teil 1					Klärschlamm-	
verordnung		Boden mg/kg		Wasser		Verordnung Boden		
Stoff		mg/l	Ia	Ib	II	I	II	mg/kg
Aluminium	Al	0,200						
Ammonium	NH4	0,500				0,500	2,0	
	geogen NH4	30,						
Antimon	Sb	0,005						
Arsen	As	0,010	10	7	20	0,040	0,060	
Barium	Ba	1						
Bor	B	1						
Blei	Pb	0,010	100	100	500	0,040	0,060	900 100
Cadmium	Cd	0,005	2	1,5	10	0,005	0,010	10 1,5
Chrom	Cr	0,050	150	100	400	0,050	0,100	900100
Chrom IV	CrIV		5	5	25	0,020	0,030	
Chlorid	Cl	250						
Cobalt	Co		100	100	200	0,050	0,150	
Cyanid	CN	0,050	25	25	50	0,050	0,100	
Cyanid, frei			1	1	5	0,050	0,100	
Eisen	Fe	0,2						
Fluorid	F	1,5	500	100	1000	1,500	3,000	
Kalium	K	12						
Kupfer	Cu	2	200	100	500	0,040	0,060	800 60
Magnesium	Mg	50						
	Mg	11,7 °dH						
Mangan	Mn	0,050						
Natrium	Na	150						
Nickel	Ni	0,020	200	50	250	0,050	0,075	200 50
Nitrat	NO3	50				40	50	
Nitrit	NO2	0,5				0,100	0,200	
Org. Chlorv.			5	5	25	0,025	0,040	
PAK		0,0001	10	1	50	0,005	0,010	
Phenole		0,0005	10	10	25	0,010	0,020	
Phosphat	PO4					0,500	0,700	
PSM je		0,0001						
Summe		0,0005						
Quecksilb.	Hg	0,001	0,5	0,5	1	0,001	0,002	8 1
Selen	Se	0,010						
Sulfat	SO4	240				240	500	
Temperatur		25, °C						
Trihalomethane		0,05						
Zinn	Sn		100	100	300	0,040	0,100	
Zink	Zn	5	500	300	2000	1	1,5	2500 200
Dioxine		ng/kg		40				100
Leitf.		2500 µS/cm						
MineralölKW		300	300	1000	0,500	1,000		
BTX-Summe			5	2	15	0,020	0,040	
PCB	µg/l							0,2
AOX	µg/l						500	
Oxidierbarkeit		5	mg/l					

Die Brandeburgische Liste enthält weiterhin Werte für:
 flüchtige, chlorierte KW, Monochlorethen, Dioxin, Methanol,
 Isopropanol, Glykol, BTX-einzel und Sonstige
 Ia Wasserschutz- und Vorbehaltsgebiete
 Ib Flächen mit sensiblen Nutzungen
 II höchstzulässige Richtwerte

2.5 Beispiele für Grundwässer der Lausitz

Brandenburg ist das gewässerreichste Bundesland, eine Tatsache, hinter deren Formulierung sich ein großes Feld von Problemen verbirgt. Brandenburg ist gewässerreich, aber auf Grund seines geringen verfügbaren Wasserdargebotes, bedingt vor allem durch die ungünstigen zeitlichen und räumlichen Niederschlagsverteilungen, wasserarm. (/R0398/)

- Zur Verfügung stehendes Wasser: 5,9 Mrd.m³
- Nutzwasser Berlin/Brandenburg: 3,2 Mrd.m³
 - 54% des Dargebotes werden zeitweilig entzogen
 - 10000 Standgewässer, davon 3000 größer als 1ha
 - 60 000ha oder 2% Landesfläche
 - 90% eutroph bis hypertroph
 - 3 große Flusseinzugsgebiete : Havel, Spree(->Elbe ->Nordsee); Oder(->Ostsee)
 - Gesamtlänge 27000km, davon 1/3 stark bis übermäßig verschmutzt
 - Maßnahmen nach der Wende erhebliche Verbesserungen
 - Es stehen etwa 940 Mill.m³ Grundwasser zur Nutzung zur Verfügung.
 - kaum Qualitätsprobleme mit Schwermetallen, Lösungsmitteln, PSM
 - wenige Probleme mit Nitrat und Sulfat

Die Versorgung mit Trinkwasser erfolgt in Brandenburg zu

- 90% aus Grundwasser
- 10% aus Uferfiltraten

Oberflächenwasser wird gelegentlich höchstens als Brauchwasser genutzt. Güteprobleme der Wasserversorgung beschränken sich damit im Wesentlichen auf das Grundwasser.

Mit welchen Wasserbeschaffenheiten ist zu rechnen. In Abb. 2.5-1 sind einige Standorte skizziert, deren Wasseranalysen auf Tab. 2.5-1 zusammengestellt sind.

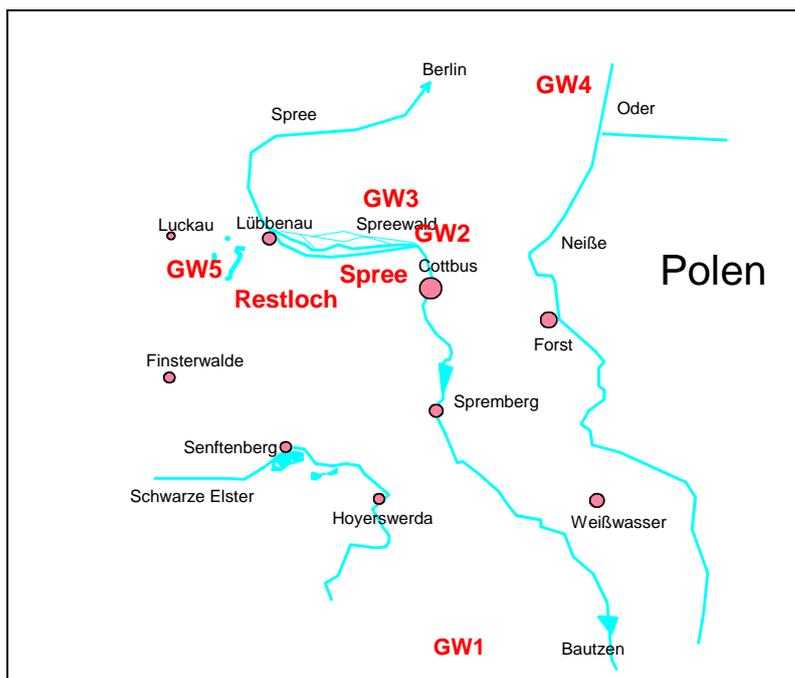


Abb. 2.5-1: Lageskizze der in Tab. 2.5-1 zusammengestellten Wasseranalysen

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

Das mit **GW 1** bezeichnete Wasser entstammt einem geringmächtigen Lockergesteinsgrundwasserleiter der Oberlausitz auf felsigem Untergrund. Nitrat, das durch die Landwirtschaft eingetragen worden ist, wird nicht reduziert. Dementsprechend wurden auch Eisen und Mangan nicht gelöst. Das Wasser ist schwach gepuffert und relativ sauer.

Anders sieht es bei den mächtigen pleistozänen Grundwasserleitern der Niederlausitz (**GW 2, GW 3**) aus. Trotz intensiver landwirtschaftlicher Nutzung ist in ausreichender Tiefe das Nitrat meistens reduziert. Organische Reduktionsmittel in Form von Huminstoffen oder kleinen Kohlepartikeln sind ausreichend vorhanden.

Allgemein steigen pH, Acidität (Säureverbrauch, Pufferung) und die Konzentration der Härtebildner von Süd nach Nord (**GW 1...GW 4**).

Der Spreewald ist ein Wasserdefizitgebiet. Dort infiltriert weiches Spreewasser, als **GW 2** bezeichnet, in den Grundwasserleiter. Die Eisenkonzentration dieser Wässer wird durch das Sättigungsgleichgewicht des Siderites begrenzt. Das erklärt auch den hohen Eisengehalt der Spreewasserinfiltrate. Huminstoffe des Grundwasserleiters bilden mit dem Eisen Komplexe die, die Wasseraufbereitung stören können.

Das Grundwasser Braunkohlenberbaukippe (**GW 5**) ist mit Oxydationsprodukten der Eisensulfidverwitterung angereichert. Wenn dieses Grundwasser im Restloch mit Sauerstoff in Berührung kommt, stellt sich durch Oxidation des Eisens und Fällung von Eisenoxidhydrat spontan ein pH von etwa 2 ein, das entspricht dem Eisenpuffer.

Tab. 2.5-1: Typische Wasserqualitäten der Lausitz (nach Erfahrungen des Autors)

Parameter		GW 1	GW 2	GW 3	GW 4	GW 5	Tagebauseen	Spreewald
Bez	Einheit							
Temperatur	°C	10				12	0..25	0..25
pH		5,9	6,7	7,2	7,1	5,8	2,2	6,5...8,5
Ltf	µS/cm	170			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
CO ₂	mg/l	75	44	37	44			0..10
O ₂	mg/l	3	anaerob	anaerob	anaerob	anaerob	> 0	6..10
Fe-G	mg/l	0,11	20	5	1,4	2 300	200	2
Fe ²⁺	mg/l	0,04	20	5	1,4	2 300	< 10	< 1
Mn ²⁺	mg/l	0,06	2	0,3	0,3	60	6	< 0,6
NH ₄ ⁺	mg/l	0	3	5	0,9	6,7	4	< 2
NO ₂ ⁻	mg/l	0,02	<0,01	<0,01	<0,01			
NO ₃ ⁻	mg/l	70	<0,1	<0,1	<0,1	60	5	< 20
PO ₄ ⁻⁻⁻	mg/l	0,4	1	0,3	0,2		0,015	
SO ₄ ⁻	mg/l	160	180	96	120	5 500	2 000	120
Cl ⁻	mg/l	51	35	71	71	58	20	40
Oxidierbarkeit	mg/l	1,4	6	6	5			5

Beeinträchtigungen der Grundwasserqualität sind zurückzuführen auf:

- Übermäßige Düngergabe durch die Landwirtschaft
- Rieselfeldwirtschaft(Berlin und Umland)
- Anwendung von PSM in der Landwirtschaft
 - 70% der nutzbaren Grundwassermenge wird unter landwirtschaftlichen Nutzflächen gebildet
- atmosphärische Schadstoffdepositionen
- Auswirkungen des Braunkohlentagebaues

lokal:

- Altlastenstandorte wie Altindustrien, Deponien, Militärstandorte
- Schadensereignisse und Störfälle beim Umgang mit wassergefährdenden Stoffen
- hohe organische Belastungen durch die Landwirtschaft
- Überbeanspruchung des Grundwasserleiters - Aufstieg stark salzhaltiger, eisenhaltiger, huminsaurer Tiefenwässer

Durch den Rückgang des Wasserbedarfes nach 1989 konnte zunehmend auf problematische Grundwässer zur Trinkwasseraufbereitung verzichtet werden.

3 Hydrochemische Zusammenhänge

3.1 Chemische Grundlagen

3.1.1 Chemische Gleichgewichte

Jede Reaktion der Ausgangsstoffe A und B zu den Reaktionsprodukten C und D lässt sich in der Form von Gl.(3.1.1) oder als Gl. (3.1.2) nach schreiben (/R0371/),



wobei die Stöchiometrikoeffizienten $v_{A,B}$ der Ausgangsstoffe negativ definiert werden und somit die Summe der Reaktionspartner nach Gleichung (3.1.2) Null ergibt.



Die Reaktionslaufzahl ζ [mol] drückt den Reaktionsfortschritt aus. Sie gibt die Anzahl der abgelaufenen Reaktionen an. Aus den umgesetzten Objektmengen Δn [mol] der Reaktionspartner lässt sich die Reaktionslaufzahl nach Gleichung (3.1.3) berechnen.

$$\frac{\Delta n_A}{v_A} = \frac{\Delta n_B}{v_B} = \frac{\Delta n_C}{v_C} = \frac{\Delta n_D}{v_D} = \zeta \quad (3.1.3)$$

Diese Gleichung bildet auch die Grundlage für stöchiometrische Berechnungen.

Stehen die Ausgangs- und Endprodukte im chemischen Gleichgewicht, gilt das Massenwirkungsgesetz für die Aktivitäten der beteiligten Komponenten.

$$K^* = \frac{a_C^{v_C} \cdot a_D^{v_D}}{a_A^{|v_A|} \cdot a_B^{|v_B|}} \quad (3.1.4)$$

Die Aktivitäten sind über den Aktivitätskoeffizienten mit der Konzentration verknüpft.

$$a_x = f_x \cdot c_x \quad (3.1.5)$$

Der Aktivitätskoeffizient ist kleiner 1 und berücksichtigt Wechselwirkungen zwischen den Ionen untereinander in der Lösung. Die Aktivitätskoeffizienten z-wertiger Ionen berechnen sich annähernd aus denen einwertiger Ionen nach Gleichung (3.1.6).

$$\lg f_z = z^2 \cdot \lg f_1 \quad (3.1.6)$$

Übertragen auf Gleichung (3.1.4) nimmt das Massenwirkungsgesetz folgende Formen an:

$$K^* = \frac{c_C^{v_C} \cdot c_D^{v_D}}{c_A^{v_A} \cdot c_B^{v_B}} \cdot \frac{f_C^{v_C} \cdot f_D^{v_D}}{f_A^{v_A} \cdot f_B^{v_B}}$$

$$K^* = K \cdot \prod (v_i f_i) \quad \text{mit} \quad (3.1.7)$$

$$K = \frac{K^*}{(f_i)^{\sum z^2}}$$

Die Aktivitätskoeffizienten werden meist zu einer Reaktionskonstante zusammengefasst. Die auf der Basis der Konzentrationen berechnete Konstante ist über eine Reaktionsaktivitätskonstante mit der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante verknüpft. Alle thermodynamischen Größen sind auf der Konzentrationsbasis [mol/L] oder [mol/kg] definiert. Dieses ist bei Berechnungen im Konzentrationsbereich [mmol/L] zu berücksichtigen.

Die Aktivitätskoeffizienten sind vom Elektrolytgehalt (Salzgehalt) der Lösung abhängig. Für diese Ionen- effekte ist der Gesamtsalzgehalt nicht die geeignete Größe, da die Ladung deren Einfluss wesentlich mitbestimmt. Diese Effekte berücksichtigt die Ionenstärke, die wie folgt definiert ist:

o Ionenstärke I [mol/L]

$$I = 0,5 \cdot \sum (z_i^2 \cdot c_i) \quad (3.1.8)$$

mit z_i = Ladungszahl und c_i = Konzentration des Ions. Die Berechnung der Ionenstärke aus der Wasseranalyse wird in Tab.2-1 in der Spalte $c \cdot z^2$ demonstriert.

Zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten aus der Ionenstärke gibt es je nach Konzentrationsbereich unterschiedliche Näherungen. Nach Debye-Hückel gilt für einwertige Ionen in schwachen Elektrolyt- lösungen:

$$\lg f_1 \approx - \frac{0,5 \cdot \sqrt{I}}{1 + 1,4 \cdot \sqrt{I}} \quad (3.1.9)$$

Einzusetzen ist die Ionenstärke mit der Dimension mol/L. Die später noch vorgestellten geochemischen Berechnungsmodelle verwenden je nach Konzentrationsbereich andere Näherungen.

3.1.2 Säure-Base-Gleichgewichte

Die Säuren in wässrigen Lösungen sind nach der Theorie von Brønstedt auf als Protonen abspaltende Verbindungen (Autorenkollektiv 1971, /R0371/) definiert:



Eine Säure HA korrespondiert unter Protonenabspaltung mit der Base A^- . Die jeweilige Lage des Protolysegleichgewichtes (3.1.10) bestimmt die Säurekonstante K_S (3.1.11).

$$K_S = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{c_{H^+} \cdot c_{A^-}}{c_{HA}} \cdot f_R \quad (3.1.11)$$

Beim Übergang zu Konzentrationsgrößen werden alle einzelnen Aktivitätskoeffizienten wieder zum Aktivitätskoeffizienten der Reaktion f_R zusammengefasst. Auf die Dissoziation des Wassers angewendet gilt:



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

Daraus leitet sich die Definition des pH-Wertes ab.

$$\text{pH} = -\lg a_{H^+} \quad (3.1.13)$$

Dadurch gilt aber auch:

$$pOH = pK_w - pH \quad (3.1.14)$$

Starke Säuren liegen in wässrigen Lösungen praktisch vollständig dissoziiert vor, d. h. $pH \gg pK_S$. Für eine verdünnte starke Säure mit einer Konzentration von 1 mmol/L berechnet sich annähernd der pH-Wert nach Gl. (3.1.15), wobei der Aktivitätskoeffizient vernachlässigt wurde.

$$pH \approx -\lg(10^{-3} \text{ mol/L}) = 3 \quad (3.1.15)$$

Der Logarithmus des Aktivitätsverhältnisses von korrespondierender Base a_{A^-} und undissoziierter Säure a_{HA} legt die jeweilige Differenz zwischen pH-Wert und dem pK_S -Wert ($-\lg K_S$) der Säure fest. In sauren Tagebauesen ($pH \approx 2$) liegt zum Beispiel Sulfat etwa zu gleichen Konzentrationsanteilen als Hydrogensulfat HSO_4^- ($pK_S(HSO_4^-) = 1,987$) und als Sulfation SO_4^{2-} vor.

Innerhalb des pH-Bereiches

$$pH = \begin{cases} pK_S - 1 \\ pK_S + 1 \end{cases} \quad (3.1.16)$$

werden über 80 % der undissoziierten Säure zum korrespondierenden Säureanion umgesetzt, wobei der pH-Wert entsprechend der Konzentration der Säure stabilisiert oder gepuffert wird. Das Pufferungsverhalten unbekannter Lösungen oder Suspensionen lässt sich durch Titration mit einer starken Säure bzw. Lauge (OH^-) ermitteln und als Titrationskurve $pH(c_{OH^-})$ darstellen.

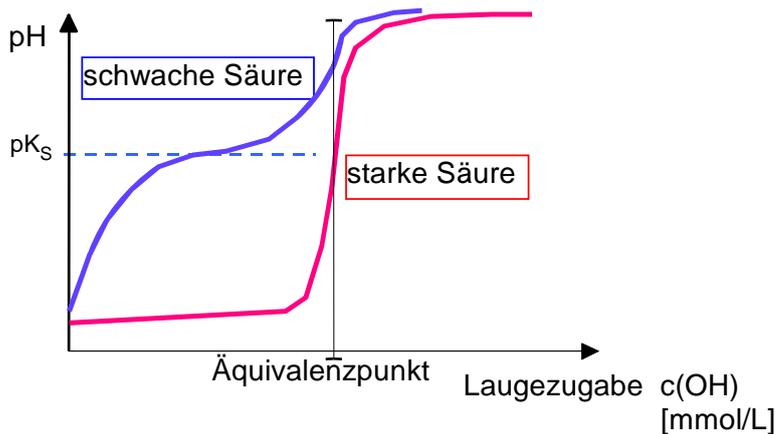


Abb. 3.1-1: Titrationskurven einer starken und einer schwachen Säure

Zur Quantifizierung des Puffervermögens wird aus praktischen Erwägungen ein Ziel-pH am Ende des Pufferbereiches (Umschlag) definiert, und die Säure/Laugemenge zu dessen Einstellung bestimmt. Liegen Säure und Anion in gleicher Konzentration vor, gilt $pH=pK_S$

3.1.3 Phasengleichgewichte

3.1.3.1 Verteilungsgleichgewicht mit Gasphasen

Das Löslichkeitsgleichgewicht zwischen Gas und Wasser wird durch das HENRY'sche Gesetz beschrieben. Bei konstanter Temperatur ist die Löslichkeit eines Gases i , d.h. deren Sättigungskonzentration c_i proportional zum Partialdruck des Gases p_i .

$$c_i = K_H \cdot p_i \quad (3.1.17)$$

Bei der Partialdruckberechnung aus dem Molenbruch (x = Volumenbruch bei idealen Gasen) und dem Gesamtgasdruck p_{ges} ist der Dampfdruck des Wassers zu berücksichtigen.

$$p_i = x_i \cdot (p_{ges} - p_{H_2O}) \quad (3.1.18)$$

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

Tab. 3.1-1: Henrykonstanten verschiedener Gase in Wasser

Gas		Luft Vol%	K_H 25°C, mmol/atm	K_H 10°C mmol/atm
Stickstoff	N ₂	78,082	0,642	0,807
Sauerstoff	O ₂	20,947	1,27	1,677
Kohlenstoffdioxid	CO ₂	0,035	33,8	53
Neon	Ne	0,00182		
Methan	CH ₄		1,34	
Schwefeldioxid	SO ₂		1.250	
Schwefelwasserstoff	H ₂ S		105	
Ammoniak	NH ₃		57.000	

Die Bildung von Gasblasen kann beginnen, wenn die Summe der Partialdrucke den Gesamtdruck überschreitet. In diesem Falle ist das Wasser mit Gas übersättigt. Die zum Wasser im Gleichgewicht stehende Gasphase berechnet sich aus dem Verhältnis der Partialdrucke zur Summe der Partialdrucke (einschließlich Wasserdampf), die im Gleichgewicht gleich dem Gesamtdruck ist.

$$x_i = \frac{p_i}{\sum p_i} \quad (3.1.19)$$

Bei Kohlenstoffdioxid, Schwefelwasserstoff, Ammoniak ... sind die Säure-Base-Gleichgewichte im Wasser mit zu berücksichtigen.

- o relative Sättigung = c/c_s [1,%]-relative Angabe der Konzentration eines gelösten Gases zur Konzentration des Phasengleichgewichtes (Sättigungskonzentration)
- o Defizit = $1 - c/c_s$ [1,%] relative Differenz zur Sättigungskonzentration. Übersättigung ist negativ, und Untersättigung positiv definiert.

Stellt man das Gleichgewicht zwischen einem Volumen Gas (V_g) und einem Volumen Wasser (V_l) mit den jeweiligen Anfangskonzentrationen (p_{i0} , c_{i0}) ein, ergibt sich für das Gleichgewicht:

$$\begin{aligned} \Delta n_{gi} &= V_g \cdot (c_g - c_{g0}) \\ \Delta n_{li} &= V_l \cdot (c_l - c_{l0}) \\ \Delta n_{gi} &= -\Delta n_{li} \\ c_{li} &= K_H \cdot p_i \\ c_g &= \frac{p_i}{R \cdot T} \end{aligned} \quad (3.1.20)$$

Der Wirkungsgrad des Gasaustauschs wird wesentlich vom Gas/Wasser-Volumenverhältnis bestimmt. Die Sättigungskonzentration ist vom jeweiligen Partialdruck abhängig und die Differenz zwischen dieser Sättigungskonzentration und der Ist-Konzentration bildet die Triebkraft für den Phasenübergang.

3.1.3.2 Lösungs-/Fällungs-Gleichgewichte

Lösungs- und Fällungsgleichgewichte werden durch das Löslichkeitsgleichgewicht beschrieben.



Handelt es sich dabei um eine reine Festphase, so wird die Aktivität dieser Festphase gleich 1 gesetzt (SIGG & STUMM 1994, /R0943/), und aus dem Massenwirkungsgesetz folgt das Löslichkeitsprodukt Gleichung (3.1.22).

$$K_L = a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B} \quad (3.1.22)$$

Der Sättigungsindex (SI) beschreibt den Sättigungszustand einer Lösung gegenüber einer Festphase:

$$SI = \lg \frac{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B}}{K_L} \quad (3.1.23)$$

Beim Übergang zu Konzentrationsgrößen werden die Aktivitätskoeffizienten analog Gleichung (3.1.5) auch in einem Reaktionsaktivitätskoeffizienten zusammengefasst. Diese theoretischen Grundlagen sind einschließlich zahlreicher Löslichkeitskonstanten und möglicher Nebenreaktionen in geochemischen Berechnungsmodellen (PARKHURST & APPELO 2006, /R3171/) implementiert.

Bei Mineralphasen mit variabler Zusammensetzung, den festen Lösungen, hängt die Aktivität der Festphasenkomponenten von deren Zusammensetzung ab (APPELO & POSTMA 1993, /R0613/). Es gibt keine allgemeingültige Beziehung für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten in festen Lösungen, was deren Modellierung auf Einzelfälle beschränkt.

3.1.3.3 Sorptionsgleichgewichte an Oberflächen

Adsorption im engeren Sinne bezeichnet die Anreicherung von Stoffen an der Oberfläche von Flüssigkeiten und vor allem von Festkörpern. Sie erfolgt durch Wechselwirkung der aktiven Zentren mit Atomen, Molekülen oder Ionen einer benachbarten flüssigen oder gasförmigen Phase (KÜMMEL & WORCH 1990, /R0660/).

Das Ausmaß der Adsorption hängt von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der adsorbierenden Oberfläche (spezifischen Oberfläche, Oberflächengruppen, aktive Zentren) und des Adsorptivs-(Wasserlöslichkeit, Polarität, funktionelle Gruppen, Ionisationszustand) ab. Man unterscheidet deshalb zwischen:

- Chemisorption
- Ligandenaustauschreaktionen
- van der Waals-Wechselwirkung
- hydrophobe Wechselwirkung
- Wasserstoffbrückenbindungen
- Dipol-Dipol-Wechselwirkungen

Das Nernstsche Verteilungsgesetz bildet die theoretische Grundlage des K_d -Konzepts, das benutzt wird, um die Sorption organischer und anorganischer Stoffe quantitativ zu beschreiben. Es besagt, dass das Verhältnis der Konzentrationen eines sich zwischen zwei Phasen verteilenden Stoffes (c_1 , c_2 Konzentrationen in den Phasen 1 und 2) bei gegebener Temperatur konstant ist (KOß 1997, /R0944/).

$$K_d = \frac{c_1}{c_2} \quad (3.1.24)$$

An hydratisierten oxidischen Mineraloberflächen liegen dissoziationsfähige Hydroxylgruppen vor. Die Oberflächen-OH-Gruppen (S OH) auf der Oxidoberfläche werden als reaktive Zentren angesehen, die je nach pH-Wert entsprechend der Gleichungen (3.1.25) protoniert oder deprotoniert werden können (KÜMMEL & WORCH 1990, /R0660/).



mit z.B. $\lg K_1 = -4.5$ (SiO_2)

und $\lg K_2 = -7.2$ (SiO_2)

Die Oxidoberfläche ist demnach näherungsweise ein zweidimensionaler Polyelektrolyt, dessen Protolyse sich durch die entsprechenden Massenwirkungsgesetze beschreiben lässt.

$$K_1 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{SOH}}{a_{SOH_2^+}} \quad \text{bzw.} \quad (3.1.26)$$

$$K_2 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{SO^-}}{a_{SOH}}$$

Alle Modelle der **Oberflächenkomplexierung** (/R0860/) gehen von folgenden Prämissen aus:

- Die Sorption an Oxidoberflächen findet an spezifischen Sorptionsplätzen statt
- Die Sorption kann mit dem Massenwirkungsgesetz beschrieben werden
- Die Oberflächenladung entsteht durch die Sorption und Desorption und verändert sich durch diese
- Der Anteil der Bindung von Liganden an die Oberfläche, der durch die Ladung der Oberfläche entsteht, kann durch einen Korrekturfaktor berücksichtigt werden, der aus der EDL-Theorie (electronic double layer) abgeleitet werden kann.

Die Oberfläche ist je nach Lage der Gleichgewichte in Abhängigkeit vom pH elektrisch geladen; positiv im sauren und negativ im alkalischen Bereich.

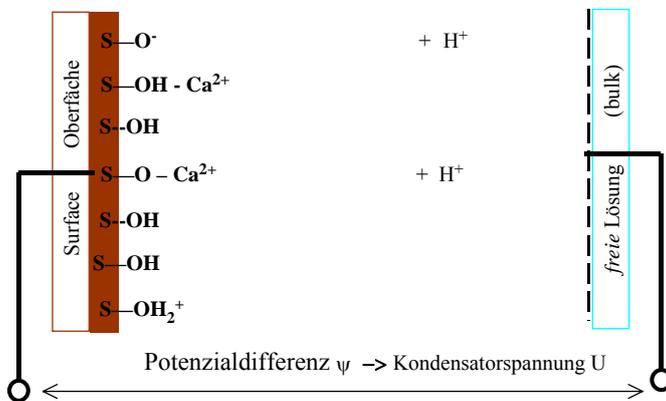


Abb. 3.1-2: Zweischichtmodell mit Analogie zu einem aufgeladenen Kondensator

Nach der Gouy-Chapman Theorie werden die elektrischen Kräfte und die thermische Bewegung berücksichtigt, um die Verteilung der Gegenionen in der Nähe der Oberfläche zu beschreiben. Es resultiert eine diffuse Verteilung der Gegenionen in der Doppelschicht. In diesem Fall ist die Kapazität vom Potenzial der Oberfläche bzw. dem Potenzial der Oberfläche gegenüber der bulk-Lösung abhängig.

Darüber hinaus beeinflussen adsorbierte Kat- und Anionen die Oberflächenladung. Bei der Adsorption wird ein spezifischer Oberflächenkomplex gebildet. Ein Stoff, bzw. Ion kann mitunter verschiedene Oberflächenkomplexe bilden. Die freie Reaktionsenthalpie der Protolyse- oder Adsorptionsreaktion wird in einen chemischen und einen elektrostatischen Term aufgespalten. Die scheinbaren (oder apparent, app) Gleichgewichtskonstanten enthalten beide Terme, aus denen der chemische Term (intrinsic, int) abgeleitet wird (DZOMBAK & MOREL 1990, /R860/). Der elektrostatische Term wird aus der Potenzialdifferenz zwischen Oberfläche und freier Lösung und der Ladungszahl des Ions an der Oberfläche gebildet. Im einfachsten Fall, dem Zweischichtmodell nach Gleichung (3.1.27), wird eine elektrische Doppelschicht mit konstanter Kapazität, mit der Oberflächenladung σ und der Kapazität $\kappa\epsilon$ (sowie Faradaykonstante F , Gaskonstante R , absolute Temperatur T) angenommen.

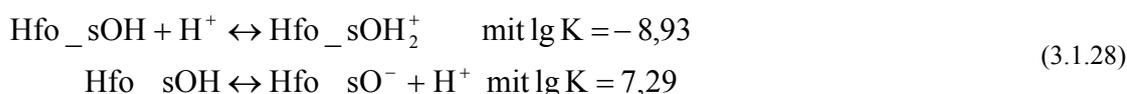
$$K_{S,app} = K_{S,int} \cdot \exp\left(\frac{F}{RT \cdot \kappa\epsilon} \sigma\right) \quad (3.1.27)$$

Die Oberflächenladung berechnet sich aus der Ladungsbilanz bezogen auf die spezifische Sorptionsoberfläche. Das geochemische Modell PHREEQC (PARKHURST 1995) ermöglicht die Kalkulation von Adsorptionsreaktionen an Oberflächen als Zweischichtmodell mit mehreren definierbaren Oberflächentypen.

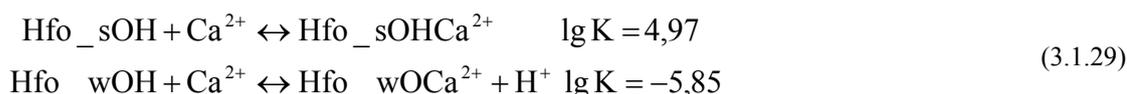
Zur Kalkulation von Oberflächenreaktionen nach diesem Modell werden folgende Parameter benötigt (im Programm PHREEQC auf 1 kg Sorbensmaterial bezogen):

1. Anzahl bzw. Konzentration der aktiven Zentren (vergleichbar mit KAK)
2. spezifische Oberfläche
3. Definitionen der Oberflächenreaktionen mit ihren thermodynamischen Konstanten
4. Dicke der diffusen Schicht
5. Die Ladung der Oberfläche bestimmen 1 bis 3. Die Kapazität der elektrischen Doppelschicht definiert dabei 4.

Aus der unterschiedlichen Berechnung bzw. Modellierung des elektrischen Oberflächenpotenzials resultieren weitere Modelle zur quantitativen Erfassung des elektrostatischen Terms. Der Basisdatensatz von PHREEQC enthält die Oberflächenreaktionen für amorphes Eisenhydroxid nach DZOMBAK & MOREL (1990). Sie unterscheiden zwei Arten von Sorptionsplätzen, die mit hoher Kationenaffinität (Hfo_sOH) und die mit geringerer Affinität (Hfo_wOH). Die Oberflächenacidität der stark bindenden Oberflächenplätze beschreibt Gleichung (3.1.29).



Die Acidität der schwach bindenden Oberfläche ist mit den gleichen Konstanten definiert. Die Adsorption von Kationen erfolgt an beiden Bindungsstellen unterschiedlich. Nur an den schwachbindenden Stellen entspricht die Adsorption dem klassischen Ionenaustausch.



Die Sorption ist nach Definition der Oberflächenkomplexe einschließlich der Ladungseffekte mit PhreeqC berechenbar.

3.1.3.4 Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten mittels Isothermen

Das Verteilungsgleichgewicht wird für eine konstante Temperatur durch die Isotherme (3.1.30) beschrieben.

$$q = f(c) \quad (3.1.30)$$

mit c = Lösungskonzentration [mol/L, mmol/L]

q = Konzentration des Adsorbates [mol/kg, mmol/kg]

Der Wert q beschreibt die Beladung des Adsorbens. Diese wird in der Regel als Masse des aus der Lösung adsorbierten Stoffes pro Masseneinheit des Adsorbens angegeben.

Im einfachsten Falle stellt sich ein Verteilungsgleichgewicht zwischen Lösung und Festphase ein, das durch den Verteilungskoeffizienten K_d (Henry-Verteilung) beschrieben wird. Daraus ergibt sich die lineare Isothermengleichung (3.1.31):

$$q = K_d \cdot c_1 \quad (3.1.31)$$

Die maximale Beladung des Adsorptionsmittels ist begrenzt. Dadurch ist diese lineare Beziehung jeweils nur in engen Bereichen gültig.

Die einfachste thermodynamisch begründete Isothermengleichung (3.1.32) ist die, nach LANGMUIR, die nachfolgend in Erweiterung nach BUTTLER/OCKRENT für konkurrierende Stoffe dargestellt ist.

$$q_A = q_{\max} \frac{b_A \cdot c_A}{1 + b_A \cdot c_A + b_B \cdot c_B} \quad (3.1.32)$$

mit q_A	=	Beladung mit Stoff A
q_{\max}	=	Maximalbeladung
c_A, c_B	=	Lösungskonzentrationen der Stoffe A, B
b_A, b_B	=	Gleichgewichtskonstanten der Adsorptionsgleichgewichte Lösung/Feststoff

Bei niedrigen Lösungskonzentrationen geht die Isotherme in die lineare Form der Henry-Verteilung über. Dabei ist der Anstieg proportional der Konstante b .

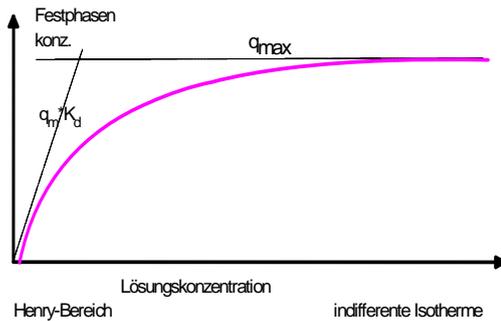


Abb. 3.1-3: Langmuirisotherme

Die LANGMUIR-Isotherme ist physikalisch für ideale Sorptionsoberflächen begründet. Der Koeffizient b ist die Gleichgewichtskonstante des Massenwirkungsgesetzes des Sorptionsgleichgewichtes und entspricht damit der freien Adsorptionsenthalpie. Die realen Sorptionsoberflächen weichen meist so stark von dieser Idealvorstellung ab.

Auf empirischer Grundlage wurde aus dem Verteilungskoeffizienten die FREUNDLICH-Isothermengleichung (3.1.33) entwickelt. Obwohl kein Zusammenhang mit den chemischen Grundlagen bestehen, beschreibt diese Beziehung technische Adsorptionsvorgänge noch am Besten und wird häufig angewendet.

$$q = K_F \cdot c^n \quad (3.1.33)$$

Diese rein empirische Beziehung eignet sich meist besser als die LANGMUIR-Gleichung zur Beschreibung von Messwerten (/R0070/). Die Adsorptionsparameter lassen sich einfach doppelt-logarithmisch linearisiert auswerten.

Im Gegensatz zur LANGMUIR-Isotherme ergibt sich bei der FREUNDLICH-Isotherme kein Übergang zu einer linearen Isotherme bei niedriger Restkonzentration. Ebenso wenig existiert eine maximale Beladung bei hohen Konzentrationen. Diese Beziehung ist nur dann erfolgreich einzusetzen, wenn man die Konstanten auf begrenzte Konzentrationsbereiche beschränkt. Mit abnehmender Konzentration nimmt allgemein der FREUNDLICH-Exponent zu.

3.1.3.5 RedOx-Gleichgewichte

Redoxgleichgewichte sind Elektronenaustauschprozesse, in deren Folge sich der Oxydationszustand von Elementen ändert. Die Redoxreaktion kann als Transfer von z Elektronen entsprechend Gleichung (3.1.34) beschrieben werden.



- o Oxidationsreaktion = Elektronenabgabe
- o Reduktionsreaktion = Elektronenaufnahme

Die Richtung, in der eine Redoxreaktion abläuft, wird von den Potenzialen der korrespondierenden Redoxpaare bestimmt: starke Elektronendonoren reagieren mit starken Elektronenakzeptoren zu

schwächer oxydierend bzw. reduzierend wirkenden Produkten. Die Oxydations- bzw. die Reduktionskraft eines Systems wird durch die Nernst'sche Gleichung charakterisiert. /R0047/

$$U_H = U_H^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \right) \quad (3.1.35)$$

mit

U_H	=	Redoxpotenzial [V]
U_H°	=	Standardpotenzial [V] bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode
R	=	Gaskonstante (8,314 J/(mol.K))
F	=	Faradaykonstante (96490 A.s/mol)
T	=	absolute Temperatur [K]

Für das allgemeine Redoxgleichgewicht in Schreibweise nach Gleichung (3.1.2)

$$z \cdot e^- + \sum v_i \cdot X_i = 0 \quad (3.1.36)$$

lässt sich analog chemischer Gleichgewichte für das Redoxpotenzial ableiten:

$$U_H = U_H^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_{X_i}^{v_i} \quad (3.1.37)$$

In Anlehnung zur Definition des pH-Wertes gibt man häufig (z.B. PhreeqC) auch den negativen dekadischen Logarithmus der Elektronenaktivität als $p\varepsilon$ -Wert an:

$$p\varepsilon = -\lg a_{e^-} = \frac{F}{2,303 RT} U_H \approx \frac{U_H}{0,059 \text{ V}} \text{ bei } 18^\circ\text{C} \quad (3.1.38)$$

Analog zu Gleichung (3.1.37) ist auch ein Standard- $p\varepsilon^\circ$ definiert.

Für eine wässrige Lösung, die sich im Gleichgewicht mit einem gasförmigen Sauerstoffreservoir befindet, wird das Oxydationspotenzial durch die Gleichung

$$\text{O}_2 + 4\text{H}_{(\text{aq})}^+ + 4e^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} \quad \text{mit} \quad (3.1.39)$$

$$U_H = U_H^\circ + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{a_{\text{H}^+}^4 \cdot p_{\text{O}_2}}{p^\circ} \right)$$

mit

$$U_H = 1.229 \text{ V} \quad \text{bzw.} \quad p\varepsilon = 20,8$$

Das Potenzial zwischen einer Platinelektrode und einer Standardwasserstoffelektrode gibt das Redoxpotenzial eines Mediums an (25°C, pH=7, Standardzustand).

3.2 pH und Pufferungsverhalten von Wässern

3.2.1 Berechnung der Ionenstärke und Plausibilitätskontrollen

Die Ionenstärke wird nach Gl. (3.1.8) aus der Wasseranalyse berechnet. Daneben kann sie auch über die elektrische Leitfähigkeit nach DIN 38 404 Teil 10 (Entwurf 3/93) abgeschätzt werden.

$$I \approx \text{Ltf} \cdot \frac{\text{mmol/L}}{62 \mu\text{S/cm}} = \text{Ltf} \cdot \frac{\text{mmol/L}}{6200 \text{ mS/m}} \quad \text{für } 25^\circ\text{C} \quad (3.2.1)$$

KOß (1997/R944/) gibt für den Bereich 200 bis 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und 20 °C Gl.3.2-2 als Näherung für die elektrische Leitfähigkeit an.

$$L_{\text{tf}} \approx 27,3 \frac{\mu\text{S}}{\text{cm}} \cdot \sum c_i \cdot z_i \quad (3.2.2)$$

Die Ionenbilanz kann nach Tab. 2.1-1 überprüft werden. Bei geochemischen Berechnungen besteht die Möglichkeit ein Ion zum Ausgleichen von Ionenbilanzdifferenzen anzugeben.

Die Überprüfung der Beispielanalyse mit dem geochemischen Berechnungsmodell PHREEQC (Output-Datei) ergibt folgendes Ergebnis:

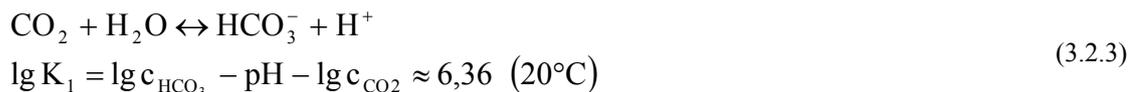
pH	=	7,100
pe	=	3,000
Activity of water	=	1,000
Ionic strength	=	1,352e-02 = 13,5 mmol/l
Mass of water (kg)	=	1,000e+00
Total alkalinity (eq/kg)	=	5,003e-03
Total CO2 (mol/kg)	=	5,997e-03
Temperature (deg C)	=	10,000
Electrical balance (eq)	=	1,947e-05
		<i>Ionenbilanzdifferenz < 0,02 mmol/l</i>
Iterations	=	7
Total H	=	1,110176e+02
Total O	=	5,552821e+01

Mit dem geochemischen Berechnungsmodell wurde eine geringfügig niedrigere Ionenstärke berechnet, was auf gebildete Komplexe zurückgeführt werden kann.

3.2.2 Chemische Gleichgewichte im Wasser

Zwischen den gelösten Wasserinhaltsstoffen liegen zahlreiche chemische Gleichgewichte vor. Die meisten natürlichen Wässer sind hydrogencarbonatgepuffert, d.h. Hydrogencarbonationen und gelöste freie Kohlensäure befinden sich im chemischen Gleichgewicht und bestimmen damit den pH-Wert des Wassers.

Für das 1. Dissoziationsgleichgewicht der Kohlensäure gilt nach dem Massenwirkungsgesetz unter Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten und für 20°C Gleichung (3.2.3)



Die Kohlensäure ist eine so genannte *zweibasische Säure*. Das Hydrogencarbonat kann in einer 2. Stufe zu Carbonat dissoziieren (2. Dissoziationsgleichgewicht der Kohlensäure).



Neben Säure-Base-Gleichgewichten spielen auch Komplexbildungsreaktionen eine Rolle. Die im Gleichgewicht befindlichen Species der eingesetzten Ionen sind meist nicht analytisch erfassbar und können aber mit geochemischen Modellen berechnet werden. Dieses wird nachfolgend am Beispielgrundwasser nach Tab. 2.1-1 demonstriert. Nachfolgender Ausschnitt aus dem Ausgabe-Datei enthält berechnete Species für die Beispielanalyse.

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

Species Bezeichnung	Molality mol/l	Activity mol/l	Molality Logarithmen	Activity Logarithmen	Gamma (lg f)
H+	8,775e-08	7,943e-08	-7,057	-7,100	-0,043
OH-	4,131e-08	3,682e-08	-7,384	-7,434	-0,050
H2O	5,551e+01	9,998e-01	0,000	0,000	0,000
C	5,997e-03	<i>Totalkonzentration anorganischen C = DIC</i>			
HCO3-	4,864e-03	4,353e-03	-2,313	-2,361	-0,048
CO2	1,002e-03	1,005e-03	-2,999	-2,998	0,001
CaHCO3+	6,599e-05	5,882e-05	-4,181	-4,230	-0,050
MgHCO3+	4,773e-05	4,254e-05	-4,321	-4,371	-0,050
FeHCO3+	5,558e-06	4,954e-06	-5,255	-5,305	-0,050
CaCO3	3,523e-06	3,534e-06	-5,453	-5,452	0,001
NaHCO3	2,829e-06	2,838e-06	-5,548	-5,547	0,001
CO3-2	2,777e-06	1,782e-06	-5,556	-5,749	-0,193
MgCO3	1,173e-06	1,176e-06	-5,931	-5,929	0,001

Ca	2,496e-03	<i>Totalkonzentration Ca</i>			
Ca+2	2,268e-03	1,455e-03	-2,644	-2,837	-0,193
CaSO4	1,589e-04	1,594e-04	-3,799	-3,797	0,001
CaHCO3+	6,599e-05	5,882e-05	-4,181	-4,230	-0,050
CaCO3	3,523e-06	3,534e-06	-5,453	-5,452	0,001

Die zur Bildung der einzelnen Species führenden Reaktionsgleichungen und Konstanten der Massenwirkungsgesetze sind im Basisdatensatz des Programms fixiert. Für den Calciumhydrogen-carbonatkomplex steht dort zum Beispiel:

#CaHCO3+	77				
Ca+2 + HCO3-	=	CaHCO3+			
log_k	1.106	<i>Logarithmus der Gleichgewichtskonstante</i>			
delta_h	2.69 kcal	<i>Reaktionsenthalpie (Temperaturabhängigkeit von log_k</i>			
-analytical	1209.12	0.31294	-34765.05	-478.782	0.0
<i>Konstanten für die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten</i>					

Allein die unterschiedlichen Species des anorganischen Kohlenstoffes DIC enthält Tab. 3.2-1. Dabei fällt auf, dass sich der anorganische Kohlenstoff auf wesentlich mehr Komponenten als nur Kohlenstoffdioxid, und Hydrogencarbonat aufteilt. Carbonat spielt aber bei dem gegebenen pH-Wert noch keine Rolle.

Tab. 3.2-1: Konzentrationen von löslichen Komplexen im Beispielwasser

Species	Konzentration		Species	Konzentration	
	mol/L	mmol/L		mol/L	mmol/L
C -gesamt	5,997e-03	6,000	NaHCO3	2,829e-06	0,003
HCO3-	4,864e-03	4,864	CO3-2	2,777e-06	0,003
CO2	1,002e-03	1,002	MgCO3	1,173e-06	0,001
CaHCO3+	6,599e-05	0,066	MnHCO3+	1,056e-06	0,001056
MgHCO3+	4,773e-05	0,048	FeCO3	4,850e-07	0,000450
FeHCO3+	5,558e-06	0,006	MnCO3	3,423e-07	0,000342
CaCO3	3,523e-06	0,004	NaCO3-	1,946e-08	0,000020

Die Aufteilung des DIC, des Calciums und des Eisens veranschaulicht auch Abb. 3.2-1.

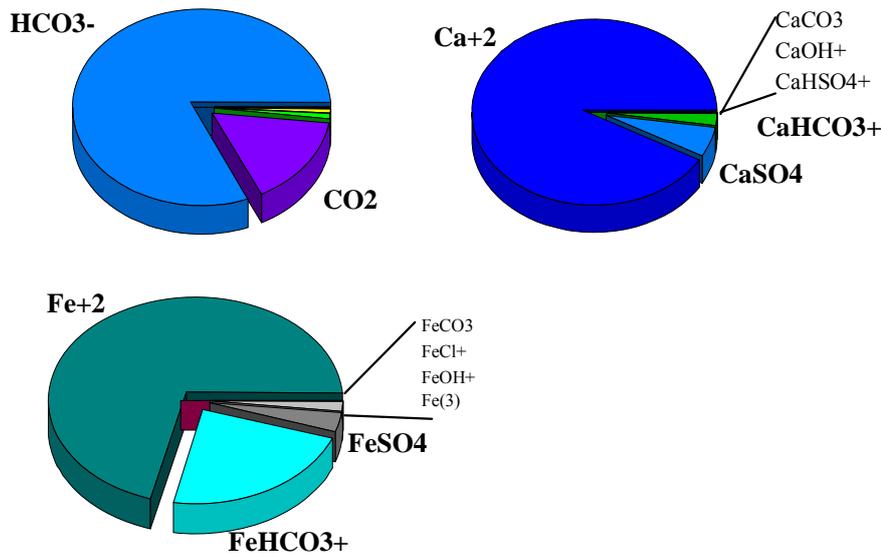


Abb. 3.2-1: Aufteilung des DIC, des Calciums und Eisens der Beispielanalyse in Species

Insbesondere bei genaueren Berechnung von Reaktionen mit Eisen(II)- und Calciumionen müssen deren freien Konzentrationen berücksichtigt werden. Diese sind je nach der Zusammensetzung des Wassers niedriger als in der Analyse als Totalkonzentration ausgewiesen (siehe auch /R0111/).

3.2.3 Die allgemeine Titrationskurve der Kohlensäure

Titriert man ein Wasser, welches nur CO_2 als gelösten anorganischen Kohlenstoff (DIC) enthält, mit einer Lauge und trägt dabei den pH-Wert gegen das Verhältnis der Laugedosis zum DIC (relativer Titer nach Gleichung (3.2.11) auf, erhält man die allgemeine Titrationskurve der Kohlensäure. Entsprechend der Gleichungen (3.2.3) und (3.2.4) wird zunächst Hydrogencarbonat und in der zweiten Stufe Carbonat gebildet.

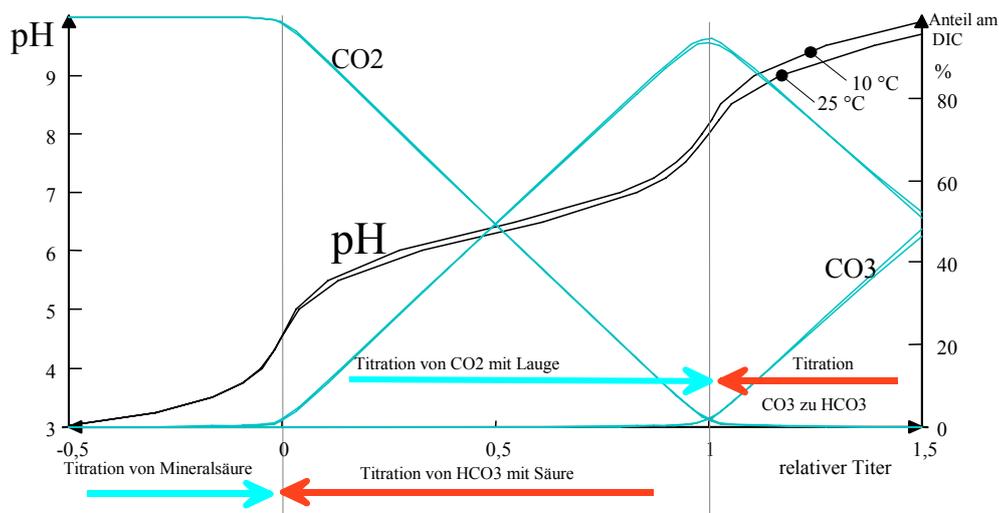


Abb. 3.2-2: Allgemeine Titrationskurve der Kohlensäure, berechnet für etwa 10 mmol/L Ionenstärke und 10 °C bzw. 25 °C mit Anteilen [%] der C-Species CO_2 , HCO_3^- und CO_3^{2-} am DIC

In Abb. 3.2-2 sind die beiden Umschlagsbereiche für

- $\text{CO}_2 \rightarrow 0$ bei $\text{pH} = 8,2$ und
- $\text{HCO}_3^- \rightarrow 0$ bei $\text{pH} = 4,3$

die als Titrationsendpunkte für die Säure- und Basekapazitäten verwendet werden zu erkennen. Zwischen diesen Punkten befindet sich der Hydrogencarbonatpufferbereich um $\text{pH} = 6,4$ mit sehr flachem Anstieg der Titrationskurve. Wenn keine anderen Puffersysteme vorliegen, können die Kohlenstoffspezies CO_2 und HCO_3^- titrimetrisch bestimmt werden. Der Carbonatpufferbereich um $\text{pH} = 10,5$ ist nicht mehr dargestellt.

- o Die Säurekapazität $K_{S4,3}$ eines Wassers ist die Menge an Säure [mmol/L] die dem Wasser zugegeben werden muss um $\text{pH} = 4,3$ einzustellen (/R0412/).

Der ältere m-Wert ist über die Säure-Base-Bilanz definiert. Die bei $\text{pH} = 4,3$ vorliegende niedrige Wasserstoffionen (Protonen-) Konzentration muss definitionsgemäß berücksichtigt werden.

$$m = c_{\text{OH}^-} + 2 \cdot c_{\text{CO}_3} + c_{\text{HCO}_3} - c_{\text{H}^+} = K_{S4,3} - 10^{-4,3} \text{ mol/L} = K_{S4,3} - 0,05 \text{ mmol/L} \quad (3.2.5)$$

- o Die Basekapazität $K_{B8,2}$ eines Wassers ist die Menge Lauge [mmol/L] die dem Wasser zugegeben werden muss um $\text{pH} = 8,2$ einzustellen.

$$p = c_{\text{OH}^-} + c_{\text{CO}_3} - c_{\text{CO}_2} - c_{\text{H}^+} = K_{B8,2} \quad (3.2.6)$$

Bei $\text{pH} = 8,2$ braucht die Protonenkonzentration nicht berücksichtigt werden. Fasst man Säure und Basekapazität zu jeweils einem pH-Wert zusammen, erhält man die **K**(apazität)-Werte, bei denen Säurezugabe positiv und Basezugabe bis zum jeweiligen Ziel-pH negativ angegeben werden.

Die Summe des anorganischen Kohlenstoffes DIC ergibt sich aus der Summe der Stoffmengenkonzentrationen von Karbonat, Hydrogencarbonat und Kohlenstoffdioxid. Die Karbonathärte wurde ursprünglich aus dem m-Wert ($K_{S4,3}$) abgeleitet:

$$\text{KH} = 2,8 \frac{^{\circ}\text{dH}}{\text{mmol/L}} \cdot K_{S4,3} \quad (3.2.7)$$

Der Faktor 2,8 ergibt sich aus der Definition der Härteeinheit ($1^{\circ}\text{dH} = 10 \text{ mg/L CaO}$) unter Berücksichtigung der Molmasse (56 g/mol) und der zweifachen positiven Ladung des Ca-Ions.

$$\frac{56}{2 \cdot 10} \frac{\text{mg/mmol}}{(\text{mg/L CaO})/^{\circ}\text{dH}} = 2,8 \frac{^{\circ}\text{dH}}{\text{mmol/L}} \quad (3.2.8)$$

Die gelöste freie Kohlensäure wird bei der Titration mit Lauge bis $\text{pH} = 8,2$ nahezu vollständig in Hydrogencarbonat überführt. Deshalb wird aus $K_{B8,2} = -p$ die Kohlensäure unter Berücksichtigung der Molmasse (44 g/mol) berechnet.

$$c_{\text{CO}_2} = 44 \frac{\text{mg/L}}{\text{mmol/L}} \cdot K_{B8,2} \quad (3.2.9)$$

Aus der Titrationskurve ist zu erkennen, dass der Abstand zwischen den Umschlagspunkten $\text{pH} = (4,3 \dots 8,2)$ der Konzentration an anorganischem Kohlenstoff DIC entspricht.

$$\text{DIC} = K_{S4,3} + K_{B8,2} = m - p \quad (3.2.10)$$

Da der durch das Puffersystem eingestellte pH-Wert im Wesentlichen vom Verhältnis von Säure und Base des Puffers abhängt, lässt sich auch der pH-Wert natürlicher Wässer aus dem Anteil des Hydrogencarbonates am DIC der relative Titer m_R angeben.

$$m_R = \frac{m}{m - p} \approx \frac{K_{S4,3}}{\text{DIC}} \quad (3.2.11)$$

Aus Titrationsergebnissen können die in Tab. 3.2-2 zusammengestellten Aussagen zu den Komponenten des anorganischen Kohlenstoffes erhalten werden.

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

Tab. 3.2-2: Beziehungen zwischen Säure- und Basenverbrauch unterschiedlicher pH-Bereiche nach (/R412/)

pH	c(H ⁺)	c(CO ₂)	c(HCO ₃ ⁻)	c(CO ₃ ²⁻)	c(OH ⁻)
<4,3	-K _{4,3} oder 10 ^{-pH}	K _{8,2} -c(H ⁺)	0	0	0
4,3...8,2		-K _{8,2}	K _{4,3}	0	0
8,2...9,5		0	K _{4,3} -2K _{8,2}	K _{8,2}	0
>9,5		0	K _{4,3} -2K _{8,2} +c(OH ⁻)	K _{8,2} -c(OH ⁻)	10 ^{pH-pK_w}

Es ist zu beachten, dass der pH-Wert mit steigender Temperatur fällt.

3.2.4 pH - Berechnungen hydrogencarbonatgepufferter Wässer

Wie aus Pkt. 3.2.1 ersichtlich, wird der pH-Wert durch die Zusammensetzung des Wassers definiert, d.h. er kann aus den Analysendaten berechnet werden. Gemessener und berechneter pH-Wert sollten tunlichst übereinstimmen (Plausibilitätskriterium für die Analyse).

Viele Reaktionen im Wasser verändern den pH-Wert. Diese Änderungen können mit verschiedenen Methoden und unterschiedlichen Genauigkeiten berechnet werden. Hier werden drei Möglichkeiten vorgestellt.

- Geochemische Modellierung (PHREEQC)
- Berechnung über das chemische Gleichgewicht
- Verwendung der allgemeinen Titrationskurve (/R1920/)

Die geochemische Modellierung stellt die genaueste Methode dar. Sofern aber diese Methode nicht verfügbar ist, können wahlweise die beiden anderen Methoden eingesetzt werden.

Aus der Hydrogencarbonat und der Kohlensäurekonzentration lässt sich unter Vernachlässigung der Komplexbildung und der Ionenstärke der pH-Wert nach Gl. (3.2.12) abschätzen.

$$\text{pH} \approx \lg c_{\text{HCO}_3} - \lg K_1 - \lg c_{\text{CO}_2} = 6,36 + \lg \frac{c_{\text{HCO}_3}}{c_{\text{CO}_2}} \quad (3.2.12)$$

Die Berechnung des pH-Wertes nach der 1. Dissoziationsgleichung ist bei pH > 7 ziemlich ungenau, wie entsprechend dem hohen Anstieg der Titrationskurve in diesem Bereich. Analysenfehler bei der Bestimmung der Kohlenstoffdioxidkonzentration wirken sich empfindlich auf den berechneten pH-Wert aus. Im Bereich 5,5 < pH < 7,2 können pH-Änderungen durch Aufbereitung oder Behandlung noch relativ genau abgeschätzt werden.

Die andere Möglichkeit besteht darin, nach Gleichung (3.2.11) den relativen Titer m_R zu berechnen und den zugehörigen pH-Wert aus der Titrationskurve abzulesen. Eine Veränderung des relativen Titers bei einer pH-Änderung kann durch Multiplikation mit dem DIC in die erforderliche Säure/Lauge-Dosis umgerechnet werden.

Beispiel: Überprüfung der Analyse des Beispielgrundwassers

$$\begin{aligned} K_{S4,3} &= 5,0 \text{ mmol/L} \\ K_{B8,2} &= 1,0 \text{ mmol/L} \\ \text{CO}_2 &= 44 \text{ mg/L} \\ \text{DIC} &= 6,0 \text{ mmol/L} \\ m_R &= 0,83 \quad \text{entspricht} \Rightarrow \text{pH} = 7,1 \end{aligned}$$

oder

$$\text{pH} \approx 6,36 + \lg \frac{0,005 \text{ mol/L}}{0,001 \text{ mol/L}} = 6,36 + 0,70 = 7,06 \quad (3.2.13)$$

Beispiel: pH-Veränderung bei der Oxidation und Fällung des zweiwertigen Eisens (Beispielanalyse)



Bei der Oxidation des zweiwertigen Eisens und der Fällung des Eisen(III)oxidhydrates werden Protonen freigesetzt, die den pH-Wert des Wassers senken.

$$\begin{aligned} M_{\text{Fe}} &= 56 \text{ g/mol} && \text{Daraus berechnet sich die molare Konzentration:} \\ c_{\text{Fe}} &= 0,025 \text{ mmol/L} \end{aligned}$$

=>Freisetzung von 0,05mmol/L H^+ , die mit dem Hydrogencarbonat reagieren.

$$\text{nach (3.2.11)} \quad m_{\text{R}} = \frac{5 - 0,05 \text{ mmol/L}}{6 \text{ mmol/L}} = 0,825 \xrightarrow{\text{Titrationkurve}} \text{kaum ablesbar} \quad (3.2.15)$$

$$\text{oder (3.2.12)} \quad \text{pH} = 6,36 + \lg \frac{4,95 \text{ mmol/L}}{1,05 \text{ mmol/L}} = 6,36 + 0,67 = 7,03$$

In diesem Falle beträgt die pH-Senkung nur um 0,03. Bei sehr weichen Wässern mit hohen Eisengehalten kann jedoch das Puffervermögen völlig erschöpft werden.

3.3 Die Calcitsättigung (Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht)

3.3.1 Sättigungsgleichgewichte im Wasser

Die theoretische Sättigung des Wassers mit Mineralphasen wird in geochemischen Gleichgewichtsmodellen jeweils geprüft und als ggf. Liste von Sättigungsindices ausgegeben. Die DIN verlangt die Verwendung derer Gleichgewichtskonstanten. Diese weichen bis auf CaHCO_3^+ praktisch nicht vom Basisdatensatz Wateq4f ab. Die Temperatureinflüsse sind schwer vergleichbar. Deshalb wird die verwendete Datenbasis weiterverwendet. Die Überprüfung der Beispielanalyse der Tab. 2.1-1 ergibt:

Phase	SI	log IAP	log KT	Zusammensetzung	Kommentar
Anhydrite	-1,70	-6,03	-4,34	CaSO ₄	
Aragonite	-0,33	-8,59	-8,26	CaCO ₃	
Calcite	-0,18	-8,59	-8,41	CaCO ₃	calcitlösend
CO ₂ (g)	-1,73	-19,95	-18,22	CO ₂	entspricht 0,019 atm p(CO ₂)-Partialdruck
Dolomite	-0,67	-17,40	-16,72	CaMg(CO ₃) ₂	
Fe(OH)2(a)	-2,42	9,26	11,68	Fe(OH) ₂	
Fe(OH)2,7Cl,3	-0,91	-3,95	-3,04	Fe(OH) ₂ ,7Cl _{0,3}	
Fe(OH)3(a)	-5,89	-1,00	4,89	Fe(OH) ₃	
Goethite	0,00	-1,00	-1,00	FeOOH	Anfangsbedingung Goethite-Glw.
Gypsum	-1,44	-6,03	-4,59	CaSO ₄ :2H ₂ O	
H ₂ (g)	-6,33	20,51	26,84	H ₂	
Magnesite	-1,02	-8,81	-7,79	MgCO ₃	
Melanterite	-5,73	-8,14	-2,41	FeSO ₄ :7H ₂ O	
O ₂ (g)	-75,87	-41,02	34,84	O ₂	
Rhodochrosite	-0,29	-11,36	-11,07	MnCO ₃	
Rhodochrosite(d)	-0,97	-11,36	-10,39	MnCO ₃	
Siderite	0,10	-10,69	-10,79	FeCO ₃	leicht sideritübersättigt

Neben dem Sättigungsindex wird der Logarithmus des Aktivitätsproduktes auf der rechten Seite der Gleichung (3.1.22) und der Logarithmus des Löslichkeitsproduktes bei der vorgegebenen Temperatur angegeben. Deren Differenz entspricht dem Sättigungsindex. Die einzelnen Phasen sind ebenfalls im Basisdatensatz definiert. Nachfolgend ist der Ausschnitt für Calcit aufgeführt:

Calcite	12	<i>Mineralphasenbezeichnung</i>			
CaCO ₃ = Ca+2 + CO ₃ -2		<i>Reaktionsgleichung der Lösung</i>			
log_k	-8.48	<i>Gleichgewichtskonstante (lg)</i>			
delta_h	-2.297 kcal	<i>Reaktionsenthalpie für die Temperaturabhängigkeit</i>			
-analytical	-171.9065	-0.077993	2839.319	71.595	0.0 weitere Konstanten

Vorteil dieser Berechnungen ist es, dass alle im Basisdatensatz (d.h. fast Stand der Wissenschaft) enthaltenen Komplexspecies berücksichtigt werden.

Bei der Eingabe der Beispielanalyse wurde festgelegt, dass die nicht bekannte Eisen(III)konzentration aus dem Sättigungsgleichgewicht mit Goethit und das Redoxpotenzial entsprechend dem Eisen(II)/Eisen(III)-Verhältnis berechnet werden soll. Dadurch ist das Redoxmilieu den Grundwasserverhältnissen weitgehend angepasst.

Der für Gasphasen angegebene Sättigungsindex entspricht dabei dem Logarithmus des Partialdruckes [atm].

Bei positiven Sättigungsindices neigt das Wasser zur Ausfällung dieser Mineralien. Sideritübersättigungen in Grundwässern werden häufig berechnet. Möglicherweise enthält das Berechnungsmodell nicht alle im Grundwasser vorkommenden Eisenspecies. Auch organische Eisen(II)komplexe mit Fulvinsäuren wären denkbar.

3.3.2 Die Bedeutung der Calcitsättigung

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. Der pH-Wert ist häufig der entscheidende und am einfachsten zu beeinflussende Wasserparameter. 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).



In Kombination mit den Dissoziationsgleichgewichten der Kohlensäure der Gleichungen (3.2.3) und (3.2.4) wird es auch als **Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht** bezeichnet.

- In Wasserverteilungssystemen ist ein im Sättigungsgleichgewicht befindliches Wasser anzustreben. Ist das Wasser kalklösend, wirkt es stärker korrosiv.
- Calcitlösende Wässer können im Laufe der Zeit die Festigkeit von zementgebundenen Werkstoffen durch die Auflösung der Calciumcarbonat-Anteile beeinträchtigen.
- In Stahl- und Gusseisenrohren bildet sich eine schützende Kalk-Rostschicht. Aggressive Wässer lösen diese Schicht auf und führen zu vermehrten Rohrbrüchen.
- Bei erhöhter Korrosion in Bleileitungen, verzinkten Stahlrohren oder Messingarmaturen können toxische Schwermetalle in das Wasser gelangen und zu erheblichen Gesundheitsrisiken führen.

Deshalb wird auf die Calcitsättigung des Trinkwassers großer Wert gelegt. Insbesondere, wenn mehrere unterschiedliche Wässer in ein Verteilungsnetz eingespeist werden, können sich sogar aggressive Mischwässer bilden.

- Kalkabscheidendes Wasser kann durch Abscheidungen Rohrleitungen verstopfen oder Filtermaterialien verbacken.

Ob eine Überschreitung des Sättigungs-pH-Wertes vertretbar ist, muss in jedem Einzelfall geprüft werden. Bei Wässern, die eine höhere Säurekapazität haben, ist eine Überschreitung des Sättigungs-pH-Wertes kritischer zu bewerten als bei Wässern mit niedrigen Säurekapazitäten. Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht wird wie folgt definiert:

- o Ein Wasser befindet sich im Zustand der Calcit-Sättigung, wenn es im Kontakt mit Calcit, der in der Natur am häufigsten vorkommenden Calciumcarbonat-Modifikation, weder zur Auflösung noch zur Abscheidung von Calcit neigt.

oder besser und moderner

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

- o Calcitsättigung nach DIN38404/10, Entw.3/93: Ein Wasser ist im Zustand der Calcitsättigung, wenn es sich gegenüber Calciumcarbonat in der Modifikation Calcit indifferent verhält. Wasser ist calcitabscheidend, wenn es an Calcit übersättigt ist und calcitlösend, wenn es Calcit zu lösen vermag.

Auf dieser Grundlage stellen sich folgende Fragen:

- Befindet sich das Wasser im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht oder wie stark aggressiv/abscheidend ist das Wasser.
- Wie kann das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht eingestellt werden.

Für diese Berechnungen können ebenfalls die geochemischen Berechnungsmodelle eingesetzt werden. Das Beispielgrundwasser ist calcitlösend. Es gibt eine Reihe historischer Berechnungsverfahren mit noch heute verwendeten Begriffsdefinitionen. Diese Verfahren müssen deshalb zu mindestens hier erwähnt werden.

3.3.3 Berechnung der Gleichgewichtskohlensäurekonzentration nach Tillmanns

Bereits 1912 entwickelte TILLMANS eine Gleichung zur Berechnung der Kohlensäurekonzentration, die das Wasser im Sättigungsgleichgewicht mit dem Calcit hätte, der so genannten zugehörigen Kohlensäure.

Daraus leiten sich die Begriffe wie

- o überschüssige Kohlensäure,
- o aggressive Kohlensäure oder
- o kalklösende Kohlensäure ab.

Die Beziehung lässt sich aus den Massenwirkungsgesetzen ableiten. Nach heutiger Schreibweise (/R402/) lautet die Gleichung:

$$c_{\text{CO}_2, \text{zug}} = \frac{K_T}{f_T} \cdot c_{\text{HCO}_3}^2 \cdot c_{\text{Ca}} \quad (3.3.2)$$

- o Kalkaggressiv ist ein Wasser, wenn die Konzentration der Kohlensäure größer als die der berechneten zugehörigen ist. Allerdings ist die bei der Gleichgewichtseinstellung reagierende Kohlensäure niedriger als die sich aus der Differenz berechnete überschüssige Kohlensäure.

Tab. 3.3-1: Konstanten der Tillmannsgleichung (/R0402/)

Temperatur °C	K_T	μ mmol/L	f_T
0	$9,371 \cdot 10^{-3}$	0,27	1,101
4	$1,076 \cdot 10^{-2}$	1,2	1,228
8	$1,224 \cdot 10^{-2}$	2	1,289
10	$1,339 \cdot 10^{-2}$	4	1,396
15	$1,606 \cdot 10^{-2}$	10	1,585
20	$1,926 \cdot 10^{-2}$	12	1,629
25	$2,311 \cdot 10^{-2}$	20	1,764
40	$3,889 \cdot 10^{-2}$	40	1,963
50	$5,544 \cdot 10^{-2}$		

Für die Beispielanalyse ergibt die Rechnung:

$$c_{\text{CO}_2, \text{zug}} = \frac{1,339 \cdot 10^{-3}}{1,635} \cdot 5^2 \cdot 2,5 = 0,51 \text{ mmol/L} \quad (3.3.3)$$

$$c_{\text{CO}_2, \text{übr}} = (44 - 22,5) \text{ mg/L} \approx 21 \text{ mg/L}$$

Damit berechnet sich eine überschüssige Kohlensäure als Differenz zum gemessenen Wert von 21 mg/L. Das Wasser ist kalkaggressiv.

3.3.4 Berechnung des Gleichgewichts-pH nach Langelier

Man kann neben der Gleichgewichtskohlensäure auch den Gleichgewichts-pH definieren. (LANGELIER-Gleichung)

$$\text{pH}_{\text{Gl}} = -\lg K_{\text{La}} - \lg f_{\text{La}} - \lg c_{\text{HCO}_3} - \lg c_{\text{Ca}} \quad (3.3.4)$$

Die Differenz aus dem gemessenen und dem Gleichgewichts-pH-Wert ergibt den LANGELIERSchen Sättigungsindex.

$$\text{SI} = \text{pH}_{\text{gem}} - \text{pH}_{\text{Gl}} \quad (3.3.5)$$

mit Konstanten der Tab. 3.3-2.

Tab. 3.3-2: Konstanten der LANGELIERgleichung (3.3.4) (/R0412/)

Temperatur	K_{La}		μ	f_{La}
°C			mmol/L	
			0,5	-0,054
4,86	-8,516		1	-0,076
8,86	-8,405		2	-0,105
10,86	-8,352		4	-0,145
20,86	-8,106		10	-0,219
25,86	-7,996		20	-0,295
60,86	-7,413		100	-0,548

Die Überprüfung der Beispielanalyse

$$\begin{aligned} \text{pH}_{\text{Gl}} &= -8,35 + 0,24 - \lg 5 - \lg 2,5 = 7,49 \\ \text{SI} &= 7,1 - 7,49 = -0,39 \end{aligned} \quad (3.3.6)$$

ergibt eine stärkere Kalkaggressivität als mit PhreeqC ermittelt.

3.3.5 Berechnungsverfahren der DIN 38 404 Teil 10

Der Sättigungsindex nach LANGELIER entspricht der Calcitsättigung die auch über die Gleichgewichtskonzentration des Calciums berechnet werden kann.

- o *Sättigungsindex SI nach DIN 38 404 T.10, Entw.3/93:*

SI ist definiert als der Logarithmus des Quotienten aus dem Produkt der Calcium- und der Carbonataktivitäten und dem Löslichkeitsprodukt von Calcit unter den herrschenden thermodynamischen Gegebenheiten.

$$\text{SI} = \text{pH}_{\text{gemessen}} - \text{pH}_{\text{berechnet}} = \lg \frac{c_{\text{Ca}}(\text{gemessen})}{c_{\text{Ca}}(\text{berechnete Sättigung})} \quad (3.3.7)$$

es gilt:

- | | | | |
|----|---|---|--|
| SI | > | 0 | Das Wasser ist kalkabscheidend. |
| SI | = | 0 | Das Wasser befindet sich im Gleichgewicht mit Kalziumkarbonat (Calcit) |
| SI | < | 0 | Das Wasser ist kalklösend. |

- o *Sättigungs-pH-Wert nach DIN38404 T.10, Entw.3/93:* Oberbegriff für die pH-Werte eines Wassers, bei denen Calcitsättigung vorliegt. Der Zahlenwert ist abhängig von der Art der pH-Einstellung.

Dabei wird eine Vielfalt von Begriffen verwendet:

- pH_L Sättigungs-pH nach Langelier
- pH_C Sättigungs-pH nach Einstellung der Calcitsättigung mit Calcit
- pH_A Sättigungs-pH nach Austausch von Kohlendioxid

- o *Calcitlöse/-abscheidekapazität D*: Stoffmenge an Calcit (mg/L oder mmol/L CaCO_3), die ein Wasser zu lösen/abscheiden vermag, um das Sättigungsgleichgewicht einzustellen. D hat einen positiven Wert, wenn ein Wasser Calcit lösen kann.

Der jeweilige Wert ist von der Behandlung abhängig, mit der die Calcitsättigung eingestellt wird. Besonders weiche und saure Wässer sind oft stark kalkaggressiv, dagegen stehen einige mittelharte und harte Grundwässer im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht.

Die aktuellen Berechnungsgrundlagen geben alle relevanten Reaktionsgleichungen und Konstanten mit numerischen Temperaturfunktionen an. Weiterhin werden die Bildung von Neutralkomplexen mit berücksichtigt. Die Berechnung ist per Hand fast unmöglich. In der entsprechenden DIN sind die Berechnungsverfahren sowie die Toleranzbereiche zur Bewertung als calcitlösend, -gesättigt oder -abscheidend enthalten.

3.3.6 Experimentelle Bestimmungsmethoden

Wird das Gleichgewicht durch Reaktion mit Kalziumkarbonat eingestellt, kann die benötigte Menge an Kalziumkarbonat ebenfalls als Aggressivitätsmaß verwendet werden. Darauf begründet sich die Angabe des ΔpH .

- o Der ΔpH gibt die Differenz zwischen dem mit Kalziumkarbonat eingestelltem Gleichgewichts-pH (pH_C) und dem pH-Wert des Wassers an.

Dieser Wert wird gegenwärtig in der Trinkwasserverordnung noch als Maß für die Kalkaggressivität verwendet. Mit den verfügbaren Berechnungsverfahren kann auf die experimentelle Bestimmung der Calcitsättigung weitgehend verzichtet werden

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

Der Marmorlöseversuch liefert nur bei solchen Wässern verwertbare Ergebnisse, die frei von Kristallisationsinhibitoren, wie z.B. Huminstoffe, Polyphosphate, Magnesium oder Eisenionen, sind. Es kann durch Vergleich von gemessenen und berechneten Werten Hinweise auf das Vorhandensein solcher Inhibitoren geben. 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. Die Auswertung erfolgt auf der Grundlage der Reaktionsgleichung Gleichung (3.3.8).



pH_C kann direkt gemessen werden. Bei der Calcitlösung entstehen zwei Hydrogencarbonationen. Das Sättigungsdefizit D berechnet sich dann nach Gl. 3.3-8.

$$D = 0,5 \cdot (K_{S4,3\text{vor}} - K_{S4,3\text{nach}}) \quad (3.3.9)$$

Schnelltest (Verfahren DIN 38404 - C 10-S 5)

Es wird die Änderung des pH-Wertes bestimmt, die bei der Einstellung der Calcitsättigung in Marmorpulver auftritt. Dazu wird die pH-Elektrode in einem temperierten Block von dem zu messenden Wasser angeströmt. Nachdem der Raum um die pH-Elektrode mit Marmorpulver aufgefüllt worden ist, stellt sich

darin augenblicklich die Calcitsättigung ein. Der gemessene pH_c-Wert weicht vom berechneten Sättigungs-pH geringfügig ab. Die Interpretation des Sättigungszustandes erfolgt analog.

3.4 Redoxprozesse im Wasser

3.4.1 Biochemische Redoxprozesse

Viele in der Umwelt relevante Redoxreaktionen werden biochemisch katalysiert. Deren Standardredoxpotenziale (Gleichung (3.1.35)) weichen von denen der chemischen Reaktion ab. In /R47/ wurden diese Redoxpotenziale für biochemisch katalysierte Reaktionen zusammengestellt.

Tab. 3.4-1: Biochemischen RedOx-Reaktionen als Spannungsreihe (nach /R0047/)

Reaktion	Gleichung	U_H^0 [V]
aerobe Atmung	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	0,81
Denitrifikation	$NO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons 0,5N_2 + 3H_2O$	0,75
Mangandioxid-Reduktion	$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	0,46
Ammoniakbildung	$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightleftharpoons NH_4^+ + 3H_2O$	0,36
Wasserstoffelektrode	$H^+ + e^- \rightleftharpoons 0,5 H_2$	0,00
Eisen(III)-Reduktion	$FeO(OH)(s) + 3H^+ + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2H_2O$	-0,10
Alkoholische Gärung	$1/n \{C_n H_{2n} O_n\} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 0,5C_2H_5OH + 0,5H_2O$	-0,18
Desulfurikation	$SO_4^{2-} + 9H^+ + 8e^- \rightleftharpoons HS^- + 4H_2O$	-0,24
Methanogenese	$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$	-0,24
biochem. Wasserstoffbildung	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	-0,43
Bildung von Glucose	$CO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 1/6 \{C_6H_{12}O_6\} + H_2O$	-0,67

Aus diesen Teilreaktionen lassen sich verschiedene Redoxreaktionen zusammenstellen, in denen keine Elektronen mehr explizit vorkommen. Diejenige Teilreaktion mit positiverem Standardpotenzial (weiter oben in Tab. 3.4-1) läuft als Reduktion (von links nach rechts) und die darunter liegende als Oxidation ab. So kann bei der Oxidation von Glucose nacheinander Sauerstoff, Nitrat oder Eisenhydroxid als Elektronenakzeptor genutzt werden. Die Reaktionen mit der größten Differenz im Standardpotenzial laufen am wahrscheinlichsten ab.

3.4.2 Herkunft von Eisen und Mangan im Grundwasser

Aus Tab. 3.4-1 leitet sich qualitativ die Reihenfolge von Reaktionen beim Übergang von aerobem Sickerwasser zu anaerobem Grundwasser ab:

- Sauerstoffzehrung
- Nitratreduktion
- Manganlösung (reduktiv zu Mn^{+2})
- Eisen(III)lösung (reduktiv zu Fe^{+2})
- Sulfatreduktion (bei extrem niedrigem Redoxpotenzial im Grundwasserleiter)

Der bei der Grundwasserneubildung in den oberen Grundwasserleiter eingetragene Sauerstoffvorrat wird meist schnell für biochemische Abbauvorgänge verbraucht. Die meisten Grundwässer sind deshalb anaerob. Unter diesen Bedingungen werden schwerlösliche Eisen(III)- und Mangan(IV)-Verbindungen zu gut löslichen zweiwertigen Ionen reduziert. Deshalb enthalten diese Grundwässer Eisen- und Mangan in erhöhten Konzentrationen. Oberflächenwasserinfiltrate können gelegentlich wegen der zuerst ablaufenden Manganlösung höhere Mangan- als Eisenkonzentrationen aufweisen.

Umgekehrt können auch die nach Zugabe von Sauerstoff zu eisen- und manganhaltigem Grundwasser ablaufenden Reaktionen erklärt werden. Enteisenung und Ammoniumoxidation laufen z.B. bevorzugt vor der Entmanganung ab.

Im Zuge des Braunkohletagebaubetriebes wird durch die Belüftung anaerober pyrithaltiger Sedimente eine Kette von Reaktionen ausgelöst, welche die Beschaffenheit der Kippensedimente und des darin fließenden Grundwassers tiefgreifend verändern. Am Anfang dieser Reaktionskette steht die Verwitterung von den Eisendisulfiden Pyrit und Markasit (EVANGELOU (1995), /R0938/). Die Pyrit-oxidation durch Sauerstoff und die anschließende vollständige Fällung des entstehenden Eisens als Hydroxid verläuft nach der Bruttogleichung (3.4.1).

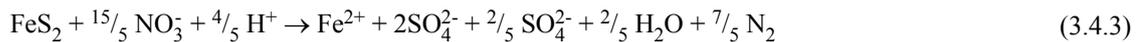


Die Reaktionsmechanismen sind im Einzelnen wesentlich komplizierter. Die direkte Oxidation des Pyrits durch Sauerstoff führt entsprechend Gl. 3.4-2 zu zweiwertigem Eisen.

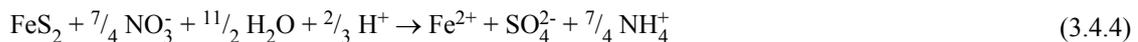


Die bevorzugte Oxidation des Pyrits im sauren Milieu erfolgt durch Reaktion mit Eisen(III)-Ionen, die dabei zu Eisen(II) reduziert werden. Besonders bei niedrigen pH-Werten läuft dieser Prozeß schneller ab als die direkte Oxidation mit Sauerstoff. Durch bakterielle Oxidation des Eisen(II) mit Sauerstoff wird das Oxidationsmittel Eisen(III) wieder regeneriert. Durch Minderung der Eisen(III)konzentration, etwa bei pH-Erhöhung oder durch Komplexierung, wird die Reaktionsgeschwindigkeit gesenkt. Die extrem hohen Eisenkonzentrationen von Grubenwässern und Kippengrundwässern sind im Wesentlichen auf diese Prozesse zurückzuführen.

Auch Nitrat kann Pyrit oxidieren. Die Reduktion des Nitrats bis zum molekularen Stickstoff während der Pyritoxidation beschreibt Gleichung (3.4.3).



Oder bis zum Ammonium:



Nach diesen Reaktionsgleichungen kann auch landwirtschaftlich verursachte Nitratreintrag zu einem Anstieg der Eisenkonzentration führen, pyrithaltige Schichten im Grundwasserleiter vorausgesetzt. Gleichzeitig müsste auch die Sulfatkonzentration ansteigen.

4 Wasseraufbereitungstechnik

4.1 Anlagen zur Filtration über körnige Medien (Filter)

4.1.1 Charakteristische Größen eines Filters

Mit dem Begriff Filtration wird in der Wasseraufbereitungstechnik im weitesten Sinn der Vorgang einer Konzentrationsänderung (meist Verminderung) beim Durchströmen des eines Filtermediums bezeichnet (DVGW W 210). Die Filter bestehen aus einem Behälter, der mit den Filtermaterialien (Filtermedium) gefüllt ist, und durch welches das zu behandelnde Wasser geleitet wird. Dazu befinden sich in der Regel am Boden des Filters Einrichtungen zur Rückhaltung des Filtermaterials beim Durchleiten des Wassers (DIN 19605). Diese können Drainage oder Düsenböden sein. Man unterscheidet nach der

- Filtergeschwindigkeit
 - Schnellfilter (< 3 bis 50 m/h) und
 - Langsamfilter (bis 10 m/d, meist ohne Spülvorrichtung),
- nach der Spülung in rückspülbare und nichtrückspülbare,
- nach der Bauweise in
 - offene Filter (Durchströmen im freien Gefälle) und
 - geschlossene Filter (Druckfilter),
- nach der Betriebsweise in Ein- und Mehrstufenfilter,
- nach dem Aufbau des Filterbettes in Ein- und Mehrschichtfilter
- nach der Fließrichtung in Abstrom- und Aufstromfilter (nur Sonderfälle)
- nach Aufbau des Filtermediums in
 - Einschichtfilter (Kornmasse aus einem Filtermaterial)
 - Mehrschichtfilter (Schüttungen von Kornmassen mehrerer Materialien mit unterschiedlicher Körnung und Dichte, die durch eine Klassierspülung in einzelne Schichten getrennt werden.)
 - Anschwemmfilter und Einlagerungsfilter

In der Wasseraufbereitung werden hauptsächlich rückspülbare Filter in offener oder geschlossener Bauweise (Druckfilter) sowie seltener nichtrückspülbare Langsamfilter eingesetzt. Entsprechend Abb. 4.1-1 enthält der Filterbehälter das Filterbett (vom Filtermedium)

- o Mit der Filterfläche A_F wird allgemein der durchströmte Querschnitt des Filters bezeichnet. Bei den horizontal durchströmten Filtern entspricht dieses meist der Grundfläche der Schüttung.
- o Die Höhe der Filtermaterialschüttung wird als Schichtlänge L oder auch Schichthöhe bezeichnet. Sie charakterisiert den Strömungsweg des Wassers durch die Schüttung.
- o Aus Filterfläche und Schichtlänge ergibt sich das Filterbettvolumen BV und unter Berücksichtigung der Schüttdichte des Filtermaterials die Masse des Filtermaterials.
- o Der Düsenboden besteht aus einer horizontal angeordneten Lochplatte aus Stahl, Stahlbeton oder Kunststoff, in die Filterdüsen eingebaut werden.

$$BV = A_F \cdot L \quad (4.1.1)$$

Diese Größen gelten für nahezu alle Bauformen von in der Wasseraufbereitung genutzten Filtern. Für die mit einem Durchfluss von Q_F durchströmte Filterschicht lässt sich weiterhin definieren:

- o Die Filtergeschwindigkeit v_f gibt die Durchflussgeschwindigkeit im leeren Filter an.

$$v_f = \frac{Q_F}{A_F} \quad (4.1.2)$$

- o Die fiktive Verweilzeit im Filterbett berechnet sich aus dem Durchfluss und dem leeren Filterbettvolumen. Analog berechnet sich die Verweilzeit im Überstau.

$$t_F = \frac{BV}{Q_F} = \frac{L}{v_f} \quad (4.1.3)$$

Die effektive Kontaktzeit berücksichtigt das Porenvolumen und gibt damit die wahre mittlere Aufenthaltszeit im Filterbett an. Der Porenvolumenanteil n_p hängt von der jeweiligen Lagerungsdichte des Filtermaterials ab und ist meistens nicht exakt bekannt.

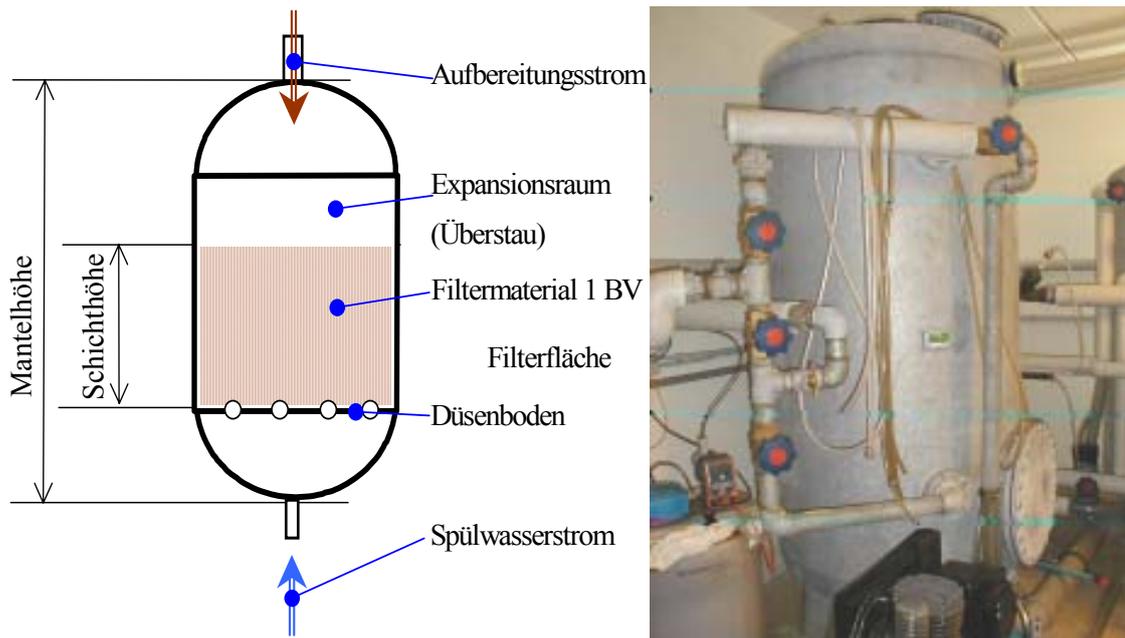


Abb. 4.1-1: Druckfilter Schema (links) und Lebendansicht (rechts)

- o Beim Durchströmen des Filtermaterials entsteht ein Druckverlust, Filterwiderstand bezeichnet, der gewöhnlich als Druckhöhe einer Wassersäule (m WS = Meter Wassersäule) angegeben wird.

Der maximal mögliche Filterwiderstand ist konstruktiv bedingt. In offenen Filtern fließt das aufzubereitende Wasser praktisch im freien Gefälle durch die Filterschicht. Der Überstau und die konstruktive Lösung des Ablaufes bestimmen im Wesentlichen den maximalen Filterwiderstand. Bei Schichthöhen um 1,5 m ist der Filterwiderstand auf etwa 2 m WS begrenzt.

In Druckfiltern wird der maximale Druckverlust durch Fördertechnologie bestimmt. Der maximale Druckverlust ist aber auch als zusätzliche Last auf den Düsenboden zu berücksichtigen. Man begrenzt den maximalen Filterwiderstand geschlossener Filter allgemein auf 5 m WS, ohne diesen Wert exakt zu begründen.

4.1.2 Filterregenerierung

Da in den Aufbereitungsfiltern meistens Stoffe abgeschieden werden, steigt deren Druckverlust mit zunehmender Laufzeit. Bei nichtrückspülbaren Filtern (z.B. Langsamfilter) entfernt man die auf eine obere Schicht konzentrierten Verschmutzungen und füllt nach Unterschreiten einer Mindestschichthöhe mit regeneriertem oder frischem Material den Filter wieder auf. Die Regeneration kann stationär durch Sandstrahlwäsche oder durch mobile Filtersandreinigungsgерäte erfolgen.

Bei den spülbaren Filtern erfolgt die Regeneration mit umgekehrtem Wasserstrom von unten nach oben. Dabei expandiert das Filterbett. Dieser Expansionsraum (0,5...1 m) ist bei der Filterkonstruktion mit zu berücksichtigen.

Bei der kombinierten Luft-Wasser-Spülung wird der Spülprozess zusätzlich durch Einblasen von Druckluft unterstützt. Nachfolgendes Spülprogramm wird häufig in Grundwasserwerken mit Filtersand-schichthöhen bis zu 2 m eingesetzt:

- 5 min Luft 60 m/h
- 10 min Luft/Wasser 60 m/h / 12 m/h
- 10 min Wasser 12 m/h

Bei der Wasserstarkstromspülung wird das Filtermaterial durch eine hohe Spülgeschwindigkeit fluidisiert. Dabei kommt es zur Klassierung nach Dichte und Korngröße. Damit erreicht man in Mehrschichtfiltern, dass grobe Materialien geringer Dichte sich über feinerem Material größerer Dichte

im Filter anordnen (Klassierspülung). Je nach Filtermaterial und Körnung werden dazu Spülgeschwindigkeiten bis zu 90 m/h benötigt. Da wegen des schnelleren Schlammaustrages auch die Spülzeiten verkürzt werden können, vergrößert sich der Spülabwasseranfall gegenüber der kombinierte Luft-Wasser-Spülung nicht. Zum Spülsystem gehören der Spülwasservorrat, die Spülwasserpumpen, das Spülluftgebläse, die Spülwasser- und -luftleitungen, Spülwasser- und -luftarmaturen, Schlammwasserarmaturen und -leitungen sowie die Spülabwasserbehandlung.

4.1.3 Körnige Filtermedien (Filtermaterial)

Als Filtermaterialien werden engklassierte chemisch inerte Körnungen wie

- Quarzsand / -kies,
- Hydroanthrazit, Granatsand, Ilmenit
- Blähton, Bims und Kunststoffgranulate

deren Aufbereitungswirkung durch ihr Porensystem oder sich bildende aktive Kornbeläge hervorgerufen wird und chemisch aktive Materialien wie

- Calcitkörnungen
- halbgebrannte Dolomite
- Aktivkohlen,
- Ionenaustauscher

eingesetzt. (Anforderungen siehe auch /R0110/)

Die Korngrößenverteilung des wird durch Trockensiebung bestimmt. Die grafische Darstellung der Siebanalyse erfolgt als Sieb(summen)linie indem der kumulierte relative Siebdurchgang gegen den Logarithmus der jeweiligen Maschenweite aufgetragen wird (z.B. nach DVGW Arbeitsblatt W113, /R0273/). Zur näherungsweisen Bestimmung der Eigenschaften werden bestimmte perzentile der Kornverteilung verwendet. d_{50} kennzeichnet z.B. den Median.

Für engklassierte Schüttungen berechnet sich der wirksame Korndurchmesser als arithmetisches Mittel der Korngrenzen (d_{10} und d_{90}) nach Gleichung (4.1.4).

$$d_w = \frac{d_{10} + d_{90}}{2} \quad (4.1.4)$$

Die Breite der Verteilung kennzeichnet die Ungleichförmigkeit U.

$$U = \frac{d_{60}}{d_{10}} \quad (4.1.5)$$

Für technische Filtermaterialien wird Ungleichförmigkeit $U < 1,5$ gefordert.

Für die Bewertung von Reaktionen in ungleichförmigeren körnigen Medien kann ein äquivalenter Kugeldurchmesser als wirksamer Korndurchmesser verwendet werden. Dieser ist derjenige Kugeldurchmesser des Teilchenkollektivs, bei dem eine homogene Kugelschüttung gleicher Volumensumme die gleiche Teilchenoberfläche besitzt. Das DVGW-Arbeitsblatt W 210 empfiehlt ein grafisches Auswerteverfahren der Siebkurve. Eine andere Möglichkeit besteht in der Berechnung aus einzelnen Siebdurchgängen, die aus der Siebkurve abgelesen wurden.

$$\frac{6}{d_w} = \frac{0,4}{d_{95}} + \frac{0,5}{d_{90}} + \frac{1,6}{d_{70}} + \frac{0,8}{d_{50}} + \frac{1,6}{d_{30}} + \frac{0,44}{d_{10}} + \frac{0,16}{d_8} + \frac{0,09}{d_6} + \frac{0,2}{d_{3,5}} + \frac{0,05}{d_1} \quad (4.1.6)$$

Gl. (4.1.6) berücksichtigt besonders den Feinkornanteil mit hoher Körnungsoberfläche bis zu 1 % Siebdurchgang. Die DIN 19623 enthält die in Tab. 4.1-1 angegebenen Korngrößen für Filtersande. Bei den

engklassierten Schüttungen berechnet sich der wirksame Korndurchmesser d_w aus dem arithmetischen Mittel der Korngrenzen.

Tab. 4.1-1: Kornguppen für Filtersande und -kiese (gebräuchliche Körnungen fett)

Material	Korngrenzen mm	d_w mm
Filtersande	0,4...0,63	0,52
	0,4...0,8	0,6
	0,63...0,8	0,72
	0,63...1,0	0,82
	0,71...1,25	1
	1,0...1,6	1,3
	1,0...2,0	1,5
	1,25...1,8	1,5
	1,6...2,0	1,8
Filterkiese	1,6...2,5	2,1
	2,0...3,15	2,6
	3,15...5,6	4,4

Die Anteile an Ober- und Unterkorn sollten jeweils weniger als 5...10 % betragen.

Das Porenvolumen hängt von der Lagerungsdichte der Schüttung ab. Nach der Filterspülung ist das Material aufgelockert. Das DVGW-Arbeitsblatt W 210 gibt für die Bestimmung des relativen Porenvolumens die Näherung nach Gleichung (4.1.7) an:

$$n_p = a + b \cdot U^c \quad (4.1.7)$$

mit den Konstanten:

Tab. 4.1-2: Konstanten der Gleichung (4.1.7)

Lagerungsdichte	a	b	c
lockere Lagerung	0,300	0,146	-0,6636
mittlere Lagerung	0,260	0,160	-0,6941
dichte Lagerung	0,224	0,165	-0,589

oder folgende Richtwerte $n_p \approx$

- 0,40 bei rückspülbaren Schnellfiltern (lockere Lagerung, engklassiert) und
- 0,30 bei Langsamfiltern (dichte Lagerung, ungleichförmig)

4.1.4 Aufbereitungswirkung von Filtern mit körnigen Materialien

Die Filtration über körnige Materialien wird zur Partikelentfernung als

- Oberflächenfiltration (Zurückhaltung an der Oberfläche der Filterschicht)
- Flockenfiltration (Zurückhaltung von außerhalb der Schicht gebildeten Flocken im Filterbett)
- Flockungsfiltration (Flockenbildung verläuft hauptsächlich im Filterbett)

Bei der Oberflächenfiltration wird im Gegensatz zur Raum- oder Tiefenfiltration die volle Schichtlänge nicht genutzt, wodurch der Filterwiderstand meist sehr schnell ansteigt und die Arbeitsphase beendet.

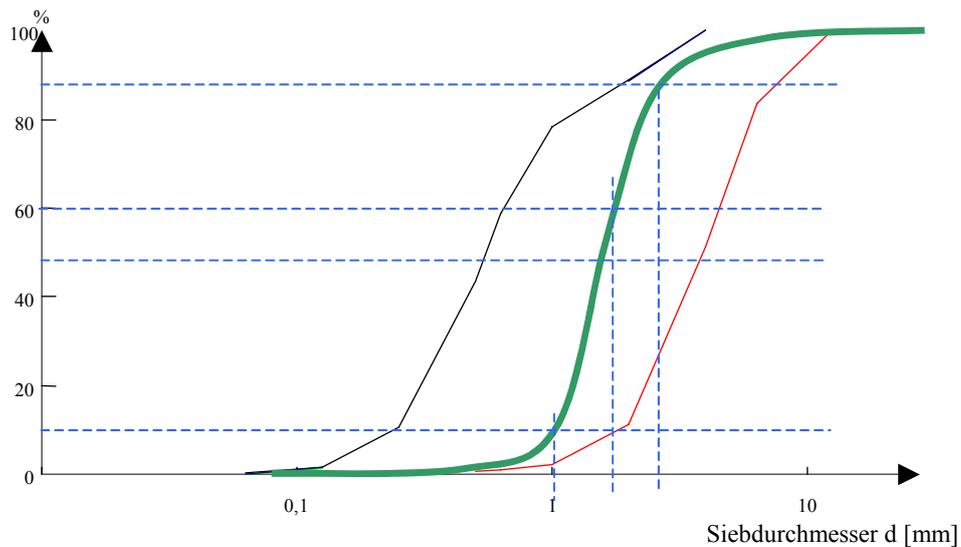


Abb. 4.1-2: Siebcurven von körnigen Materialien, (Filtermaterial 1/2 mm grün)

Chemische und biochemische Reaktionen an der Kornoberfläche (Kontaktfiltration, Reaktionsfiltration) laufen im gesamten Filterbett ab. Dazu gehören die Enteisung, Entmanganung, chemische Entsäuerung über dolomitische und calcithaltige Materialien sowie biologisch wirkende Entfernung organischer Stoffe, z.B. in Langsandsfiltern.

Zur Beschreibung der Aufbereitungswirkung im Porensystem des Filters werden verschiedene Modellvorstellungen angewandt. Körnige Filtermaterialien lassen sich als ideale Kugelschüttungen oder als Rohrbündel betrachten (s. Abb. 4.1-3).

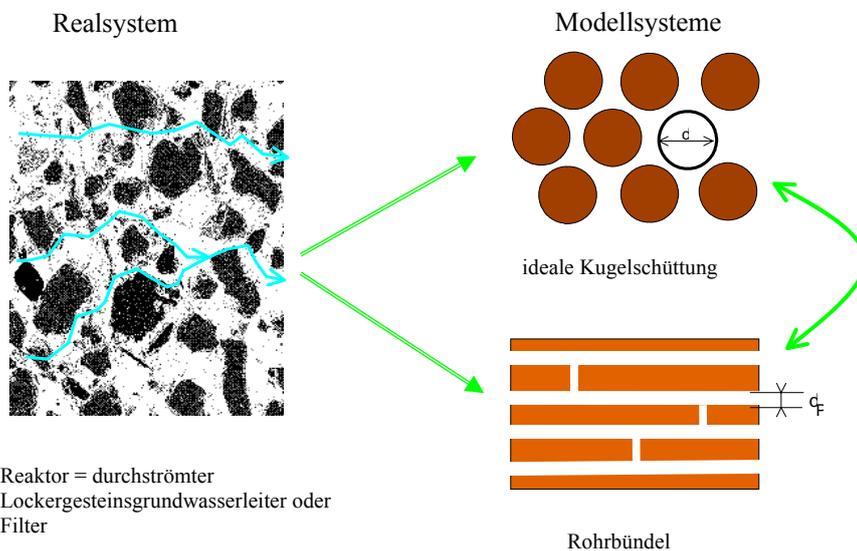


Abb. 4.1-3: Übertragung eines gesättigt durchströmten Reaktors auf die Prozessmodelle einer idealen Kugelschüttung und eines Rohrbündels

MAECKELBURG (/R0049/) leitete aus dem Hagen-Poiseillieschen Gesetz für den Filterwiderstand der unbeladenen Schüttung der laminaren Rohrströmung in Rohrbündeln Gleichung (4.1.8) ab.

$$h_f = 72 \cdot \frac{v}{g} \cdot \frac{f_L^2 (1 - n_p)^2}{f_0^2 \cdot n_p^3} \frac{v_f \cdot L}{d_w^2} \quad (4.1.8)$$

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

Die Temperatur der meisten Grundwässer liegt um 10°C. Deshalb können die Zahlenwerte der kinematischen Viskosität und der Erdbeschleunigung sowie die Umrechnungsfaktoren für die gebräuchlichen Dimensionen mit in die Konstante einbezogen werden.

$$\begin{aligned} g &= 9,81 \text{ m/s}^2 && \text{Erdbeschleunigung} \\ v_{10} &= 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s} && \text{kinematische Viskosität} \end{aligned}$$

Der Formfaktor f_o , der die Abweichung von der idealen Kugelform angibt liegt bei natürlichen Sanden um 0,8..0,95 und der Umwegfaktor f_L , der der Tortuosität entspricht, etwa bei 1,5.

Daraus leitet sich Arbeitsgleichung (4.1.9) ab.

$$h_f = 2,65 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mm}^2 \cdot \text{m}}{\text{m} \cdot \text{m} / \text{h}} \cdot \frac{v_T}{v_{10^\circ\text{C}}} \frac{f_L^2 (1 - n_p)^2}{f_o^2 \cdot n_p^3} \frac{v_f \cdot L}{d_w^2} \quad (4.1.9)$$

Die innere Oberfläche der Schüttung O_F geht in vielen Bemessungsgleichungen implizit als Quotient L/d_w ein und lässt sich nach Gl.(4.1.10) abschätzen.

O_F = spezifische innere Oberfläche [m^2/m^2] eines Filters, auf die Filterfläche A_F bezogen:

$$O_F = \frac{6 \cdot (1 - n_p) \cdot L}{f_o \cdot d_w} \quad (4.1.10)$$

Die chemische Aktivität der Kornoberfläche wird bei den einzelnen Reaktionen diskutiert.

4.1.5 Bemessung von Filtern

Die Bemessung von Filtern kann auf verschiedene Weise erfolgen. Vorgegeben ist jeweils eine Aufbereitungskapazität Q_F .

- 1 Nach Bemessungsgleichungen wird für die vorgegebene Rohwasserbeschaffenheit und die angesetzten Filterdimensionen (Schichthöhe, Mindestlaufzeit, Körnung, ...) die zugehörige Filtergeschwindigkeit bestimmt.

Die zugehörige Filterfläche berechnet sich nach Gleichung (4.1.11).

$$A_F = v_f \cdot Q_F \quad (4.1.11)$$

Die Anzahl der einzusetzenden Filter muss mindestens diese Filterfläche in ihrer Summe aufweisen.

- 2 Die Bemessungsvorschriften schreiben eine fiktive Kontaktzeit t_F vor. Von den zur Auswahl stehenden Filtern sind die Bettvolumina BV bekannt. Die Anzahl der Filter n berechnet sich nach Gl. (4.1.12).

$$n \cdot BV \geq Q_F \cdot t_F \quad (4.1.12)$$

Analog berechnet man die Anzahl der Filter aus der angegebenen spezifischen Einsatzmenge (BV/Q_F)

- 3 Die Technologie wird durch kleintechnische Versuche ermittelt.

Diese Stufen entsprechen der Darstellung in Abb. 1.5-6)

4.2 Anlagen zur Sedimentation

4.2.1 Grundprinzip

Die Sedimentation wird in der Wasseraufbereitung zur Abtrennung von Partikeln mit größerer Dichte als Wasser eingesetzt.

- o Unter Sedimentation versteht man das Absetzen suspendierter Feststoffe unter dem Einfluss der Schwerkraft. Die einzelnen Teilchen setzen sich dabei entsprechend ihrer Dichte, Größe und Gestalt ab (DVGW W 217).

Die auf die Feststoffteilchen einwirkende Schwerkraft wird durch den Reibungswiderstand des Wassers und die Auftriebskraft kompensiert, so dass Feststoffe mit konstanter Geschwindigkeit zu Boden sinken. Für kugelförmige, sich gegenseitig nicht beeinflussende Teilchen berechnet sich die Sedimentationsgeschwindigkeit nach Stokes Gleichung (4.2.1).

$$v_{\text{sed}} = \frac{g}{18 \cdot \eta} (\rho_p - \rho_w) \cdot d^2 \quad (4.2.1)$$

mit

- g Erdbeschleunigung (9,81 m/s²)
- η Dynamische Viskosität der Flüssigkeit
- ρ_p, ρ_w Dichte der Partikel und der Flüssigkeit
- d Partikeldurchmesser

Unter idealen Strömungsverhältnissen im horizontal durchflossenen Sedimentationsbecken überlagern sich Sedimentations- und Strömungsgeschwindigkeit wie Abb. 4.2-1 zeigt.

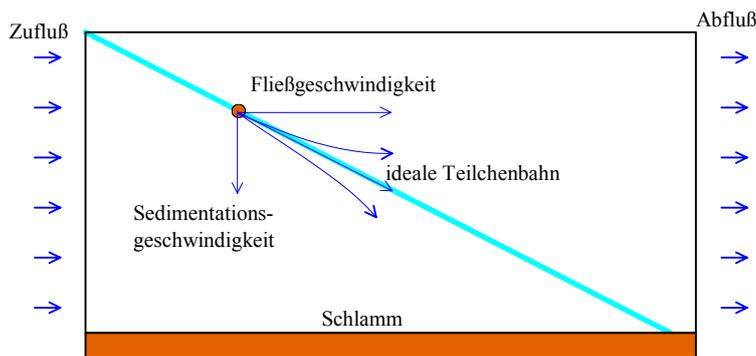


Abb. 4.2-1: Vertikaler Schnitt durch ein horizontal durchströmtes Absetzbecken

Das Teilchen erreicht den Beckenboden nur, wenn seine Sedimentationsgeschwindigkeit v_{sed} größer ist als die so genannte Oberflächenbeschickung v_t , dem Quotienten aus Beckenoberfläche F und dem Durchsatz Q durch das Sedimentationsbecken, entsprechend Gleichung (4.2.2).

$$v_t = \frac{Q}{F} < v_{\text{sed}} \quad (4.2.2)$$

Nur Partikel mit höheren Sedimentationsgeschwindigkeiten als v_t werden im Idealfall zurückgehalten. Bei steigenden Feststoffkonzentrationen nehmen gegenseitige Teilchenkollisionen zu, wodurch größere und kompaktere Partikel entstehen können.

Sedimentation in aufwärts durchströmten Behältern werden als Schwebefilter genutzt. Dabei entstehen während des intensiven Schlammkontaktes Partikel, deren effektive Sedimentationsgeschwindigkeit im Betrag gleich der Strömungsgeschwindigkeit ist. Durch Aufweitung des Strömungsquerschnitts verlangsamt sich die effektive Aufstiegeschwindigkeit unter meist starker Turbulenz (Wirbelschicht).

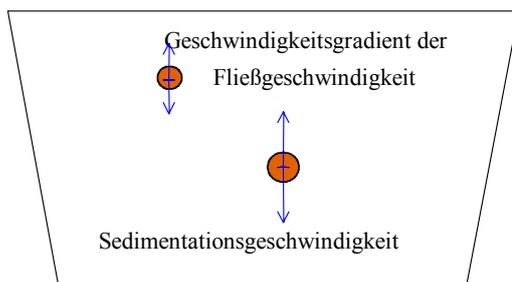


Abb. 4.2-2: Sedimentation im aufwärts durchströmten Behälter (Schwebefilter)

Unerwünschte Sekundärströmungen werden durch geeignete hydraulische Konstruktion der Sedimentationsanlagen weitgehend vermieden.

4.2.2 Technische Lösungen

Sedimentationsverfahren werden in der Wasseraufbereitung vor allem zur Grobaufbereitung, Flockung und Spülabwasserbehandlung eingesetzt. Die Sedimentationsbecken zur Filterspülabwasserbehandlung werden meist diskontinuierlich betrieben.

Um möglichst hohe Oberflächenbeschickungen, d.h. relativ kleine Becken, zu erzielen werden hydraulisch optimierte Beckenformen mit Einrichtungen zur Minderung störender Sekundärströmungen eingesetzt, oder es wird durch Einbau schräg gestellter Lamellen die Sedimentationsfläche erhöht. Die eingesetzten Sedimentationsanlagen haben eine Aufenthaltszeit des Wassers zwischen 5 Minuten bis über 3 Stunden. Nach der Sedimentation folgt meist noch eine Filtration.

5 Bemessung von Grundwasseraufbereitungsanlagen

5.1 Bemessung der Entsäuerung

5.1.1 Verfahrensvorauswahl

Die technischen Regeln des DVGW (Arbeitsblatt W214) definieren die Entsäuerung folgendermaßen:

- o Als Entsäuerung wird die Anhebung des pH-Wertes bezeichnet, mit dem Ziel, die korrosionschemischen Eigenschaften gegenüber metallischen und zementhaltigen Werkstoffen günstig zu beeinflussen.

Die Entscheidung über die Notwendigkeit der Entsäuerung erfolgt nach DVGW W214 über folgende Kriterien:

- $SI = 0$ oder ($\Delta pH > -0,2$ mit $\Delta c < 12 \text{ mg/L CaCO}_3$) \Rightarrow keine Entsäuerung erforderlich
- $\Delta pH < -0,2$ oder $\Delta c > 12 \text{ mg/L CaCO}_3$ \Rightarrow Entsäuerungsmaßnahmen erforderlich:

I Im Versorgungsgebiet sind keine Trinkwasserleitungen aus Faserzement vorhanden

- a** $pH_c > 8,0$ \Rightarrow Entsäuerung bis mindestens $pH = 8,0$
- b** $pH_c < 8,0$ \Rightarrow Entsäuerung bis zur Sättigung, Toleranz: $SI > -0,2$ und $\Delta c < 12 \text{ mg/L CaCO}_3$

II Im Versorgungsgebiet sind Trinkwasserleitungen aus Faserzement vorhanden:

- a** $pH_c < 8,5$ \Rightarrow Entsäuerung bis zur Sättigung, Toleranz: $SI > -0,2$ und $\Delta c < 12 \text{ mg/L CaCO}_3$
- b** $pH_c \geq 8,5$ \Rightarrow Aufhärten bis $pH_c < 8,5$, dann wie IIa

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

Für die Einstellung der Calcitsättigung stehen eine Reihe von Verfahren zur Verfügung. Die optimale Wirkung der einzelnen Verfahren wurde bereits in Pkt. 5.4.7 berechnet. Die pH-Werte nach der Einstellung der Calcitsättigung sinken in folgender Reihenfolge:

- o CO₂-Entgasung
- o Natronlauge
- o Kalkhydrat
- o Halbgebrannter Dolomit
- o Kalziumkarbonat (Marmor)

Mittels mechanischer Entsäuerung kann die Kohlenstoffdioxidkonzentration, entsprechend dem Partialdruck p_{CO_2} der Luft, im Wasser bis etwa 0,5 mg/L abgesenkt werden. Die Hydrogencarbonatkonzentration wird dabei nicht verändert.

- Eine Mindesthydrogencarbonatkonzentration von 1 mmol/L sollte nach Möglichkeit eingestellt werden. Rohwasser mit niedrigerer Hydrogencarbonatkonzentration können mittels chemischer Entsäuerung aufgehärtet werden.
- Wässer mit bis 2 mmol/L Säurekapazität lassen sich in der Regel allein durch den Einsatz mechanischer Entsäuerungsverfahren mit einem ausreichend hohen Wirkungsgrad entsäuern.
- Wasser im Bereich über 2 mmol/L Säurekapazität können meist nicht bis zur Calcitsättigung mechanisch entsäuert werden und es kann nach mechanischer Entsäuerung auch noch eine Laugedosierung erforderlich werden.

Die Entscheidung ist in jedem Einzelfall auch nach ökonomischer Bewertung zu treffen (siehe auch /R1105/ S. 243 f).

Werden unterschiedliche Wässer in ein Versorgungssystem eingespeist sind weiterhin Mischwasserberechnungen anzuraten. Bei Mischung unterschiedlicher aber calcitgesättigter Wässer entstehen in der Regel calcitlösende Wässer. Dieses Problem ist besonders bei der Einspeisung unterschiedlicher Reinwässer in ein Versorgungssystem zu beachten, da in den Mischzonen verstärkte Korrosion auftreten kann.

- Mischwasserprobleme lassen sich umgehen durch:
 - gemeinsame Einspeisung und Einstellung der Calcitsättigung
 - Trennung von Versorgungssystemen
 - Wahl korrosionsbeständiger Rohrmaterialien
 - Angleichung des Reinwasserchemismus durch geeignete Wahl des Aufbereitungsverfahrens

Die Entstehung von aggressivem Mischwasser resultiert aus der Nichtlinearität der Sättigungsgleichung. Zur Berechnung von Mischwässern eignen sich ebenfalls geochemische Berechnungsmodelle (/R753/) wie in Pkt.5.4 demonstriert.

Im Zuge des Ausschreibungsverfahrens werden auch von den Anbietern technologische Lösungen (inklusive Bemessung) angeboten. Deshalb genügt zunächst orientierende Betrachtungen mit denen die Ausschreibung zielgerichtet vorbereitet und anschließend geprüft werden kann.

5.1.2 Entsäuerung durch Gasaustausch (Mechanische Entsäuerung)

Mit Anlagen zur physikalischen Entsäuerung können außer Kohlenstoffdioxid auch andere flüchtige Stoffe aus dem Wasser ausgetragen (H₂S, CH₄, ...) oder eingetragen (O₂) werden. Gasaustauschverfahren können auch mit dem Ziel eingesetzt werden, den pH-Wert und den Sauerstoffgehalt soweit anzuheben, dass nachfolgende Aufbereitungsschritte günstig beeinflusst werden. Mit Anlagen zur physikalischen Entsäuerung lassen sich pH-Werte bis etwa 8 einstellen (DVGW W 214/III).

Wie aus den Berechnungen in Pkt. 5.4 ersichtlich, steigt das für den Austrag gelöster Gase erforderliche Luft/Wasser-Verhältnis mit zunehmendem gewünschtem Effekt. Entsprechend der Luftzusammensetzung

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

und den Sättigungskonzentrationen im Wasser ist der Sauerstoffeintrag relativ einfach zu realisieren aber der Austrag von Kohlenstoffdioxid und vor allem flüchtigen Spurenstoffen ist wesentlich aufwendiger.

Die Sättigungskonzentration ist vom jeweiligen Partialdruck abhängig und die Differenz zwischen dieser Sättigungskonzentration und der Ist-Konzentration bildet die Triebkraft für den Phasenübergang (Sättigungsdefizit positiv oder negativ).

Die Übergangsgeschwindigkeit hängt weiterhin ab:

- Spezifische Austauschoberfläche(konstruktiv und betriebsbedingt)
- Gasübergangskoeffizient
 - Diffusion an die Grenzschicht
 - Phasenübergang
 - Diffusion von der Grenzschicht in die Lösung nach dem Phasenübergang

Die Gleichgewichtsberechnungen wurden mit geochemischen Berechnungsmodellen (/R1530/) in Pkt.5.4 demonstriert.

Tab. 5.1-1: Belüftungsarten

nur Sauerstoffeintrag	geschlossen	Druckbelüftung	niedriges Luft/Wasser-Verhältnis
	offen	Überfall	
Gasaustausch und Sauerstoffeintrag meist offen	Gleichstrom	Rohrgitterkaskaden	variables Luft/Wasser-Verhältnis z. T. steuerbare Wirkung
	Gegenstrom	Belüftungskolonnen mit Zwangsbelüftung, Stripkolonnen	
	Kreuzstrom	Verdüsungshallen, Flachbelüfter	

Die Konstruktion der einzelnen Verfahren ist entsprechend optimiert.

- Luftpischer zur Druckbelüftung enthalten Schikanen zur Verteilung der zudosierten Luft in kleine Bläschen mit hoher Oberfläche. (Entlüftungsventile nicht vergessen)
- Pralltellerdüsen in offenen Belüftungsapparaturen zerstäuben das Wasser => hohe Oberfläche, niedrige Fallgeschwindigkeit
- Wellbahnen in Kolonnen, Profilblock- und Füllkörperkolonnen => hohe Oberfläche(Rieselfilm)
- Zwangsbelüftung im Gegenstrom => hohes Luft/Wasser-Verhältnis mit ständigem Defizit

Beispiele für Belüftungseinrichtungen enthalten /R1105/,

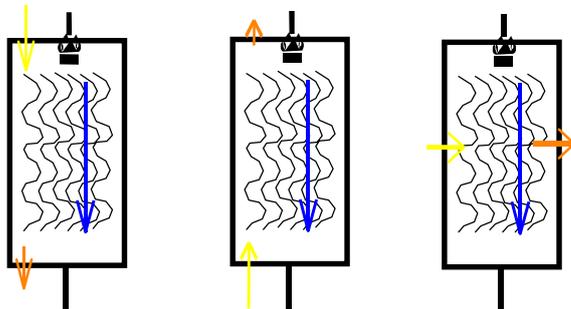


Abb. 5.1-1: Schema einer Wellbahnkolonne(offene Belüftung), die im Gleichstrom, Gegenstrom und Kreuzstrom (von links nach rechts) betrieben wird.

Wenn die anzustrebende Kohlenstoffdioxidkonzentration bekannt ist, errechnet sich daraus der erforderliche Austragseffekt. Bemessungsgröße ist der erforderliche Wirkungsgrad E [1, %] der Entsäuerung:

$$E = \frac{c_0 - c_E}{c_0} \quad (5.1.1)$$

Beispiel: Berechnung der Entsäuerung des Beispielgrundwassers durch Gasaustausch mit Hilfe der allgemeinen Titrationskurve

Durch offene Belüftung soll der pH-Wert der Calcitsättigung ($\text{pH}_{\text{Ltb}}=7,3$) eingestellt werden. Welcher Austragseffekt von Kohlenstoffdioxid ist dazu notwendig?

Während die Hydrogencarbonatkonzentration beim Gasaustausch konstant bleibt, verändern sich die Kohlenstoffdioxidkonzentration und damit der DIC.

a) $\text{pH}=7,3 \Rightarrow m_R=0,89$ lt. Diagramm, Gleichung (3.2.11) umgestellt ergibt:

$$K_{\text{B8,2}} = \frac{1 - m_R}{m_R} K_{\text{S4,3}} = \frac{1 - 0,89}{0,89} \cdot 5 \text{ mmol/L} = 0,62 \text{ mmol/L} \quad (5.1.2)$$

b) Aus dem Massenwirkungsgesetz der ersten Dissoziationsstufe leitet sich ab:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{const} - \lg c_{\text{CO}_2} \\ \text{pH}_1 - \text{pH}_2 &= \lg c_2 - \lg c_1 \\ \text{pH}_1 - \text{pH}_2 &= \lg \frac{c_2}{c_1} = 7,1 - 7,3 \\ \frac{c_2}{c_1} &= 0,63 \end{aligned} \quad (5.1.3)$$

Es sind 37% des Kohlenstoffdioxides bzw. 16 mg/L auszutragen. Die Belüftungsanlagen sind für einen Wirkungsgrad von $E = 0,37$ auszulegen.

Tab. 5.1-2: Vergleich verschiedener Entsäuerungsverfahren (nach /R0581/)

Verfahren	Flächenberlastung	Vordruck	Energiebedarf		E_{CO_2}
	$\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$	m WS	Wh/m^3 Luft	Wh/m^3 ges.	%
Verdüsung	6-15	10-15	0	60	70
Fallverdüsung	15-30	3-4	0	25	70
Lochbodenkaskade	30-50	4	0	20	65
Rohrgitterkaskade	bis 250	10	0	30	65
Kreiselbelüfter	bis 70	0,2	15	30	60
INKA-Anlage	15-50	0	40	50	90
Füllkörper-Kolonnen	45-60	10	25	55	90
Wellbahn, mehrst.	bis 800	2	0	20	90
Wellbahn-Gegenstrom	bis 400	5	15	35	95
Profilloch-Kolonnen, mehrstufig	bis 600	2	0	20	90

Entsprechend dem erforderlichen Wirkungsgrad ist ein mechanisches Entsäuerungsverfahren, z.B. orientierend nach Tab. 5.1-2 zu wählen.

5.1.3 Neutralisation durch Laugedosierung

Die pH-Korrektur eines Trinkwassers erfolgt auch durch Zugabe sauer bzw. alkalisch reagierender Chemikalien. Eine Senkung des pH-Wertes in der Aufbereitung kann beispielsweise durch Zugabe von CO_2 bzw. Mineralsäuren, wie Salz- oder Schwefelsäure erreicht werden (/R1105/). Die Mischung erfolgt durch kontinuierliche Zugabe der Chemikalienlösung in eine Rohrleitung oder ein Gerinne.

Als Dosierchemikalien für die Entsäuerung sind nach Trinkwasserverordnung zugelassen:

- Calciumoxid (DIN EN 12518)
- Calciumhydroxid
- Natriumhydroxid (DIN EN 896)
- Natriumcarbonat (Soda, DIN EN 897)
- Natriumhydrogencarbonat (DIN EN 898)

Nicht zur Entsäuerung zugelassen sind Silikate. Es gelten nach der Trinkwasserverordnung die Aufzeichnungspflicht und Deklarationspflicht.

Für Vorbereitung der Dosierlösungen sind je nach gewählter Chemikalie erforderlich:

- Vorratsbehälter für Chemikalien
- Ansetzgefäße zur Verdünnung und Bereiten der Dosierlösung
- Dosierpumpen
- Dosierstelle, Mischeinrichtungen (Lanze, Rohrkrümmer, Schikanen)
- Mess- Steuer- und Regelungstechnik

Kalkanlagenbestehen aus:

- Kalksilo
- Kalkmischer, Kalkmilchbereitung
- Kalksättiger

Die erforderliche Dosis berechnet sich nach Pkt.5.4. Die Dosierung der Entsäuerungschemikalie muss so erfolgen, dass eine schnelle und vollständige Einmischung gewährleistet ist. Die Dosierung kann in ein Mischbecken im freien Auslauf oder in eine Rohrleitung, ggf. mit nachgeschalteten Mischvorrichtungen, z.B. Rohrsprung, statische Mischer, Mischkammer, erfolgen. Bei einer Überdosierung der Lauge kann kalkabscheidendes Wasser gebildet werden. Dadurch kann es in den Armaturen zu Verkrustungen kommen (wartungsfreundliche Konstruktion und Ausführung). Um die Dosierlösung optimal einzumischen, ist es vorteilhaft, den Dosierstrom soweit zu verdünnen, dass er im Bereich von 0,1...1% des Hauptstromes liegt.

5.1.4 Entsäuerung durch Filtration über alkalische Materialien

Bei der Entsäuerung durch Filtration über alkalische Materialien werden hauptsächlich Kalziumkarbonat, Marmor oder Halbgebrannte Dolomite eingesetzt. Das Filtermaterial löst sich im aufzubereitenden Wasser langsam auf. Die gelösten Bestandteile binden dabei das im Wasser gelöste Kohlenstoffdioxid ab und erhöhen den pH-Wert. Da sich das Filtermaterial auflöst, muss dieses regelmäßig aufgefüllt werden. Kleinere Partikel werden herausgespült. Die Berechnungen der optimalen Dosis wird in Pkt.5.4.7 demonstriert.

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

Tab. 5.1-3: Filtermaterialien zur Entsäuerung (nach /R1233/, DVGW W214)

Material		dichtes Calciumcarbonat		poröses Calciumcarbonat	Halbgebrannter Dolomit
		Devonischer Massenkalk	Weißjura		
Farbe		grau	weiß/gelblich	grau	weißgrau/bräunlich
Kornform		splittig	splittig	splittig/rundlich	splittig/rund
Dichte	kg/m ³	2.700	2.700	2.400	2.750
Schüttdichte	kg/m ³	1450...1500	1450...1500	1.000	1100...1200
Rütteldichte	kg/m ³	1500...1600	1500...1600		
Massenanteile an					
CaCO ₃	%	99	99	94	70
MgCO ₃	%	0,4	0,2	5	
freies MgO	%				27
freies CaO	%				1,0
häufige d _w	mm	0,8 1,5 1,7 3,2		2,0	1,8
spez.Bedarf	g / g CO ₂	2,27 + 10 % Spülverluste			1,07+ 10 % Spülverluste

Der wirksame Korndurchmesser in Tab. 5.1-3 entspricht häufig angebotenen Körnungen und ist den Herstellerangaben zu entnehmen. Mit Calciumcarbonat erreicht man bei ausreichender Kontaktzeit eine exakte Einstellung der Calcitsättigung und eignet sich damit vor allem für Kleinanlagen. Nachteil der Marmorensäuerung sind die zur Calcitsättigung erforderlichen relativ hohen Kontaktzeiten.

Als Entsäuerungsmaterialien kommen derzeit im wesentlichen Weißjura, devonischer Massenkalk und Muschelkalk zum Einsatz. Die Materialien unterscheiden sich zwar in ihrer kristallinen Struktur, bestehen jedoch in ihrer chemischen Zusammensetzung zu über 99 % aus Calciumcarbonat (/R1105/).

Neben Auflösen von Kalziumkarbonat wird halbgebrannter Dolomit zur chemischen Entsäuerung in Filtern eingesetzt. Bei der Herstellung wird die Brenntemperatur so hoch gewählt, dass nur die Magnesiumkomponente zu Oxid umgewandelt wird.



Mit halbgebrannten Dolomiten kann der pH-Wert über den Sättigungs-pH angehoben werden. Deshalb muss die entsprechende Filtergeschwindigkeit exakt eingehalten werden.



Neben der Entsäuerung werden auch Eisen und Mangan in geringerer Konzentration zurückgehalten. Zu hohe Eisenkonzentrationen belegen die Oberfläche und mindern deren Aktivität. Bei Überalkalisierung und zusätzlich hohen Eisengehalten des Rohwassers kann das Material verbacken und muss in schweren Fällen mit dem Presslufthammer entfernt werden. Auch beim Einfahren von Filtern mit halbgebrannten Dolomiten kommt es leicht zu Überalkalisierungen.

Das DVGW Arbeitsblatt W214 Teil 2 empfiehlt folgende Einsatzbereiche:

- Filtration über dichtes Calciumcarbonat pH = 8,0
 $K_{\text{S}4,3} + 2c_{\text{CO}_2} \leq 1,5 \text{ mmol/L}$ und
 $c_{\text{Ca}} \leq 0,75 \text{ mmol/L}$
- Filtration über dichtes Calciumcarbonat pH = pH_c
 $K_{\text{S}4,3} + 2c_{\text{CO}_2} \leq 1,0 \text{ mmol/L}$ und
 $c_{\text{Ca}} \leq 0,75 \text{ mmol/L}$
- Filtration über poröses Calciumcarbonat pH = pH_c
 $K_{\text{S}4,3} + 2c_{\text{CO}_2} \leq 1,5 \text{ mmol/L}$ und
 $c_{\text{Ca}} \leq 0,75 \text{ mmol/L}$

➤ Filtration über halbgebrannten Dolomit $\text{pH} = \text{pH}_c$

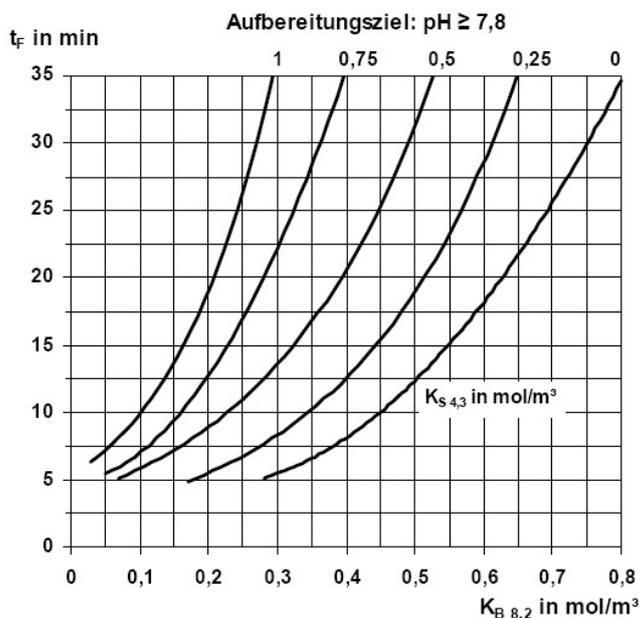
$$K_{S_{4,3}} + 2c_{\text{CO}_2} \leq 2,5 \text{ mmol/L}$$

Im Einzelfall kann von diesen Einsatzempfehlungen abgewichen werden, wenn sich dadurch betriebliche Vorteile ergeben. Die Entsäuerungswirkung wird beeinträchtigt durch Stoffe, die sich auf dem Filtermaterial ablageren. Deshalb sollten folgende Zulaufkonzentrationen eingehalten werden:

- $c_{\text{Fe}} \leq 0,5 \text{ mg/L}$
- $c_{\text{Mn}} \leq 0,1 \text{ mg/L}$
- $c_{\text{Al}} \leq 0,2 \text{ mg/L}$

Bei kleineren Anlagen können unter Beachtung geminderter Entsäuerungsleistungen auch gleichzeitig Enteisung und Entmanganung in den Entsäuerungsfiltern zugelassen werden. Dabei sollte jedoch eine nachgeschaltete Restentsäuerung vorgesehen werden. Die Aktivitätsminderung kann zur Unbrauchbarkeit des Filtermaterials führen. Der in bestimmten Zeitabständen erforderliche vollständige Austausch des Filtermaterials kann in Kleinanlagen ökonomisch vertretbar sein und ist in den Betriebskosten zu berücksichtigen.

Die Bemessung der Filter erfolgt nach Angaben der jeweiligen Hersteller auf der Grundlage der fiktiven Kontaktzeit nach Gl. (4.1.12), die nach der jeweiligen Rohwasserbeschaffenheit und dem Aufbereitungsziel aus Nomogrammen (DVGW W214/II) entnommen werden. Die fiktive Kontaktzeit, auch EBCT (Empty Bed Contact Time) genannt, wird auf das Leerbettvolumen bezogen. Einige Bemessungsbeispiele enthält auch /R1105/ S.235 f.



**Kontaktzeit (t_F) in Abhängigkeit von Basekapazität ($K_{B,8,2}$) und Säurekapazität ($K_{S,4,3}$) für dichtes Calciumcarbonat (Korngruppe 1,0-2,0 mm)
Temperatur: 10 °C, Aufbereitungsziel: $\text{pH} \geq 7,8$**

Abb. 5.1-2: Beispiel für ein Bemessungsdiagramm in /R3223/ über die fiktive Kontaktzeit

Für das Beispielgrundwasser ist keine Entsäuerung über Marmor oder halbgebrannten Dolomit zu empfehlen, da die Hydrogencarbonatkonzentration als $K_{S_{4,3}}$ über den empfohlenen Anwendungsgrenzen liegt.

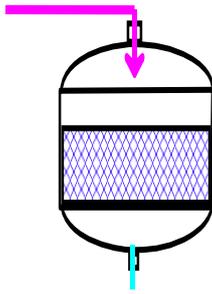


Abb. 5.1-3: Entsäuerungsfiltration

Um Fehlbemessungen zu vermeiden, sollte man die Erfahrungen der Hersteller nutzen, und sich Angebote für verschiedene Filtermaterialien einholen. Die Betriebshinweise des Herstellers sind unbedingt zu beachten. Bei zu geringen Durchsätzen (< 70 % des Nennvolumenstroms) oder längeren Stillstandszeiten bei der Filtration über halbgebrannte Dolomite kann das Material durch Calcit ausfällung verbacken was zu erheblichen Betriebsstörungen führt. Die Bemessung der Entsäuerung über Decarbolith werden im Zusammenhang mit gleichzeitiger Enteisung in Pkt.5.2.3.3 und 5.4 beschrieben.

5.1.5 Entcarbonisierungsverfahren

5.1.5.1 Schnell- und Langsamentcarbonisierung

- o Entcarbonisierungsverfahren sind Verfahren, die in der Lage sind, die Equivalentkonzentration an Hydrogencarbonationen eines Wassers bedeutend zu reduzieren oder völlig zu entfernen./R0412/

Die Entcarbonisierung ist ein auf Calciumcarbonatfällung beruhendes Enthärtungsverfahren. Durch Kalkmilch- oder Kalkwasserzugabe wird die Gesamthärte als Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat und -hydroxid gefällt.



Daneben wird auch Magnesium als Carbonat



und Hydroxid



gefällt.

Die Langsamentcarbonisierung wird in Flockungs- und Sedimentationsanlagen durchgeführt. Neben der Enthärtung müssen meist noch Trübstoff, Eisen, Mangan oder organische Stoffe mit entfernt werden. Dadurch sind im Verhältnis zur Schnellentcarbonisierung, die hauptsächlich der Enthärtung dient, längere Aufenthaltszeiten in den Anlagen erforderlich.

Die Schnellentcarbonisierung wird meist in speziellen Schwebefiltern durchgeführt. Durch den Kontakt mit den auskristallisierten Reaktionsprodukten und einer Kontaktmasse (Quarzsand 0,3...0,5mm) wird die Reaktion beschleunigt. Erwärmen fördert ebenfalls die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Härte kann bis unter 0,5 mmol/L gesenkt werden.

Durch zusätzliche Dosierung von Soda (Kalk-Soda-Verfahren) bei 60...80°C können Carbonat- und Gesamthärte entfernt werden.

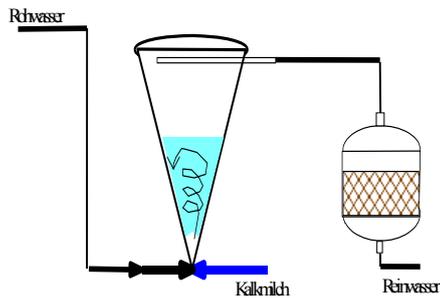


Abb. 5.1-4: Schnellentcarbonisierung

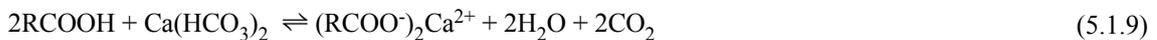
Die Bemessung von Schnellentcarbonisierungsanlagen ist ausführlich in /R1896/ beschrieben. Die beschriebenen Berechnungen zur Calcitsättigung sollten jedoch über geochemische Modelle (s. Pkt.5.4) vorgenommen werden.

5.1.5.2 Entfernung der Karbonathärte durch *Ansäuern*

Bei Verfahren mit Mineralsäurezugabe (Säureimpfung) wird das Hydrogencarbonat zu Kohlenstoffdioxid umgesetzt, das dann mittels Gasaustausch ausgetrieben wird. Die Säure ist mit entsprechender Genauigkeit zu dosieren.

- Bei stöchiometrischem Umsatz ist eine Säuremenge zuzudosieren, die der Hydrogencarbonatkonzentration äquivalent ist. ($c_H = c_{\text{HCO}_3}$)
- Die Anionenkonzentration wird um den gleichen Betrag erhöht.

Schwach saure Kationenaustauscherharze können in der sauren Form mehrwertige Kationen austauschen, jedoch kaum Natrium. Dieses wird auch zur Entcarbonisierung genutzt.



Da in den meisten natürlichen Wässern die Gesamthärte größer als die Karbonathärte ist, können nach Austreiben des gebildeten Kohlenstoffdioxides Calcitablagerungen in nachfolgenden Warmwasseranlagen vermieden werden.

5.2 Enteisung und Entmanganung

5.2.1 Grundlagen

Wirkprinzipien und Anwendungsbereiche der Enteisungsverfahren sind in der Technische Regel, Arbeitsblatt W223-: Enteisung und Entmanganung des DVGW (/R3254/) zusammengestellt.

Die Entfernung von Eisen und Mangan aus Wasser in oberirdischen Aufbereitungsanlagen kann durchgeführt werden mittels:

- Eintrag von Sauerstoff, ein- oder zweistufige Filtration über chemisch inerte und/oder basische Filtermaterialien,
- Eintrag von Sauerstoff, Chemikaliengabe, Fällung, Flockung und Sedimentation sowie anschließende Filtration,
- Trockenfiltration.

Die Enteisung und Entmanganung läuft über die Oxydation und Fällung der schwerlöslichen Oxidhydrate ab. Dabei werden Protonen freigesetzt, dh. das Wasser wird angesäuert.



Analog gilt für die Entmanganung:



Der Sauerstoffbedarf für die Enteisung und die Konzentration freigesetzter Säure wurde in Pkt. 3.2 mit dem geochemischen Modell PHREEQC berechnet. Aus der Reaktionsstöchiometrie folgen Gl.(5.2.3) und Gl.(5.2.4) :

$$\Delta c_{\text{O}_2} = 0,143 \frac{\text{mg/L}}{\text{mg/L}} \cdot \Delta c_{\text{Fe}} \quad (5.2.3)$$

$$\Delta c_{\text{H}^+} = 0,0357 \frac{\text{mmol/L}}{\text{mg/L}} \cdot \Delta c_{\text{Fe}}$$

Dementsprechend gilt für die Entmanganung:

$$\Delta c_{\text{O}_2} = 0,29 \frac{\text{mg/L}}{\text{mg/L}} \cdot \Delta c_{\text{Mn}} \quad (5.2.4)$$

$$\Delta c_{\text{H}^+} = 0,0364 \frac{\text{mmol/L}}{\text{mg/L}} \cdot \Delta c_{\text{Mn}}$$

Dabei ist auch die Sauerstoffzehrung und Säurebildung durch Ammoniumoxidation mit zu berücksichtigen. Diese Prozesse senken insbesondere bei schwach gepufferten Wässern den pH-Wert des Wassers ab.

Der Oxidations- und Fällungsprozess wird durch das Reaktionsprodukt Eisen- / bzw. Manganhydroxid katalysiert. Nachdem das erste Eisenoxidhydrat ausgefallen ist, dominiert eine heterogen katalysierte Reaktion an der Flocken- oder Filteroberfläche. Es können dementsprechend drei wesentliche Wirkprinzipien unterschieden werden:

- Adsorptive autokatalytische Reaktion (Eisen(II)-Filtration, Mangan(II)-Filtration, Untergrundverfahren) und die Eisen(II)- Eisen(II)-Filtration im Übergangsbereich

Verfahrensstufen oberirdischer Anlagen: Sauerstoffeintrag, ein- oder zweistufige Filtration über chemisch inerte und/oder basische Filtermaterialien, entsprechend Abb. 1.3-1 oder Abb. 1.3-2. Auch *Trockenfiltration* möglich.

- Sedimentation und/oder Filtration nach Zugabe von Fällungs- und/oder Oxidationsmitteln (Eisen(III)-Filtration, Mangan(IV)-Filtration)

Verfahrensstufen: Sauerstoffeintrag, Chemikalienzugabe, Fällung, Flockung und Sedimentation sowie anschließende Filtration, entsprechend Abb. 1.3-3.

- weitgehend biologische Aufbereitung (biologische Enteisung und Entmanganung)

Bei der üblichen Grundwasseraufbereitung wird vorausgesetzt, dass Eisen und Mangan nicht komplex an organische Stoffe gebunden sind. In aufbereiteten Spreewaldgrundwässern (/G194/) z.B. wurden noch bis zu 2,5 mg/L kochstabiles Eisen nachgewiesen, das erst nach mehrjähriger Einarbeitung der Filter biochemisch zurückgehalten wurde. Liegt derartig gebundenes Eisen/Mangan vor, sind spezielle Verfahren zur Aufbereitung, wie Oxidation, Flockung (s. Pkt. 5) erforderlich. Die Oxidation des Eisens im Zusammenhang mit Entsäuerungsmaßnahmen vor der Filtration bestimmt dabei maßgebend den Filtrationstyp.

5.2.2 Oxidation des Eisens

Die chemischen Oxidationsprozesse laufen nach der Oxidationsmittelzugabe über komplizierte Reaktionsstufen in homogener Lösung ab. Dabei hydrolysiert zunächst das gebildete Eisen(III) noch nicht.



SINGER & STUMM (1970, /R0945/) ermittelten für diese homogene Oxidation des Eisen(II) mit Luftsauerstoff zu gelöstem Eisen(III) eine Reaktionskinetik nach erster Ordnung bezüglich Eisen(II)- und Sauerstoff- sowie zweiter Ordnung nach der Hydroxylionenkonzentration,

$$\frac{\partial c_{\text{Fe}^{2+}}}{\partial t} = k \cdot (c_{\text{Fe}^{2+}}) \cdot c_{\text{OH}}^2 \cdot p\text{O}_2 \quad (5.2.6)$$

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

mit der Reaktionskonstante $k = 1,33 \cdot 10^{12} \cdot \text{L}^2 / (\text{mol}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{s})$ bei 25°C . Im sauren Bereich, bei $\text{pH} < 3,5$ verläuft die Reaktion nur noch in erster Ordnung bezüglich Eisen(II),

$$\frac{\partial c_{\text{Fe}^{2+}}}{\partial t} = k \cdot (c_{\text{Fe}^{2+}}) \cdot p\text{O}_2 \quad (5.2.7)$$

mit der Reaktionskonstanten $k = 1,67 \cdot 10^{-9} \cdot \text{L}^2 / (\text{atm} \cdot \text{s})$. Das Zeitgesetz, auf den pH-Wert übertragen, entspricht Gleichung (5.2.8).

$$\frac{\partial c_{\text{Fe}^{2+}}}{\partial t} = 1,33 \cdot 10^{-16} \frac{1}{\text{atm} \cdot \text{s}} \cdot (c_{\text{Fe}^{2+}}) \cdot 10^{2\text{pH}} \cdot p\text{O}_2 \quad \text{bei } 25^\circ\text{C} \quad (5.2.8)$$

Im belüfteten, gut gepufferten Grundwasser verläuft die Oxidationsreaktion bei ausreichendem Sauerstoffüberschuss ($>1\text{mg/L}$) allgemein nach pseudoerster Ordnung entsprechend Gl.(5.2.9) ab.

$$\frac{\partial c_{\text{Fe}^{2+}}}{\partial t} = k_{\text{Feox}} \cdot c_{\text{Fe}^{2+}} \quad (5.2.9)$$

Die beobachtete Oxidationsgeschwindigkeit ist von weiteren Faktoren abhängig;

- Das ausgefallene Reaktionsprodukt Eisenhydroxid katalysiert die Oxidation heterogen.
- Anorganische und organische Komplexbildner (z.B. Huminstoffe) verzögern die Oxidationsreaktion.
- Bei unzureichend gepufferten Wässern kann die Oxidation nach pH-Wert - Abfall praktisch zum Stillstand kommen.
- Bei intensiver Belüftung kann sich spontan kolloides Eisen(III) bilden, welches vermutlich aus Kristallkeimen ausgefallenen Eisencarbonates entsteht. Darauf weist eine leicht grünliche Trübung hin, die schnell ins braune umschlägt.
- Bei der Dosierung von Alkalien bilden sich an der Zugabestelle spontan Eisen(III)-Flocken.

Der Anteil an Eisen(II) vor der Enteisungsstufe wird entscheidend vom angewandten Belüftungsverfahren beeinflusst und damit der Enteisungstyp festgelegt. Die Randbedingungen bei der Belüftung mit Chemikaliendosierung entscheiden darüber, ob mehr oder weniger gut abfiltrierbare Mikrofloken (kolloidal) oder große, gutsedimentierbare (filterporenverstopfende) Makrofloken entstehen.

Die maximal zulässige Verweilzeit zwischen offener Belüftung und Filtration kann gegebenenfalls durch Belüftungsversuche geklärt werden. Abb. 5.2-1 zeigt die langsam verlaufende Oxidation des Eisen(II) eines relativ gut gepufferten Lausitzer Grundwassers (drei Versuche). Die Geschwindigkeitskonstante betrug bei $\text{pH} = 7,0$ und $p_{\text{O}_2} = 0,1 \text{ atm}$ etwa $0,02 \text{ h}^{-1}$. Nach Gleichung (5.2.8) berechnet sich unter diesen Bedingungen eine wesentlich höhere Konstante um 5 h^{-1} .

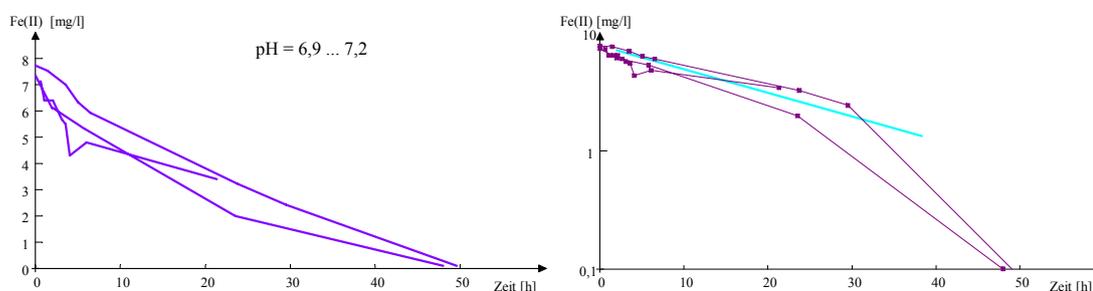


Abb. 5.2-1: Homogene Oxidation eines Grundwassers nach Belüftung im (3 Laborversuche, links) und Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante für eine Reaktion 1. Ordnung (rechts)

In diesem Beispiel könnte ein als Pumpenvorlage dienender Zwischenbehälter nach der offenen Belüftung großzügig mit mehreren Stunden Verweilzeit bemessen werden.

5.2.3 Autokatalytische Enteisenung

5.2.3.1 Reaktionen an der Kornoberfläche

Die autokatalytische Enteisenung und Entmanganung im Filter laufen wie folgt ab:

- Adsorption des zweiwertigen Ions an der Oxidhydratoberfläche
- Oxydation zur höheren Oxydationsstufe und Hydrolyse, wobei das Reaktionsprodukt selbst katalytisch wirksam wird.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird im Wesentlichen von der Sorption an der Filteroberfläche einschließlich aller Transportvorgänge bestimmt. Die Sauerstoffkonzentration beeinflusst über 3...5 mg/L die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr. In ausreichend gepufferten Wässern ergibt sich eine Reaktionskinetik erster Ordnung.

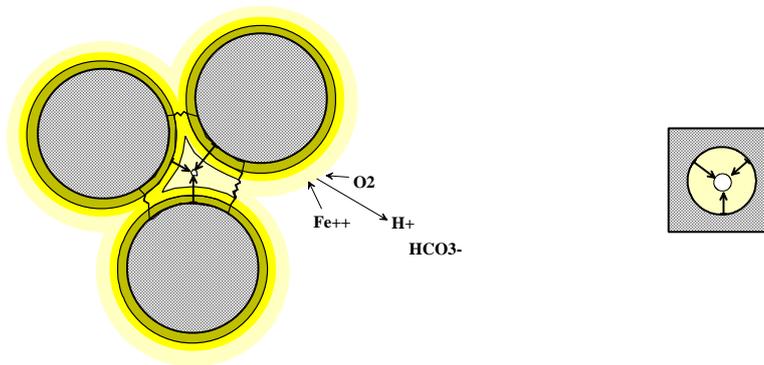


Abb. 5.2-2: Mechanismen der Eisen(II)- und Mangan(II)-Filtration

Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt entscheidend von der mit aktivem Eisenhydroxid belegten Kornoberfläche und deren Sorptionskapazität ab. Daraus resultiert die annähernd exponentielle Abnahme der Eisenkonzentration c_{Fe} mit der Filterbettlänge L . Durch konkurrierende Adsorption behindert vor allem bei der Entmanganung höhere Konzentrationen von Ammonium und anderer Kationen die Reaktionsgeschwindigkeit.

$$c_{\text{Fe}} = c_{\text{Fe}0} \cdot e^{-\lambda \cdot L} \quad (5.2.10)$$

Da die Aufbereitung im gesamten Filterbett stattfindet, spricht man auch von *Raumfiltration*. Die innere Oberfläche des Filters ist proportional zum Quotienten L/d_w . Deshalb nimmt die Aufbereitungsleistung eines Filters mit abnehmendem Korndurchmesser bzw. zunehmender Schichtlänge zu. Theoretische Grundlagen zu Oberflächenreaktionen in Filtern sind in /R3000/ beschrieben.

Der pH-Wert im Filterzulauf sollte möglichst über $\text{pH} > 6,8$ liegen. Wenn im Filterablauf $\text{pH} > 5,5$ garantiert wird, kann der pH-Wert niedriger sein. Die Absenkung des pH-Wertes bei der Filtration ist zu beachten. Es werden offene oder geschlossene Einschichtfilter; bei hohen Eisengehalten auch Mehrschichtfilter mit inertem Filtermaterial (Quarzsand der Körnungen 0,71-1,25mm bis 1,0-2,0mm; bzw. in Mehrschichtfiltern Leichtkornmaterial darüber) eingesetzt. Zur Einarbeitung werden wenige Tage bis Wochen benötigt. Dabei bildet sich ein brauner Filtermaterialbelag aus Eisenbakterien, extrazelluläre polymere Substanzen (EPS) und Eisen(III)-Oxidhydrat. Das Kornwachstum ist in der Regel gering. Abb. 5.2-3 skizziert das nach der Einarbeitungsphase stabile Filtratgüteverhalten und den Filterwiderstandsanstieg bei der Eisen(II)-Filtration. Die Filtergeschwindigkeit liegt im Bereich von 3 m/h bis 20 m/h, bei Filterlaufzeiten von 1 bis 7 Tage oder länger. Durchsatzschwankungen haben geringe Auswirkung auf die Filtratbeschaffenheit. Die abgeschiedenen Reaktionsprodukte verengen den Porenquerschnitt des Filters. Dadurch steigt der Druckverlust. Die Filterspülung erfolgt bei Erreichen eines vorgegebenen Grenzfilterwiderstands oder stellvertretend dafür nach einer vorgegebenen Durchsatzmenge oder Filterlaufzeit.

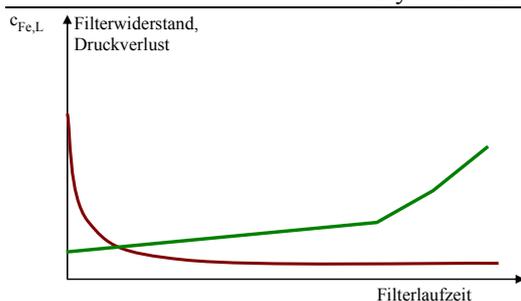


Abb. 5.2-3: Filtratgüte- und Filterwiderstandsverhalten der Eisen(II)-

/R0284/ geht von einem annähernd linearen Anstieg des Filterwiderstandes aus. /R3254/ beschreiben eine stärkere Zunahme gegen Ende der Filterlaufzeit.

5.2.3.2 Enteisung über inerte Filtermaterialien

Auf der Grundlage von Gl.(5.2.10) entwickelte KITTNER (/R0284/) bereits in den 1960-iger Jahren Bemessungsgrundlagen für die Eisen(II)-Filtration. Der Koeffizient λ wurde als Funktion der Filterparameter und der Wasserbeschaffenheit als Näherungsfunktion Gl.(5.2.11) beschrieben.

$$-\lambda = \ln\left(\frac{c_{\text{Fe0}}}{c_{\text{FeL}}}\right) = f_{\text{H}} \frac{3 \cdot (\text{pH} - 6,2) \cdot \text{Temp}^{0,8}}{c_{\text{Fe0}}^{0,1}} \cdot \frac{L}{d_w \cdot v_E^{0,78}} \quad (5.2.11)$$

Ursprünglich für eine Eisen(II)-Filtration mit Eisen(III)-Anteilen < 30 % entwickelt, konnte deren Gültigkeitsbereich auch auf die so genannte Eisen(II)-Eisen(III)-Filtration erweitert werden. Der ursprüngliche Sicherheitsbeiwert f_{H} wurde später genutzt, um die Abweichungen zwischen berechneter und beobachteter Filtergeschwindigkeit in Übereinstimmung zu bringen. Man hat versucht diesen Faktor härteabhängig anzugeben. Im Zusammenhang mit den gegenwärtig verfügbaren geochemischen Modellen werden diese Ergebnisse neu interpretiert:

- Hohe Sulfatkonzentrationen, d.h. entsprechend hohe Anteile an Sulfatokomplexen des Eisens, behindern die Enteisung.
- Hydrogencarbonatpufferung fördert die Enteisung, u. a. durch Stabilisierung des pH-Wertes.

Der Anteil von Eisen(II)-Komplexen im Rohwasser kann den geochemischen Berechnungen entnommen werden.

/R2193/ betrachtete die Adsorption des Eisen(II) an der katalytisch aktiven Oberfläche. Die Adsorption des Eisens an der Oberfläche läuft im Verhältnis zur Oxidation langsamer ab und bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit bis zu etwa 0,05 mg/L Eisen. Es tritt auch eine Einarbeitungsphase nach jeder Filterregenerierung auf, während der sich das Adsorptionsgleichgewicht an der Kornoberfläche wieder einstellt. Die Adsorption verläuft meist transportkontrolliert und bedingt die Pseudo-1.Reaktionsordnung. Der Einfluss der Strömungsverhältnisse (Reynoldszahl) ist am Exponenten der Filtergeschwindigkeit zu erkennen.

Ausgehend von Gl. (5.2.10) beschrieben /R2193/ das Konzentrationsprofil durch den Filter entsprechend Gl.(5.2.12).

$$-\lambda = \ln\left(\frac{c_{\text{FeL}}}{c_{\text{Fe0}}}\right) = \frac{k_0 \cdot (\text{pH}_0 - 6,2)}{\exp\left(\frac{E_A}{RT} + 2,04 \cdot \sqrt{\frac{I}{1 \text{ mol/L}}}\right)} \frac{L}{v_f^{0,7} \cdot d_w} \quad (5.2.12)$$

mit den neuen Parametern:

k_0	Reaktionskonstante (empirisch 3200)
E_A/R	kinetischer Aktivierungsparameter (1400 K ⁻¹ unter günstigen Bedingungen ≤1200 K ⁻¹)
T	Temperatur [K]
I	Ionenstärke [mol/L]

Die Reaktionskonstante wurde empirisch ermittelt und enthält alle weiteren Einflussfaktoren. Der Aktivierungsparameter leitet sich aus der die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmenden Energiebarriere ab, die zwischen Ausgangs- und Endzustand zu überwinden ist. Die Ionenstärke ist vereinfacht bis 10⁻² mol/L berücksichtigt. Der pH-Term enthält die Eisen(II)austauschkapazität, die im Bereich 6,7 < pH < 7,3 annähernd linear vom pH-Wert abhängt und darunter flacher absinkt. Daraus resultiert ein unsteuiger pH-Term nach Gl.(5.2.13).

$$f(\text{pH}) = \max \left\{ \begin{array}{l} (\text{pH}_0 - 6,2) \\ (0,11 \cdot \text{pH}_0 - 0,24) \end{array} \right\} \quad (5.2.13)$$

Neben der sorptiven Entfernung des Eisens spielen bei niedrigen pH-Werten auch Mikroorganismen eine Rolle, die die Oxidation des Eisen(II) als Energiequelle nutzen.

5.2.3.3 Enteisung und Entsäuerung bei der Filtration über halbgebrannte Dolomite

Die Enteisung und Entsäuerung an der Oberfläche halbgebrannter Dolomite ließ sich ebenfalls über Gl.(5.2.10) beschreiben.

$$-\lambda_{\text{Fe}} = \ln \left(\frac{c_{\text{Fe0}}}{c_{\text{FeL}}} \right) = A_{\text{Fe}} \frac{e^{0,04 \cdot \text{Temp}} \ln(0,22 \cdot \text{pH})}{(1 + 2,8 \cdot K_{\text{S4,3}})^{0,3} c_{\text{Fe0}}^{0,25}} \cdot \frac{L}{d_w \cdot v_E^{0,67}} \quad (5.2.14)$$

$$-\lambda_C = \ln \left(\frac{c_{\text{CO2-0}}}{c_{\text{CO2-L}}} \right) = A_{\text{CO2}} \frac{e^{0,05 \cdot \text{Temp}}}{(1 + 2,8 \cdot K_{\text{S4,3}}) \cdot c_{\text{CO2-0}}^{0,5}} \cdot \left(\frac{c_{\text{Ca}}}{c_{\text{Mg}}} \right)^{0,1} \frac{L}{d_w \cdot v_C} \quad (5.2.15)$$

Die Entsäuerung läuft an der Kornoberfläche durch Lösen des Materials ab, wodurch die Kohlenstoffdioxidkonzentration entlang des Fließweges bis in die Nähe der Calcitsättigung exponentiell abnimmt. Die Aktivitätskonstante für die Entsäuerung A_{CO2} ist materialabhängig. Bei gleichzeitiger Enteisung wird der Stoffübergang an der Kornoberfläche behindert. Die Aktivitätskonstante für die Entsäuerung ist von der Eisenkonzentration im Zulauf abhängig. Aus /R1254/ und /R1922/ lassen sich die in Tab. 5.2-1 zusammengestellten Aktivitätskonstanten entnehmen.

Tab. 5.2-1: Abhängigkeit der Aktivitätskonstante für die Entsäuerung von der Eisenkonzentration im Zulauf

c_{Fe2} [mg/L]	0	2	4	6	8	10
A_{CO2} für Decarbolith	120	70	55	47	40	35
A_{CO2} für Akdolit u.ä.	240	140	110	94	80	70

Für die rechnerische Bearbeitung ließ sich die Näherung nach Gl.(5.2.16) daraus ableiten:

$$A_{\text{CO2}} = \alpha_0 - \alpha_1 \cdot \log(c_{\text{Fe2}} + 0,2 \text{ mg/L})$$

mit

$$\alpha_0 \quad \alpha_1 \quad (5.2.16)$$

85,8 49,6 Decarbolith

171,7 99,3 Akdolit

5.2.4 Autokatalytische Entmanganung

Die Entmanganung verläuft ohne Zugabe von Oxidations- oder Fällmitteln autokatalytisch an der Oberfläche des Filtermaterials nach Gl.(5.2.10); ähnlich der Enteisung. Die Adsorption von Mangan an der Oberfläche steht in Konkurrenz zu anderen Kationen, vor allem Ammonium, Eisen(II) und Härtebildnern. Eisen(II)-Konzentrationen über 0,5 mg/L behindern die Entmanganung. Meist läuft die Entmanganung erst nach der biologischen Ammoniumoxidation ab. Eisen(III) stört die Entmanganung bis 3 mg/L nicht. Nach BOHM (/R0319/) basiert die Entmanganungsfiltration zu 80...95 % auf mikrobiologisch geförderten Prozessen. Ausfällung von Calcit oder Mangancarbonat schädigen die manganoxidierende Mikrobiologie. Die Entmanganung läuft in zwei unterschiedlichen Bereichen der Sauerstoffkonzentration ab:

- 1...4 mg/L
- >5 mg/L

Im Bereich 4...5 mg/L Sauerstoff wird die Entmanganung gestört. Ein Wechsel zwischen den Bereichen während des Aufbereitungsbetriebes ist ungünstig. Der chemische Term in Gl.(5.2.17) ist wegen der Berücksichtigung konkurrierender Adsorption komplizierter, als der der Enteisung aufgebaut.

$$-\lambda = \ln\left(\frac{c_{\text{Mn}0}}{c_{\text{MnL}}}\right) = \frac{k_{\text{Mn}} \cdot n_p \cdot B \cdot (\text{pH} - 5,6) c_{\text{HCO}_3}^{0,2} \cdot \left(12,5 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} - c_{\text{Ca}} - c_{\text{Mg}}\right)^{0,3}}{\exp\left(\frac{5280}{T}\right)} \cdot \frac{L}{d_w \cdot v_{\text{Mn}}^{0,625}} \quad (5.2.17)$$

Tab. 5.2-2: Parameter und Randbedingungen für die autokatalytische Entmanganungsfiltration nach BOHM (/R0319/)

v_{Mn}	m/h	Entmanganungsgeschwindigkeit	3	... 20
L	m	Schichtlänge	0,5	... 3
d_w	mm	mittlerer (wirksamer) Korndurchmesser	1	... 3
Temp	°C	Temperatur	8	... 14
T	K		281	287
pH	1	pH im Zulauf,	siehe Hinweis	
$c_{\text{Mn}0}$	mg/L	Zulaufkonzentration des Mangans	... 2	
c_{MnL}	mg/L	Ablaufkonzentration des Mangans		
B	1	Bedeckungsgrad Filtersand alkalische Materialien	0,3	... 1,0
			0,4	... 0,8
n_p	1	Porenvolumen	Filtersand	0,25
			Dolomite oä	0,32
c_{O_2}	mg/L	Sauerstoffkonzentration	siehe Hinweis im Text	
$k_{\text{Mn}}/e^{5280/T}$	1	Geschwindigkeitskonstante bei jeweiliger Temperatur	8°C	=> 6,5
			10°C	=> 7,4
			14°C	=> 9,6

Der Bedeckungsgrad B ($0,3 < B < 1,0$) bezieht dementsprechend sich auf Manganoxid, das sich bei natürlicher Einarbeitung am Standort bildet, und ist damit ein Mengenmaß für die Besiedlungsdichte mit manganoxidierenden Mikroorganismen.

5.2.5 Eisen(III)-Filtration

Nach Enteisung durch Fällung, Flockung und Sedimentation (Grobaufbereitung) ist eine Eisen(III)-Filtration (Feinaufbereitung) erforderlich. In allen anderen Fällen ist die Eisen(III)-Filtration aufgrund der instabilen Filtratbeschaffenheit (siehe Bild 1) nach Möglichkeit zu vermeiden.

Bei der Eisen(III)-Filtration werden Eisenhydroxidkollide oder -flocken abfiltriert. Das entspricht einer Flockungsfiltration. Die Flocken werden adsorptiv an der Kornoberfläche gebunden. Diese Bindung ist nicht so stabil wie bei der autokatalytischen Enteisung. Das führt zu Filterdurchbrüchen beim Überschreiten bestimmter Scherkräfte am beladenen Filterkorn. Auf Druckschwankungen reagieren diese

Filter sehr empfindlich. Die Filterlaufzeit wird selten durch den wachsenden Filterwiderstand bestimmt, sondern durch die Filtratgütevverschlechterung. Die Bindung der Flocken und damit die Filterlaufzeit werden durch Zugabe von Flockungshilfsmitteln verbessert. Eisen(II)-Anteile bis über 30% wirken durch parallel ablaufende Sorption und Oxidation ähnlich wie Flockungshilfsmittel. Das erklärt die Filtratstabilität der Eisen(II)-Eisen(III)-Filtration.

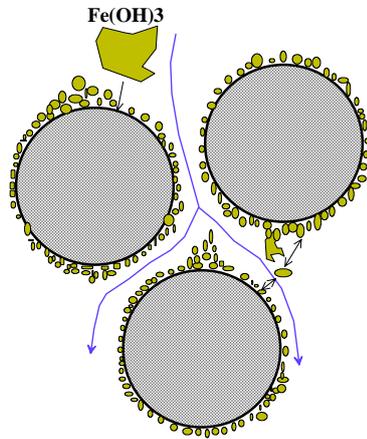


Abb. 5.2-4: Eisen(III)filtration

Diese Verfahren sind auch geeignet organisch gebundenes Eisen und Mangan nach Zugabe von Oxidationsmitteln zu entfernen. Der pH-Wert im Filterzulauf liegt in der Regel $\text{pH} > 8,0$ und wird durch die Dosierung basischer Chemikalien bereits bei der vorgelagerten Fällung und Flockung gezielt eingestellt. Es können offene oder geschlossene Einschichtfilter, in Einzelfällen Mehrschichtfilter eingesetzt werden mit inertem Filtermaterial (Quarzsand der Körnung 0,40- 0,80 mm oder 0,71-1,25 mm). Das Filtermaterial braucht nicht eingearbeitet zu werden und wächst auch nicht durch Ummantelung. Die Filtergeschwindigkeit liegt im Bereich von 3 m/h bis 8 m/h, bei Einsatz von Flockungshilfsmitteln auch höher.

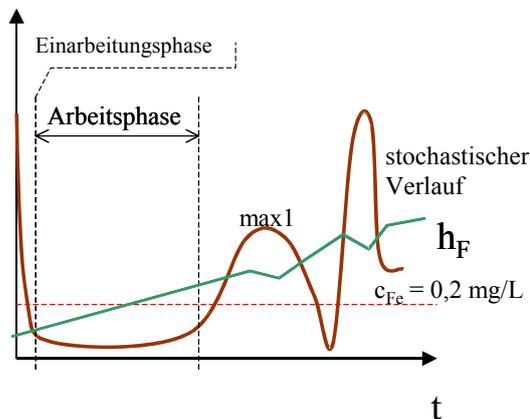


Abb. 5.2-5: Filtratgüteverhalten der Eisen(III)-filtration

Nach Filterspülung treten kurzzeitig leicht erhöhte, dann niedrige und konstante Eisenkonzentrationen im Ablauf auf. Darauf folgt eine langsame Filtratverschlechterung mit Trend zu Durchbrüchen von Eisen(III)-Oxidhydrat bei zu langer Laufzeit (Abb. 5.2-5). Die Ablaufbeschaffenheit reagiert sehr empfindlich gegen Durchsatz erhöhungen, deshalb sind entsprechende Durchflussregelungen vorzusehen. Die Filtratbeschaffenheit bezüglich Eisen kann durch Trübungsmessung kontinuierlich überwacht werden. Der Filterwiderstand steigt gleichmäßig an. Bei Durchbrüchen von Eisen(III)oxidhydrat erfolgt ein „Freispülen“ des Filters mit Absinken des Filterwiderstands. Auf Grund der instabilen Filtratqualität beträgt die Filterlaufzeit maximal 1 bis 2 Tage, häufig auch kürzer.

Auch für die Eisen(III)Filtration wurden Bemessungsformeln (WAPRO 1.54/03) entwickelt, die sich jedoch nicht bewährt haben. Die Vorbereitung dieser Anlagen sollte über Versuche erfolgen.

5.2.6 Rechnerische Bemessung von Eisen(II)- und Mangan(II)-Filtration

Für die Enteisung und Entmanganung wurden die Arbeitsblätter W223-1 bis 3 des DVGW Regelwerkes herausgegeben (/R3254/). Darin sind die Enteisungs- und Endmanganunstypen definiert und für die Bemessung wird eine differenzierte Fallunterscheidung vorgeschlagen. Die Bemessung erfolgt für $c_{FeL}=0,02$ mg/L bzw. $c_{MnL}=0,02$ unter dem Trinkwassergrenzwert um biologische Nachreaktionen im Netz zu vermeiden.

Tab. 5.2-3: Gültigkeitsbereiche der Bemessung nach /R3254/

		Eisen(II) inert	Mn(II) inert	Eisen(II) basisch	Mn(II) basisch
c_0	mg/L	$0,5 \leq c_{Fe0} \leq 10$	$0,1 \leq c_{Mn0} \leq 2$	$0,5 \leq c_{Fe0} \leq 10$	$0,1 \leq c_{Mn0} \leq 2$
		$Fe(II) \geq 60\%$		$Fe(II) \geq 80\%$	
c_L	mg/L	0,02	0,01	0,02	0,01
$K_{S4,3}$	mmol/L	$0,5 \leq K_{S4,3} \leq 8$	$0,5 \leq K_{S4,3} \leq 8$	$0,2 \leq K_{S4,3} \leq 2,0$	$\geq 0,5$ *)
pH_0	l	$\geq 6,8$ **)	$\geq 6,8$	$5 \leq pH < 6,8$	$> 6,6$ *)
Korngruppen	mm	0,71/1,25; 1,0/1,6; 1,0/2,0		0,5/1,2; 0,5/2,5	
d_w	mm	1,0; 1,3; 1,5		0,85; 1,5	
v_f	m/h	≤ 20	≤ 20	≤ 20	≤ 20
c_{NH4}	mg/L	$\leq 1,5$	$\leq 1,5$	$\leq 1,5$	$\leq 1,5$
c_{CH4}	mg/L	$\leq 0,5$	$\leq 0,5$	$\leq 0,5$	$\leq 0,5$

*) mittlerer Wert im Filterbett, **) $pH < 6,7$ nach Rathsack überschläglic möglich

In /R3254/ wird die zulässige Filtergeschwindigkeit über Nomogramme ermittelt. Dabei ist die Ablesegenauigkeit gering. Das Verfahren ist nicht für die Arbeit am Computer geeignet und damit nicht mehr zeitgemäß.

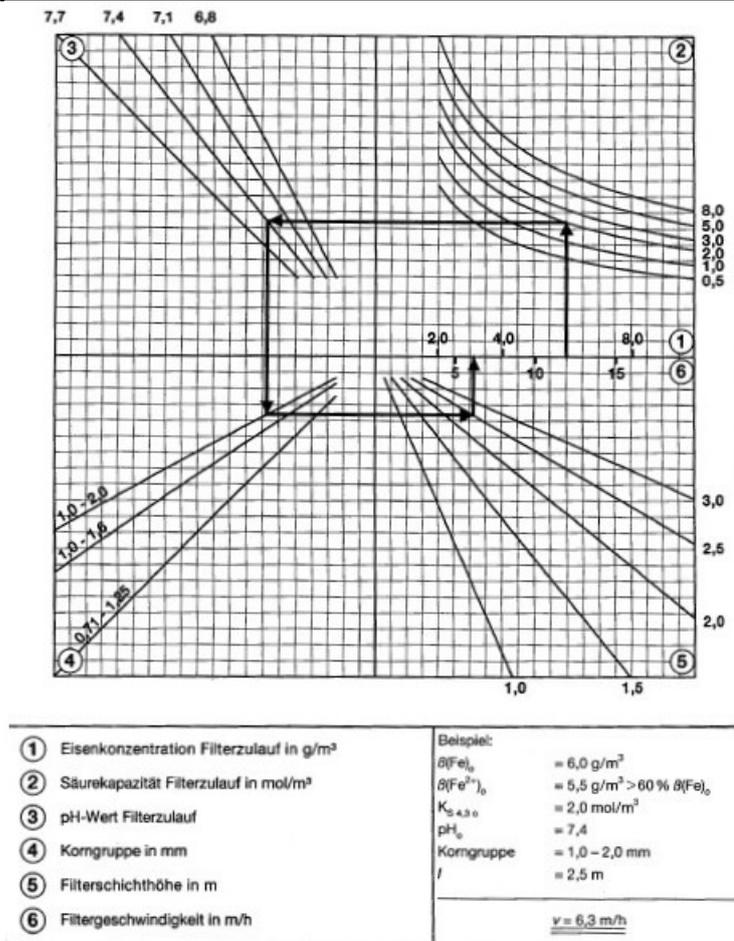


Abb. 5.2-6: Bemessungsdiagramm in /R3254/ für die Eisen(II)-filtration

Es wird deshalb weiterhin die Nutzung der Bemessungsgleichungen empfohlen.

Die zulässige Enteisung sollte bevorzugt nach Gl.(5.2.18) nach Rathsack berechnet werden.

$$v_E = \left(\frac{k_0 \cdot \max \left\{ \begin{array}{l} (\text{pH}_0 - 6,2) \\ (0,11 \cdot \text{pH}_0 - 0,24) \end{array} \right\}}{\exp \left(\frac{E_A}{RT} + 2,04 \cdot \sqrt{\frac{I}{1 \text{ mol/L}}} \right) \cdot \ln \left(\frac{c_{\text{Fe}0}}{c_{\text{Fe}L}} \right)} \cdot \frac{L}{d_w} \right)^{1,43} \quad (5.2.18)$$

$$v_E = f_H \left[\frac{3 \cdot (\text{pH} - 6,2) \cdot \text{Temp}^{0,8}}{c_{\text{Fe}0}^{0,1} \cdot \ln \left(\frac{c_{\text{Fe}0}}{c_{\text{Fe}L}} \right)} \cdot \frac{L}{d_w} \right]^{1,28} \quad (5.2.19)$$

Die beste Übereinstimmung mit den Nomogrammen wird erreicht, wenn

➤ $k_0 = 2460$ in Gl.(5.2.18) oder

➤ $f_H = 0,88$ in Gl.(5.2.19)

eingesetzt wird.

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

Der pH-Einfluss ist in den Nomogrammen zur Eisen(II)-Filtration weniger stark ausgeprägt als in den Bemessungsgleichungen. Gl.(5.2.18) kann überschläglich auch für $\text{pH} < 6,8$ angewendet werden.

In den Enteisungsstandards (WAPRO) waren zur Abschätzung der mittleren Filterlaufzeit Nomogramme angegeben. Nach der Überarbeitung von /R2398/ berechnet sich die Filterlaufzeit entsprechend Gl.(5.2.20).

$$t_L = \left(\frac{370}{v_f} \cdot \frac{h_{f,\max}^{0,8} \cdot d_w^{1,3}}{L^{0,4} \cdot c_{\text{Fe0}}^{0,8} \cdot (\text{pH} - 5,6)} \right)^{1/0,92} \quad (5.2.20)$$

Enteisung über halbgebrannte Dolomite wird über Gl.(5.2.14) mit $A_{\text{Fe}}=100$, die nach der Enteisungsgeschwindigkeit zu Gl.(5.2.21) umgestellt wurde, berechnet. Analog berechnet sich die Filtergeschwindigkeit zum Erreichen der Kohlensäurekonzentration $c_{\text{CO2-L}}$ nach Gl.(5.2.22) mit dem Aktivitätskoeffizienten A_{CO2} für Akdolit Gl.(5.2.16).

$$v_E = \left[A_{\text{Fe}} \frac{e^{0,04 \cdot \text{Temp}} \ln(0,22 \cdot \text{pH})}{(1 + 2,8 \cdot K_{\text{S4,3}})^{0,3} c_{\text{Fe0}}^{0,25} \cdot \ln\left(\frac{c_{\text{Fe0}}}{c_{\text{FeL}}}\right)} \frac{L}{d_w} \right]^{1,5} \quad (5.2.21)$$

$$v_C = A_{\text{CO2}} \frac{e^{0,05 \cdot \text{Temp}}}{(1 + 2,8 \cdot K_{\text{S4,3}}) \cdot c_{\text{CO2-0}}^{0,5} \cdot \ln\left(\frac{c_{\text{CO2-0}}}{c_{\text{CO2-L}}}\right) \cdot \left(\frac{c_{\text{Ca}}}{c_{\text{Mg}}}\right)^{0,1}} \frac{L}{d_w} \quad (5.2.22)$$

Umgekehrt berechnet sich die Restkohlendioxidkonzentration nach Gl.(5.2.23).

$$c_{\text{CO2-L}} = c_{\text{CO2-0}} \cdot \exp\left(\frac{A_{\text{CO2}} \cdot e^{0,05 \cdot \text{Temp}}}{(1 + 2,8 \cdot K_{\text{S4,3}}) \cdot c_{\text{CO2-0}}^{0,5} \cdot \left(\frac{c_{\text{Ca}}}{c_{\text{Mg}}}\right)^{0,1} v_f \cdot d_w} \frac{L}{d_w} \right) \quad (5.2.23)$$

Für die Berechnung der Entmanganung über halbgebrannte Dolomite wurden die Nomogramme noch nicht geprüft.

Die Entmanganung über inerte Materialien kann nach Bohm Gl.(5.2.24) für den Bedeckungsgrad $B=1$ vorgenommen werden.

$$v_{\text{Mn}} = \eta \left[\frac{k_{\text{Mn}}}{\exp\left(\frac{5280}{T}\right)} \frac{n_p \cdot B \cdot (\text{pH} - 5,6) c_{\text{HCO3}}^{0,2} \cdot \left(12,5 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} - c_{\text{Ca}} - c_{\text{Mg}}\right)^{0,3}}{\ln\left(\frac{c_{\text{Mn0}}}{c_{\text{MnL}}}\right)} \frac{L}{d_w} \right]^{1,6} \quad (5.2.24)$$

Zur Bemessung einstufiger Filtration das Filterbett in eine Enteisungs- und eine Entmanganungszone eingeteilt werden und deren einzelnen Längen und die sich ergebende Filtergeschwindigkeit iterativ ermittelt werden. Erfahrungen zeigen jedoch, dass unter Berücksichtigung der Bemessungsunsicherheiten diese näherungsweise nach Gleichung (5.2.25) berechnet werden kann.

$$\frac{1}{V_f} \approx \frac{1}{V_E} + \frac{1}{V_{Mn}} \quad (5.2.25)$$

5.2.7 Bemessung für das Beispielgrundwasser

Für das Beispielgrundwasser ist schwach kalkaggressiv und muss enteisen und entmanganung werden. Dafür werden die in Abb. 1.3-1 und Abb. 1.3-2 vorgestellten Technologien untersucht.

Dabei ist die Einstellung der Calcitsättigung durch Chemikaliendosierung oder offene Belüftung möglich. Für beide Fälle werden die technologischen Längsschnitte des pH-Wertes und der Säurekapazität $K_{S4,3}$ berechnet. Bei dem gut gepufferten Wasser bleibt die Hydrogencarbonatkonzentration etwa konstant, so dass in Abb. 5.2-2 darauf verzichtet werden kann. Die notwendige Entsäuerungsleistung zur angenäherten Ermittlung der Calcitsättigung wurde bereits in Pkt.5.1.2 mit 37% ermittelt. Dieser Wert wird durch eine entsprechende Vorgabe des Luft-Wasser-Verhältnisses iterativ eingestellt.

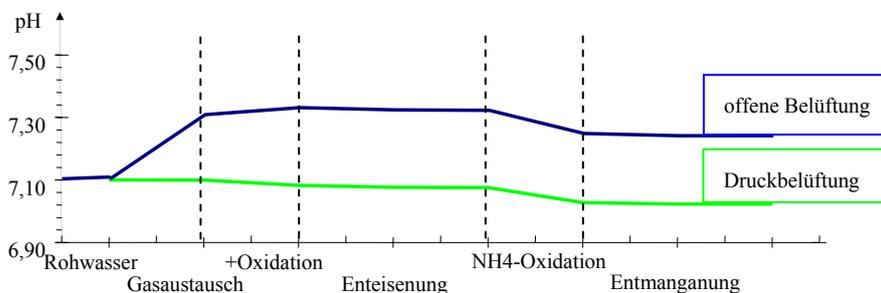


Abb. 5.2-7: Technologischer Längsschnitt des pH-Wertes für die Aufbereitung über Filtration nach Belüftung

Vor der Filterdimensionierung werden noch die Möglichkeiten einer chemischen Entsäuerung betrachtet (Tab. 5.2-4).

Tab. 5.2-4: Varianten der chemischen Restentsäuerung

Material	Verfahren	Dosis		pH	$K_{S4,3}$	Ca	Mg
		mmol/L	mg/L				
CaCO ₃		0,31	30,9	7,20	5,44	2,81	1,48
Dolomit		0,13	17,6	7,23	5,33	2,62	1,61
CaO		0,19	10,8	7,23	5,21	2,69	1,48
NaOH		0,44	17,8	7,27	5,27	2,50	1,48
CaCO ₃		0,05	4,7	7,28	4,92	2,54	1,48
Dolomit		0,02	3,3	7,29	4,92	2,52	1,51
CaO		0,02	1,0	7,29	4,90	2,53	1,48
NaOH		0,07	2,8	7,29	4,90	2,50	1,48

Nach der offenen Belüftung ist keine chemische Entsäuerung mehr erforderlich.

In die Bemessungsgleichungen werden die für die Behandlungsstufe typischen pH-Werte eingesetzt:

➤ Enteisenung:

Mittelwert von pH(belüftet) und pH(enteisenung); in Abweichung zum Arbeitsblatt, dafür höhere Sicherheit bei schwach gepufferten Wässern

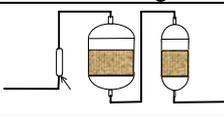
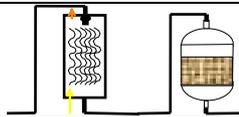
➤ Entmanganung:

- pH nach Enteisenung und Ammoniumoxidation
- pH nach Einstellung der Calcitsättigung, wenn vorgesehen

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

Bei der relativ niedrigen Eisenkonzentration kann eine feine Filtermaterialkörnung eingesetzt werden. Die Schichtlänge kann zwischen 2,0 m und 2,5 m betrachtet werden.

Tab. 5.2-5: Berechnete Filtergeschwindigkeiten v_f [m/h] der Enteisung und Entmanganung für die Körnung $d_w=1,0\text{mm}$ und den betrachteten Schichtlängen

Filtrationsstufe		Druckbelüftung		offene Belüftung	
					
L [m]		2,5	2,0	2,5	2,0
Ent-Fe	Gl.(5.2.18)	16,6	12,1	23,0	16,7
	Gl.(5.2.19) nur orientierend	18,0	13,5	21,1	15,9
Ent-Fe basisch	Gl.(5.2.21) ungültig	-	-	-	-
Ent-Mn nach Bohm	Gl.(5.2.24) nach Eisen(II)-Filtration	13,8	9,6	17,4	12,2
	nach pH-Einstellung auf pH=7,27	17,3	12,1		

Die anzuwendenden Filtergeschwindigkeiten sind auf 20 m/h begrenzt.

5.2.8 Biologische Enteisung

Bei $\text{pH} < 6,5$ kommt die chemische Reaktion praktisch zum Erliegen. Unterhalb dieses pH und bei niedrigen Sauerstoffkonzentrationen vermögen Eisenbakterien (Gallionella) in hohem Maße Eisen zu oxidieren und als Eisen(III) zu speichern. Dieses ist der Bereich der biologischen Enteisung aber auch Ursache für Brunnenverockerungen.

Diese Bakterien nutzen die Oxidation und Fällung von gelöstem Eisen(II) unter pH- und Redoxbedingungen zwischen natürlichem Grundwasser und dem der physikochemischen Wasseraufbereitung. Bei $\text{pH} > 7,2$ überwiegt zunehmend die chemische Fällung. Mit der freiwerdenden Energie reduzieren die autotrophen Bakterien CO_2 . Gallionella sp. und Thiobacillus ferrooxidans sind obligat autotroph.

- $600 \text{ mol Fe}^{++} \Rightarrow 1 \text{ mol C}$
- intrazelluläre Oxidation
- extrazelluläre Oxidation durch Polymere, die von den Reaktionsprodukten eingeschlossen werden und die Stängel, Scheiden... bilden

Das gefällte $\gamma\text{-FeOOH}$ oder manchmal Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$) in kristalliner Form ist wesentlich kompakter als das chemisch gefällte Eisenoxidhydrat.

Biologische Bedingungen (nach /R0400/):

- Temperaturoptimum je nach Bakteriengruppe:
10..15°C, 20...25°C,, max. 50°C
- pH=6..8
- keine Begrenzung durch die Eisen(II)-Konzentration im Rahmen der natürlich vorkommenden Konzentrationen.

Mit zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit entsteht immer weniger kompaktes Eisenoxidhydrat. Bei Begünstigung der chemischen Reaktionsmechanismen werden die vorhandenen Eisenbakterien in die gebildeten Flocken eingebettet. Der Sauerstoff darf nur im stöchiometrischen Verhältnis zugegeben werden. Das wird z.B. durch eine Rückführung eines belüfteten Reinwasserteilstromes erreicht. Bei der Filterspülung darf keine Luft eingesetzt werden. Man verwendet eine Wasserstarkstromspülung mit Rohwasser. Die biologische Enteisung weist gegenüber der autokatalytischen Aufbereitung wesentlich günstigere Leistungsparameter auf.

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

Tab. 5.2-6: Vergleich der biochemischen mit der autokatalytischen Filtration nach /R0400/

		autokatalytisch	biochemisch
Rohwasserparameter			
Sauerstoffkonzentration, Zul.	mg/L	$>0,14c_{Fe}+3$	$0,14c_{Fe}$
pH	l	6,7...8(Fe ₂ /3-F.)	6...7,2
Eisenkonzentration	mg/L	0,2...15 (...>20)	0,2...>30
Filterbemessung			
Schichtlänge	m	1...2,5	1...>2,5
Korndurchmesser	mm	0,75...4(MF-Oberkorn)	>2
Filtrationsgeschwindigkeit	m/h	3...20	20...>50
Filterflächenbeladung	kg/m ²	< 5	< 13
Reihenfolge von Oxydationsreaktionen		Methan Eisen, Ammonium Mangan	Eisen Methan Ammonium Mangan

Für die biologische Enteisenung fehlen allerdings Bemessungsgrundlagen, wie für die autokatalytischen Verfahren.

5.2.9 Unterirdische Enteisenung und Entmanganung

Die unterirdische Enteisenung und Entmanganung kann bei Wasserfassungsanlagen im Lockergestein, unabhängig von der Aufbereitungskapazität, grundsätzlich eine Alternative zu oberirdischen Verfahren bilden. Im Anschluss an die unterirdische Enteisenung und Entmanganung kann eine oberirdische Entsäuerung erforderlich werden. (/R3254/)

Bei dieser Technologie der Enteisenung und teilweise auch Entmanganung wird im Untergrund ein Reaktionsraum hergestellt in dem die Aufbereitung abläuft. Durch Infiltration sauerstoffhaltigen Wasser in einen Brunnen wird im brunnennahen Raum das Eisen oxidiert und gefällt. Während der anschließenden Förderphase wird Eisen(II) am gefällten Eisenhydroxid adsorbiert. Die Entmanganung im Untergrund beruht dagegen überwiegend auf biologischen Prozessen (/R2405/).

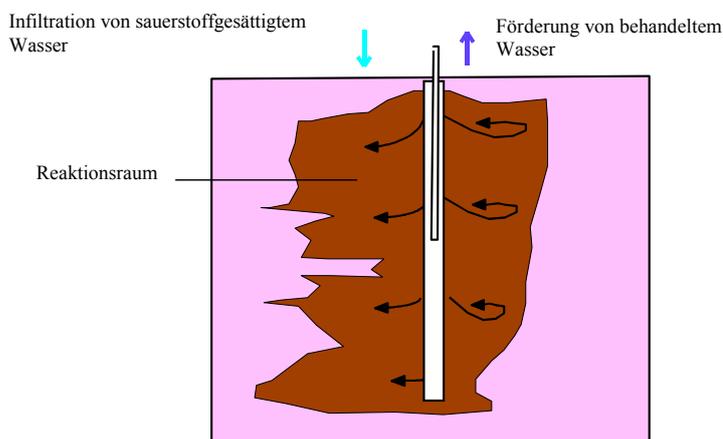


Abb. 5.2-8: Schema einer Untergrundenteisenung

Wenn die geschaffene Adsorptionskapazität erschöpft ist, wird durch erneute Infiltration das adsorbierte Eisen oxidiert und dadurch neue Adsorptionskapazität geschaffen. Nach entsprechender Einarbeitung des Reaktionsraumes sollte das geförderte Wasservolumen wesentlich größer sein als das infiltrierte Volumen, andernfalls ist dieses Verfahren nicht anwendbar. Der Reaktionsraum muss so bemessen werden, dass die Reaktionsprodukte die Lebensdauer des Brunnens nicht wesentlich beeinträchtigen. Alternativ zum intermittierenden Betrieb können auch um einen Fassungsbrunnen entsprechende Infiltrationsbrunnen angelegt werden, die eine kontinuierliche Förderung ermöglichen.

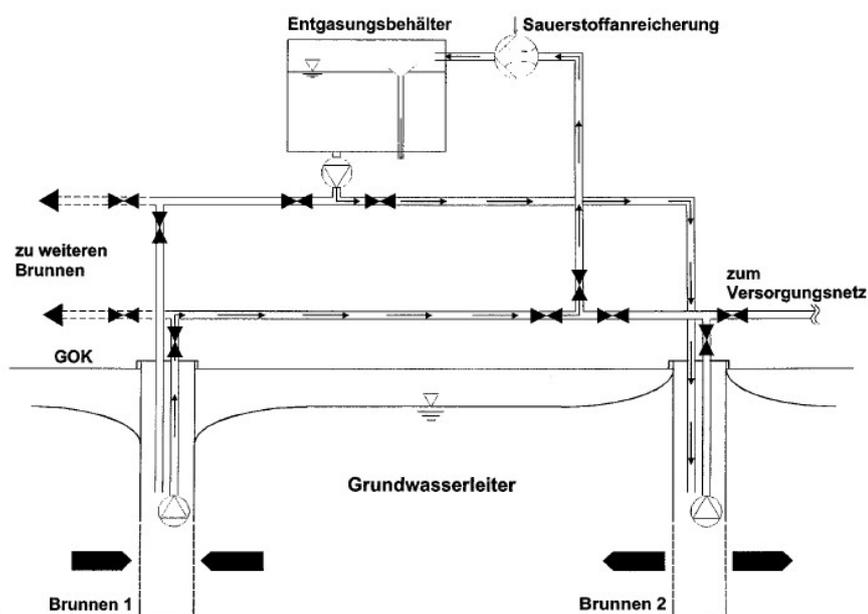


Abb. 5.2-9: Verfahrensschema einer Untergrundenteisung nach /R3254/

Folgende Bedingungen können die Anwendung der unterirdischen Enteisung und Entmanganung erschweren (s. auch /R2660/):

- höherer Gehalt an leicht oxidierbaren organischen Materialien oder Eisensulfid (z. B. Pyrit) im Reaktionsraum (Feststoffphase) des Grundwasserleiters,
- hohe Konzentrationen an oxidierbaren Wasserinhaltsstoffen, insbesondere Methan,
- schwer oxidierbares Eisen oder Mangan (in Komplexverbindungen mit Huminstoffen) im Rohwasser,
- heterogener Grundwasserleiter oder starkes Grundwassergefälle im Bereich der Wassergewinnungsanlagen,
- niedriger Rohwasser-pH-Wert bzw. geringe Pufferung und Absinken des pH-Wertes

Die biologische Manganoxidation im Untergrundreaktor benötigt eine mehrmonatige Einarbeitungszeit. /R2405/ schlagen zusätzliche bodenbiologische Untersuchungen während der Vorbereitung des Untergrundreaktors vor.

Durch Untergrundbehandlung kann der Aufwand für oberirdische Aufbereitungsanlagen erheblich reduziert werden. Dafür ist der Erkundungs- und Erprobungsaufwand höher als bei konventionellen Grundwasserfassungen.

5.3 Korrosion und Verkeimung bei der Wasserverteilung

Die Reinwasserförderung bezüglich der Einhaltung des pH-Wertes und der Calcitsättigung beugen nennenswerten Korrosionserscheinungen metallischer und Faserzement-Werkstoffen weitgehend vor. Bei der Mischung unterschiedlicher Reinwässer, die calcitgesättigt sind, in einem Verteilungssystem entstehen meist calcitlösende Mischwässer. Deren Bildung und korrosionsfördernde Wirkung kann durch zentrale Einspeisung mit pH-Korrektur vorgebeugt werden. In jedem Falle sind Mischwasserberechnungen erforderlich. Der Eintrag toxischer Korrosionsprodukte in das Trinkwasser wird bei Beachtung der Trinkwasserverordnung vermieden. Nicht zu unterschätzen sind Biofilme in den Verteilungssystemen, die zur Verkeimung führen können. Bestimmte (nicht erlaubte) polymere Werkstoffe können gute Nährböden bilden. Dabei sind auch die Nährstoffe im Reinwasser weitgehend zu minimieren. (Phosphate, Stickstoffsalze, erhöhte organische Inhaltsstoffe) Der Einsatz von Chlor zur Desinfektion ist unter Berücksichtigung der Bildung von Desinfektionsnebenprodukten abzuwägen.

In der Hausinstallation können unterschiedlich eingesetzte metallische Werkstoffe durch Lokalelementbildung erhöhte Korrosionen verursachen.

5.4 Hydrochemische Berechnungen der Aufbereitungsprozesse mit PhreeqC

5.4.1 Anwendung geochemischer Berechnungsmodelle

Für die Modellierung von Problemen der Wasseraufbereitung wird das über das Internet als *freeware* zu beziehende geochemische Rechenprogramm PHREEQC2 (/R3171/) mit seinem umfangreichen Basisdatensatz *Wateq4f.dat* ausgewählt.

Dieses ermöglicht folgende Berechnungen chemischer Gleichgewichte für die im Wasser gelösten An- und Kationen:

- Komplexbildung untereinander
- Lösung und Fällung von Mineralien (z.B. Calcit)
- Gasaustausch
- Redoxreaktionen
- Ionenaustausch
- Sorptionsreaktionen definierter Oberflächenkomplexe als Zweischichtmodell

und außerdem

- definierte chemische Reaktionen, ggf. mit Kinetik
- Gleichgewichte mit *festen Lösungen*
- Mischung
- Transport durch eine Rührstufenkaskade (*mixed cells*) unter Berücksichtigung longitudinaler Dispersion
- Toträume
- Transport durch Diffusion

Die im Basisdatensatz zusammengestellten Gleichgewichtskonstanten und Parameter zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit u.s.w. lassen sich beliebig erweitern. Es ist also möglich neue Stoffe und Reaktionen in das System einzufügen. Alle weiteren Randbedingungen, wie z.B. pH-Veränderungen, werden dann automatisch mit berücksichtigt.

Die Formulierung der Aufgabenstellung in den sog. Input-files erfordert allerdings besondere Sorgfalt. Die programmeigene Syntax (*manual: /R3171/*) ist dabei zu beachten. Hilfreich ist auch die von /R2244/ in deutscher Sprache vorliegende Einführung in die Modellierung geochemischer Probleme mit PhreeqC. Für Einsteiger wird die auch von /R2244/ angewandte *windows*-Version von PhreeqC2 empfohlen. Beim späteren Routineeinsatz können aber auch die DOS-Versionen in Verbindung mit makrogesteuerten Tabellenkalkulationsprogrammen zur Anwendung kommen. Darüber hinaus ist auch der Quelltext in C++ veröffentlicht den eifrige Programmier-freaks auch direkt in ihre Anwendungen einbinden können.

Grundlage bleibt allerdings die Kenntnis der hydrochemischen Prozesse, die das Programm nutzt aber durchaus auch im Widerspruch zu natürlichen Prozessen modellieren kann. Die Plausibilität der Ergebnisse muss der Anwender ständig prüfen. Das Programm nutzt einen umfangreichen Basisdatensatz, der auch Aktualisierungen unterliegt. Beim Wechsel von Programmversionen sollte mit dem alten Datensatz keine Änderung der Ergebnisse auftreten. Bevor neue Datensätze verwendet werden, sind die Unterschiede zu prüfen.

5.4.2 Voraussetzungen und Randbedingungen

In diesem Abschnitt werden Schritte zur Bemessung von Aufbereitungstechnologien entsprechend Abb. 1.3-1 und Abb. 1.3-2 vorgeschlagen, die umfassen:

- Belüftung
- Enteisung
- Entmanganung
- Einstellung der Calcitsättigung in folgenden Varianten:
 - offene Belüftung
 - Filtration über Calcit
 - Filtration über halbgebrannten Dolomit
 - Dosierung von Kalk CaO
 - Dosierung von Natronlauge NaOH

Bevor die einzelnen Verfahrensschritte im Detail bemessen werden können, sollte man sich einen Überblick über die anzustrebenden chemischen Gleichgewichtslagen verschaffen. Dadurch kann bereits eine Vorauswahl von hydrochemisch realisierbaren Verfahren getroffen werden. In ersten Rechnungen werden mögliche Gleichgewichtszustände ermittelt. Dazu ist die 1. Belüftung festzulegen oder in Varianten zu betrachten:

- Druckbelüftung
- offene Belüftung mit vorgegebenem Luft/Wasser-Verhältnis, ggf. durch Variieren einen gewünschten Kohlensäureaustrag einstellen.

Wenn molekularer Stickstoff und/oder Schwefelwasserstoff mit in die Berechnungen einbezogen werden, müssen Korrekturen im Basisdatensatz vorgenommen werden, damit nicht Nitrat und Sulfat nach der Belüftung berechnet werden. Diese würden im chemischen Gleichgewicht vorliegen, sind aber in realen Systemen kinetisch gehemmt.

5.4.3 Einsatz eines modifizierten Basisdatensatzes

Der Datensatz von PhreeqC wurde derart modifiziert, dass keine Redoxreaktionen zwischen den einzelnen Stickstoff- und Schwefelspecies ablaufen können. Andernfalls werden irrelevante Gleichgewichtslagen berechnet, die unter den gegebenen Bedingungen kinetisch gehemmt sind.

- Dazu wird der gelöste Stickstoff N nur als Ammonium NH_4^+ (bzw. NH_3 -Gas) zugelassen.
- Nitrat und Nitrit werden nicht eingesetzt.
- Gasförmiger Stickstoff ist als Masterspecies Nn (Gas: Nn2) definiert.
- Der Schwefel besteht ausschließlich aus Sulfatschwefel S (SO_4^{2-}).
- Schwefelwasserstoff ist als Masterspecies Sw (Gas: H2Sw) definiert.
- Methan wird als Masterkomponente Methan definiert.

Sämtliche Gleichgewichte mit Ammonium und Sulfiden werden auf die zusätzlichen Masterspecies umgeschrieben und die Redoxreaktionen zwischen Nn und N sowie Sw und S gestrichen. Dadurch können unabhängig von den Redoxbedingungen Schwefelwasserstoff und Sulfat, sowie Ammonium und Stickstoffgas nebeneinander vorliegen. Dadurch lassen sich die Gasaustauschreaktionen für Ammonium, Stickstoffgas und Schwefelwasserstoff, sowie Methan berechnen.

Die Änderungen werden in das input-file geschrieben. Der Basisdatensatz bleibt in der ursprünglichen Form erhalten.

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

SOLUTION_MASTER_SPECIES				
Nn	Nn2	0.0	28.0134	14.0067
Methan	Methan	0.0	16.042	16.042
Sw	H2Sw	0.0	34.08	32.08
SOLUTION_SPECIES				
#Nn2 secondary master species				
Nn2 = Nn2				
log_k 0.0				
#Methan primary master species				
Methan = Methan				
log_k 0.0				
#H2Sw				
H2Sw = H2Sw				
log_k 0.0				
#HSw-				
91				
H2Sw = HSw- + H+				
log_k -6.994				
delta_h 5.3 kcal				
#Sw-2				
92				
HSw- = Sw-2 + H+				
log_k -12.918				
delta_h 12.1 kcal				
#Fe(HSw)2				
476				
Fe+2 + 2HSw- = Fe(HSw)2				
log_k 8.95				
#Fe(HSw)3-				
477				
Fe+2 + 3HSw- = Fe(HSw)3-				
log_k 10.987				
#NH4 secondary master species 127				
NH4+ = NH4+				
log_k 0.0				
NO3- + 10H+ + 8e- = NH4+ + 3H2O				
log_k 200				
#delta_h -187.055 kcal				
Sowie die Definition der Gasphase Stickstoff.				
PHASES				
Nn2(g)				
Nn2 = Nn2				
log_k -3.260				
delta_h -1.358 kcal				

Bei Bedarf kann der Datensatz durch weitere wasserlösliche Gase erweitert werden.

5.4.4 Definition eines hydrochemisch widerspruchsfreien Rohwassers

Das den verfahrenstechnischen Berechnungen zu Grunde gelegte Rohwasser muss hydrochemisch widerspruchsfrei sein. Andernfalls ist mit falschen Ergebnissen zu rechnen. Bereits die gemessenen anorganischen Kohlenstoffspezies (hauptsächlich Hydrogencarbonat und Kohlenstoffdioxid) können im Widerspruch zum gemessenen pH-Wert stehen. Das Redoxpotenzial eisenbelasteter Rohwässer wird hauptsächlich vom Verhältnis Eisen(II)/Eisen(III) bestimmt. Die Eisen(III)konzentration liegt jedoch meist unter der Nachweisgrenze und das Redoxpotenzial lässt sich nicht genau genug bestimmen. Deshalb müssen die nur ungenau bestimmten Parameter unter Nutzung bekannter Randbedingungen rechnerisch ermittelt werden. Die verfahrenstechnischen Berechnungen werden nachfolgend an Hand der Beispielanalyse nach Tab. 2.1-1 demonstriert. Die Plausibilitätsprüfung nach Pkt. 2.1 wird vorausgesetzt.

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

SOLUTION 1		Rohwasservorbereitung Beispielgrundwasser	
pH	7.10		
temp	10.0		
pe	3.00		
redox	Fe(2)/Fe(3)		# Festlegung der Redoxbedingungen
	units	mg/l	
	Fe(2)	1.4	# Gesamteisen in zweiwertiger Form
	Fe(3)	0.01	# Fe(OH)3(a) Berechnung Eisen(III)
	Mn	0.3	
	Ca	100.0	
	Mg	36.0	
	Na	30	
	K	6	
	N	0.90	as NH4
	Cl	71	charge
	S	120	as SO4
	Sw	1.00	# Sulfidschwefel 1 mg/l
	Nn	1	Nn2(g) -0,11 # atmosphärisches Gleichgewicht
	Methan	0.0001	as Methan
	C	72	as C
	#Alkalinity	250	# 50·K _{S4,3}

In den gewöhnlichen Grundwässern liegt das gelöste Eisen überwiegend in zweiwertiger Form vor. Die Spuren von Eisen(III) werden deshalb entsprechend dem Löslichkeitsgleichgewichtes des Goethites oder amorphem Eisenhydroxides festgelegt. Dieses ist notwendig, weil das Redoxpotenzial vorteilhaft über das Eisen(II)/Eisen(III)-Verhältnis eingestellt werden sollte. Gemessene Redoxpotenziale stehen oft im Widerspruch zu den analysierten Parametern, sind also nicht immer plausibel.

Der Ausgleich der Ladungsbilanz kann über die Chlorid- oder Natriumkonzentration definiert werden.

Der anorganische Kohlenstoff DIC kann alternativ als C oder über die Alkalinity als K_{S4,3} in mg/L CaCO₃ eingegeben werden.

Es wird weiterhin angenommen, dass das Grundwasser in der Bildungsphase mit einer überwiegend aus Stickstoff bestehenden Bodenluft gesättigt war, welches durch die Definition eines Phasengleichgewichtes mit einem sehr geringen Volumen eingestellt wird. Zusätzlich wird in der Rohwasseranalyse die Konzentration molekularen Stickstoffes, sofern nicht bekannt, auf Luftsättigung eingestellt.

GAS_PHASE 1		Grundwassergasgleichgewicht	
	-pressure	1.0	
	-temperature	10	
	-volume	0.1	
	Nn2(g)	0.99	

Durch diese Manipulationen wird das Rohwasser für die weiteren Berechnungen vorbereitet. Hydrochemische Widersprüche werden dabei weitgehend vermieden.

5.4.5 Berechnung einer Belüftung (Gasaustausch)

Die Belüftung wird in zwei Stufen durchgeführt. Zunächst wird das Gleichgewicht mit einem sauerstofffreien Gas eingestellt, um den pH-Wert vor der Eisenoxidation einzustellen. Anschließend wird Luft mit Sauerstoffanteil verwendet.

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

```

Title
Belüftung ohne Sauerstoff
USE solution 1 Rohwasseranalyse

GAS_PHASE 2 Luft
-pressure 2.0 # $Druck, offene Bel. = 1.0
-temperature 10
-volume 0.05 # $Phasenverhältnis = Luftvol. pro 1l Wasser
# O2(g) 0.21 nur bei der zweiten Rechnung einsetzen
CO2(g) 0.00035
Nn2(g) 0.79
H2Sw(g) 0.0
CH4(g) 0.0
NH3(g) 0.0
END

```

Bei Druckbelüftung ist der vorgesehene Arbeitsdruck einzusetzen. Die Luftmenge ist entsprechend dem einzustellenden Sauerstoffgehalt zu wählen. Dabei kann es vorkommen, dass sich die Druckluft theoretisch vollständig löst. Die Zusammensetzung der Abluft nach der Gleichgewichtseinstellung wird mit ausgegeben.

Bei beiden Rechnungen sind die gleichen definierten Temperaturen und Drücke und Gaszusammensetzung (außer Sauerstoff) einzusetzen.

Im Ausgabefile werden der Druck [atm], die Stoffmenge des gesamten Gases [mol] und das Volumen [L] sowie die einzelnen Stoffmengen der Einzelkomponenten [mol] nach der Gleichgewichtseinstellung angegeben. Daraus wird unter Voraussetzung idealer Gase im Auswertblatt (*.XLS) die Gaszusammensetzung (Vol %, ppm) berechnet.

Das nach dem Gasaustausch mit der Luft vorliegende Wasser wird für die weiteren Berechnungen abgespeichert.

5.4.6 Berechnung der Enteisung und Entmanganung

Das belüftete Rohwasser enthält Eisen(III) und ist eisenhydroxidübersättigt. Über Einstellung des Phasengleichgewichtes mit dem Fällungsprodukt $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ erfolgt die Enteisung. Die dabei freigesetzten Protonen senken den pH-Wert. Man kann ein teilenteisertes Wasser dadurch simulieren, dass man den Sättigungsindex zwischen dem des belüfteten Rohwassers und 0,0 wählt. Dementsprechend werden Enteisung und Entmanganung in 2 oder mehreren Rechenstufen durchgeführt.

```

Title
Einfache Enteisung
USE SOLUTION 2
EQUILIBRIUM_PHASES 1 Gleichgewichtseinstellung mit Eisenhydroxid
Fe(OH)3(a) 3 # $SI1 Sättigungsindex zwischen dem belüfteten RW und 0.0
END

Title
Einfache Enteisung 2
USE SOLUTION 2
EQUILIBRIUM_PHASES 1
Fe(OH)3(a) 0 Sättigungsindex SI = 0.0
SAVE SOLUTION 2 Abspeichern nach vollst. Eisenhydroxidfällung
END

```

Die geeigneten Sättigungsindices für Zwischenwerte sind iterativ (durch Probieren) zu ermitteln.

Bevor im Filter die Entmanganung einsetzt, wird ein Teil des Ammoniums oxidiert. Unkontrollierte Gleichgewichtseinstellungen zwischen den Stickstoffspecies führen bei den wechselnden Redoxbedingungen zu nichtrelevanten Zusammensetzungen. Das wird vermieden, in dem als Endprodukt nicht Nitrat, sondern Chlorid definiert wird. Die Ammoniumkonzentration wird in das Eingabefile eingesetzt.

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

```

Title Ammoniumoxidation
USE SOLUTION 2
REACTION 1 Ammoniumoxidation
NH4+ -1
O2 -2
Cl - 1
H+ 2
H2O 1
0.000048 moles in 1 steps # $: NH4-Konzentration [mol/l] einsetzen
SAVE SOLUTION 2
END

```

Anschließend erfolgt die Entmanganung, analog der Enteisung in zwei Rechenschritten als Fällung von Birnessite (ein MnO_2 -Mineral). Der Sättigungsindex für die erste Stufe ist ebenfalls zwischen dem des belüfteten Rohwassers und 0,0 zu wählen.

```

Title
Einfache Entmanganung 1.Rechenschritt
USE SOLUTION 2
EQUILIBRIUM_PHASES 2
Fe(OH)3(a) 0 gleichzeitigige Eisehydroxidsättigung
Birnessite 7 # $SI im 2. Schritt 0.0
END

```

Nach der Entmanganung wird die Wasseranalyse für die Einstellung der Calcitsättigung wieder abgespeichert.

5.4.7 Einstellung der Calcitsättigung

Nach den ersten Rechnungen liegt die gewünschte Beschaffenheit des enteisenen und entmanganten Wassers vor. Die Restentsäuerung wird in mehreren Varianten durchgerechnet mit maximal vollständigem Abbinden der Kohlensäure berechnet. Die jeweils optimale Entsäuerung wird durch Interpolation für $\text{SI}(\text{Calcit}) = 0$ ermittelt.

Für die Bemessung eines zweiten Gasaustausches werden vier unterschiedliche Phasenverhältnisse vorgegeben, für die das entsprechende Gleichgewichtswasser berechnet wird.

```

Title
2. Gasaustausch 1
USE solution 2
GAS_PHASE 3 Luft
-pressure 1.0
-temperature 10
-volume 0.5 # Phasenverhältnis 0,5L Luft auf 1L Grundwasser
O2(g) 0.21
CO2(g) 0.00035
Nn2(g) 0.79
H2Sw(g) 0.0
CH4(g) 0.0
NH3(g) 0.0
END

```

Die Zusammensetzung der Abluft wird ebenfalls wieder angegeben.

Die Zugabe von Calcit, halbgebranntem Dolomit, Kalk und Natronlauge erfolgt als Reaktionen z.B. in je 60 Schritten, wobei Eisenhydroxid und MnO_2 (als Birnessit) im Gleichgewicht eingestellt werden.

```

Title Calcitgleichgewicht
USE SOLUTION 2
REACTION 2 Calcitgleichgewicht
CaCO3 1
0.00107 moles in 60 steps # $: CO2-Konzentration [mol/l]
EQUILIBRIUM_PHASES 2
Fe(OH)3(a) 0
Birnessite 0
END

```

Im Ergebnis der Reaktionen kann die Calcitsättigung überschritten werden. Die weiteren Entsäuerungsvarianten sind wie folgt definiert:

```
REACTION 2 Gleichgewicht mit halbgebranntem Dolomit
CaCO3 1
MgO 1
0.000533 moles in 60 steps # $: 0,5*CO2-Konzentration [mol/L]

REACTION 2 Gleichgewicht mit Kalk
CaO 1
0.000533 moles in 60 steps # $: 0,5*CO2-Konzentration [mol/L]

REACTION 2 Gleichgewicht mit Natronlauge
NaOH 1
0.00107 moles in 60 steps # $: CO2-Konzentration [mol/L]
```

Mit der GW-Aufbereitung.XLS -Auswertedatei lassen sich die wesentlichen Ergebnisse umgehend interpretieren. Dabei wird das input-file automatisch generiert, wobei die Analysendaten, Phasenverhältnisse und Umsätze eingesetzt werden. Das selected_out-putfile wird nach erfolgter geochemischer Berechnung importiert und mit den Ergebnissen die Filterbemessung angeschlossen.

Die wichtigsten Ergebnisse der Modellrechnungen zur Aufbereitung des Beispielgrundwassers enthält Tab. 5.2-4.

6 Verfahren zur Aufbereitung von Oberflächenwässern in Kurzform

6.1 Flockungsprozesse

6.1.1 Wirkungsweise der Flockung

In Oberflächenwässern und vorbehandelten Grundwässern liegen häufig feinverteilte Feststoffe vor, die sich innerhalb technisch sinnvoller Aufenthaltszeiten nicht mittels Sedimentation oder anderer Verfahren abtrennen lassen. Durch Anwendung der Flockungstechnik kann suspendierte und kolloide Materie in abtrennbare Aggregate überführt werden. Die Aggregation als Folge des Einsatzes von Flockungsmitteln ist somit eine Vorstufe zu einem nachgeschalteten Verfahren der Flockenabtrennung (DVGW W217).

Dieser Wasserbehandlungsprozess ist dadurch gekennzeichnet, dass in seinem Verlauf aus dem zugesetzten Flockungsmittel und Verschmutzungsstoffen des Wassers Partikel entstehen, die eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Flockenform aufweisen und sich auf Grund ihres guten Absetzvermögens verhältnismäßig schnell als Schlamm abtrennen lassen (Sedimentationsflockung). (/R0086/)

Die Wasserinhaltsstoffe, die durch Flockung reduziert werden, sind in erster Linie kolloide organische und anorganische Verbindungen, ferner grobdisperse, aber wegen ihrer Kleinheit nur sehr langsam sedimentierende Teilchen anorganischer oder organischer Natur. Darüber hinaus kann bei der Flockung auch eine Elimination echt gelöster Substanzen eintreten.

Viele organische und auch einige anorganische Stoffe sind im Wasser kolloidal verteilt. In diesem Zustand sind sie stabil in der Lösung und sedimentieren nicht. Ein Grund dafür ist die sie umgebende elektrische Doppelschicht. An der Oberfläche befinden sich meist negative elektrische Ladungen, die adsorbiert wurden oder anionische Gruppen des Kolloidteilchens repräsentieren (Huminsäuren). Der Ladungsausgleich erfolgt erst in einiger Entfernung von der Oberfläche. Kolloidteilchen stoßen sich innerhalb dieser Schicht ab. Das begründet die Stabilität der Kolloide /R0086/.

Bei der Wanderung von Kolloiden im elektrischen Feld entsteht eine Scherfläche, die die effektive Ladung des Kolloids bestimmt. Diese Ladung bei der Elektrophorese wird Zetapotenzial genannt.

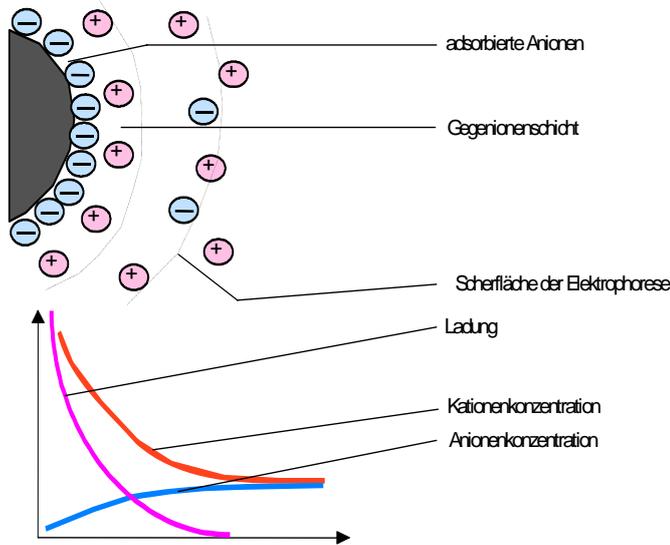


Abb. 6.1-1: Ladungsverteilung auf einer Kolloidoberfläche

Bei der Flockung mit Metallsalzen wirken verschiedene Effekte:

➤ Entstabilisierung, Koagulation

Durch Einbau großer Polykationen wird die negative Ladung kompensiert; es kommt zur Zusammenballung. Bereits geringe Flockungsmittelmengen genügen zur Entstabilisierung. Meistens ist ein enger pH-Bereich einzuhalten. Das Flockungsmittel selbst kann bei Überdosierung Kolloide bilden und so zur Restabilisierung führen.

➤ Einschlussflockung

Bei einem Überschuss von Flockungsmittel werden die Schmutzstoffe im Hydroxidniederschlag eingeschlossen.

➤ Flockulation

Das Flockungsmittel bildet langgestreckte Moleküle, die einzelne Kolloide miteinander vernetzen und so zu großvolumigen Flocken führen. Eine Überdosierung führt zur Restabilisierung. Geeignet sind als Flockungsmittel vor allem synthetische Produkte.

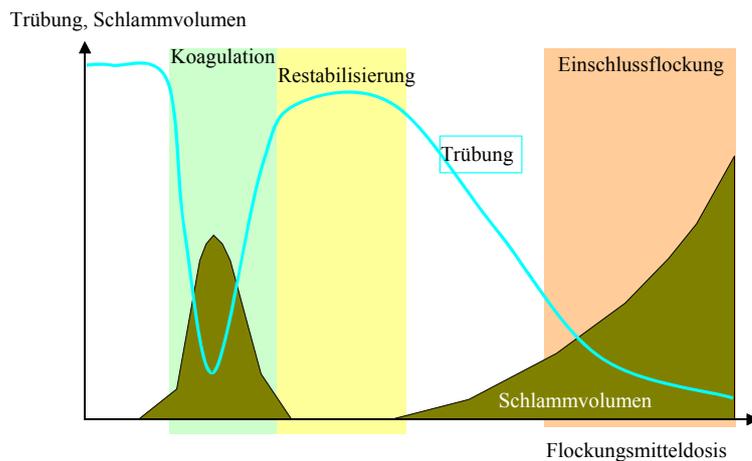


Abb. 6.1-2: Allgemeines Verhalten von Trübung und Schlammvolumen in Abhängigkeit von der Flockungsmitteldosis

Reaktionskinetik:

- **Vermischung**, muss schnell und intensiv erfolgen.
- **Hydrolyse**, erfolgt sofort nach der Vermischung
- **Perikinetische Phase**, Brownsche Molekularbewegung, bis 1µm
- **Orthokinetische Phase**, ab etwa 1µm Flockengröße werden Teilchenkollisionen nur noch durch Rühren möglich. Dabei bewirken die Scherkräfte Flockenbildung und Zerschlagung.
- **Sedimentation**

Bei der Flockungsfiltration ist die Bildung von Makroflocken vor dem Filter unerwünscht. Es wird eine Kolloidfiltration angestrebt.

Welche Effekte in welchem Umfange an der Reinigung beteiligt sind, ist in der Praxis nicht eindeutig zu entscheiden. Zur Flockung von Abwässern und aufzubereitenden Rohwässern werden Laborversuche durchgeführt.

6.1.2 Flockungsmittel

Als Flockungsmittel kommen in Frage:

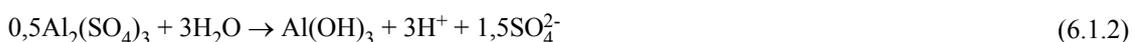
➤ der Hydrolyse unterliegende Metallsalze:

- Eisen(III)chlorid Optimum pH = 5,5-7,5



Anstelle von Eisen(III)chlorid kann auch chloriertes Eisen(II)sulfat eingesetzt werden. Das Chlor wird in die Dosierlösung im stöchiometrischen Verhältnis zugegeben und vollständig umgesetzt, so dass die dosierte Chemikalie kein freies Chlor mehr enthält.

- Aluminiumsulfat Optimum pH = 5,5-7,2



Aluminium und Eisen bilden bei der Hydrolyse Polykationen, die die Kolloide entstabilisieren. Aluminium ist im alkalischen Milieu als Aluminat wieder löslich.

Bei Eisen- und Aluminiumsalzen ist die pH-Absenkung mit zu berücksichtigen.

- Kalk CaO



Die Flockung erfolgt im alkalischen Milieu. Als Kalküberschussverfahren (s.Pkt.5.1.5) dient es auch der Enthärtung. Daneben wird Magnesium als Hydroxid mitgefällt. Der pH-Wert muss nach einer Kalkflockung meistens korrigiert werden.

- Organische Polymere Verschiedene polymere organische Verbindungen eignen sich ebenfalls zur Flockung. Man unterscheidet
 - anionische
 - kationische
 - nichtionische
 - organische Flockungsmittel.

Die Wirkung beruht auf Entstabilisierung und/oder Vernetzung. Im Verhältnis zu den vorangenannten Flockungsmitteln sind sie relativ teuer und werden deshalb häufig auch als Flockungshilfsmittel beim Einsatz der Metallsalze eingesetzt.

6.1.3 Technische Flockung

Die Einzelschritte des gesamten Flockungsprozesses erfordern sehr unterschiedliche verfahrenstechnische Voraussetzungen. Der günstigste Flockungseffekt lässt sich daher erzielen, wenn die Bedingungen jedes einzelnen Schrittes für sich und im Bezug auf den oder die nachfolgenden Verfahrensschritte optimiert werden können.

Elementare Prozesse (DVGW W217).

- Dosierung und Vermischung:
Gleichmäßige Verteilung der Flockungschemikalien
- Entstabilisierung
von Trübstoffen und Kolloiden, Fällung von gelösten Stoffen
- Aggregation zu Mikrofloken
Schnelle Aggregation von entstabilisierten Teilchen zu kleinen Floken bei hohen Schergradienten ohne Flockungshilfsmittel
- Aggregation zu Makrofloken
(niedrigere Schergradienten) Flockungshilfsmittel erhöhen die Scherfestigkeit der gebildeten Makrofloken
- Abtrennung der gebildeten Floken
durch Sedimentation oder Filtration

Flockungsverfahren:

- Flockungsfiltration
Beim Verfahren der Flockungsfiltration erfolgt die Abtrennung der Flockung durch Filtration des Wassers über gekörntes Material, das als Raumfilter wirken soll. Die Bildung gut absetzbarer Floken ist nicht erforderlich.
- Sedimentationsverfahren in Absetzbecken, Schwebefiltern, Flockungsreaktoren (z.B. Rezirkulatoren ...). Im Verlauf des Flockungsprozesses sollen möglichst große, kompakte, d.h. gut absetzbare Floken entstehen.

6.1.4 Bemessung der Flockung

Für die Bemessung und Optimierung von Flockungsanlagen müssen in der Regel aufwendige Versuche durchgeführt werden. (s. Arbeitsblatt DVGW W218)

- Laborversuche
 - Flockungseffekte
 - Optimierung der Flockungschemikalien

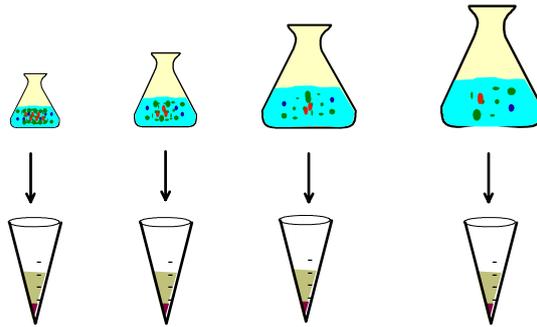


Abb. 6.1-3: Laborflockungsversuch (Schema)

- Pilotanlagen
 - Optimierung der Anlagen unter Praxisbedingungen
 - Optimierung des Energieeintrages durch Rührer, Einbauten, ...
 - Schlammgewinnung für die Bemessung der Schlammbehandlung

6.2 Ionenaustausch und Adsorptionsgleichgewichte

6.2.1 Grundlagen für den Ionenaustausch

Der Ionenaustausch kann auch als Sorptionsprozess betrachtet werden. Natürliche Kationenaustauscher sind Tonminerale, Huminstoffe, Zeolithe. Die Kunstharzionenaustauscher bestehen aus

- Gerüstbildner
- Vernetzer
- Ankergruppen

Gerüstbildner und Vernetzer bilden durch Polykondensation oder Polymerisation das chemisch und mechanisch stabile Grundgerüst. Die Wofatite wurden Styrol und Divinylbenzol polymerisiert.

Dadurch kann die Matrixstruktur bestimmt werden.

- Gel
- Kanalstruktur
- Makroporös

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

In der Analytik werden auch Kieselgele mit verschiedenen funktionellen Gruppen eingesetzt. Die Ankergruppen machen das Kunstharz hydrophil und damit zum Ionenaustausch fähig. Man unterscheidet in:

- stark saurer Kationenaustauscher $\text{R-SO}_3^- \text{H}^+$
- schwach saurer Kationenaustauscher $\text{R-COO}^- \text{H}^+$
- schwach basischer Anionenaustauscher $\text{R-NH}_2^+ \text{OH}^-$, ..., $\text{R}_3\text{-N}^+ \text{OH}^-$
- stark basischer Anionenaustauscher $\text{R}_4\text{-N}^+ \text{OH}^-$

Schwach saure Ionenaustauscher werden z. B. zur "Hydrogencarbonatspaltung eingesetzt.

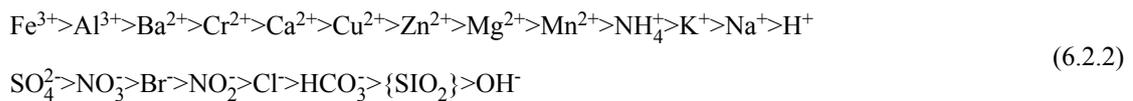


Austausch der Gesamthärte gegen Protonen und austreiben der gebildeten Kohlensäure, z.B. durch Dampf oder Rieseler.

Schwach basische Ionenaustauscher werden zur Kieselsäureentfernung eingesetzt.

Die Ionenaustauscher können auch in organischen Lösungsmitteln gelöst werden. Flüssige Anionenaustauscher werden z.B. im Labor zur Extraktion von Huminsäuren aus Wasser verwendet.

Selektivität: Mehrwertige werden Ionen bevorzugt. Gleichung (6.2.2) zeigt die Affinitätsreihen für stark saure Kationen- und stark basische Anionenaustauscher.



Zur Modellierung von Ionenaustauschgleichgewichten lässt sich ebenfalls das geochemische Berechnungsmodell PHREEQC anwenden.

6.2.2 Technologie und Bemessung

Die Ionenaustauscher werden meist in zwei Phasen eingesetzt.

- Arbeitsphase
- Regenerierungsphase:
 - Rückspülung
 - Regenerierung (mit Überschuss an Regeneriermittel)
 - Auswaschen

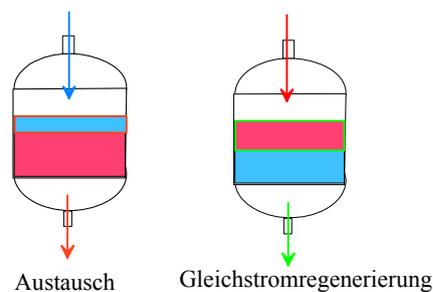


Abb. 6.2-1: Gleichstromaustausch

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

- o Neutralaustausch = Austausch von Ionen z.B. Härtebildner gegen Natrium. Beim Neutralaustausch bleibt der Salzgehalt konstant.
- o Teilentsalzung = Austausch der Härtebildner gegen H^+ und Entgasung der gebildeten Kohlensäure.
- o Vollentsalzung = Austausch aller Kationen gegen H^+ und anschließend, nach Entgasung, Austausch der verbliebenen Anionen.

Die Bemessung erfolgt nach der Nutzbaren Volumenkapazität NVK.

- o Die nutzbare Volumenkapazität NVK ist diejenige Menge an ausgetauschten Ionen des Ionenaustauschers, die nach der betriebsüblichen Regenerierung bis zum gewählten Durchbruchpunkt aufgenommen wird.

Die NVK werden vom Hersteller für unterschiedliche Betriebsbedingungen, z.B. als Diagramm, angegeben.

Die Bemessung der erforderlichen Austauschermenge ergibt sich überschläglich nach Formel (6.2.3):

$$M = \frac{Q \cdot J \cdot t}{\text{NVK}} \quad (6.2.3)$$

mit

M	=	Austauschermenge
Q	=	Wasserdurchsatz
J	=	Ionenkonzentration des Wassers

Zum vollständigen Austausch ist eine Mindestreaktionszeit notwendig. In Bezug auf das Austauschervolumen wird diese auch als fiktive Kontaktzeit angegeben. Vom Hersteller werden meist Mindestschichtlängen und Bereiche für die Filtergeschwindigkeiten angegeben, die die Mindestreaktionszeit im Reaktor garantieren.

6.2.3 Anwendung des Ionenaustausches zur Nitrateliminierung (Das CARIX - Verfahren)

Da auch nitratselektive Harze beträchtliche Mengen Sulfat- und Hydrogencarbonationen mit entfernen und dadurch die Laufzeit beeinträchtigen werden diese Verfahren nur noch selten angewendet. Die Entsorgung der hochbelasteten Regenerierabwässer ist oft sehr kostenaufwendig bzw. ungelöst.

Das CARIX - Verfahren /R415/ ist ein Ionenaustauschverfahren, das zum Zweck der Entcarbonisierung und gleichzeitiger Entfernung von Mineralsäureanionen vom Kernforschungszentrum Karlsruhe entwickelt und von der Firma WABAG zur großtechnischen Anwendung angeboten wird. Das Prinzip beruht auf der gleichzeitigen Verwendung eines schwach sauren Kationenaustauschers und eines stark basischen Anionenaustauschers.

Im Arbeitszyklus entfernt der Kationenaustauscher die Härtebildner und gibt Wasserstoffionen ab. Parallel dazu tauscht der Anionenaustauscher Sulfat-, Nitrat- und Chloridionen gegen Hydrogencarbonationen aus. Die freigesetzten Protonen bilden mit dem Hydrogencarbonat Kohlenstoffdioxid.

- Das behandelte Wasser ist mit Kohlenstoffdioxid angereichert, also sauer. Es muß entsäuert werden. In einigen Fällen wird das Kohlenstoffdioxid in Vakuumgasern zurückgewonnen. Ansonsten können die geeigneten Entsäuerungsverfahren eingesetzt werden.
- Die Regeneration der beladenen Austauscherharze wird mit unter Druck in Wasser gelöstem Kohlenstoffdioxid vorgenommen. Das Besondere an dieser Regeneration ist, dass nur diejenige Salzmenge im Abwasser anfällt, die zuvor aus dem Rohwasser entnommen wurde. Das Überschüssige Kohlenstoffdioxid wird aus dem Eluat durch Vakuumgasern entfernt und in den Regenerierkreislauf zurückgeführt.

6.3 Aktivkohle

6.3.1 Wirkungs- und Einsatzbereich der Aktivkohle

6.3.1.1 Einsatzbereich

In der Trinkwasseraufbereitung wird die Adsorption an Aktivkohle seit den 20-iger Jahren technisch genutzt. Zielstellung war ursprünglich nur die Entfernung geruchs- und geschmacksbeeinträchtigenden Stoffen. Heute dient die Adsorption ganz allgemein der Abtrennung gelöster organischer Stoffe. (/R660/) Daneben kann Aktivkohle auch zur Entchlörung eingesetzt werden.

Die zu adsorbierenden Stoffe werden pauschal in folgende Kategorien eingeteilt (DVGW W 240):

- Geruchs und Geschmacksstoffe
- Reduzierende Stoffe
- Keimfördernde Stoffe
- Haloformbildende Stoffe
- Stoffgruppen, die über Summenparameter definiert sind, insbesondere DOCI
- Stoffe mit Schadwirkungen auf den Organismus

Bei der Entchlörung wird der Kohlenstoff durch Chlor oxidiert.

6.3.1.2 Herstellung

Aktivkohlen werden hauptsächlich aus verschiedenen kohlenstoffhaltigen Naturprodukten (Holz, Torf, Koks, Braunkohlen, organische Abfallprodukte) durch thermische Behandlung gewonnen. Dabei laufen die zu einer Verkokung führenden Pyrolysereaktionen und die eigentlichen Aktivierungsreaktionen nebeneinander ab. Bei der Aktivierung wird selektiv Kohlenstoff unter Ausbildung von Poren und Klüften entfernt. Die beladene Aktivkohle wird thermisch mit Wasserdampf regeneriert, wobei die adsorbierten Stoffe desorbiert oder mit einem Teil der Kohle oxidiert werden.

6.3.1.3 Eigenschaften und Wirkung

Für die hohe Adsorptionskapazität der Aktivkohle ist deren sehr große innere Oberfläche in der Größenordnung um 1000 m²/g (BET) verantwortlich. An Aktivkohle werden hauptsächlich unpolare bzw. lipophile Spurenstoffe adsorbiert. Es sind aber auch saure und basische Oberflächengruppen vorhanden.

Die Größe der Sorptionsoberfläche und deren Zugänglichkeit für Wasserinhaltsstoffe wird von der Porenradiusverteilung bestimmt. Das Maximum der Porenradienverteilung liegt, je nach Kohle, zwischen 0,2 und 0,8 nm. Makromolekulare Huminstoffe o. ä. können mitunter in Konkurrenz zu Mikroverunreinigungen treten oder durch Blockieren der Mikroporen die Aufbereitungsleistung der Aktivkohle beeinträchtigen (siehe auch /R0071/, /R0262/, /R1105/).

- mittlerer Korndurchmesser, Korngrößenverteilung
- Partikeldichte
- Bettichte (abgetropft)
- Porenvolumen (Schüttung, Korn)

Zur Beschreibung der Adsorptionsgleichgewichte werden üblicherweise Isothermen vom Freundlich-Typ eingesetzt. Die Adsorptionseigenschaften werden durch folgende Parameter charakterisiert:

- BET-Oberfläche
- Jodzahl [mg/g 20 mmol/L Gleichgewichtskonzentration]
- Phenolaufnahme [Masse-% für 1 mg/L Gleichgewichtskonzentration]

Mittels modifizierter Basisdatensätze lässt sich auch das geochemische Berechnungsmodell PHREEC zur Beschreibung von Sorptionsgleichgewichten an Aktivkohle einsetzen.

6.3.2 Einsatz von Pulverkohle

Bei der Pulverkohledosierung wird das pulverförmige Adsorbens mit der zu reinigenden Lösung in Kontakt gebracht und nach einer vorgegebenen Einwirkzeit wieder von der flüssigen Phase abgetrennt. Letzteres kann entweder durch Filtration oder durch Flockung und Sedimentation oder durch Kombination beider Trennverfahren erfolgen (/R0070/).

Man unterscheidet drei Fahrweisen:

- Einstufig im Gleichstrom (praxisrelevant)
- zwei- oder mehrstufig im Gleichstrom
- zwei - oder mehrstufig im Gegenstrom

Pulverkohle kann auch speziell in Festbettadsorbern eingesetzt werden. Dabei wird diese ggf. mit Flockungsmittel in den Filterzulauf dosiert und im Filterbett fixiert. Die beladene Pulverkohle wird mit der Filterspülung entfernt.

Grundannahmen für die Fahrweise im Gleichstrombetrieb:

- Die Kontaktzeit zwischen dem Adsorbens und der aufzubereitenden Lösung ist ausreichend, so daß sich das Adsorptionsgleichgewicht einstellen kann.
- Der Prozess kann als Batch-Betrieb simuliert werden, d.h. als diskontinuierlicher Betrieb, bei dem ein bestimmtes Lösungsvolumen mit einer definierten Menge an Aktivkohle vermischt wird, obwohl eine kontinuierliche Fahrweise angewendet wird (/R0070/).

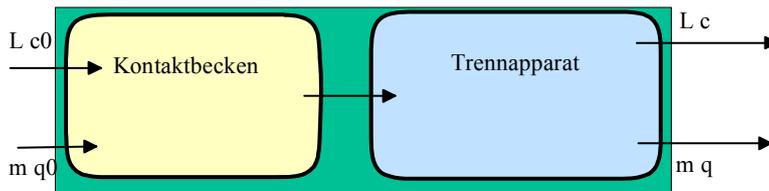


Abb. 6.3-1: Adsorption mit Pulverkohle

Der Adsorptionsstufe wird das **Lösungsvolumen L** mit der **Konzentration c₀** sowie die **Adsorbensmenge m** mit der **Anfangsbeladung q₀=0** zugeführt. Nach der Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes verlassen die Lösung L mit der **Restkonzentration c** und das Adsorbens mit der **Beladung q** den Reaktionsraum. Die Massenbilanz entspricht folgender Beziehung:

$$L \cdot c_0 + m \cdot q_0 = L \cdot c + m \cdot q$$

$$\frac{L}{m} = \frac{q(c)}{c_0 - c} \quad (6.3.1)$$

Nach Gleichung (6.3.1) kann die spezifische aufbereitbare Wassermenge berechnet werden.

Mehrstufige Gleichstromfahrweise

Die einstufige Pulverkohledosierung ist in der Wasserbehandlung üblich, obwohl die mehrstufige Fahrweise einige verfahrenstechnische Vorteile hat, die sich entweder in einem geringeren Kohleverbrauch oder einer verbesserten Reinigungsleistung ausdrücken.

Die gesamte Kohlemenge setzt sich aus den Einzeldosierungen in den verschiedenen Stufen zusammen.

Die Bemessung demonstriert Abb. 6.3-2.

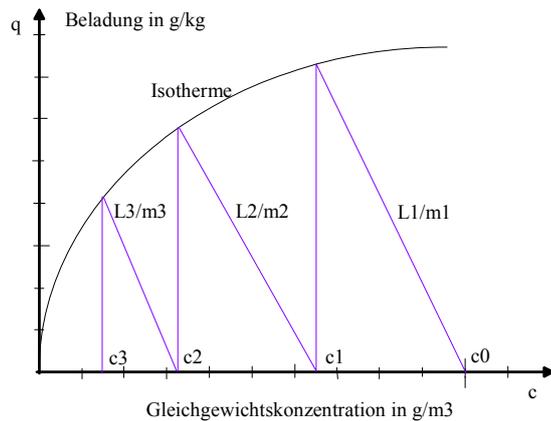


Abb. 6.3-2: Mehrmalige Gleichgewichtseinstellung eines Wassers mit jeweils frischer Aktivkohle

Ermittelt man die Massenbilanz grafisch aus dem Schnittpunkt der sich aus der Stoffaufnahme ergebenden Geraden mit der Isotherme, können nacheinander geschaltete Stufen damit bemessen werden.

$$Lc_0 = Lc + m \cdot q(c)$$

$$q = \frac{L}{m}(c_0 - c) \quad (6.3.2)$$

$$q = Q(c)$$

Die Steigung der Geraden entspricht der spezifischen behandelten Wassermenge. Die Filtration über unbeladene Aktivkohle kann mit einer vielstufigen Gleichgewichtseinstellung entsprechend Abb. 6.3-2 beschrieben werden.

6.3.3 Aktivkohlefiltration

Für die Aktivkohlefiltration werden spezielle abriebfeste Aktivkohlen mit hohen Adsorptionsleistungen eingesetzt. In der Praxis werden Filter mit Schichthöhen von 1...3 m und Kontaktzeiten (= fiktive Kontaktzeit, auf das gesamte Bettvolumen bezogen) von 10...30 min betrieben. Die Filtergeschwindigkeiten liegen demzufolge im Bereich 5...20 m/h. Besonders bei geringen Filtergeschwindigkeiten ist die Sauerstoffzehrung im Wasser zu beachten (DVGW W239). Wegen der unvermeidlichen Besiedlung der Kornoberflächen ist der Aktivkohlefiltration in der Trinkwasseraufbereitung stets eine Desinfektion nachzuschalten. Die Mikroorganismen können durch biochemischen Abbau adsorbierter Stoffe die Filterlaufzeit (Betriebszeit zwischen zwei Kohlewechsell) verlängern.

Mit dem Durchbruch wird das erste Auftreten einer zu adsorbierenden Substanz an einer bestimmten Stelle des Filterbetts oder im Ablauf bezeichnet. Die grafische Darstellung der Ablaufkonzentration in Abhängigkeit der Betriebszeit (über den Durchbruch hinaus) ergibt die Durchbruchskurve Abb. 6.3-3).

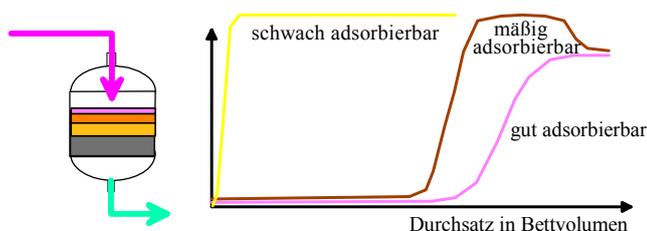


Abb. 6.3-3: Schema der Aktivkohlefiltration und Durchbruchskurven verschieden gut adsorbierbarer Wasserinhaltsstoffe

Die Durchbruchskurven von Stoffgemischen werden von ihren unterschiedlichen Isothermen und deren Adsorptionskinetik bestimmt. Die unterschiedlich gut adsorbierbaren Stoffe werden in verschiedenen

Filterbettiefen zurückgehalten. Mäßig adsorbierbare Stoffe werden anfangs vollständig in tieferen Schichten adsorbiert. Wenn sich die mit gut adsorbierbaren Stoffen beladene Schicht in diese Tiefen verlagert, werden die mäßig adsorbierbaren Stoffe wieder durch gutadsorbierbare verdrängt. Dadurch können die mäßig adsorbierbaren Stoffe im Filterablauf während des Durchbruchs sogar in höheren Konzentrationen als im Zulauf vorliegen.

Die Adsorptionskinetik wird bestimmt von der Filmdiffusion an der Kornoberfläche und der Porendiffusion im Korn. Zu hohe Filtergeschwindigkeiten nutzen die Adsorptionskapazität der Kohle nur ungenügend aus.

6.3.4 Regenerierung beladener Kornkohle

In vielen Fällen wird die Wirtschaftlichkeit eines Adsorptionsverfahrens davon bestimmt, inwieweit es gelingt, die Adsorptionskapazität nach der Beladung durch ein geeignetes Desorptions- oder Reaktivierungsverfahren weitestgehend wiederherzustellen.

Die Reaktivierung erschöpfter Aktivkohle erfolgt durch thermische Behandlung. Unabhängig von den dabei eingesetzten Ofenanlagen, z.B. Drehrohr-, Mehretagen- oder Wirbelschichtöfen, werden bei der Reaktivierung folgende Prozessphasen durchfahren:

- Trocknung
- Desorption der flüchtigen Verbindungen sowie Pyrolyse der nichtflüchtigen adsorbierten Verbindungen
- Wasserdampfvergasung von Pyrolysekoks.

Die eigentliche Reaktivierung wird bei etwa 750... 850°C bei Sauerstoffabschluss durchgeführt.

6.3.5 Adsorptionsmodellierung

Die Modellierung von Sorptionsprozessen wurde hauptsächlich für die Bemessung von Aktivkohlefiltern entwickelt. Umfangreiches Datenmaterial von Isothermenparametern des Freundlich-Typs für Aktivkohle als Adsorbens stellten SONTHEIMER et al. (1985, /R0070/) zusammen. Für die Beschreibung von konkurrierender Adsorption in Vielstoffgemischen wurde die IAS-Theorie angewendet (u. a. KÜMMEL und WORCH 1990, /R0660/). Im Zusammenhang mit der Charakterisierung von unbekanntem Vielstoffgemischen durch die Adsorptionsanalyse (Einteilung in Pseudokomponenten unterschiedlicher Affinität) setzte WORCH (2000, /R R1424/), auch Tracer (Testsubstanzen) ein.

Die Adsorptionskinetik wird bestimmt durch die:

- Filmdiffusion
- Korndiffusion.

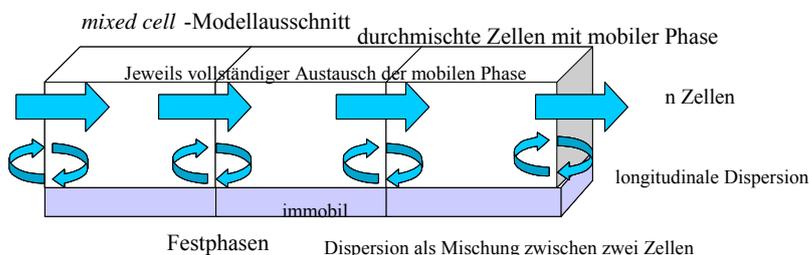


Abb. 6.3-4: mixed cells - Modell

Mixed cell -Transportprobleme lassen sich auch mit PhreeqC modellieren. Dafür müssen aber sämtliche Stoffe und Sorptionsprozesse neu definiert werden. Außerdem ist die für technische Anwendungen übliche Freundlich-Isotherme nicht enthalten.

6.4 Verfahren zur Oxidation und Desinfektion

6.4.1 Oxydationsmittel in der Übersicht

Oxydationsmittel werden in der Wasserbehandlung/aufbereitung und zur Desinfektion eingesetzt. In der Technik ist allgemein das Ozon als stärkstes Oxidationsmittel bekannt.

Tab. 6.4-1: Technische Oxidationsmittel und ihre Standardpotenziale

Reaktion	Gleichung	U_H^0 [V]
Ozon	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	2,07
Wasserstoffperoxid	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,78
Kaliumpermanganat (neutral)	$KMnO_4 + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	1,68
Kaliumpermanganat (sauer)	$KMnO_4 + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
Chlor	$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,36
Unterbromige Säure	$HOBr + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O + Br^-$	1,33
Sauerstoff	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,23
Chlordioxid (Gas)	$ClO_2 + e^- \rightleftharpoons ClO_2^-$	1,15
Brom	$Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	1,07
Chlordioxid	$ClO_2(aq) + 2H_2O + 5e^- \rightleftharpoons Cl^- + 4OH^-$	0,95
Hypochlorid	$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Cl^- + 2OH^-$	
Hypobromid	$BrO^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Br^- + 2OH^-$	0,76
Eisen (III) / Eisen (II)	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,77
Wasserstoffelektrode	$H^+ + e^- \rightleftharpoons 0,5 H_2$	0,00

/R2304/ berichten über das stärkste bekannte Oxidationsmittel im Wasser, dem H_2O_3 , das aus H_2O_2 und Ozon gebildet wird. Dieses verwenden sogar Killerzellen des Immunsystems.

6.4.2 Chlorung und deren Nebenreaktionen

Die Chlorung wurde früher zur Oxydation bei der Wasseraufbereitung eingesetzt. Dabei wurden unpolare Stoffe "anoxidiert" d.h. mit Säurefunktionen ausgerüstet, damit sie besser durch Flockung entfernt werden konnten. Dabei wurden bis über 10mg/l Chlor eingesetzt. Nach der Behandlung musste das Wasser entchlort werden.

Statt Chlor wird diese *energische Oxidation* mit Ozon in der Trinkwasseraufbereitung und mit Wasserstoffperoxid und UV-Strahlung in der Abwasserbehandlung eingesetzt. Anstelle von Chlorgas wird in Kleinanlagen auch Natriumhypochloridlösung eingesetzt.

Bei der Chlorung organischer Stoffe können chlororganische Stoffe als Desinfektionsnebenprodukte entstehen.

Desinfektionsnebenprodukte:

- Hauptsächlich TriHaloMethane
- Chloroform, Bromoform, ...



indirekte Chlorierung:

- Oxydation von Chlorid zu Chlor durch Ozon
- Chlor oxydiert Bromid zu Brom welches dann die Bromierungsreaktionen auslöst.

Abhilfe:

- Verfahrensänderung, Verzicht auf Oxydation
- alternative Desinfektionsverfahren:
 - o Chlordioxid /R0036/,
 - o UV-Desinfektion

Chlor wird auch zum Bereiten von Flockungsmittel aus Eisen(II)sulfat genutzt. Wenn kein Chlorüberschuss verwendet wird, verläuft die Reaktion stöchiometrisch und es besteht keine Gefahr einer Haloformbildung. (siehe auch /R0482/)

6.4.3 Ozonung

Gereinigte und trockene Luft wird durch stille elektrische Entladungen mit Ozon angereichert. Das gebildete Ozon wird in Blasensäulenreaktoren mit dem zu behandelnden Wasser in Kontakt gebracht. Aus der Abluft muss überschüssiges Ozon entfernt werden. Die entstehenden teiloxidierten Molekülbruchstücke können toxikologisch bedenklicher als deren Ausgangsstoffe sein. Entstandene polare Gruppen können deren Flockbarkeit und Bioverfügbarkeit erhöhen. Deshalb wird die Ozonung häufig mit einer nachfolgenden biologisch wirksamen Aktivkohlefiltration kombiniert. (s. auch /R0168/, /R0455/)

6.4.4 Desinfektion durch UV-Bestrahlung

UV-Strahlung von Quecksilberniederdrucklampen enthält eine intensive, von Nucleinsäuren absorbierte, Bande um $\lambda=254\text{nm}$. Dadurch wirkt diese Strahlung desinfizierend.

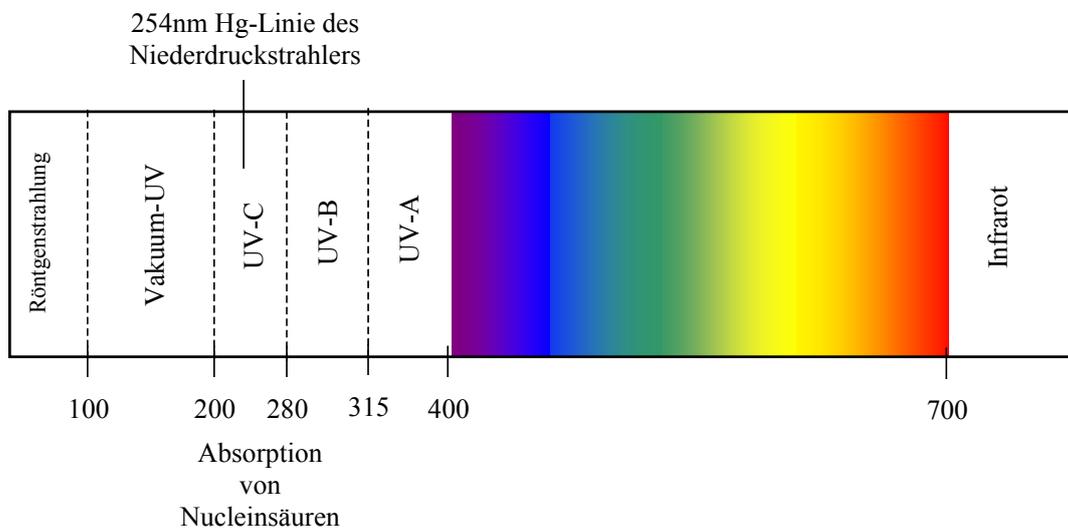


Abb. 6.4-1: Wirkung der UV-Desinfektion

Die Strahler werden in Schutzrohren aus Quarz längs oder quer zur Strömungsrichtung angeordnet. Die Deaktivierung der Mikroorganismen hängt von der Strahlungs-dosis ab, die aus Strahlungsstärke, Verweilzeit im Reaktor, der Reaktorgeometrie und der Absorption des Wassers abhängt. Eine Streuung des Lichtes durch Partikel mindert die Wirkung meist wenig. Eine hohe Extinktion (E_{254}), z.B. durch Huminstoffe, dagegen kann den Einsatz der UV-Desinfektion verhindern. Ebenso wirken sich Neigung zur Belagsbildung auf den Schutzrohren aus. Die eingesetzten Strahler haben eine begrenzte Lebensdauer, die durch jeden Schaltvorgang verkürzt wird. UV-Desinfektionsanlagen sollten weitgehend kontinuierlich betrieben werden.

In Verbindung mit Oxidationsmitteln, wie Ozon, Wasserstoffperoxid oder Eisen(III) wird deren Oxidationsleistung erhöht. Diese Kombination wird zur Behandlung extrem stabiler Abwässer, wie z.B.

Deponiesickerwässer eingesetzt. Auch die natürliche Sonneneinstrahlung löst desinfizierende und oxidierende Effekte aus. Letztere wurden in extrem sauren Tagebauseen beobachtet (/R2330/).

(siehe auch /R0168/, /R0384/)

6.5 Membranverfahren

(siehe auch /R1697/, /R0456/, /R0875/ bis /R0887/)

Druckbetriebene Membranfiltrationsverfahren werden immer mehr als attraktive Alternative zu herkömmlichen Aufbereitungsverfahren zur Partikelentfernung gesehen. Gerade aufgrund der Rückhaltung pathogener Mikroorganismen erklärt sich die zur Zeit weltweit wachsende Relevanz der Ultra- und Mikrofiltration.

Bei den druckbetriebenen Membranverfahren wird das Wasser aufgrund einer transmembranen Druckdifferenz durch eine Membran gepresst und im Idealfall werden alle unerwünschten Wasserinhaltsstoffe von der Membran zurückgehalten. Je nach Art und Grad des abzutrennenden Wasserinhaltsstoffs ist das Membranfiltrationsverfahren und der notwendige transmembrane Druck festgelegt.

Man unterscheidet:

- Umkehrosmose (UO),
- Nanofiltration (NF),
- Ultrafiltration (UF) und
- Mikrofiltration (MF).

Permeabilitäten von frischen UF-Kapillarmembranen mit einer Trenngrenze von etwa 100000 Dalton liegen in dem Bereich von etwa 250-1000l/(m²·bar·h) bei 20°C. Die Unterschiede in der Permeabilität von Kapillarmembranen mit gleicher Trenngrenze werden durch eine unterschiedliche Oberflächenporosität bzw. einer unterschiedlichen Porenradienverteilung verursacht. Oberflächenporositäten von Kapillarmembranen liegen je nach mittlerem Porendurchmesser und angenommener Permeabilität zwischen 0,8% und 6,3%. Die mittleren Porendurchmesser liegen bei einer jeweils sehr engen Porenradienverteilung etwa zwischen 16nm und 23nm.

Betriebsweisen von Kapillarmembranen

- Dead-End Betrieb und
- Cross-Flow Betrieb

Üblicherweise wird bei der UF von innen nach außen filtriert.

Aufbau von UF-Kapillarmodulen

Als Modul wird die kleinste anschlussfähige technische Einheit bezeichnet, mit der die Membranfiltration nach Anschluss an eine Druckerhöhungs- oder Unterdruckstufe sofort möglich ist. Die Vielfältigkeit der Verfahrenskonzepte für UF-Anlagen mit Kapillarmodulen erklärt sich durch das noch junge Alter dieser Technologie. Auch in Deutschland offenbart die hohe Anzahl durchgeführter Pilotanlagenversuche das steigende Interesse. Zu dieser Entwicklung tragen sowohl die steigenden Anforderungen an das aufbereitete Trinkwasser als auch die sinkenden Kosten für Erwerb und Betrieb einer Membrananlage bei (R1697).

6.6 Untergrundbehandlungsverfahren

6.6.1 Die biochemischen Verfahren Langsandsfiltration, Grundwasseranreicherung und Uferfiltration

Organische Stoffe werden im Boden adsorbiert und sie unterliegen weiterhin auch biologischen und chemischen Abbauprozessen. Die Prozesse sind dabei sehr komplex. Chemischer Abbau in Form von

- Photolyse,
- Oxidation / Reduktion,
- Substitution,
- Hydrolyse und
- Metabolisation

können nur schwer voneinander getrennt werden.

Der biologische Abbau wird im wesentlichen durch die Umweltbedingungen (Feuchte, Temperatur, Redoxverhältnisse, pH, Licht, Nährsalze und das vorhandene Substrat) bestimmt. Sie beeinflussen die Zusammensetzung und Biomasse der Mikrobengemeinschaften. Während Feuchte, Temperatur, Nährsalze und Substrat vor allem die Abbaugeschwindigkeit beeinflussen, können die Redoxbedingungen die Abbauewege selbst stark verändern.

Der biologische Abbau kann metabolisch oder cometabolisch erfolgen. Die mikrobielle Transformation organischer Schadstoffe führt zu Stoffen anderer Aggregatzustände und anderer chemischer Zusammensetzung. Diese Stoffe besitzen meist keine Schadstoffwirkung mehr. Vereinzelt können jedoch auch Metabolite gebildet werden, die eine größere Toxizität als die Ausgangsstoffe aufweisen.

Der biologische Abbau wird beeinflusst durch:

- o die Verfügbarkeit eines Schadstoffes für die Organismen,
- o die Menge der Mikroorganismen, die am Abbau teilnehmen und
- o die Aktivität der Organismen.

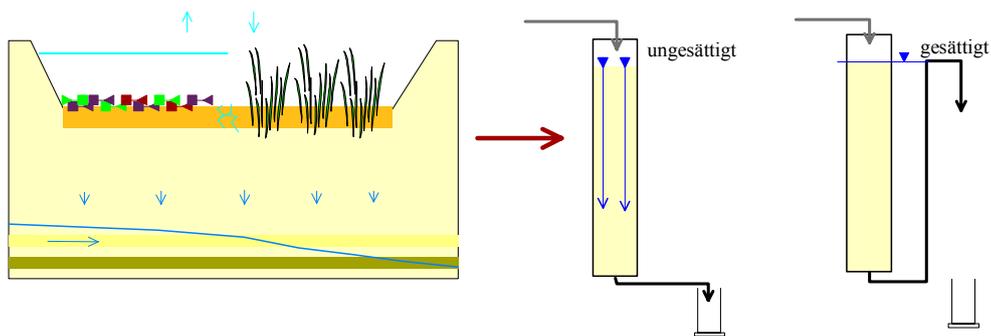


Abb. 6.6-1: Übertragung der Bodenpassage auf Versuchsarrangierungen mit gesättigt oder ungesättigt durchströmten Bodensäulen

Die pro Flächeneinheit infiltrierende Wassermenge wird als Sickerrate, Infiltrationsgeschwindigkeit oder Grundwasserneubildung bezeichnet. Hier wird der wassertechnische Begriff *Filtergeschwindigkeit* v_f gewählt, unter dem Aspekt, dass dieses Wasser einen Bodenfilter durchströmt.

$$v_f = \frac{Q_{\text{inf}}}{A_F} \quad (6.6.1)$$

mit

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

Q_{inf}	=	infiltrierende Wassermenge (m/h, m/d, m/a oder mm/a)
A_F	=	Infiltrationsfläche [m ²]

Die Oberfläche der zur Versickerung genutzten Bodenschicht kann

- die natürliche Bodenoberfläche sein oder aus
- ein- oder mehrschichtig künstlich aufgeschütteten Materialien bestehen und zusätzlich
- bepflanzt oder natürlich bewachsen sein.

Die verschiedenen genannten Infiltrationsarten unterscheiden sich vor allem in der Größenordnung der Filtergeschwindigkeit und deren Relation zu Nebeneffekten.

Tab. 6.6-1: Infiltrationsgeschwindigkeiten

Effekt / Filtergeschwindigkeit	v_f		VWZ ¹⁾
	Richtwerte	m/a	d
Vollständige Versickerung der Niederschlagshöhe (Meteorologischer Dienst der DDR 1988)	700 mm/a	0,7	521
Verdunstung von freier Wasseroberfläche (Kesselverdunstung)	-750 mm/a	-0,75	-487
natürliche Grundwasserneubildung (unbewachsene Sandböden, max.)	250 mm/a	0,25	1.460
Stapelhöhe von Bodenfiltern zur Regenwasserbehandlung (v_f) nach BRUNNER (1998)	40 m/a	40	9,1
Grundwasseranreicherung mit niedriger Leistung	0,5 m/d	182,5	2,0
(schnelle) Langsamsandfilter mit Oberflächenregenerierung (MENSCHEL et al. 1999, Prowa 1989)	10 m/d	3.650	0,10
Schnellfilter in der Wasseraufbereitung (KITNER et al. 1975)	15 m/h	131.400	0,003
¹⁾ Mittlere theoretische Verweilzeit in einem Überstauraum von 1 Meter			

Der Durchlässigkeitskoeffizient als eine Funktion der Wassersättigung erreicht bei vollständiger Sättigung den bekannten k_f -Wert. Für nichtbindige Erdstoffe lässt sich dieser aus der Kornverteilungskurve abschätzen.

Die Proportionalität zwischen Durchfluss und Potenzialgefälle ist in dem Darcy-Bereich (entspricht laminaren Fließverhältnissen) gegeben. Im prälinearen Bereich (bindige Erdstoffe, niedrige Potenzialgefälle) führen Haftkräfte zur nichtlinearen Abhängigkeit und im sogenannten postlinearen Bereich werden Trägheitskräfte wirksam, die die turbulente Strömung charakterisieren.

Tab. 6.6-2: Infiltrationsverfahren

Infiltrationsverfahren	v_f	Sättigung ¹	Evaporation/ Niederschlag	Kolmation	Infiltrationsflächen
	Richtwerte				
natürliche Grundwasserneubildung	250 mm/a	u	groß	unbedeutend	natürliche Böden und Biotope
Bodenfilter zur Regenwasserbehandlung	40 m/a	u / g	abnehmend	zunehmend	natürliche gut durchlässige Böden,
Grundwasseranreicherung mit niedriger Leistung	0,5 m/d	u / g			aufgebrachte Filtersandschichten, bewachsen und unbewachsen
(schnelle) Langsamsandfilter mit Oberflächenregenerierung	10 m/d	g	unbedeutend	verfahrensbestimmend	
Schnellfilter in der Wasseraufbereitung	15 m/h	g	keine		Filtersande
u-ungesättigte, g-gesättigte Vertikalströmung					

Die an der Schichtgrenze abfiltrierten groben Partikel des infiltrierten Wassers bilden die sogenannte Kolmationsschicht, die ein zusätzliches Strömungshindernis darstellen kann, aber auch unterschiedlichen biochemischen Auf-, Um- und Abbauvorgängen unterworfen ist. Ist die Infiltrationsfläche vollständig überstaut, bildet dieser Überstau einen Wasserspeicher. Die Höhe des Überstaus erhöht den die Filtergeschwindigkeit mitbestimmenden Druck.

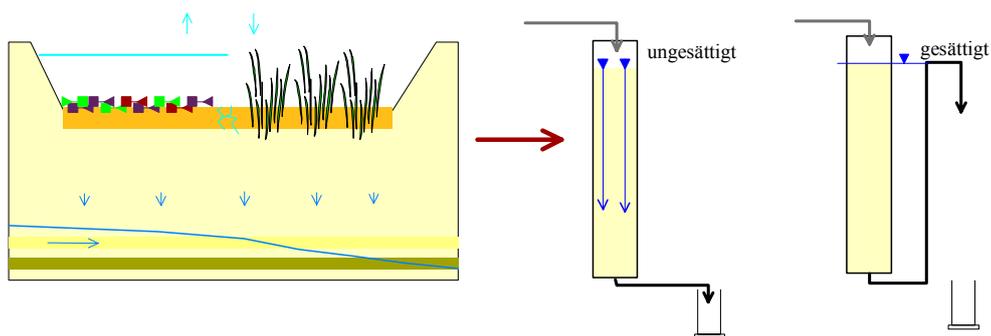


Abb. 6.6-2: Übertragung der Bodenpassage auf Versuchsanordnungen mit gesättigt oder ungesättigt durchströmten Bodensäulen

Bei der Vorbereitung dieser Verfahren ist auch die große Bandbreite der Rohwässer mit jahreszeitlichen Schwankungen mit zu berücksichtigen. Versuche zur Bemessung sollten alle charakteristischen Rohwassersituationen berücksichtigen.

6.6.2 Reinigungswände (nach /R2318/)

Reinigungswände (auch Reaktive Wände genannt, im angelsächsischen Sprachraum z.B. Permeable Reactive Barriers (PRB) oder Treatment Zones) gelten derzeit als eine der vielversprechendsten Technologie zur Sanierung und Sicherung von Grundwasserkontaminationen. Mit diesen in-situ Sanierungstechnologien lassen sich Bodenverunreinigungen isolieren, entfernen oder behandeln, ohne den Boden selbst entfernen zu müssen. Genauso wird die mit dem Grundwasserstrom aus einem kontaminierten Standort abtransportierte Schadstofffracht durch geeignete Maßnahmen an Ort und Stelle (in-situ) im Aquifer selbst behandelt.

Weltweit, insbesondere in Nordamerika und Westeuropa, räumt man in den letzten Jahren den Reinigungswandtechnologien erhebliche Zukunftschancen ein, da sie als passive in situ-Verfahren z.B. gegenüber den herkömmlichen aktiven Pump-and-Treat-Methoden deutliche Vorteile besitzen (/R2318/):

- Der Energieverbrauch ist extrem gering,
- es erfolgt kein massiver Eingriff in das Grundwasserregime und
- die Sanierungsmaßnahme findet direkt im Untergrund im kontaminierten Grundwasserleiter statt, d.h.
- eine aufwendige Anlagentechnik ist a priori weder einzurichten noch zu betreiben noch auf längere Zeit zu unterhalten oder vorzuhalten.

Reinigungswände werden als langfristig wirksame Einrichtungen im Grundwasserabstrom von kontaminierten Standorten unterirdisch, quer zur Grundwasserfließrichtung installiert. Sobald das kontaminierte Grundwasser mit natürlichem Gefälle die mit einem geeigneten, gut durchlässigen Material verfüllte Reinigungswand passiert, werden die gelösten Schadstoffe je nach Füllmaterial entweder abgebaut, gefällt oder adsorbiert.

Vom Aufbau unterscheidet man

- Vollflächig durchströmte Reinigungswände
- Funnel-and-Gate-Systeme (ggf. mit Leitwänden)

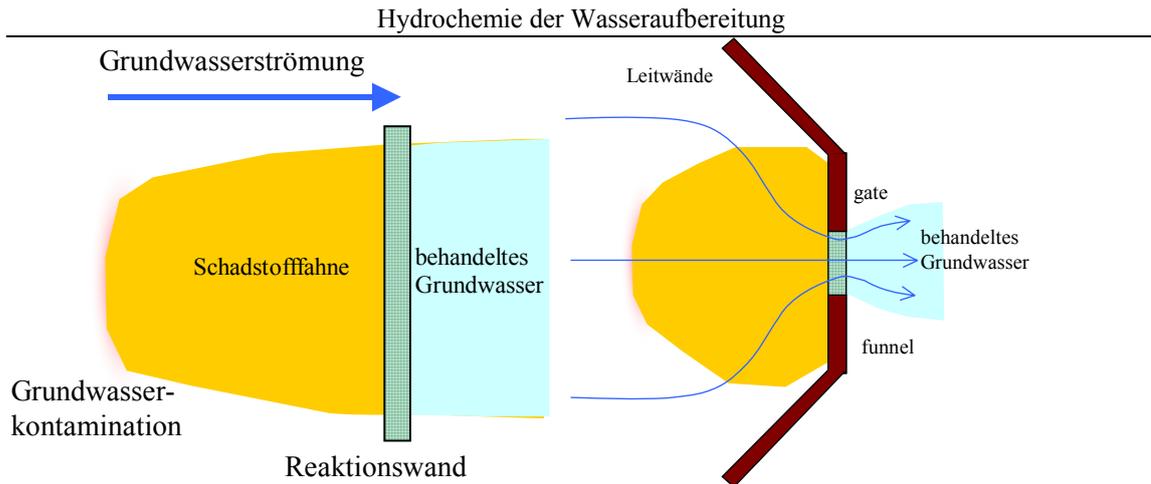


Abb. 6.6-3: Vollflächig durchströmte Reaktionswand und funnel und gate - System mit Leitwänden

➤ Injektionsbrunnen

Im weitesten Sinne kann auch die Einkapselung von Schadstoffherden zu diesen Verfahren gezählt werden. Daneben werden diese Grundtypen in den jeweils sinnvollsten Kombinationen eingesetzt.

Die Wahl eines Füllmaterials hängt wesentlich von den im Grundwasser vorgefundenen Schadstoffen ab.

- Dehalogenierung durch nullwertige Metalle (Kontakt von LCKW mit einer Eisenoberfläche)
- Hydroxidfällung nach Reduktion durch Eisen
- Sulfidfällung in Folge der Reduktion von gelöstem Sulfat zu Schwefelwasserstoff
- Immobilisierung von Metallen durch pH-/ EH-Wert-Verschiebung
- Adsorption (Sorptionswände)

7 Literatur

In der vorliegenden Arbeitsfassung wurden die internen Zitatebezeichnungen beibehalten, die sich an der *Raupensammlung* des Autors orientieren.

- G053 SCHÖPKE, R.: Aspekte der Trinkwasserversorgung im Bereich der Lausitz -Gegenwart und Zukunft- aus der Sicht des Hydrochemikers; 2.Lausitzer Wasserforum 12.6.96
- G176 SCHÖPKE, R.; WOLF, R.; BAUER, W.; WÜNSCHE, H. (1982): Grundsätzliche Aufbereitungsmöglichkeiten von Neißewasser im Raum Görlitz zur Schaffung von Bemessungsparametern des WW Görlitz und des VEB Landskronbrauerei/Weinhübel; -Versuchsbericht- VEB Projektierung Wasserwirtschaft (Prowa) BT Cottbus -unveröffentlicht-
- G194 SCHÖPKE, R.: PWT Bericht Hauswasserversorgung "Typ Spreewald"; Dokumentation 1986
- G197 Entwurf WAPRO 1.17 (1989); Grundwasseranreicherung; Prowa BT Cottbus -unveröffentlicht-
- R0001 Trinkwasserverordnung vom 5.12.1990
- R0003 Abschlussentwurf zur Brandenburgischen Liste vom 27.07.1990
- R0007 Autorenkollektiv (1981): Ausgewählte Methoden der Wasseruntersuchung (AMW) Bd1; Jena
- R0012 BARKOWSKI, GÜNTHER, HINZ, RÖCHERT (1991): Altlasten, Handbuch zur Ermittlung und Abwehr von Gefahren durch kontaminierte Standorte; 3. überarbeitete Auflage; Verlag C.F. Müller, Karlsruhe
- R0036 KASCHKE, W.; SCHULTE, P. (1990): Verfahren zur Desinfektion von Trinkwasser mit Chlordioxid WASSER + BODEN 42(4)1990
- R0047 KÜMMEL, R.; PAPP, S.: Umweltchemie; VEB Dt. Verlag f. Grundstoffindustrie
- R0049 MAECKELBURG, D. (1978): Die hydraulisch wirksame Korngröße eng klassierter Schüttungen- ein nützlicher Kennwert für die Praxis; gwf wasser/abwasser 119(1978)H1
- R0070 SONTHEIMER, FRICK, FETTIG, HÖRNER, HUBELE, ZIMMER (1985): Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung; DVGW Karlsruhe

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

- R0071 SONTHEIMER, H. (): Aktivkohleanwendung bei der Trinkwasseraufbereitung; DVGW Schriftenreihe Wasser Nr.105
- R0083 VÖLKER, E., BRAUCH, H.-J., SONTHEIMER, H. (1984): Charakterisierung organischer Wasserinhaltsstoffe durch Adsorptionsanalyse; Vom Wasser Bd.62
- R0086 WALTHER, H. J.; WINKLER, P. (1981): Wasserbehandlung durch Flockungsprozesse; Akadamieverlag Berlin
- R0097 HOFMANN, O. (1992): Grenzwerte: Festlegung und Bewertung; gwf 133(1992)Nr.10 S.520-525
- R0107 Bundesminister für Umwelt... : Klärschlammverordnung (AbfKlärV) vom 15.April 1992; BGBl.I, 912 ; 1992
- R0110 BRUMMEL, F.; BEFORTH, H.; OPALLA, F.; WARDEN, A (1990): Beurteilung von Filtermaterialien; bbr Wasser und Rohrbau Heft 9/90
- R0111 EBERLE, S.H.; DONNERT, D. (1991): Die Berechnung des pH-Wertes der Calcitsättigung eines Trinkwassers unter Berücksichtigung der Komplexbildung; Z. Wasser-, Abwasser- Forsch 24.(1991)
- R0168 LEITZKE, O. (1993): Chemische Oxidation mit Ozon und UV-Licht unter einem Druck von 5bar absolut und Temperaturen zwischen 10 und 60 °C; gwf 134(1993)Nr.4
- R0197 HÄSSELBARTH, U. (1991): Die Trinkwasserverordnung; Die Bedeutung der Grenzwerte für chemische Stoffe in der TVO und die Regelungen beim Überschreiten.; Erich Schmidt Verlag 3.Aufl.1991 S.126ff
- R0198 MÜLLER, L.; KAISER, B.; OHNESORGE, F. K(1991): Die Trinkwasserverordnung; Vorkommen und Bedeutung von Blei; Erich Schmidt Verlag 3.Aufl.1991 S.172ff
- R0199 MÜLLER, L.; KAISER, B.; OHNESORGE, F.K (1991): Die Trinkwasserverordnung; Vorkommen und Bedeutung von Cadmium; Erich Schmidt Verlag 3.Aufl.1991 S.187ff
- R0200 ROB KAMP, E.(1991): Die Trinkwasserverordnung; Vorkommen, Bedeutung und Nachweis von Chrom; Erich Schmidt Verlag 3.Aufl.1991 S.200ff;
- R0201 ROB KAMP, E.; KÖLLE, W. (1991): Die Trinkwasserverordnung; Vorkommen, Bedeutung und Nachweis von Nickel; Erich Schmidt Verlag 3.Aufl.1991 S.215ff
- R0202 PETRI, H.(1991): Die Trinkwasserverordnung; Nitrat und Nitrit (einschl.N-Nitroso-Verbindungen); Erich Schmidt Verlag 3.Aufl.1991 S.221ff
- R0203 MÜLLER, L.KAISER, B.; OHNESORGE, F.K. (1991): Die Trinkwasserverordnung; Vorkommen und Bedeutung von Quecksilber; Erich Schmidt Verlag 3.Aufl.1991 S.259ff
- R0204 Borneff, J.; Kunte, H (1991): Die Trinkwasserverordnung; Polycyclische aromatische kohlenwasserstoffe: Vorkommen, Bedeutung, Analytik; Erich Schmidt Verlag 3.Aufl.1991 S.275ff
- R0205 ROB KAMP, E.(1991): Die Trinkwasserverordnung; Biologische Relevanz der Trihalomethane und leichtflüchtiger Chlorkohlenwasserstoffe; Erich Schmidt Verlag 3.Aufl.1991 S.285ff
- R0206 NERGER, M.; ROB KAMP, E. (1991): Die Trinkwasserverordnung; Zum Vorkommen von Vinylchlorid in Grund- und Trinkwasser; Erich Schmidt Verlag 3.Aufl.1991 S.298ff
- R0207 THRON, H.L.(1991): Die Trinkwasserverordnung; Vorkommen, Bedeutung und Nachweis von Antimon; Erich Schmidt Verlag 3.Aufl.1991 S.318ff;
- R0208 DIETER, H.H.(1991): Die Trinkwasserverordnung; Vorkommen und gesundheitliche Bedeutung von Barium im Trinkwasser; Erich Schmidt Verlag 3.Aufl.1991 S.369ff
- R0209 KERNDORFF, H. (1991): Die Trinkwasserverordnung; Vorkommen, Bedeutung und Bestimmung von Bor; Erich Schmidt Verlag 3.Aufl.1991 S.374ff
- R0210 SELENKA, F.; KÖLLE, W.: Die Trinkwasserverordnung; Vorkommen, Bedeutung und Nachweis von Sulfat; Erich Schmidt Verlag 3.Aufl.1991 S.424ff
- R0211 DIETER, H.H.; MEYER, E.; MÖLLER, R. (1991): Die Trinkwasserverordnung; Kupfer - Vorkommen, Bedeutung und Nachweis; Erich Schmidt Verlag 3.Aufl.1991 S.472ff
- R0212 SCHLEYER, R.; MILDE, G.(1991): Die Trinkwasserverordnung; Zur Einrichtung von Trinkwasserschutzgebieten(Grundwasser); Erich Schmidt Verlag 3.Aufl.1991 S.541ff;
- R0262 DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft (1993): Refraktäre organische Säuren in Gewässern; VCH Weinheim 1993
- R0266 DVGW Regelwerk (1975): Arbeitsblatt W101; Richtlinien für Trinkwasserschutzgebiete I.Teil Schutzgebiete für Grundwasser; DVGW Regelwerk 1975
- R0267 DVGW Regelwerk: Arbeitsblatt W214; Entwurf Entsäuerung von Wasser; Grundsätze für Planung, Betrieb, und Unterhaltung von Filteranlagen; DVGW Regelwerk Wasserversorgung 1993
- R0273 DVGW Regelwerk (1983): Merkblatt W113: Ermittlung, Darstellung, Auswertung der Korngrößenverteilung wasserleitender Lockergesteine ... Brunnen; DVGW Regelwerk Wassergewinnung; April 1983

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

- R0284 KITTNER, H., STARKE, W., WISSEL, D. (1975); Wasserversorgung; Verlag für Bauwesen, Berlin
- R0295 SCHÖPKE, R. WÜNSCHE, H. (1990): Verfahrenstechnische Untersuchungen zur Vorbereitung und Bemessung von Grundwasseranreicherungsanlagen; In: Autorenkollektiv: Seminar Grundwasseranreicherung; Neuruppin 19-21.06.1990 -Zusammenfassung der Ergebnisse-; KDT Fachverband Wasser
- R0319 BOHM, L. (1992): Optimierung der chemikalienlosen Entmanganungsfiltration; Dissertation, TU Dresden 1992
- R0356 STÖVER, T.; ROENNEFAHRT, K. (1992): Arsenentfernung aus Trinkwasser; Vom Wasser, 78, 363-376 (1992)
- R0371 Autorenkollektiv (1971): Komplexes Lehrwerk Grundstudium Chemie; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig
- R0382 DVGW (1994): Wasserfachliche Aussprachetagung Nürnberg 1994 -Kurzfassung der Vorträge-; gwf Wasser Abwasser 135(1994)Nr.2
- R0383 SCHMITZ, M. (1994): Die Revision der Trinkwasserrichtlinie; gwf Wasser Abwasser 135(1994)Nr.2
- R0384 LEHNERT; JONAS; ENGELHARD; SCHWEITZER; H... (1994): Praktische Erfahrungen mit UV-Desinfektionsanlagen in Wasserversorgungen der neuen Bundesländer; gwf Wasser Abwasser 135(1994)Nr.2
- R0398 GROHMANN, A.; WEISE, G. (1993): Landwirtschaft und Gewässerschutz in Brandenburg; Fachtagung am 1.12.93 in Potsdam; Institut f. WaBoLu des BGA
- R0399 GROHMANN, A.; GOLLASCH, R.; SCHUHMACHER, G. (1989): Biologische Enteisenung und Entmanganung eines methanhaltigen Grundwassers in Speyer; gwf Wasser Abwasser 130(1989)Nr.9
- R0400 MOUCHET, P. (1992): From Conventional to Removal of Iron and Manganese in France; JOURNAL AWWA April 1992
- R0401 CZEKALLA, C. (1991): Enteisenung und Entmanganung-bewährte Technologie mit neuen Aspekten; Fachliche berichte HWW 10.Jg.(1991)Nr.1
- R0402 OBST, U.; ALEXANDER, A.; MEVIUS, W. (1990): Biotechnologie in der Wasseraufbereitung; R. Oldenbourg Verlag München Wien 1990
- R0405 DIN 4046 Wasserversorgung; Begriffe; Technische Regeln des DVGW; Normenausschuss des Wasserwesens 91983
- R0406 DIN 2000; Zentrale Trinkwasserversorgung; Leitsätze für Anforderungen an Trinkwasser Planung, Bau und Betrieb von Anlagen; Fachnormenausschuß WW ... 1973
- R0411 BOHM, L. (1992): Modell der chemikalienlosen Entmanganungsfiltration; Vom Wasser, 79, 249-257
- R0412 HANCKE, K. (1991): Wasseraufbereitung; Chemie und chemische Verfahrenstechnik; VDI-Verlag Düsseldorf 1991
- R0452 SCHMIDT, W.-D. (1994): Stand der künstlichen Grundwasseranreicherung in Deutschland; gwf Wasser Abwasser 135(1994)Nr.5
- R0455 BALDES, H.-U. (1994): Ozon zur Wasser- und Abwasseraufbereitung; awt abwassertechnik Heft3
- R0456 DVGW (1989): Membranverfahren; Ionenaustauschverfahren; Statusberichte Wasseraufbereitung; DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr.61
- R0460 MENSCHEL, C.; GENEHR, W. (1991): Ergebnisse zur Untersuchung der Grundwasseranreicherung über Sandbecken bei Einsatz von Filtersandreinigungsgeräten; gwf Wasser Abwasser 132(1991)Nr.5
- R0482 HABERER, K. (1994): Der Einsatz von Desinfektionsmitteln und das Auftreten von Desinfektionsprodukten in deutschen Wasserwerken; gwf wasser abwasser 135(1994)Nr.7
- R0495 RATHSACK, U. (1994): Ammoniumeliminierung bei der Entmanganungsfiltration; Vom Wasser 82, 201-208
- R0581 WIEGLEB, K. (1995): Aktuelle Probleme der Aufbereitung von Grundwasser in Sachsen; gwf Wasser Abwasser 136(1995)Nr.3
- R0585 RATHSACK, U. (1995): Wasseraufbereitung durch Filtration; Die Entmanganungsfiltration (Teil1); WWt 3/95
- R0613 APPELO, C.A.J.; POSTMA, D. (1993): Geochemistry, groundwater and pollution; A:A: BALKEMA /ROTTERDAM/BROOKFIELD/1993
- R0617 HAASE, I.; FÖRSTNER, U. (1995): Untersuchung zum Schadstoffpotenzial von Wasserwerksschlamm; Acta hydrochim. hydrobiol. 23(1995)2 53-60
- R0623 BALDAUF, G. : Aufbereitung arsenhaltiger Wässer; gwf Wasser Special 136(1995)Nr.14

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

- R0628 RATHSACK, U. (1995a): Wasseraufbereitung durch Filtration; Ammoniumeliminierung bei der Entmanganungsfiltration(Teil 2); WWt 6/95
- R0660 KÜMMEL, R.; WORCH, E.(1990): Adsorption aus wässrigen Lösungen; Leipzig
- R0684 SCHOENEN, D. (1996): Die hygienisch-mikrobiologische Beurteilung von Trinkwasser; gwf Wasser Abwasser 137(1996)Nr.2
- R0753 PARKHURST, D. (1995): User's guide to phreeqc-a computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations; Water-Resources Investigations Report 95-4227
- R0860 DZOMBAK, D.A.; MOREL, F.M.M.(1990): Surface complexation modelling; New York: Wiley-Interscience, 1990
- R0870 DVWK (1990): Methodensammlung zur Auswertung und Darstellung von Grundwasserbeschaffenheitsdaten; Schriften Nr.89; DVWK Schriften 89 Parey Berlin 1990
- R0875 RAUTENBACH, R.; VOBENKAUL, K (1997): Trinkwasser aus Abwasser - Technisch möglich und sinnvoll?; ; 1.Aachener Tagung Membrantechnik
- R0878 SCHARNAGL (1997): Herstellungsverfahren und Optimierungsmöglichkeiten von Membranen; 1.Aachener Tagung Membrantechnik
- R0879 VOBENKAUL, K.; RAUTENBACH, R. (1997): Konzepte für Ultrafiltrationsanlagen - modulbauformen und Betriebsweisen; 1.Aachener Tagung Membrantechnik
- R0882 SARFERT,F.; FETER-FRÖHLICH, A.;GNIRB,R. (1997): Membranfiltration zur Keim- und P-Elimination im Ablauf kommunaler Kläranlagen; 1.Aachener Tagung Membrantechnik
- R0887 GIMBEL,R.; PANGLISCH; DAUTZENBERG;KIEPKE (1997): Erste Erfahrungen mit Pilotanlagen zur Ultra- und Mikrofiltration in der Trinkwasseraufbereitungsanlage Roetgen ...; 1.Aachener Tagung Membrantechnik
- R0938 EVANGELOU, V.P. (1995): Pyrite oxidation and its control; CRC Press Boca Raton New York London Tokio
- R0943 SIGG,L.; STUMM,W. (1994): Aquatische Chemie; Zürich, 3.Auflage
- R0944 KOß, V. (1997): Umweltchemie; Eine Einführung für Studium und Praxis; Springer Berlin..
- R0945 SINGER, P.C.; STUMM, W (1970).: Acid mine drainage, The rate determining step; Science, 167(1970) S.1121-1123
- R1000 SCHÖPKE, R.(1999): Erarbeitung einer Methodik zur Beschreibung hydrochemischer Prozesse in Kippengrundwasserleitern; Dissertation BTU Cottbus LS Wassertechnik, Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Heft 2; ISBN 3-934294-01-4
- R1098 SACHER, F.; LOCHOW, E.; BETHMANN, D.; BRAUCH, H.-J. (1998): Vorkommen von Arzneimittelwirkstoffen in Oberflächenwässern; Vom Wasser, 90, 233-243
- R1099 NEITZEL,P.I.; ABEL,A.; GRISCHECK,T.; NESTLER,W.; WALTHER,W. (1998): Verhalten von Arylsulfonaten bei der Uferfiltration und unter Laborbedingungen; Vom Wasser, 90, 245-271
- R1100 TERNES,T.A.;MÜLLER,J.; HABERER, K. (1998): Bildung von Bromat in der Trinkwasseraufbereitung - Systematische Laboruntersuchungen; Vom Wasser, 90, 273-293
- R1102 KLOPP, R.; KOPPE, P. (1991): Über die Grenzen der biologischen CSB-Elimination in kommunalen Kläranlagen; Korrespondenz Abwasser 2/91 38.Jahrgang
- R1103 VÖLKER, E.; SONTHEIMER, H. (1988): Charakterisierung und Beurteilung von Kläranlagenabläufen aus der Sicht der Trinkwasserversorgung; gwf Wasser Abwasser 192(1988) H.3
- R1105 FRIMMEL, et al. (1993): Wasserchemie für Ingenieure; Hrsg. DVGW, München
- R1108 GERLACH, M.(1998): Zur Bedeutung von Huminstoffen bei der Trinkwassergewinnung aus Uferfiltrat; Dissertationen aus dem IWW; IWW Mühlheim an der Ruhr, Band 22
- R1117 MÜLLER, H.E. (1999): Die Funktion der Mikroorganismen bei der Neubildung von Grundwasser; Zbl.Geol.Paläont. Teil I Heft 12
- R1233 DVGW Regelwerk (1993): Entsäuerung von Wasser; Grundsätze für Planung, Betrieb und Unterhaltung von Filteranlagen; Technische Regeln Arbeitsblatt W214 Teil2; Entwurf Februar 1993; DVGW Februar 1993
- R1254 WIEGLEB, K. (1999): Planungskriterien zur Enteisung durch Filtration über dolomitische Materialien; gwf Wasser*Abwasser 140 (1999) Nr.6
- R1263 SCHWERDTFEGER, W.K. (1999): Revision der Trinkwasserverordnung aus der Sicht des Gesetzgebers; gwf Wasser Abwasser 140 (1999) Nr.13
- R1264 ROGG, J.M. (1999): Revision der Trinkwasserverordnung aus der Versorgungsunternehmen; gwf Wasser Abwasser 140 (1999) Nr.13
- R1424 WORCH, E. (2000): Adsorptionsprozesse zur Wasseraufbereitung - neuere Aspekte der Prozeßmodellierung; SFB 193 - Biologische Abwasserreinigung 13; Technische Universität Berlin

- R1530 PARKHURST, D.L.; APPELO, C.A.J (1999): User's guide to PHREEQC; (Version 2)--a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 312 p http://wwwbr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/index.html
- R1549 Der Rat von Sachverständigen für Umweltfragen (1998): Flächendeckend wirksamer Grundwasserschutz; Ein Schritt zur dauerhaft umweltgerechten Entwicklung; Sondergutachten; Stuttgart
- R1559 HOBBY, R.; GIMBEL, R. (1988): Bisherige Ergebnisse von Testfilteruntersuchungen an Abwässern aus Kommunen und der Zellstoffindustrie; In: Wasserwerks- und trinkwasserrelevante Stoffe; Kolloquium des DVGW-Fachausschusses am 12.April 1988 in Karlsruhe DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 60, Eschborn
- R1563 GIMBEL, R.; SONTHEIMER, H. (1987): Erprobung und Weiterentwicklung eines Testfilters zur frühzeitigen Erkennung von unerwünschten Qualitätsbeeinträchtigungen bei Uferfiltratwasserwerken; BMFT-Schlußbericht 02 WT 86290, Karlsruhe 1987
- R1564 GIMBEL, R.; GERLACH, M.; NAHRSTEDT, M.; ROHN, A. (1996): Bewertung der Gewässergüte von Saale und Havel hinsichtlich der Trinkwassernutzung; Teilprojekt 9: Uferfiltration; Abschlußbericht für das Forschungsvorhaben 02 WT9265/7; Duisburg 1996
- R1580 SCHMITZ, M. (2000): Die Novellierung der Trinkwasserverordnung (Teil 1); Konsequenzen der Umsetzung der EG-Trinkwasserrichtlinie für Wasserversorgungsunternehmen, Kunden und Behörden; Energie Wasser Praxis 11
- R1697 PANGLISCH, S. GIMBEL, R. (2000): Die Membranfiltration bei der Trinkwasseraufbereitung in Deutschland - Stand der Technik und Perspektiven (Wasserfachliche Aussprachetagung 2001, 13. und 14. März in Freiburg); GWF Wasser Abwasser 142(2001) Nr.13
- R1708 SCHMIDT, W. (2001): Trinkwasseraufbereitung aus algenbürtigen Wässern; Energie Wasser Praxis 3/2001
- R1747 SONTHEIMER, H.; HOBBY, R.; GIMBEL, R. (1989): Charakterisierung biologisch gereinigter Abwässer von Kommunen und der Zellstoffindustrie aus der Sicht der Trinkwasserversorgung; Abschlußbericht über das Forschungsprogramm 02-WT8657; BMFT und ARGE-Rhein 1986-1988, Mühlheim/Ruhr
- R1751 HELMREICH, B. (2001): Endokrin wirksame Stoffe in aquatischen Systemen; Wasser & Boden, 531+2, 4-9 (2001)
- R1752 SCHIEWER, S.; MEUSER, K.; WINTGENS, T. (2001): Verfahrenstechnische Aspekte des Verhaltens von endokrinen Substanzen in Kläranlagen; Wasser & Boden, 531+2, 10-15 (2001)
- R1774 WERRES, F.; BALSAA, P.; OVERATH, H. (2001): Nachweis von Industriechemikalien (HPS, BPS und SPS) im Oberflächenwasser; Acta hydrochimica et hydrobiologica, Volume 29, Issue 1, 2001. Pages: 16-21
- R1896 JOHANNSEN, K. (1999): Mechanismen der Entcarbonisierung bei der Aufbereitung von Trinkwasser; Technologiezentrum Wasser Karlsruhe (TZW)
- R1916 CASTELL-EXNER, C. (2001): Das Multi-Barrieren-System: Basis für eine sichere und nachhaltige Trinkwasserversorgung; Energie Wasser Praxis 10/2001
- R1917 ZEPPELFELD, K. (2001): Experimentelle Untersuchungen über den Einfluss eisenhaltiger Korrosionsprodukte auf die Kalkabscheidung aus calciumhaltigen Wässern; Acta hydrochim. hydrobiol. 29, 2-3, 2001,153-163
- R1920 JOHANNSEN, K.; NISSING, W. (2001): Eine vereinfachte Methode zur Berechnung der Calcitlösekapazität; gwf-WasserAbwasser 142(2001) Nr.9
- R1922 WIEGLEB, K. (2001): Planungskriterien zur Enteisung und Entsäuerung durch Filtration über halbgebrannte Dolomite; gwf-WasserAbwasser 142 (2001) Nr.6
- R1937 WIEGLEB, K. (1997): Entwicklung von Planungskriterien zur Enteisung durch Filtration über dolomitische Materialien; DVGW Forschungsbericht IFWU Dresden
- R2000 KOCH, R.; SCHÖPKE, R.; PREUB, V.; MANGOLD, S.; STRIEMANN, A.(2002): Erarbeitung einer Methodik zur Bestimmung der Eigenschaften und Leistungsfähigkeit von natürlichen Böden für die Behandlung schwach belasteter Abwässer; Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Bd.6/ 2002; ISBN 3-934294-06-5
- R2149 HEGEMANN, W.; BUSCH, K.; SPENGLERUND, P.; METZGER, J.W. (2002): Einfluss der Verfahrenstechnik auf die Eliminierung ausgewählter Estrogene und Xenoestrogen in Kläranlagen – einBMBF Verbundprojekt; Ergebnisse von Stufenbeprobungen auf kommunalen Kläranlagen, gwf-Wasser/Abwasser 143 (2002) Nr.5, 422-428
- R2163 PIETSCH, J.; BORNMANN, K.; SCHMIDT, W. (2002): Relevance of Intra- and Extracellular Cyanotoxins for Drinking Water Treatment (Bedeutung intra- und extrazellulärer Cyanotoxine für die Trinkwasseraufbereitung); Acta hydrochim. hydrobiol. 30 (2002) 1, 7-15

- R2192 RATHSACK, U. (1994): Ammoniumeliminierung bei der Entmanganungsfiltration; Dissertation Köster, Berlin; ISBN: 3-929937-38-7
- R2193 RATHSACK, U. (1996): Untersuchungen zur Eisen-(II)-Filtration; Wissenschaftliche Schriftenreihe Umwelttechnik Band 6; Köster, Berlin; ISSN 1431-0481
- R2244 MERKEL, B.J.; PLANER-FRIEDRICH, B. (2002): Grundwasserchemie; Praxisorientierter Leitfaden zur numerischen Modellierung von Beschaffenheit, Kontamination und Sanierung aquatischer Systeme; Springer Berlin Heidelberg
- R2304 GROB, M. (2003): Das Einmaleins von Wasserstoff und SauerstoffSpektrum der Wissenschaft; 3/2003
- R2330 FRIESE, K., HERZSPRUNG, P.; WITTER, B. (2002): Photochemical Degradation of Organic Carbon in Acidic Mining Lakes; Acta hydrochimica et hydrobiologica Volume 30, Issue 2-3
- R2337 LÖFFLER, H. (1969): Zur Technologie und Bemessung offener Infiltrationsanlagen für Grundwasseranreicherung; Dissertation TU Dresden 1969
- R2398 WINGRICH, H. (2002): Bemessung und Betrieb von Anlagen zur Grundwasseraufbereitung; Dresdner Berichte 20; Institut für Siedlungs- und Industrierwasserwirtschaft der TU
- R2405 HENNING, A.-K.; ROTT, U. (2003): Untersuchungen zur Manganoxidation bei der in-situ-Aufbereitung von reduzierten Grundwässern; Grundwasser 8 (2003) 4, S.238-247
- R2500 SCHÖPKE, R.(2005): Vielkomponentensysteme in der Wasserbehandlung - Erfassung und Anwendung bei der Bemessung von Aufbereitungsanlagen; Habilitationsschrift; Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, in Vorbereitung
- R2538 HAHN, H.; FALKE, D.; KAUFMANN, S. H. E.; ULLMANN, U. (2001): Medizinische Mikrobiologie und Infektiologie. 4. korr. Aufl., Heidelberg, Springer Verlag
- R2539 MATHYS, W. (1998): Abschätzung gesundheitlicher Risiken beim Betrieb von Kleinkläranlagen, spezielle von Pflanzenkläranlagen, Westphälische Wilhelms Universität Münster, Institut für Hygiene
- R2660 MEYERHOFF, R. (1996): Entwicklung von Planungs- und Anwendungskriterien für die In-situ-Aufbereitung eisen- und manganhaltiger Grundwässer; Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft; Bd. 139
- R3000 SCHÖPKE, R. (2007): Vielkomponentensysteme in der Wasserbehandlung - Erfassung und Anwendung bei der Bemessung von Aufbereitungsanlagen; Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Bd.14; ISBN 3-934294-20-0
- R3171 PARKHURST, D. L.; APPELO, C.A.J. (2006): USER'S GUIDE TO PHREEQC (VERSION 2)— A COMPUTER PROGRAM FOR SPECIATION, BATCH-REACTION, ONE-DIMENSIONAL TRANSPORT, AND INVERSE GEOCHEMICAL CALCULATIONS; Water-Resources Investigations Report 99-4259
- R3223 HESSE, S.; BALDAUF, G. (2005): Ermittlung von Kenndaten für die Bemessung von Marmorfilteranlagen (Überarbeitung des DVGW-Arbeitsblattes W 214, Teil 2); DVGW - Technologiezentrum Wasser (TZW) Karlsruhe
- R3254 DVGW (2005): Technische Regel, Arbeitsblatt W223-: Enteisung und Entmanganung; Teil 1: Grundsätze und Verfahren, Teil 2: Planung und Betrieb von Filteranlagen; Teil3: Planung und Betrieb von Anlagen zur unterirdischen Aufbereitung; DVGW Regelwerk

8 Stichwortverzeichnis

Abdampfdruckstand 14

Adsorbens 37

Adsorption 35

Adsorptionsanalyse 19

Aktivitätskoeffizient 32

Aktivkohle 95

Algenbürtige Stoffe 21

AOX 17, 19

Aufbereitungsziele 5

Basekapazität 43

Bemessung 12, 57, 92

Bewässerungswasser 5

BSB 17

Calcitlösung 49

Calcitsättigung 45, 87

Chlorung 99

CSB 17, 19	Kesselspeisewasser 5
Desinfektion 100	Koagulation 89
Desinfektionsnebenprodukte 99	Komplexe 41
DIC 85	konservative Stoffe 17
Direktaufbereitung von Oberflächenwasser 10	Korngrößenverteilung 54
DOC 17, 19	Kühlwasser 5
Durchbruch 97	LANGMUIR 37
Eisen 25	Leitfähigkeit 15, 24, 40
Endemie 22	Löslichkeitsgleichgewicht 34
Endokrine Stoffe 20	Mangan 25
Entcarbonisierung 66	Marmorlöseversuch 49
Enteisenung 67	Membranfiltration 101
Entmanganung 67	Mischwasser 60
Entsäuerung 59, 60, 62, 72	Nichtkarbonathärte 16
EOX 17	Oberflächenkomplex 36
Epidemie 22	Oberflächenladung 36
Fäkalindikator 25	Oberflächenwasseraufbereitung 9
Filterkies 55	Oxidationsmittel 99
Filtermaterial 54	Ozonung 100
Filtersand 55	Pandemie 22
Filterwiderstand 56	persistente Stoffe 17
Filtration 51	pH 33, 62
Flockung 88	PHREEC 95
Flockungsmittel 90	PHREEQC 82, 98
FREUNDLICH 38	PHREEQC 40, 68
Gasaustausch 34	pK _S 33
Grenzwert 15, 23, 28	POX 17
Grundwasser 29, 50	Protolysegleichgewicht 32
Grundwasseranreicherung 9, 102	Raumfiltration 70
Grundwasseraufbereitung 7	Reaktive Wände 104
Härtebereiche 16	Redox 50, 83
HENRY'sche Gesetz 33	RedOx-Gleichgewicht 38
Ionenaustausch 92	refraktäre Stoffe 17
Ionenbilanz 14	Regeneration 53
Ionenstärke 39	Regenerierung 98
Isotherme 37	SAK 17, 19
Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht 45	Salzgehalt 14, 16, 32
Karbonathärte 16	Sättigung 34, 45
K _d 37	Sättigungsindex 34, 45

Säure-Base-Gleichgewicht 32	Uferfiltration 9, 102
Säurekapazität 43	Ungleichförmigkeit 54
Sedimentation 58	Untergrundbehandlung 80, 102
SI 34, 87	Verteilungskoeffizienten 37
Sorptionsgleichgewicht 35	Viren 22
Stöchiometrikoeffizient 31	Wasseraufbereitung 52
Testfilter 18	Wasserbehandlung 88
Titrationsskurve 33, 42	Wasserhärte 16
Trinkwasser 5, 99	Wasserwerksrelevante Stoffe 18
Trinkwasserrelevante Stoffe 18	WWR 18
Trinkwasserverordnung 24, 63	Zetapotenzial 88
TWR 18	

9 Abbildungen

Abb. 1.3-1:	Zweistufige Grundwasseraufbereitung	7
Abb. 1.3-2:	Grundwasseraufbereitung mit offener Belüftung	8
Abb. 1.3-3:	Aufbereitung über Sedimentationsbecken und <i>Klarfiltration</i>	8
Abb. 1.4-4:	Komplexe Oberflächenwasseraufbereitung über Grundwasseranreicherung (/G176/)	9
Abb. 1.4-5:	Direktaufbereitung von Oberflächenwasser (Rheinwasser zu Reinwasser)	11
Abb. 1.5-6:	Ablaufschema für die Festlegung eines Wasseraufbereitungsverfahrens. (Im gekennzeichneten Kasten befinden sich die Schwerpunkte dieser Lehrveranstaltung.)	12
Abb. 2.1-7:	Grafische Gegenüberstellung von Kat- und Anionen des Beispielgrundwassers	14
Abb. 2.2-1:	Einteilung von Rohwässern in wasserwerksrelevante und trinkwasserrelevante Stoffe (nach SONTHEIMER (/R1103/))	18
Abb. 2.2-2:	Standardanordnung einer Testfilteranlage ohne technisches Zubehör	18
Abb. 2.5-1:	Lageskizze der in Tab. 2.5-1 zusammengestellten Wasseranalysen	29
Abb. 3.1-1:	Titrationen einer starken und einer schwachen Säure	33
Abb. 3.1-2:	Zweischichtmodell mit Analogie zu einem aufgeladenen Kondensator	36
Abb. 3.1-3:	Langmuirisotherme	38
Abb. 3.2-1:	Aufteilung des DIC, des Calciums und Eisens der Beispielanalyse in Species	42
Abb. 3.2-2:	Allgemeine Titrationskurve der Kohlensäure, berechnet für etwa 10 mmol/L Ionenstärke und 10 °C bzw. 25 °C mit Anteilen [%] der C-Species CO_2 , HCO_3^- und CO_3^{2-} am DIC	42
Abb. 4.1-1:	Druckfilter Schema (links) und Lebendansicht (rechts)	53
Abb. 4.1-2:	Siebkurven von körnigen Materialien, (Filtermaterial 1/2 mm grün)	56
Abb. 4.1-3:	Übertragung eines gesättigt durchströmten Reaktors auf die Prozessmodelle einer idealen Kugelschüttung und eines Rohrbündels	56
Abb. 4.2-1:	Vertikaler Schnitt durch ein horizontal durchströmtes Absetzbecken	58
Abb. 4.2-2:	Sedimentation im aufwärts durchströmten Behälter (Schwebefilter)	59
Abb. 5.1-1:	Schema einer Wellbahnkolonne(offene Belüftung), die im Gleichstrom, Gegenstrom und Kreuzstrom (von links nach rechts) betrieben wird.	61
Abb. 5.1-2:	Beispiel für ein Bemessungsdiagramm in /R3223/ über die fiktive Kontaktzeit	65
Abb. 5.1-3:	Entsäuerungsfiltration	66
Abb. 5.1-4:	Schnellentcarbonisierung	67
Abb. 5.2-1:	Homogene Oxidation eines Grundwassers nach Belüftung im (3 Laborversuche, links) und Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante für eine Reaktion 1.Ordnung (rechts)	69

Abb. 5.2-2:	Mechanismen der Eisen(II)- und Mangan(II)-Filtration	70
Abb. 5.2-3:	Filtratgüte- und Filterwiderstandsverhalten der Eisen(II)-	71
Abb. 5.2-4:	Eisen(III)filtration	74
Abb. 5.2-5:	Filtratgüteverhalten der Eisen(III)-filtration	74
Abb. 5.2-6:	Bemessungsdiagramm in /R3254/ für die Eisen(II)-filtration	76
Abb. 5.2-7:	Technologischer Längsschnitt des pH-Wertes für die Aufbereitung über Filtration nach Belüftung	78
Abb. 5.2-8:	Schema einer Untergrundeisenung	80
Abb. 5.2-9:	Verfahrensschema einer Untergrundeisenung nach /R3254/	81
Abb. 6.1-1:	Ladungsverteilung auf einer Kolloidoberfläche	89
Abb. 6.1-2:	Allgemeines Verhalten von Trübung und Schlammvolumen in Abhängigkeit von der Flockungsmitteldosis	90
Abb. 6.1-3:	Laborflockungsversuch (Schema)	92
Abb. 6.2-1:	Gleichstromaustausch	93
Abb. 6.3-1:	Adsorption mit Pulverkohle	96
Abb. 6.3-2:	Mehrmalige Gleichgewichtseinstellung eines Wassers mit jeweils frischer Aktivkohle	97
Abb. 6.3-3:	Schema der Aktivkohlefiltration und Durchbruchkurven verschieden gut adsorbierbarer Wasserinhaltsstoffe	97
Abb. 6.3-4:	mixed cells - Modell	98
Abb. 6.4-1:	Wirkung der UV-Desinfektion	100
Abb. 6.6-1:	Übertragung der Bodenpassage auf Versuchsanordnungen mit gesättigt oder ungesättigt durchströmten Bodensäulen	102
Abb. 6.6-2:	Übertragung der Bodenpassage auf Versuchsanordnungen mit gesättigt oder ungesättigt durchströmten Bodensäulen	104
Abb. 6.6-3:	Vollflächig durchströmte Reaktionswand und funnel und gate - System mit Leitwänden	105

10 Tabellen

Tab. 1.1-1:	Größeneinteilung von Wasserinhaltsstoffen	6
Tab. 2.1-2:	Analyse eines Niederlausitzer Grundwassers (Beispielanalyse)	13
Tab. 2.1-3:	Klassifizierung von Wässern nach dem Salzgehalt /R0870/	14
Tab. 2.1-4:	Hauptan- und Kationen natürlicher Grund- und Oberflächenwässer und ihre Bedeutung für die Trinkwasserbeschaffenheit und Trinkwassergrenzwerte	15

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

Tab. 2.1-5:	Einteilung in Härtebereiche nach dem "Waschmittelgesetz" (zit. /R0870/)	16
Tab. 2.2-1:	Zusammenstellung von wasserwerks- und trinkwasserrelevanten Stoffen	19
Tab. 2.2-2:	Organische Stoffgruppen im Wasser und bevorzugte Aufbereitungsverfahren	20
Tab. 2.3-1:	Beispiele für Infektionsauslösende Dosen von Mikroorganismen (nach /R2538/ und /R2539/ zusammengestellt von /G147/)	22
Tab. 2.4-1:	Allgemeine Parameter sowie Hauptionen (AnlageNr.- ParameterNr. der Trinkwasserverordnung)	24
Tab. 2.4-2:	Mikrobiologische Parameter	25
Tab. 2.4-3:	Grenzwerte für organische Stoffe	26
Tab. 2.4-4:	Spurenelemente	27
Tab. 2.5-1:	Typische Wasserqualitäten der Lausitz (nach Erfahrungen des Autors)	30
Tab. 3.1-1:	Henrykonstanten verschiedener Gase in Wasser	34
Tab. 3.2-1:	Konzentrationen von löslichen Komplexen im Beispielwasser	41
Tab. 3.2-2:	Beziehungen zwischen Säure- und Basenverbrauch unterschiedlicher pH-Bereiche nach (/R412/)	44
Tab. 3.3-1:	Konstanten der Tillmannsgleichung (/R0402/)	47
Tab. 3.3-2:	Konstanten der LANGELIERgleichung (3.3.4) (/R0412/)	48
Tab. 3.4-1:	Biochemischen RedOx-Reaktionen als Spannungsreihe (nach /R0047/)	50
Tab. 4.1-1:	Korngruppen für Filtersande und -kiese (gebräuchliche Körnungen fett)	55
Tab. 4.1-2:	Konstanten der Gleichung (4.1.7)	55
Tab. 5.1-1:	Belüftungsarten	61
Tab. 5.1-2:	Vergleich verschiedener Entsäuerungsverfahren (nach /R0581/)	62
Tab. 5.1-3:	Filtermaterialien zur Entsäuerung (nach /R1233/, DVGW W214)	64
Tab. 5.2-1:	Abhängigkeit der Aktivitätskonstante für die Entsäuerung von der Eisenkonzentration im Zulauf	72
Tab. 5.2-2:	Parameter und Randbedingungen für die autokatalytische Entmanganungsfiltration nach BOHM (/R0319/)	73
Tab. 5.2-3:	Gültigkeitsbereiche der Bemessung nach /R3254/	75
Tab. 5.2-4:	Varianten der chemischen Restentsäuerung	78
Tab. 5.2-5:	Berechnete Filtergeschwindigkeiten v_f [m/h] der Enteisung und Entmanganung für die Körnung $d_w=1,0$ mm und den betrachteten Schichtlängen	79
Tab. 5.2-6:	Vergleich der biochemischen mit der autokatalytischen Filtration nach /R0400/	80
0 0 0 Rücksetzung 1 Gl. Tab. Abb.		81

Tab. 6.4-1:	Technische Oxidationsmittel und ihre Standardpotenziale	99
Tab. 6.6-1:	Infiltrationsgeschwindigkeiten	103
Tab. 6.6-2:	Infiltrationsverfahren	103