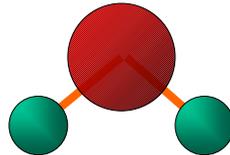


Vorlesung Wasserinhaltsstoffe

Dr. Thomas Dittmar



Gase

Gelöste Gase in der Hydrosphäre

O₂, CO₂, H₂S, CH₄, N₂

2. Vorkommen, Quellen (natürlich, anthropogen), Wirkung (Humange-sundheit, Ökologie), Entfernung (Wasseraufbereitung)

Gase

- Gewässer im Kontakt mit Atmosphäre
- Hauptbestandteile der Luft: N_2 , O_2 , (CO_2)
- biologische Aktivität in Hydrosphäre: Verbrauch/Produktion von Gasen (Photosynthese, Respiration)
- weitere wichtige Gase biochemischer Kreisläufe in der Hydrosphäre sind:

N_2 : als Produkt der Nitratatmung (Denitrifikation)

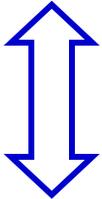
H_2S : als anaerobes Abbauprodukt schwefelorg. Verbindungen bzw. anoxischer Desulfurikation (Sulfatatmung)

CH_4 : als anaerobes Abbauprodukt org. Verbindungen (Gärung)

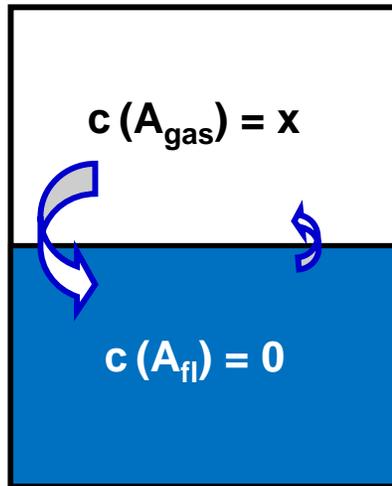
Löslichkeit von Gasen

Thermodynamische Betrachtung

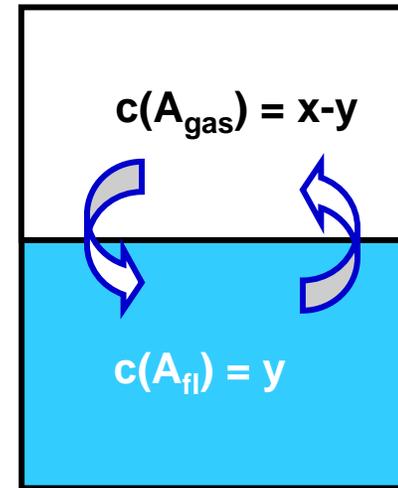
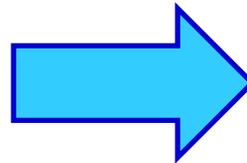
Desorption



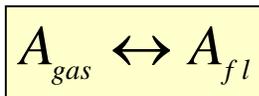
Absorption



$t=0$



Gleichgewicht



$$K_A = \frac{c(A_{\text{fl}})}{c(A_{\text{gas}})}$$

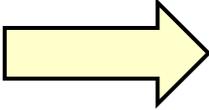
ideale Gasgleichung

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \text{mit } c = \frac{n}{V}$$

$$p = c \cdot R \cdot T$$

$$c(A_{\text{gas}}) = \frac{p(A_{\text{gas}})}{R \cdot T}$$

Löslichkeit von Gasen


$$K_A = \frac{c(A_{fl})}{\frac{p(A_{gas})}{R \cdot T}} = \frac{c(A_{fl}) \cdot R \cdot T}{p(A_{gas})}$$

$c(A_{gas})$	–	Konz. des Gases A in wässriger Phase [mol/L]
R-		allgemeine Gaskonstante [J · mol ⁻¹ · K ⁻¹]
K_A	–	Ostwald'scher Verteilungskoeffizient [J · bar ⁻¹ · L ⁻¹]
$p(A_{gas})$	–	Partialdruck des Gases A [bar]
K_H	–	Henry-Konstante [mol · L ⁻¹ · bar ⁻¹]

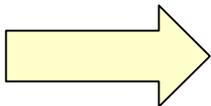
$$c(A_{fl}) = \frac{K_A \cdot p(A_{gas})}{R \cdot T} = \frac{K_A}{R \cdot T} \cdot p(A_{gas})$$

HENRYsche Gesetz:

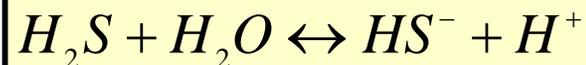
$$c(A_{fl}) = K_H \cdot p(A_{gas})$$

Löslichkeit von Gasen

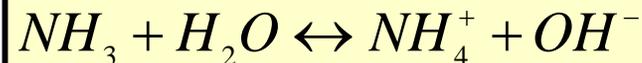
Gas	Henry-Konstante K_H [$10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$] für $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$
N_2	0,642
O_2	1,27
CH_4	1,34
CO_2	33,8
H_2S	102,2
NH_3	59.880,2



$$\text{pK}_{s1} = 6,3$$



$$\text{pK}_{s1} = 7,1$$



$$\text{pK}_B = 4,8$$

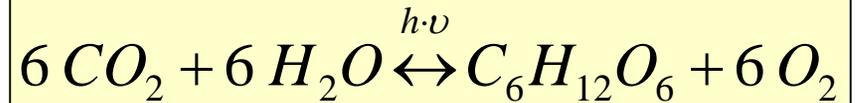
Sättigungskonzentration (Temperaturabhängigkeit)

Gas	p_i [bar]	T [°C]	Sättigungskonz. c_i [mg/L]
N ₂	0,781	0	22,5
N ₂	0,781	10	17,63
N ₂	0,781	20	14,51
N ₂	0,781	30	12,4
O ₂	0,209	0	14,58
O ₂	0,209	10	11,27
O ₂	0,209	20	9,08
O ₂	0,209	30	7,53
CO ₂	0,00035	10	0,7
CO ₂	0,00035	20	0,51

Sauerstoff, O₂

Quellen:

- **Aufnahme aus der Atmosphäre** (20,9 Vol-%)
Löslichkeit 8,4 mg/L (25 ° C), 11,2 mg/L (10 ° C)
- **Photosynthese** (*vereinfacht*)



Bedeutung:

- bildet Lebensgrundlage für Wasserorganismen
 - aquatische Ökosysteme mit hoher Biodiversität (ganzjährig O₂-Konz. ≥ 4 mg/L!!)
 - als starkes Oxidationsmittel bestimmt er maßgeblich das Redoxmilieu
 - wichtig für aeroben Abbau org. Stoffe im Wasser
- Selbstreinigung der Gewässer

Verbrauch: durch **biochemische Oxidationen**:

- Abbau gelöster organischer Verbindungen (Respiration, aerobe Atmung),
- Nitrifikation, Sulfurikation
- Sauerstoffzehrung durch das Bodensediment.

Sauerstoff, O₂

O₂-
Eintrag

O₂-Austrag
(Verbrauch)

Turbulenz
(Fließgewässer)

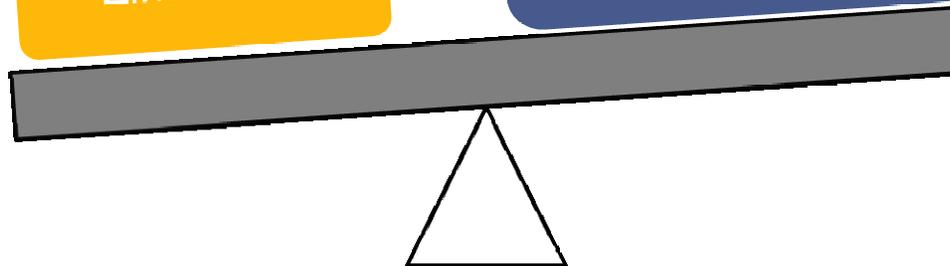
Wind (obere
Schichten)

Photosynthese

Zirkulation

Chemische Oxidation

Aerober Stoffwechsel
(Bakterien, Tiere,
Pflanzen in der
Dunkelheit)



Sauerstoff, O₂

Ökologische Probleme: durch Rückgang der O₂-Konzentration

beeinflusst durch:

- hohe Temperaturen (z. B. Kühlwassereinleitungen), 25%iger Rückgang (10 auf 25°C)
- hoher Salzgehalt verringert Sättigungskonzentration
- Verschmutzung der Gewässeroberfläche mit Mineralölen oder Tensiden (behindern Phasenübergang)
- ständige Einleitung an oxidierbaren Wasserinhaltsstoffen (Organik, NH₄⁺) führt zu starker O₂-Zehrung

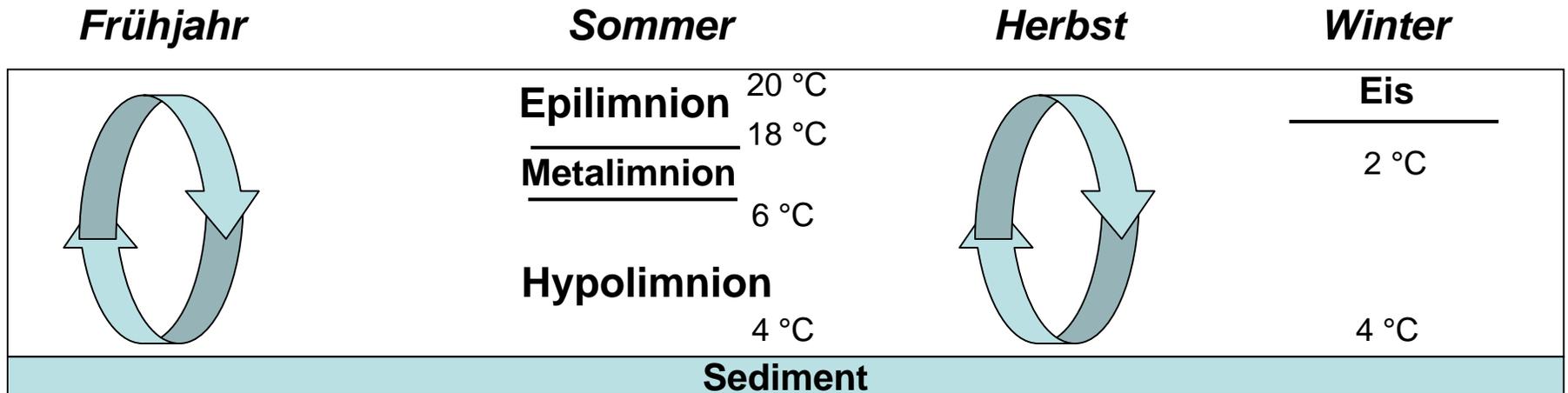
Probleme v. a. in stehenden Gewässern:

- Stagnationsphasen Verhinderung des vertikalen Stofftransports,
- hohe Konzentrationen an Oberfläche (Epilimnion)
- am Gewässergrund (Hypolimnion) Sauerstoffzehrung [anaerobe Zustände, H₂S, Mobilisierung Schwermetalle z.B.: Fe(III) → Fe(II) und HPO₄²⁻]

Thermische Schichtung in Standgewässern

Ursache: Dichteanomalie des Wassers (ρ_{\max} bei 4 °C)

Für tiefe Seen (> 10 m) der gemäßigten Breiten ist folgender Jahresgang typisch:



Vollzirkulation (Wind)

Homothermie (4 °C), keine Thermokline, WI in allen Tiefen annähernd konstant

Sommerstagnation

Epilimnion: Licht↑, P↑, O₂- (Über)sättigung,
Metalimnion: $\Delta T \uparrow$
 ($\Delta T \approx 1 \text{ °C/m}$)
 u. $\Delta \rho \uparrow$ (Blualgen)

Hypolimnion: Homothermie;
 R↑, P ≈ 0, Licht↓ CO₂/HCO₃⁻↑,
 pH↓, O₂↓, NH₄⁺↑ Fe(II)↑, Mn(II)↑,
 H₂S↑, CH₄↑

Vollzirkulation (Abkühlung)

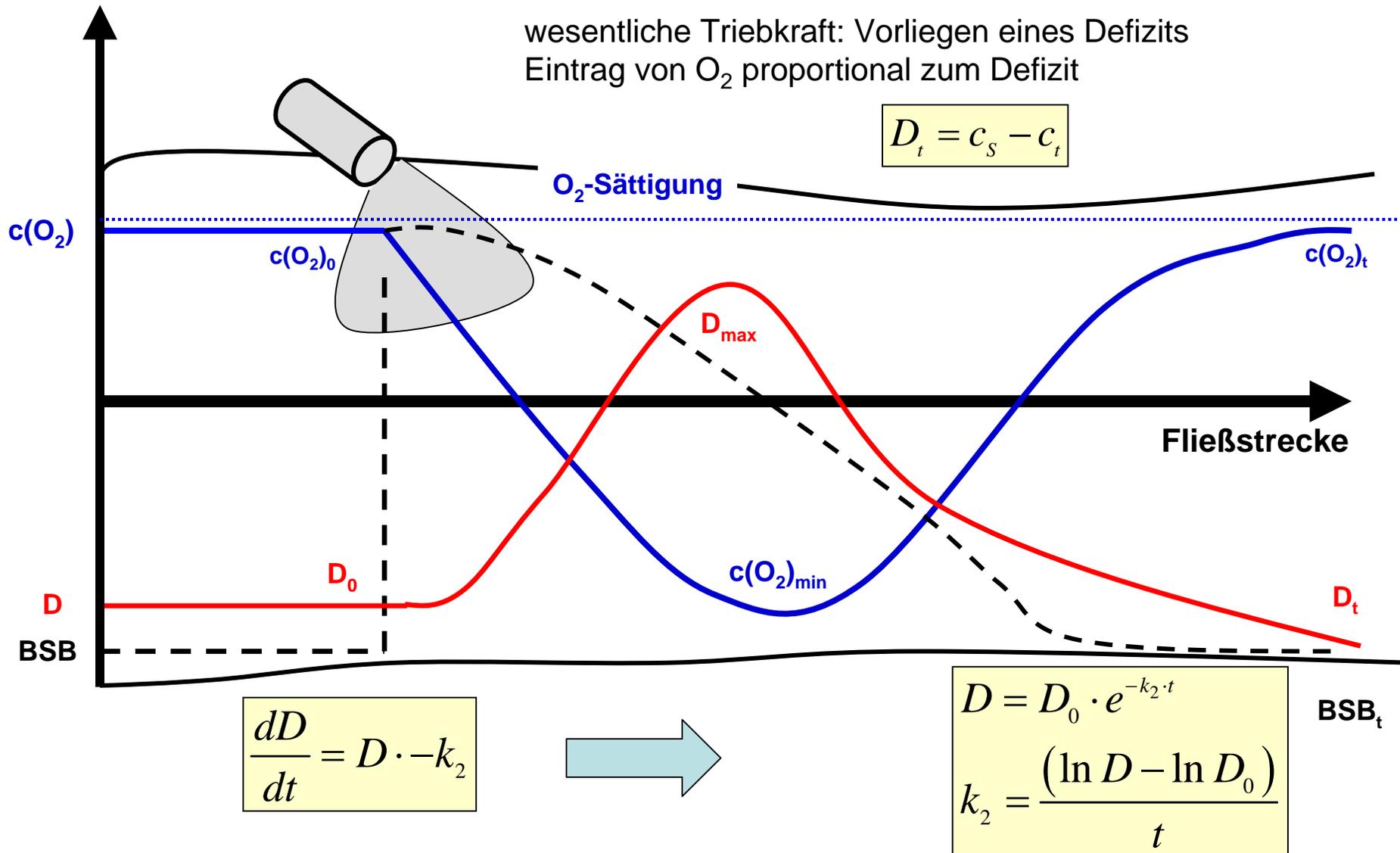
Wind u. abnehmende Lufttemp., Abbau d. Sprungschicht (Homothermie), WI in allen Tiefen konstant

Winterstagnation

Stärkere Abkühlung der oberen Schichten (T < 4 °C), unten 4 °C, Eisbildung, kein Austausch mit Atmosphäre, O₂↓, z.B. Fe(II)↑, Mn(II)↑, NH₄⁺↑

Kinetische Betrachtungen zum Gaseintrag

STREETER-PHELPS-Methode zur Bestimmung des Gaseintrags in Fließgewässern



Anwendung Physikalischer Gaseintrag

Berechnen Sie den k_2 -Wert sowie den physikalischen O_2 -Eintrag um 17:30 Uhr [$g/m^3 \cdot d$] in der fließenden Welle, wenn die O_2 -Konzentration um 14:30 Uhr von 1,5 mg/L auf 4,3 mg/L um 17:30 Uhr ansteigt. Gehen Sie dabei von einer Sättigungskonzentration von 8,0 mg/L aus.

$$\frac{dD}{dt} = -k_2 \cdot D$$

(1) k_2 -Wert Berechnung

$$\frac{dD}{D} = -k_2 \cdot dt \quad \text{Variablentrennung}$$

$$\int_{D_0}^{D_t} \frac{1}{D} dD = -k_2 \cdot \int_0^t dt$$

$$\ln D_t - \ln D_0 = -k_2 \cdot t$$

$$k_2 \cdot t = \ln D_0 - \ln D_t$$

$$D_0 = c_s - c_0$$

$$D_0 = 8 \text{ mg/L} - 1,5 \text{ mg/L} = 6,5 \text{ mg/L}$$

$$D_t = 8 \text{ mg/L} - 4,3 \text{ mg/L} = 3,7 \text{ mg/L}$$

$$k_2 = \frac{1}{t} \cdot (\ln D_0 - \ln D_t) = \frac{1}{3h} \cdot \ln \left(\frac{6,5 \text{ mg/L}}{3,7 \text{ mg/L}} \right) = 0,1878 \text{ h}^{-1}$$

Anwendung Physikalischer Gaseintrag

(2) Physikalischer Sauerstoffeintrag

$$\frac{dD}{dt} = -k_2 \cdot D$$

$$-\frac{dD}{dt} = k_2 \cdot D_t$$

$$D_t = 8 \text{ mg/L} - 4,3 \text{ mg/L} = 3,7 \text{ mg/L}$$

$$-\frac{dD}{dt} = 0,1878 \text{ h}^{-1} \cdot 3,7 \text{ mg/L}$$

$$-\frac{dD}{dt} = 0,6946 \frac{\text{mg}}{\text{L} \cdot \text{h}} = 16,68 \frac{\text{mg}}{\text{L} \cdot \text{d}} = 16,68 \frac{\text{g}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}}$$

Kinetische Betrachtungen zum Gaseintrag

Empirische Gleichungen zur Beschreibung des Gaseintrags in Fließgewässer

$$k_2 = a \cdot v^m \cdot H^{-n}$$

v: mittl. Fließgeschwindigkeit [m/s]
H: mittl. Wassertiefe [m]
a, m, n: Regressionskoeffizienten

Spezialvarianten:

(1) OWENS Glg.: kleine schnelle Gebirgsflüsse (Oberläufe großer Flüsse)

$$k_2(20^\circ\text{C}) = 2,31 \cdot v^{0,67} \cdot H^{-1,85}$$

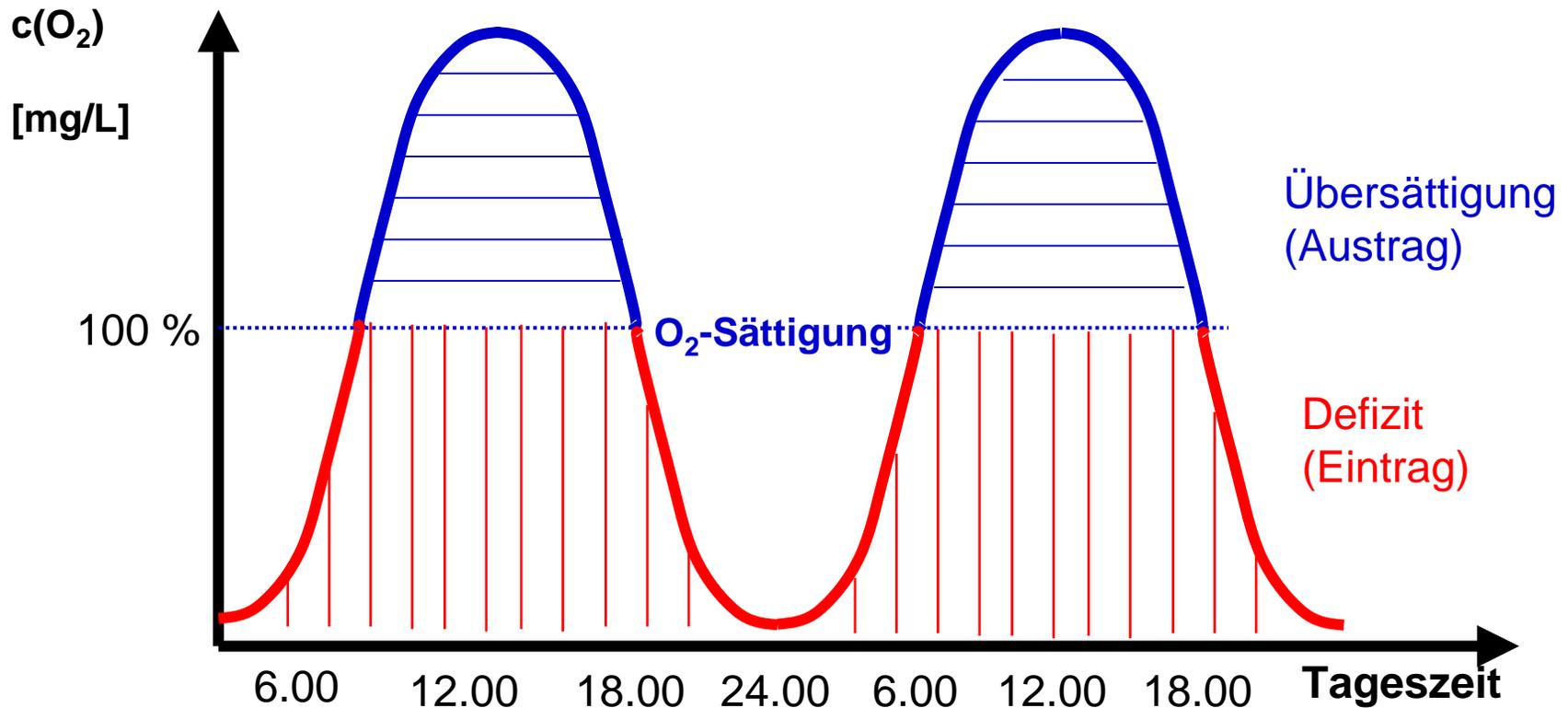
(2) CHURCHILL Glg.: größere Flüsse (Mittel- bzw. Unterläufe großer Ströme)

$$k_2(20^\circ\text{C}) = 2,18 \cdot v^{0,969} \cdot H^{-1,673}$$

Kinetische Betrachtungen zum Gaseintrag

- empirische Glg. (Fließgewässer) versagt bei Stand- und Staugewässern
- Gaseintragsmodell:

$$\frac{dD}{dt} = -k_2 \cdot D - P + R$$



Kinetische Betrachtungen zum Gaseintrag

Größenordnung des Sauerstoffeintrags bei $T = 20\text{ °C}$

Gewässertyp	phys. O ₂ -Eintrag bezogen auf 100 % Defizit [g/m ³ ·d]
Tiefenwasser geschichteter See	< 0,1
Teich (ungeschichtet)	1...5
Epilimnion geschichteter See	5...10
Unterlauf großer Flüsse	5...50
Gebirgsbach	50...200

Einfluss des Salzgehalts auf Kinetik des phys. Gaseintrags

$k_2(\text{Salzwasser}) > k_2(\text{Süßwasser})$

Einfluss der Temperatur

$$k_2(T) = k_2(T = 20\text{ °C}) \cdot \alpha^{(T-20)}$$

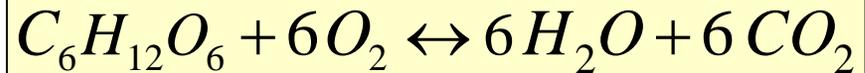
α - Regressionskoeffizient ($\emptyset \alpha = 1,024$)

Kohlendioxid, CO₂

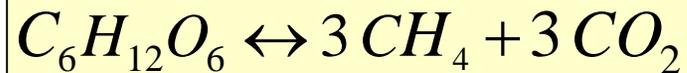
Quellen:

- **Aufnahme aus der Atmosphäre** (0,035...0,038 Vol-%)
Löslichkeit 0,52 mg/L (25 ° C), 0,81 mg/L (10 °C)
- **biochemische Abbauprozesse**

aerobe Atmung:



Gärung:



Bedeutung:

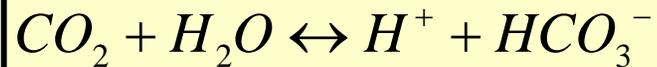
- an der Oberfläche geringe Konzentrationen
- in Grundwässern Konz. bis zu mehreren hundert mg/L
- wegen hoher Bioaktivität (Destruenten) in Bodenschichten

Verbrauch: Photosynthese, Carbonatbildung

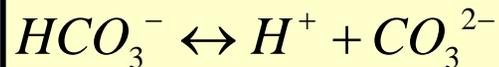
Kohlendioxid, CO₂

Chemie der wässrigen Lösung:

- im Wasser steht gelöstes CO₂ („Kohlensäure“) mit den Dissoziationsprodukten im Gleichgewicht:

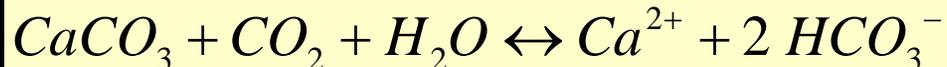


$$pK_{S1} = 6,3$$



$$pK_{S2} = 10,3$$

- CO_{2(aq)} dominiert nur bei *pH*-Werten < 6,3 (*pK*_{S1})
- CO₂ ist auch Bestandteil des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts, das die Auflösung/Ausfällung von Calcit (Calciumcarbonat) beschreibt:



zugehöriges CO₂: Konzentration, um die HCO₃⁻-Ionen in Lsg. zu halten (im KKG)
überschüssiges CO₂: CO₂, welches zu Korrosion an Beton und Metallen führt

Kohlendioxid, CO₂

Grenzwert nach Trinkwasserverordnung 2001 (TrinkwV 2001)

Anlage 2: Indikatorparameter

lfd. Nr. 3

kein Grenzwert

Aufbereitungsziel für Stabilisierung des Wassers:

definiert über den pH-Wert u. CaCO₃-Konz.

- mechanische Entsäuerung: Belüftung des Rohwasser (pH ↑↑)
- chemische Entsäuerung: Marmorfiltration (pH ↑↑, Ca²⁺ ↑↑, Mg²⁺ ↑↑)
- nach Trinkwasserverordnung 2001: $6,5 \leq \text{pH} \leq 9,5$ sowie im KKG

pH-Wert des natürlichen Regenwassers

Der *pH*-Wert des Regenwassers wird bestimmt durch die Auflösung von CO_2 .

Geg.:

$$p(\text{CO}_2) = 0,00035 \text{ bar}$$

$$H(\text{CO}_2) = 33,42 \text{ mol}/(\text{m}^3 \text{ bar})$$

$$pK_{s1} = 6,3 \quad (25^\circ\text{C})$$

Lsg.:

$$c(\text{CO}_2) = p(\text{CO}_2) H(\text{CO}_2)$$

$$c(\text{CO}_2) = 0,012 \text{ mol}/\text{m}^3 = \underline{1,17 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}}$$

$$K_{s1} = \frac{c(\text{H}^+) c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{CO}_2)}$$

$$c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-)$$

$$K_{s1} = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{CO}_2)}$$

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_s \cdot c(\text{CO}_2)} = \sqrt{5,01 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \cdot 1,17 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}} = 2,42 \cdot 10^{-6}$$

$$\boxed{pH = -\lg c(\text{H}^+) = 5,62}$$

Kohlendioxid, CO₂

Chemie plus, 7-8/2005

Bericht der britischen Royal Society

Kohlendioxid macht Ozeane saurer

«Der Kohlendioxid-Ausstoss muss deutlich gesenkt werden, sonst ist die fortschreitende Ansäuerung der Ozeane nicht mehr aufzuhalten.» Das wird in einem Bericht der britischen Royal Society gefordert, der im Juni 2005 veröffentlicht wurde. Die Ansäuerung der Meere könnte unvorhersehbare Folgen für die marine Flora und Fauna, das globale Klima und letztendlich auch für die Menschen haben.

Uta Deinet

In den oberen und artenreichen Regionen der Ozeane herrscht derzeit ein pH-Wert von 8,2. Der Bericht der internationalen Arbeitsgruppe prophezeit jedoch, dass er bis zum Jahr 2100 um bis zu 0,5 Einheiten gesunken sein wird. Der Wert läge damit zwar immer noch im alkalischen Be-

reich, doch welche Folgen diese Verschiebung in die saure Richtung für die empfindlichen marinen Ökosysteme konkret haben würde, ist im Moment noch nicht abzusehen.

Kohlendioxid als Ursache

Verantwortlich für die Ansäuerung der Ozeane ist das Treibhausgas Kohlendio-

xid. Die Ozeane nehmen es aus der Atmosphäre auf wie ein Schwamm, im Meerwasser wird es gelöst und bildet dabei Säure.

Gegenwärtig zieht der Ozean jährlich für jeden auf der Erde lebenden Menschen etwa eine Tonne Kohlendioxid aus der Atmosphäre, der pH-Wert ist dadurch bereits heute schon leicht gesunken. Neben Klimawandel liefert damit die Ansäuerung der Ozeane ein weiteres und dringliches Argument zur Reduzierung des globalen Ausstosses von Kohlendioxid.

«Werden die Emissionen nicht erheblich vermindert», so der Leiter der Arbeitsgruppe John Raven von der schottischen University of Dundee, «wird es in den Ozeanen der Zukunft keinen Platz mehr geben für viele der Arten und Ökosysteme, die wir heute kennen.»

Meereslebewesen wie Korallen, Muscheln, Seeigel und Seesterne werden wahrscheinlich am meisten leiden, denn der höhere Säuregrad macht es ihnen schwer, ihre harten Skelette und Schalen aus Calciumcarbonat zu formen und zu erhalten.

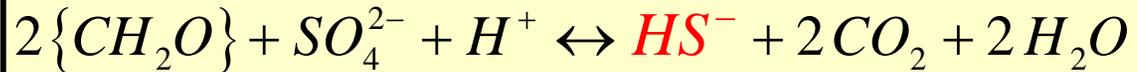
Schwefelwasserstoff, H₂S

Quellen:

- anaerober Abbau schwefelorganischer Verbindungen



- (anoxische) Sulfatatmung (Desulfurikation)



- Auflösung schwefelhaltiger Minerale (z. B. Pyrit) im reduzierten Milieu:



Bedeutung:

- Bestandteil des biochemischen Schwefelkreislaufs (**Indikator für reduzierende Bedingungen**)

Schwefelwasserstoff, H₂S

Chemie der wässrigen Lösung:

- gut in Wasser löslich (Henry-Konstante etwa dreimal größer als die von CO₂ und ca. 100 mal größer als die von O₂)
- entsprechend den Dissoziationsgleichgewichten



$$pK_S = 7,1$$



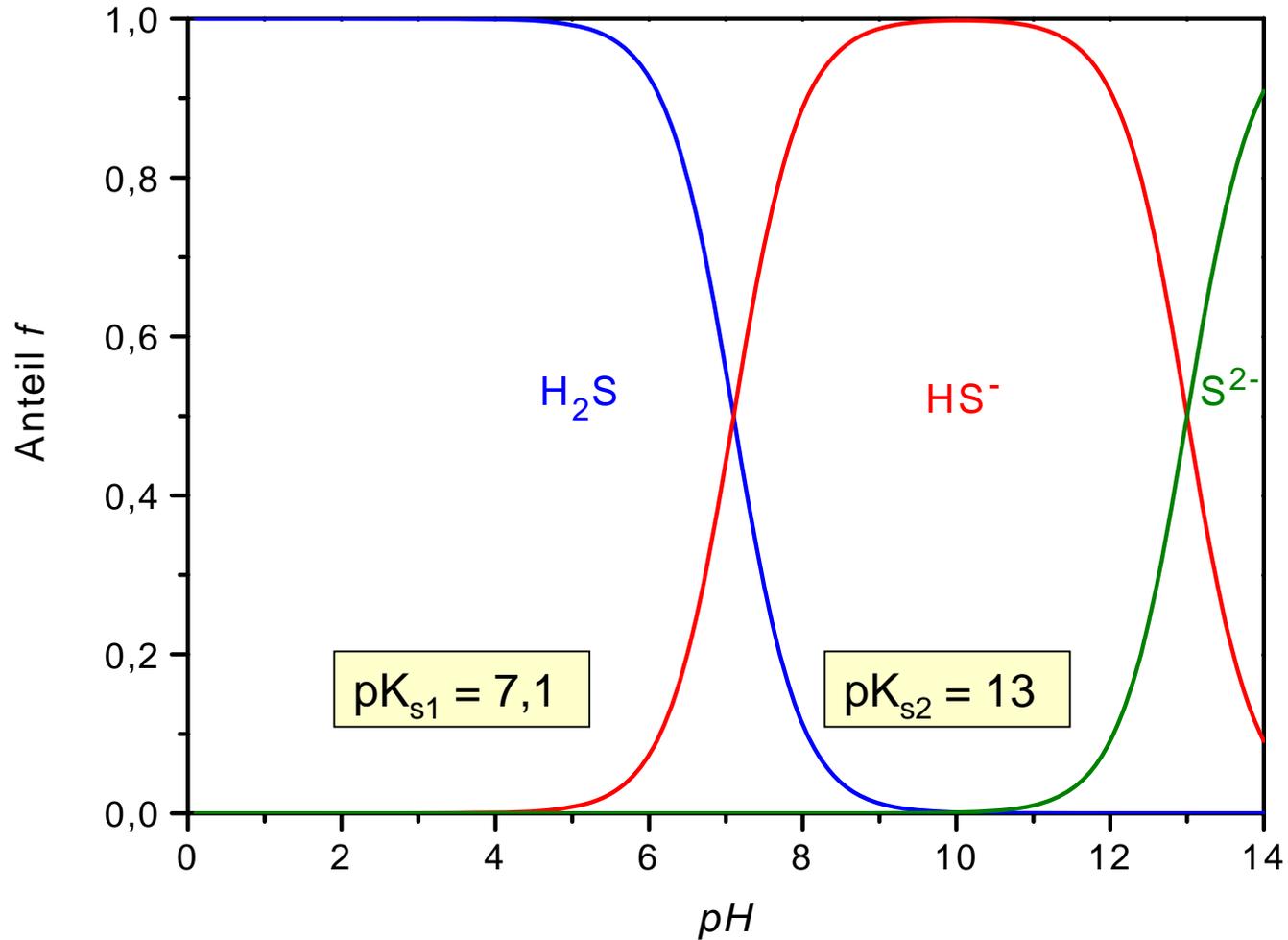
$$pK_S \approx 13$$

- dominiert im sauren Bereich H₂S und im alkalischen Bereich HS⁻. Sulfid S²⁻ tritt nur in geringen Anteilen auf.

Bedeutung

- H₂S – Atemgift, unangenehmer Geruch
- leichte Entfernbarekeit durch offene Belüftung, nasschemische Oxidation, Aktivkohleadsorption

Schwefelwasserstoff



Zum Schluss: 3 × W (Was war wesentlich?)

Henry-Gesetz zur Quantifizierung des Gleichgewichts von gelösten Gasen

O₂ [Bedeutung für Hydrosphäre (Eintrag, Verbrauch), Prozesse die den physikalischen Eintrag (negativ) beeinflussen, Kinetik des Eintrags (Streeter-Phelps-Berechnung)]

CO₂ [Eintrag und Verbrauch in Hydrosphäre, Säure-Base-Ggw., Kalk-Kohlensäure-Ggw. pH-Wert-Berechnung, Entfernung in Trinkwasseraufbereitung]

H₂S [Quellen, Indikator für reduzierendes Milieu, Säure-Base-Ggw., Entfernung in der Trinkwasseraufbereitung]