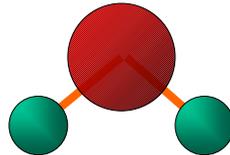


Vorlesung „Wasserinhaltsstoffe“

Dr. Thomas Dittmar



Kationen II. Teil

Anorganische Kationen als natürliche Wasserinhaltsstoffe

1. natürliche Wasserinhaltsstoffe

Hauptinhaltsstoffe (meist > 10 mg/L)

Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}

Neben- und Spurenstoffe (< 0,1 mg/L < 10 mg/L)

NH_4^+ , $\text{Fe}^{2+/3+}$, $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_2$, Al^{3+}

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

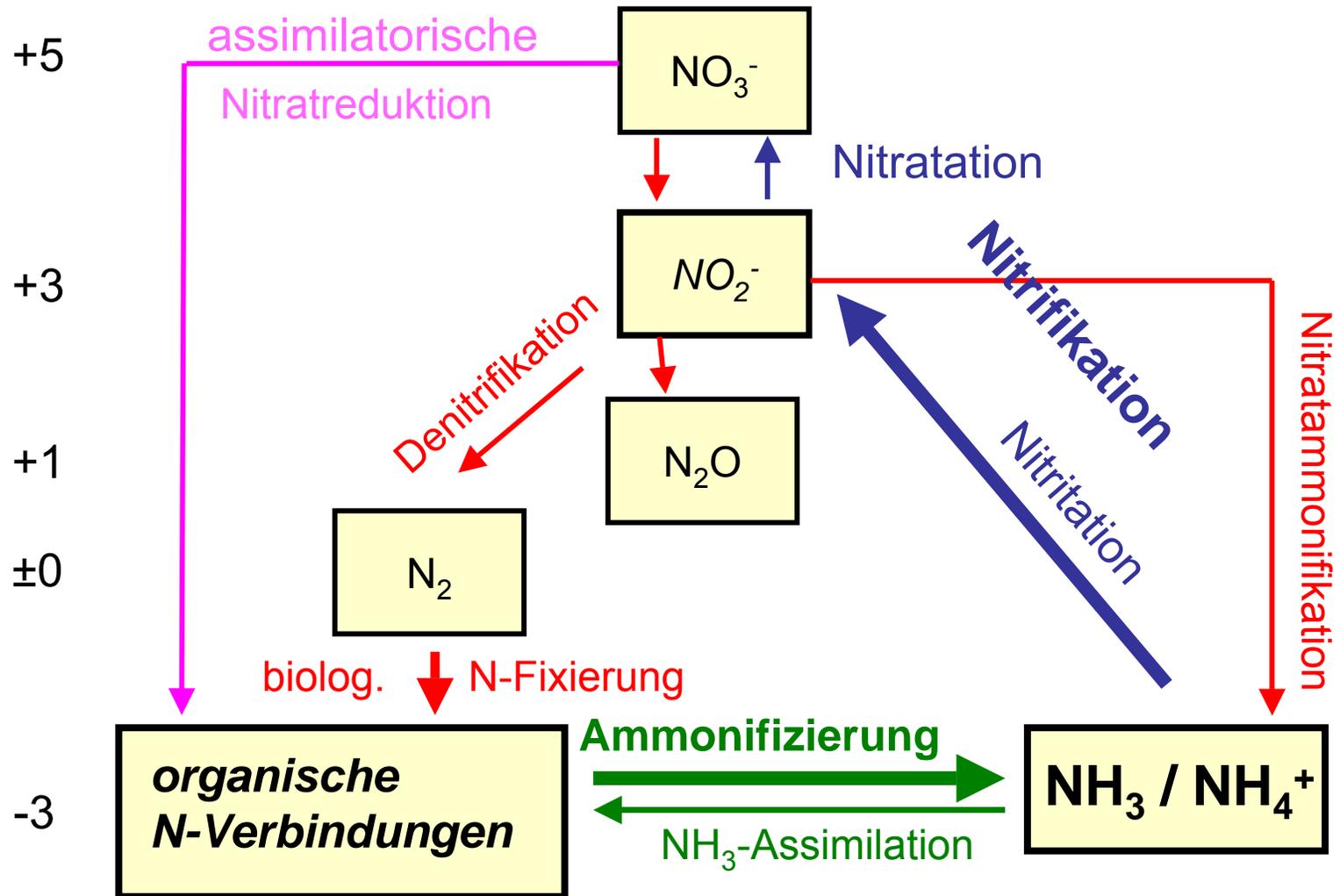
Ammoniumionen NH_4^+

- Kation, chemisches Verhalten ähnlich den Alkalimetallen
- besitzt nahezu gleichen Ionendurchmesser wie K^+

Vorkommen

- geogen:
- Bestandteil des natürlichen (mikrobiellen) Stickstoffkreislaufs (200 – 300 Mio t/a)
 - primäres Abbauprodukt organischer Stickstoffverbindungen
 - stabil unter anaeroben Bedingungen (v.a. Grundwasser, Hypolimnion)
- anthropogen:
- Ammoniaksynthese (ca. 80-100 Mio t/a; 1,7 % des Weltenergieverbr.)
 - wichtiger Rohstoff der Düngemittelindustrie [z.B. NH_4NO_3 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$], **Grenzwert 210 kg N_2 /ha-a**
 - diffuser Eintragspfad über Düngemittelnutzung (neben Kunstdüngergeruch Wirtschaftsdünger, z.B. Gülle)
 - lokal, punktförmig über Kläranlagenabläufe, bzw. Deponiesickerwässer
 - Abwässer der Sprengstoffindustrie,
 - Abwässer bei Verarbeitung tierischer u. pflanzlicher Produkte

Mikrobieller Stickstoffkreislauf



Stickstoff-Fixierung

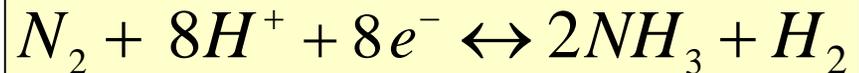
Kompartiment	Stickstoffverteilung [%]
Atmosphäre	99
Pedosphäre	0,87
Hydrosphäre und Biosphäre	0,13

Stickstoff-Fixierung

- N_2 reaktionsträge ($E_D = 942 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- Stickstoffverbindungen: Hauptnährstoff aller Lebewesen (Bestandteil der DNA, Proteine, Aminosäuren, Vitaminen)
- durch Stickstoff-Fixierung Transfer des elementaren Stickstoffs in andere Umweltkompartimente
- zwei natürliche Prozesse:

(a) biotische Katalyse:

Azotobacter, Cyanobakterien, Rhizobien



Nitrogenase

(b) direkte Oxidation von N_2



Blitzschlag, Verbrennung

- natürliche Stickstofffixierung beträgt 30...400 kg N_2 /h·a
- synthetische Stickstofffixierung entspricht 20 – 30 % des gegenwärtigen N_2 -Kreislaufs
Ammoniaksynthese (Harnstoffsynthese, Ostwaldverfahren)

Ammonifizierung

- Reaktionsschritt der zur Mineralisierung des org. Stickstoffs dient,
- Destruenten (Pilze, Bakterien) sind in der Lage organische Stickstoffverbindungen (Harnstoff, Exkremente, Humus) abzubauen,
- durch Desaminierung von Aminosäuren (Proteinabbau) und Hydrolyse von Harnstoff entsteht $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$,
- das Enzym Urease (Bodenbakterien) ermöglicht enzymatisch (biokatalytisch) die Zersetzung von Harnstoff

Harnstoffhydrolyse (Urease)



- tägliche Harnstoffausscheidung \varnothing 30 g/EW·d
- stellt erhebliches Recyclingpotential für N-Düngemittel dar (ca. 80 Mio t/a)

Nitrifikation

- Pflanzen (Produzenten) können NH_4^+ aufnehmen, bevorzugen jedoch NO_3^-
- Bildung von $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ unter aeroben Bedingungen in einem zweistufigen biochemischen Prozess ($\text{pH}_{\text{krit.}} < 5$)



Nitrifikation (*Nitrosomonas*)



Nitrifikation (*Nitrobacter*)



Bruttoreaktion

pro mol NH_4^+ werden 2 mol O_2 verbraucht, d.h.:

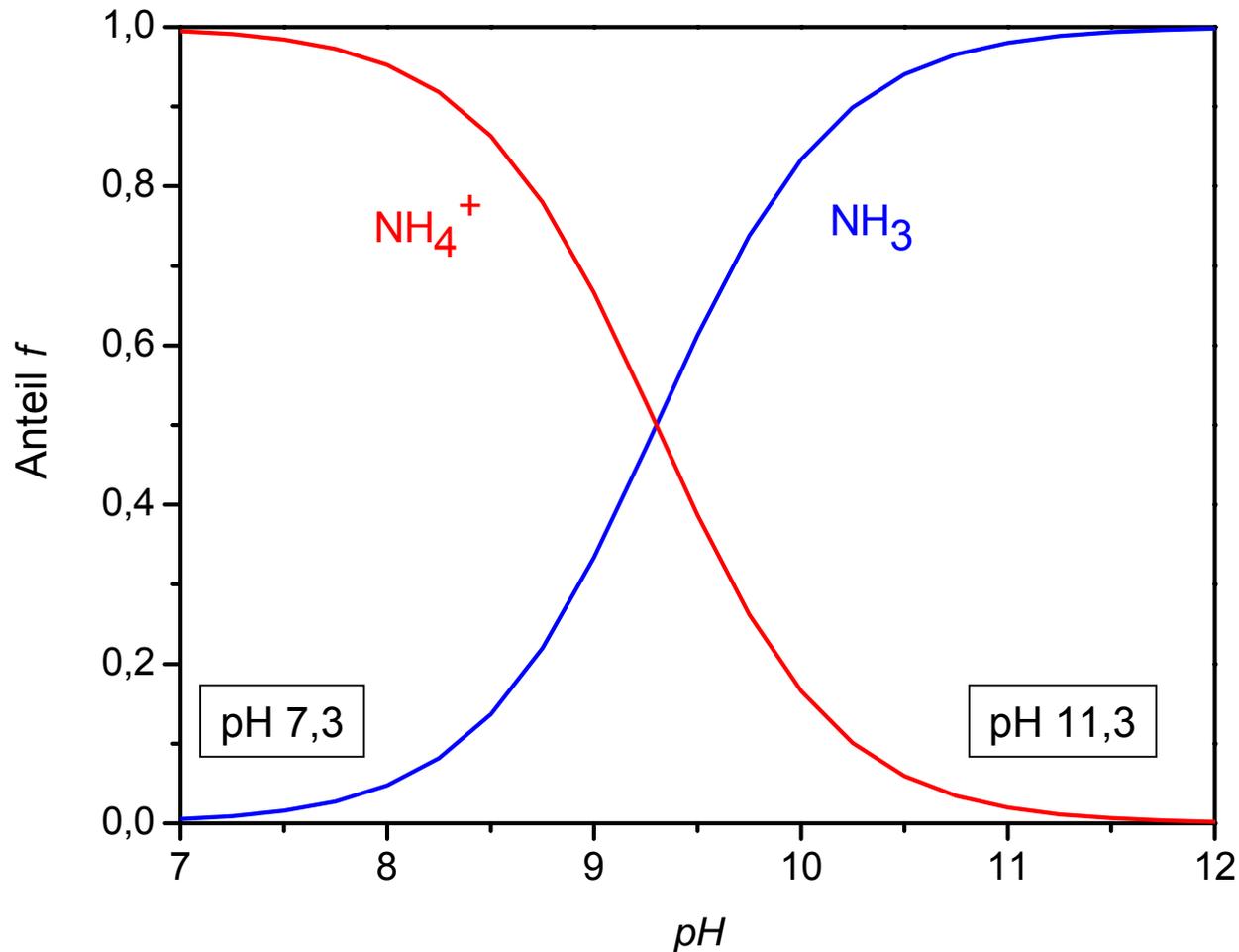
für den Abbau von 1 mg/L NH_4^+ werden 3,58 mg/L O_2 benötigt

*Beachte: hohe Sauerstoffzehrung führt zur Qualitätsverschlechterung im Gewässer
(Sauerstoffsättigungskonzentration bei 25°C beträgt 8,4 mg/L)*

Ammoniumionen NH_4^+ - pH-Wert

Gleichgewicht $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3(\text{aq})$: $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}^+$ $pK_s = 9,25$

$K_H(\text{NH}_3) = 59880,2 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{bar}$ ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)



Ammoniumionen NH_4^+

Grenzwert nach Trinkwasserverordnung 2001 (TrinkwV 2001)

Anlage 3: Indikatorparameter lfd. Nr. 1 **0,5 mg/L**

(geogene Überschreitungen bis 30 mg/l zulässig)

- **nicht humantoxikologisch begründet!!!**
- höhere Gehalte im Trink- und Schwimmbeckenwasser vermeiden → Chlorzehrung bei der Desinfektion (Bildung von Chloraminen), Gefahr der Wiederverkeimung
- akut toxisch erst bei hohen Konzentrationen durch Blockade von Nervenimpulsen (K^+ - Substitution)

- **aber**: Hinweis auf fäkale Verunreinigung!!!

Wasserbehandlung: **Belebungsbecken (biologische Stufe) in Kläranlage**
Entfernung durch biologische Oxidation des NH_4^+

Ammoniumionen NH_4^+

Ökotoxische Bedeutung

- hohe Gehalte in Abwässern → Sauerstoffzehrung und Versauerung im Vorfluter durch Nitrifikation (Umwandlung in Nitrat)
- erhöhte Bildung von NH_3 bei steigendem pH-Wert (Sommerstagnation, biologische Entkalkung)
- **NH_3 (aq): hohe Fischtoxizität, letale Konzentrationen: 0,005...0,3 mg/L**
 - 0,006 mg/L für Forellenbrut
 - 0,02 mg/L für Karpfen
 - Kiemennekrosen

Ammoniumionen NH_4^+

Das pH-abhängige Gleichgewicht $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ hat für natürliche Gewässer eine große Bedeutung. Berechnen Sie das Verhältnis $c(\text{NH}_3)/c(\text{NH}_4^+)$ für die pH-Werte 7,5 und 8!

Für 25 °C gilt $\text{p}K_s(\text{NH}_4^+) = 9,25$.



MWG:
$$K_s = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{NH}_3)}{c(\text{NH}_4^+)} = 10^{-9,25}$$

Umstellen:
$$\frac{c(\text{NH}_3)}{c(\text{NH}_4^+)} = \frac{K_s}{c(\text{H}^+)}$$

$$\frac{c(\text{NH}_3)}{c(\text{NH}_4^+)} = \frac{10^{-9,25}}{10^{-\text{pH}}}$$



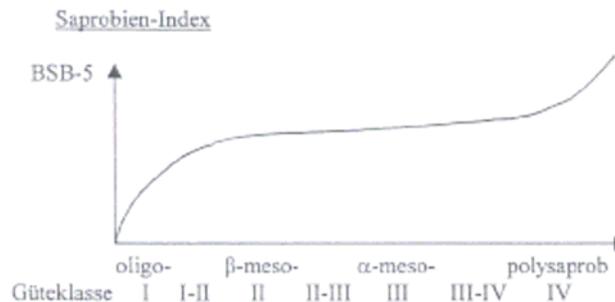
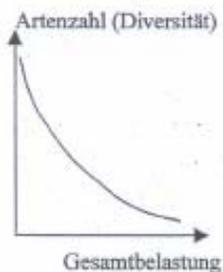
für pH 7,5: 0,0178

für pH 8: 0,0562

Saprobienindex – Gewässerqualität von Fließgewässern

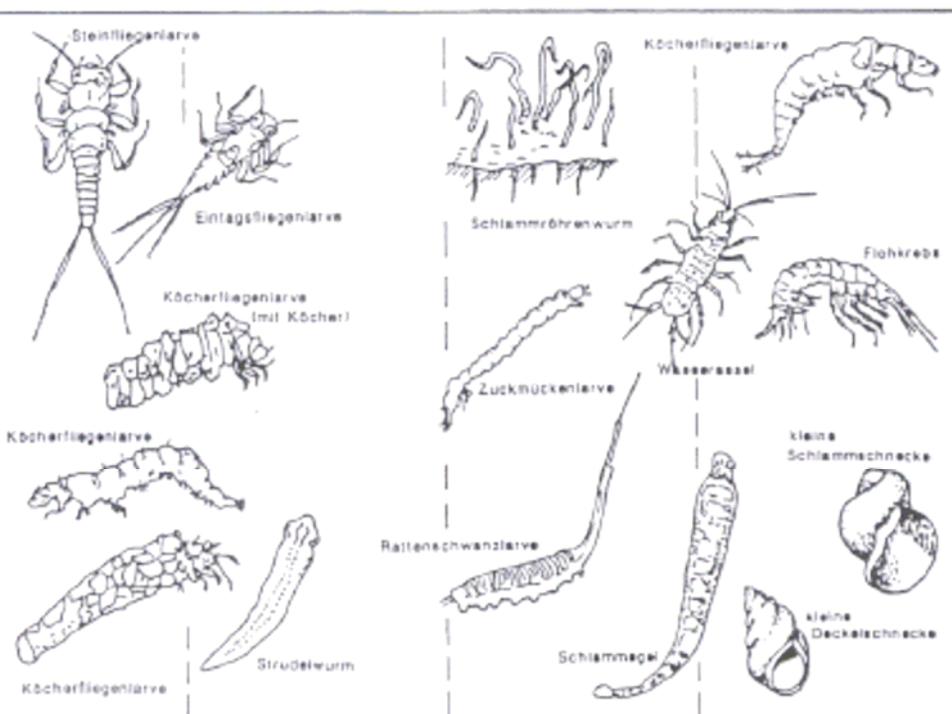
Saprobienindex: System zur Ermittlung des (biologischen) Verschmutzungsgrades (Saprobie) von Fließgewässern und Einordnung in Gewässergüteklassen, Bestimmung von im Gewässer vorhandenen Saprobionten als Bioindikatoren (Leitorganismen).

- enge Beziehung zwischen Verschmutzungsgrad des Gewässers und Artenzusammensetzung der Wasserorganismen ermöglicht integrale Aussage über längeren Zeitraum
- Schadstoffeinleitung, v. a. Sauerstoff zehrender Verbindungen, führen zu Änderung der Artenzusammensetzung
- für **Trinkwassergewinnung** muss Gewässer in einem **oligo-** bis **β -mesosaprobien** Zustand sein
- **Makroindex** (DIN 38410): berücksichtigt Organismen mit langer Generationszeit, reagiert v. a. auf seltenere Belastungsstöße (z.B. Havarien)
- **Mikroindex** (DIN 38410): berücksichtigt Organismen mit kürzerer Generationenfolge, Maß für mittlere Wasserqualität

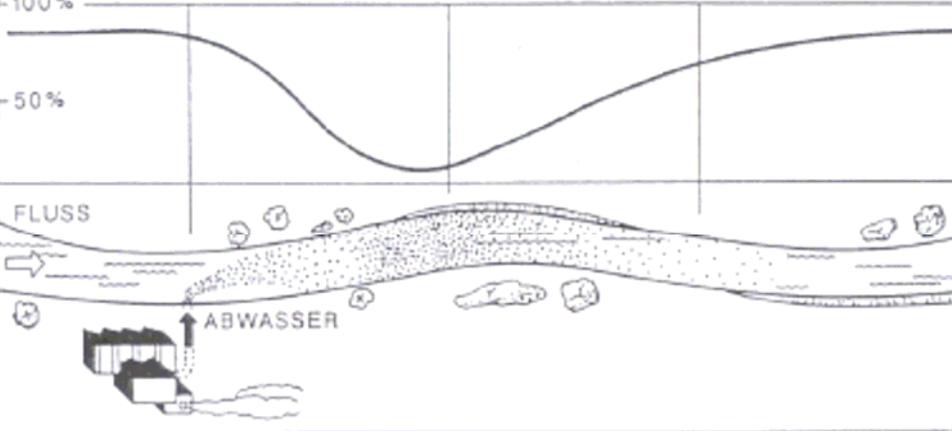


Saprobienindex – Gewässerqualität von Fließgewässern

SAPROBIENSYSTEM



GELÖSTER SAUERSTOFF



Indikatororganismen geben Hinweis auf saprobischen Zustand des Gewässers

zur Unterscheidung werden 48 Arten von Leitsaprobionten herangezogen

Jedem in einer Probe gefundenen Leitsaprobionten wird eine:

- Häufigkeitsstufe, die sog. **Abundanz (A)**, zugeordnet. A(1) selten...A(7) massenhaft
- ein **Saprobienwert (s)**, mit s(1) oligosaprob...s(4) polysaprob
- ein **Indikationsgewicht (g)** (1,2,4,8 oder 16) zugeordnet.

Saprobieindex berechnet sich nach:

$$S = \frac{\sum_{i=1}^n A \cdot s \cdot g}{\sum_{i=1}^n A \cdot g}$$

Saprobienindex – Gewässerqualität von Fließgewässern

Klassifizierung in 7 Klassen

Kurzcharakteristik der Gewässerklassen mit korrelierenden chemischen Parametern

Güte-klasse	Grad der org. Belastung	Saprobienstufe/ -index	chemischer Parameter BSB-5 – NH ₄ ⁺ – CSB – O ₂ (<----- mg/l ---->)
I	unbelastet, sehr gering belastet <u>Wasser:</u> klar, kalt, nährstoffarm <u>Untergrund:</u> Kieselsteine, kein Schlamm <u>Org.-arten:</u> aerobe Bakterien, Käfer, Larven, Würmer, niedere Lebewesen, Fische, Muscheln Laichgewässer für Lachse,	oligosaprob 1 - < 1,5	1 Spuren 8
I-II	gering belastet → Oberläufe von Fließgewässern geringe Nährstoffmengen → Algenbildung	oligo → β-mesosaprob 1,5 – 1,7	1-2 0,1 7
II	mäßig belastet → schlammiger Gewässeruntergrund (abgestorbene Biomasse) → an Unterseite von Steinen - FeS (schwarz)- reduktive Bedingungen → O ₂ -Gehalt infolge Abwasserbelastung schwankend (noch kein Fischsterben) <u>Org.-arten:</u> aerobe Bakterien, Algen, Kleinkrebse, Schnecken, Fische	β-mesosaprob 1,8 – 2,3	2-6 <0,3 6

Güte-klasse	Grad der org. Belastung	Saprobienstufe/ -index	chemischer Parameter BSB-5 ---- NH ₄ -- CSB -- O ₂ (<----- mg/l ---->)
II-III	kritisch belastet, → hohe Belastung mit org. Stoffen, trübes Wasser → Fische existieren noch, jedoch keine Edelfische	β-meso → α-mesosaprob 2.3 - 2.7	5-10 <1 3-5
III	hoch belastet → Wasser durch Abwassereinleitung getrübt auf Gewässergrund schwarzes FeS noch O ₂ vorhanden, kann aber bis auf 2 mg/l absinken (Fischsterben) <u>Org.-arten:</u> fädige Bakterien, Blaualgen, Protozoen, Egel, wenige Fischarten	α-mesosaprob 2.7 - < 3.2	7-13 2
III-IV	sehr hoch belastet → sehr stark verschmutzt, Faulschlammablagung, Fische nur noch lokal anzutreffen	α-meso- → polysaprob 3.2 - 3.5	12-14 2
IV	übermäßig belastet → Faulschlammablagung --> Ausgasen von H ₂ S, keine Fische, Besiedlung nur durch Bakterien u. Pilze, kein O ₂ (max. O ₂ = 2 mg/l, zeitweise) bei toxischer Belastung ---> Verödung (auch keine Fäulnisprozesse mehr) <u>Org.-arten:</u> anaerobe Bakterien, Blaualgen, Protozoen, Ciliaten, Pilze, keine Fische	polysaprob 3.5 4.0	>15 <2

Eisen Fe²⁺/Fe³⁺

Vorkommen

geogen:

- vierthäufigstes Element der Erdkruste (5 %)
- kein elementares Auftreten in der Natur, sondern in Verbindung mit Sauerstoff, Schwefel usw.
- hohe **natürliche Freisetzung** aus oxidischen und sulfidischen Mineralien **Hämatit (Fe₂O₃), Magnetit (Fe₃O₄), Siderit (FeCO₃), Markasit/Pyrit (FeS₂)**
- v. a. in reduzierten Grund- u. Grubenwässern 10...1000 mg/L (pH<6)
1...10 mg/L (pH > 6)
- in sauerstoffarmen (anaeroben) Bereich von Oberflächengewässern (Sedimentnähe/Sommerstagnation),

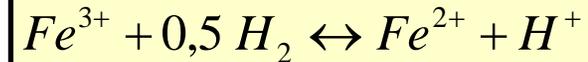
anthropogen:

- Herstellung aus Eisenerz (globale Stahlproduktion: 775 Mio t/a, 1998)
- bei weitem wichtigstes Gebrauchsmetall (Gusseisen-, Stahlerzeugung)
- Beispiele für Anwendung: Automobil- u. Schiffbau, Bauindustrie, Elektrotechnik, Maschinenbau, etc.
- Medizin: Bestandteil pharmazeutischer Präparate (Antianämika)
- bei der Wasseraufbereitung als **Fäll-u. Flockungsmittel**
- Eisen im Trinkwasser durch Rohrleitungskorrosion
- industrielle Abwässer (z.B. Beizereiabwässer)

Redoxintensität $p\varepsilon$ und Redoxpotential E_H

$p\varepsilon$ als Maß zur Beschreibung der Reduktions- bzw. Oxidationsfähigkeit eines Redoxsystems genutzt:

$$p\varepsilon = -\log [e^-]$$



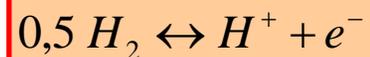
Maß für die Tendenz e^-

(a) aufzunehmen \rightarrow e^- -Akzeptor (Oxidationsmittel) \longrightarrow Reduktion



$$p\varepsilon_1^0 = 13$$

(b) abzugeben \rightarrow e^- -Donor (Reduktionsmittel) \longrightarrow Oxidation



$$p\varepsilon_2^0 = 0$$

$$p\varepsilon = p\varepsilon_0 + \frac{1}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

$$p\varepsilon = -\frac{\Delta G}{n \cdot 2,3 \cdot RT}$$

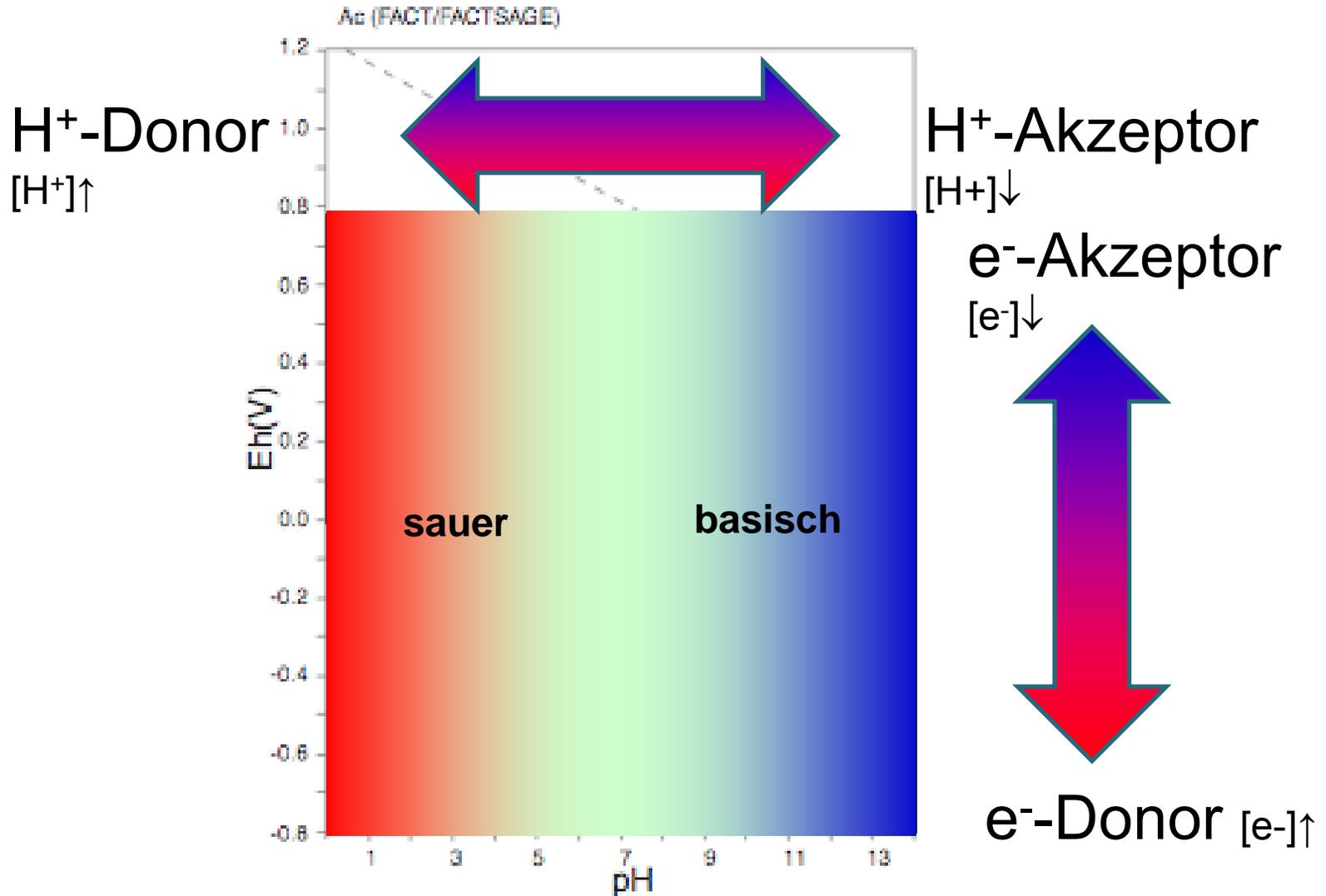
$$E_h = -\frac{\Delta G}{n \cdot F}$$

$$E_h = \frac{2,3 \cdot RT}{F} p\varepsilon = 0,059 V \cdot p\varepsilon$$

$$p\varepsilon = \frac{F}{2,3 \cdot RT} E_h = \frac{1}{0,059 V} E_h$$

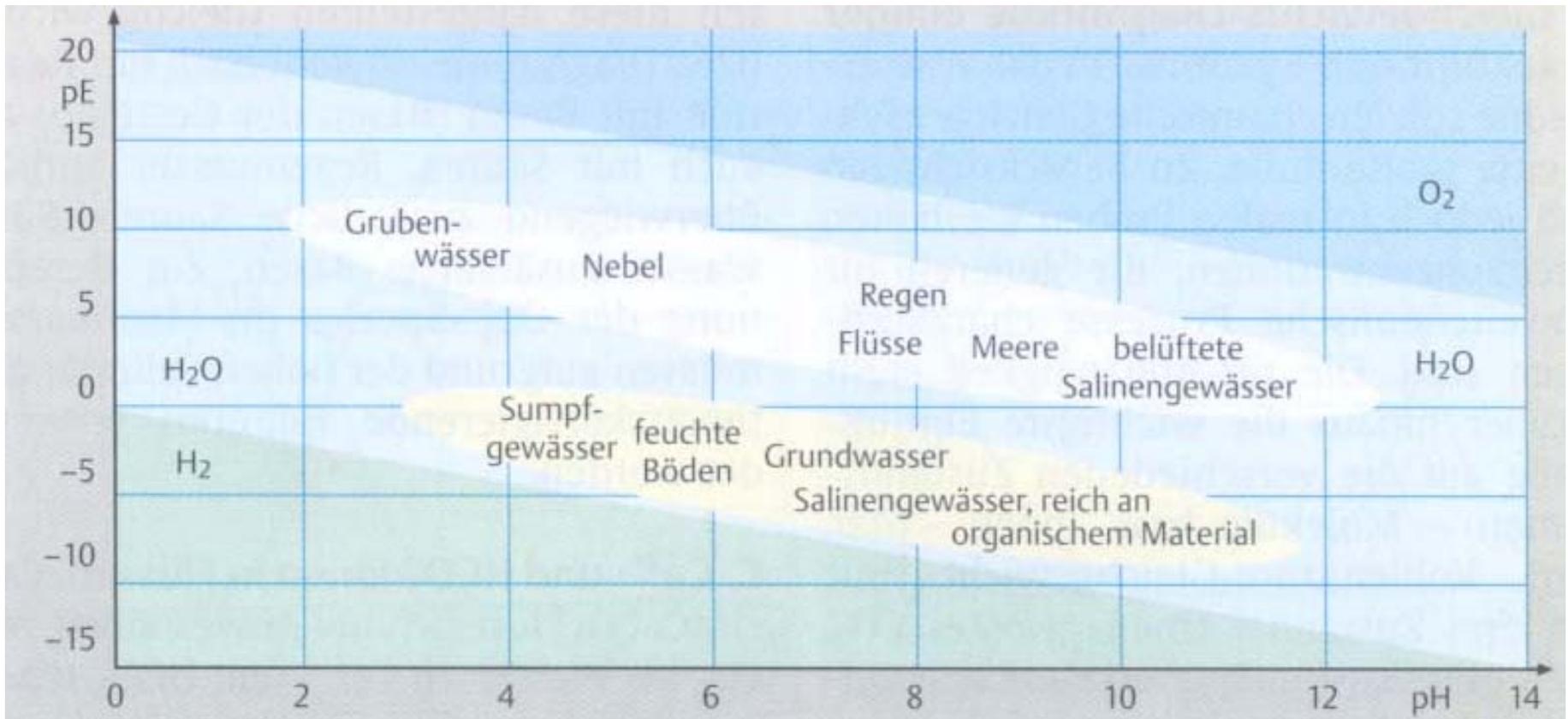
Wiederholung

$p\varepsilon (E_h)$ – pH – Speziationsdiagramm



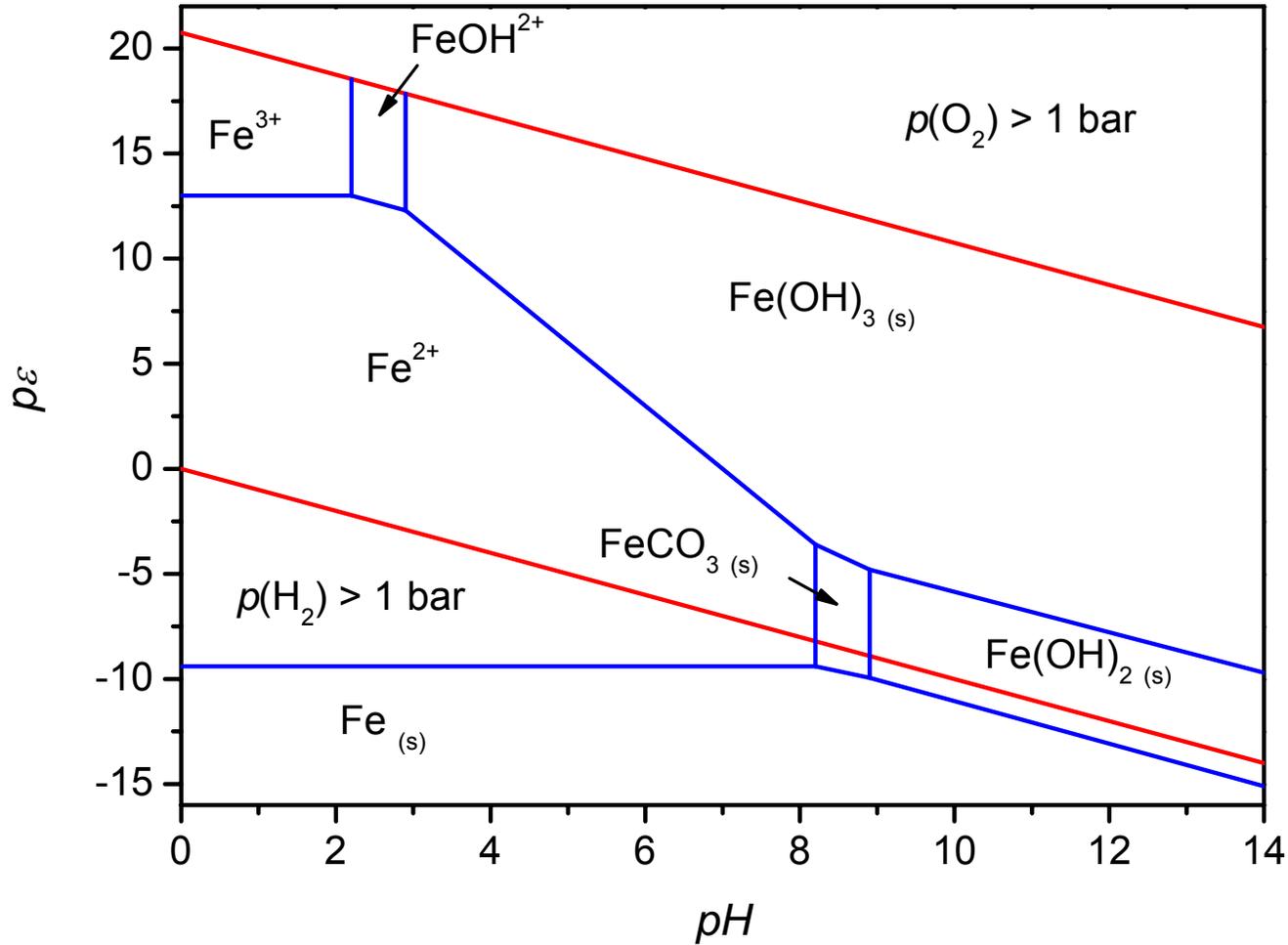
pH-pE-Diagramm

natürliche Wässer und Einfluss der Atmosphäre



Eisen $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

$p\varepsilon - pH$ – Diagramm des Eisens



$$c(\text{Fe}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{DIC}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

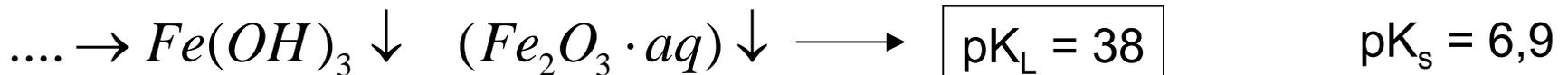
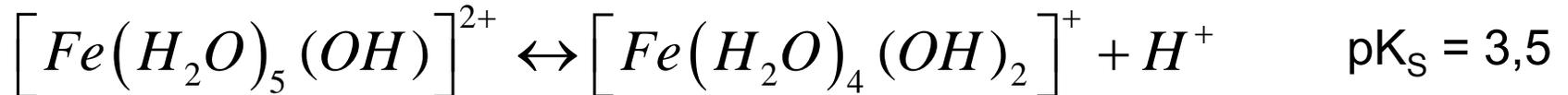
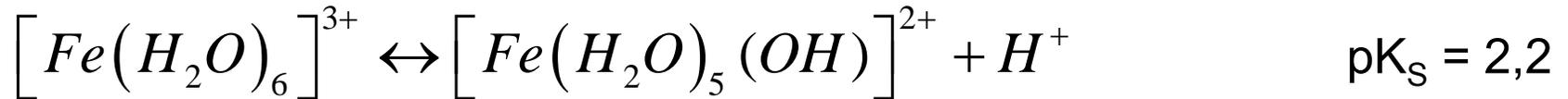
Eisens $Fe^{2+}/3+$

Chemie der wässrigen Lösung

Oxidation (unabhängig vom pH-Wert)



Hydrolyse des hydratisierten Fe^{3+} -Ions



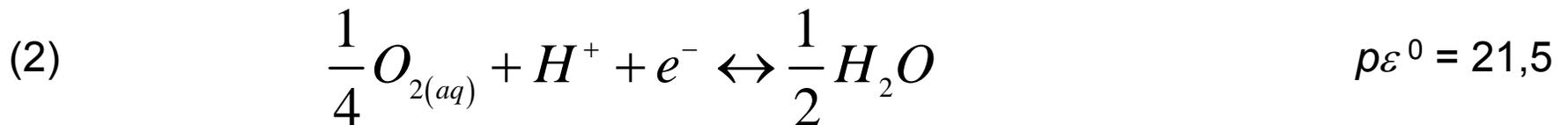
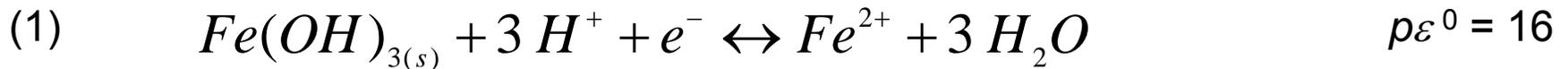
↑ Oxidation und Fällung bei mittleren pH-Werten ($pH \approx 6$)

Eisen Fe^{2+}/Fe^{3+}

Aufgabe:

Wie groß ist die Redoxintensität $p\varepsilon$ eines Grundwassers, das bei neutralem pH eine Eisen(II)-Konzentration von $1 \cdot 10^{-5}$ mol/L aufweist? Welcher Sauerstoffkonzentration entspricht diese Redoxintensität?

Geg.:



Eisen Fe^{2+}/Fe^{3+}

Lösung:

(1) für Berechnung gilt:

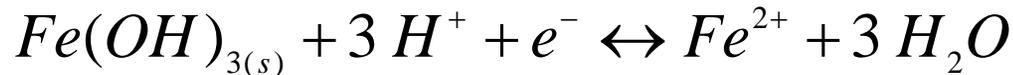
gelöste Teilchen d. Oxidationsmittelseite
(mit Stöchiometrikoeff. zu potenzieren)

$$p\varepsilon = p\varepsilon^0 + \frac{1}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Standardredoxintensität

Zahl d. ausgetauschten Elektronen

gelöste Teilchen d. Reduktionsmittelseite
(mit Stöchiometrikoeff. zu potenzieren)



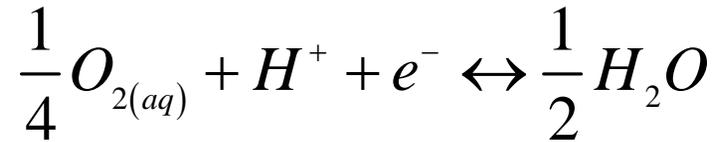
$$p\varepsilon^0 = 16$$

$$p\varepsilon = p\varepsilon^0 + \frac{1}{1} \log \frac{c^3(H^+)}{c(Fe^{2+})}$$

$$p\varepsilon = p\varepsilon^0 - 3 pH - \log c(Fe^{2+})$$

$$p\varepsilon = 16 - 21 + 5 = 0$$

Eisen Fe^{2+}/Fe^{3+}



$$p\varepsilon^0 = 21,5$$

Für das System O_2/H_2O ist anzusetzen:

$$p\varepsilon = p\varepsilon^0 + \frac{1}{1} \log \left[c^{\frac{1}{4}}(O_2) \cdot c(H^+) \right]$$

$$p\varepsilon = p\varepsilon^0 - pH + \frac{1}{4} \log c(O_2)$$

$$p\varepsilon = 0 \quad 0 = p\varepsilon^0 - pH + \frac{1}{4} \log c(O_2)$$

$$\frac{1}{4} \log c(O_2) = -p\varepsilon_0 + pH = -21,5 + 7 = -14,5$$

$$\log c(O_2) = -58$$

$$c(O_2) = 10^{-58} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Eisen Fe²⁺/Fe³⁺

Grenzwert nach Trinkwasserverordnung 2001 (TrinkwV 2001)

Anlage 3: Indikatorparameter

lfd. Nr. 1

0,2 mg/L

- **nicht humantoxikologisch begründet!!!**
- essentielles Spurenelement: (Hämoglobinbildung)
- täglicher Bedarf: 5 – 20 mg/d
- **ästhetischer und sensorischer Wert:** auftretende Verfärbungen (Rostfärbung)
Geschmack ab 0,3 mg/L
- **technische Schwierigkeiten** durch unerwünschte Ablagerungen im Leitungssystem
hohe Schäden an öffentlichen Trinkwassersystemen in früheren Zeiten

Wasserbehandlung:

Enteisenung (Oxidation, Fällung, Filtration), **biolog.**
/katalyt. Oxidation, Nutzung biolog. Schnellfilter
Eisenbakterien (*Gallionella ferruginea*; *Leptothrix ochracea*)

Eisen $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

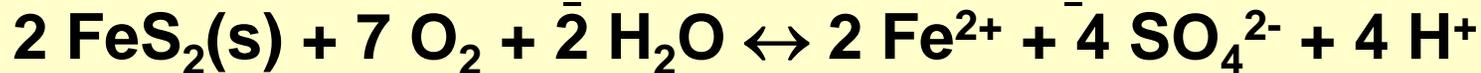
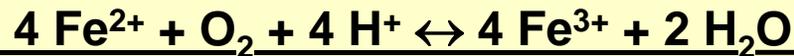
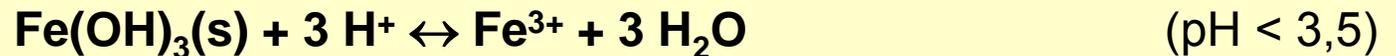
- Probleme bei der Trinkwasserverteilung durch Verschlammung und Verkrustung
- Ablagerungen verengen den freien Querschnitt der Leitungsrohre
- erhöhte Förderkosten (hoher Wartungsaufwand, z. B. Rückspülintervalle)
- Ablagerungen besitzen hohe Porosität
- erhöhte Biofilmbildung im Porenvolumen
- unzureichende Effizienz von Desinfektionsmitteln im Porenvolumen
- verstärkte Gefahr der Wiederverkeimung im Trinkwasserverteilungsnetz



Eisen Fe²⁺/Fe³⁺

Oxidative Verwitterung von FeS₂

Ursache niedriger pH-Werte und hoher Eisenkonzentrationen in Grubenwässern
[c_{max}(Fe^{2+/3+}) = 1 g/L]



→ Säurebildung („**Acid Main Drainage**“), hohe Eisen- u. Sulfatfreisetzung

Eisen $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$



Rio Tinto, Spanien



Geiseltalsee, Sachsen-Anhalt

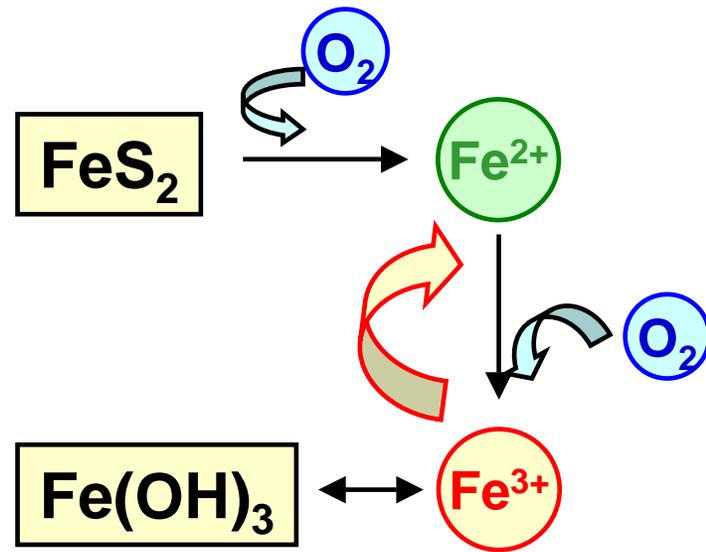
Eisen $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

Versauerungsproblematik Tagebaurestsee :

- allgemein hohe Metallgehalte
- gelöstes Eisen stellt dominierendes Kation dar
- im anoxischen Milieu (Tiefengrundwasser, pH 4...6)
- im aeroben Milieu (Tagebaurestsee, Sickerwasser pH 2,5...3)
- Reaktion verläuft biotisch (u.a. *Thiobacillus ferrooxidans*) und abiotisch
- **Sanierungsmaßnahmen:**

Fremdflutung (Zuführung von neutralem Oberflächenwasser)

technische Applikation von Neutralisationsmitteln [NaOH , NaCO_3 , CaCO_3 , Ca(OH)_2]



Mangan, $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_2$

Vorkommen

Mangan- und Eisenionen sind häufig nebeneinander anzutreffen (ähnlicher geogener Ursprung)

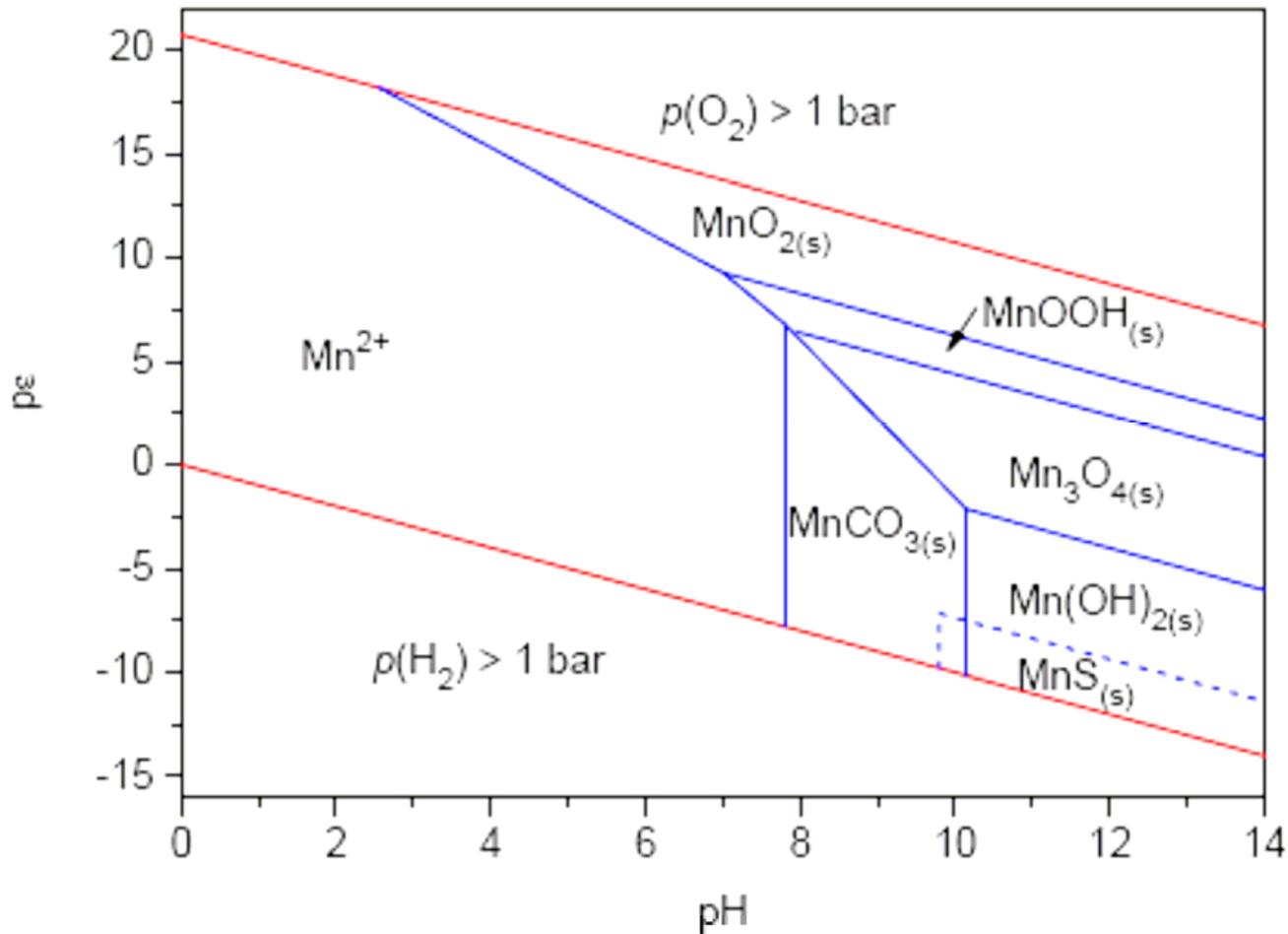
- 12-häufigstes Element der Erdkruste
- *Pyrolosit* MnO_2 , *Braunit* Mn_2O_3 , *Manganspat* MnCO_3 , *Rhodonit* MnSiO_3
- Freisetzung in sauerstoffarmen Bereichen von Oberflächengewässern (Sedimentnähe)
- in reduzierten Grundwässern bis zu 2...10 mg/L (pH < 6), < 1 mg/L (pH > 6)

Chemie der wäßrigen Lösung

- in aquatischer Natur liegt Mn fast ausschließlich in OZ +2/+4
- unter reduzierenden (anaeroben) Bedingungen als gelöstes Mn^{2+}
- unter oxidierenden Verhältnissen Ausfällung als schwerlösliches MnO_2 (Braunstein)
- schwerer oxidierbar als Eisenionen (Entfernung komplizierter)

Mangan, $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_2$

$p\varepsilon - pH$ – Diagramm des Mangans



$c(\text{Mn}) = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

$c(\text{S}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

Mangan, Mn^{2+}/MnO_2

Grenzwert nach Trinkwasserverordnung 2001 (TrinkwV 2001)

Anlage 3: Indikatorparameter

lfd. Nr. 1

0,05 mg/L

- **nicht humantoxikologisch begründet!!!**
- essentielles Spurenelement: wichtig f. Knochen- Knorpelbildung, Blutgerinnung, Steroidsynthese
- täglicher Bedarf: 3 mg/d

- **ästhetischer und sensorischer Wert**
 - auftretende Verfärbungen (braun)
 - geschmackliche Beeinträchtigung ab 0,5 mg/L

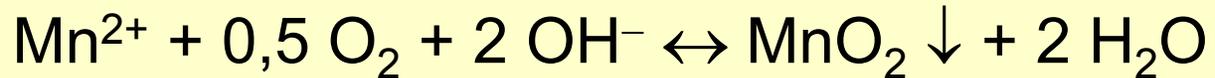
- **technische Schwierigkeiten** unerwünschte Ablagerungen im Verteilersystem (Rohrverstopfung)

- **fischtoxisch** bei Konzentrationen > 50 mg/L,
- Manganmangel: Minderung des Pflanzenwachstums

Reaktionen des Mangans

Oxidation von Mn^{2+}

pH > 7



+7 Reduktion von MnO_4^-



- Mangan in der Oxidationsstufe +7 (Permanganat, MnO_4^-) ist ein starkes Oxidationsmittel und daher in aquatischen Systemen nicht stabil
- bei Anwesenheit oxidierbarer Substanzen (z. B. NOM) wird es sofort reduziert
- Reaktionspartner: oxidierbare Substanzen, insb. org. Wasserinhaltsstoffe

Anm.: Reaktion findet Anwendung in der Wasseranalytik zur summarischen Erfassung oxidierbarer Wasserinhaltsstoffe (Permanganat-Index).

Entfernung von Mangan Mn^{2+} - Entmanganung

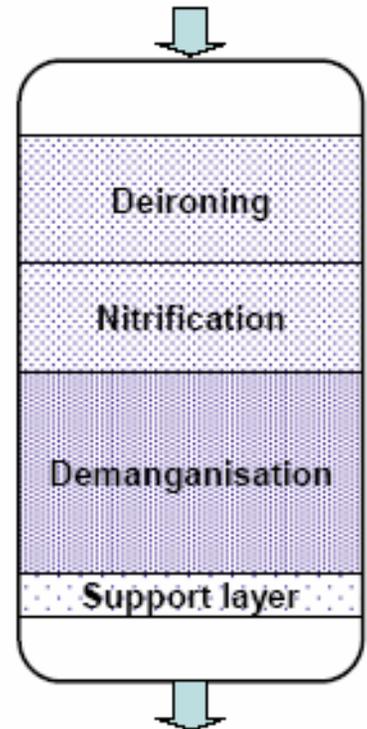
1) Mikrobiologische Oxidation, Fällung und Filtration

- Anwendung biologischer Filter → Manganbakterien (*Pseudomonas manganoxidans*, *Pedomicrobium manganicum*) Einbau in Zellmembran

2) Katalytische Oxidation mit Kontaktfiltren

- Anwendung einer mit $KMnO_4$ belegten Filterstufe

Voraussetzung: Eisenoxidation u. Nitrifikation müssen abgeschlossen sein



Aluminium, Al³⁺

Vorkommen und Quellen

geogen:

- dritthäufigste Element der Erdkruste (**häufigstes Metall**)
- kein elementares Auftreten in der Natur, sondern in Verbindung mit Sauerstoff [Al(OH)₃, Böhmit, Gibbsit, Diaspor, Al₂O₃ Tonerde], Fluor, Silizium usw.
- hohe **natürliche Freisetzung** aus Verwitterung silikatischer Mineralien **Alumosilikate** (Bsp. Kaolinit)

anthropogen:

- Herstellung aus Bauxit [Gemisch aus Al(OH)₃, Al₄[(OH)₈Si₄O₁₀], v. a. Fe₂O₃, Fe(OH)₃, TiO₂, Schwermetalle (z.B. Pb, Cd, Cr)
- weltweite Produktionsmenge 30 Mio t/a (1998)
- **günstige Eigenschaften** führen zu weiterem Anstieg des Aluminiumverbrauchs
- Beispiele für Anwendung: Straßenverkehr, Bauindustrie, Verpackungsindustrie, Elektrotechnik, Maschinenbau, Haushalt
- Abwässer der Aluminiumindustrie
- bei der Trinkwasseraufbereitung **Flockungsmittel**

Aluminium, Al³⁺

Grenzwert nach Trinkwasserverordnung 2001 (TrinkwV 2001)

Anlage 3: Indikatorparameter

lfd. Nr. 1

0,2 mg/L

- **nicht humantoxikologisch begründet**, kein akutes und chronisches Gesundheitsrisiko
 - * Zusammenhang zwischen Alzheimer Krankheit und normalen bzw. leicht erhöhten Aluminiumwerten im Trinkwasser nicht endgültig bewiesen
 - * im Blut Anlagerung an Eiweiße (Beeinträchtigung der Bildung roter Blutkörperchen im Rückenmark)
 - * möglicherweise Substitution v. Calcium (Abbau von Knochenmasse)
- **ästhetischer und sensorischer Wert**
 - Eintrübungen ab 0,1 mg/L Al in Gegenwart von Eisen
 - geschmackliche Beeinträchtigung ab 0,2 mg/L
- **Überwachung** nur erforderlich, wenn **Al-Flockungsmittel** eingesetzt werden empfohlen auch, wenn pH-Wert < 6,0
- **fischtoxisch** bereits bei Konzentrationen < 0,1 mg/L

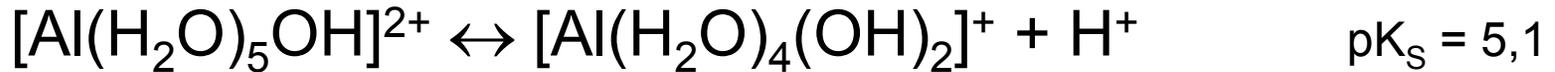
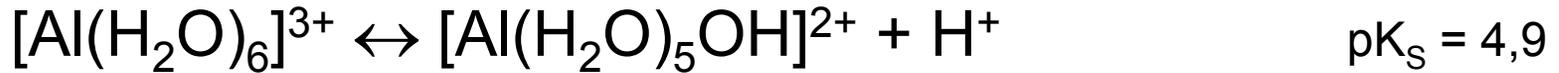
Reaktionen des hydratisierten Al^{3+} -Ions

Chemie der wässrigen Lösung (OZ 3)

Gleichgewicht zwischen **kationischen Komplexen** des Al^{3+} bzw. $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ($\text{pH} < 5,5$)
suspendiertem **Aluminium-Hydroxid** $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($\text{pH} = 5,5 - 7,5$)
und **Aluminat** $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ($\text{pH} > 7,5$),

- abhängig von **pH-Wert** und Anionen (F^- , SO_4^{2-})
- bildet auch mit sauerstoffhaltigen organischen Liganden **stabile Komplexe**
- Aluminiumkonzentrationen im Gewässer gering
 - Grundwasser: $< 1 \mu\text{g/L}$
 - Oberflächenwasser: $< 50 \mu\text{g/L}$
- durch **Versauerung** der Böden Zunahme des Aluminiumgehalts
Oberflächenwasser: $0,5 - 1 \text{ mg/L}$ ($\text{pH} < 4,5$)
- vereinzelt hochkontaminierte Brunnenwässer mit mehr als 10 mg/L

Hydrolyse des hydratisierten Al^{3+} -Ions

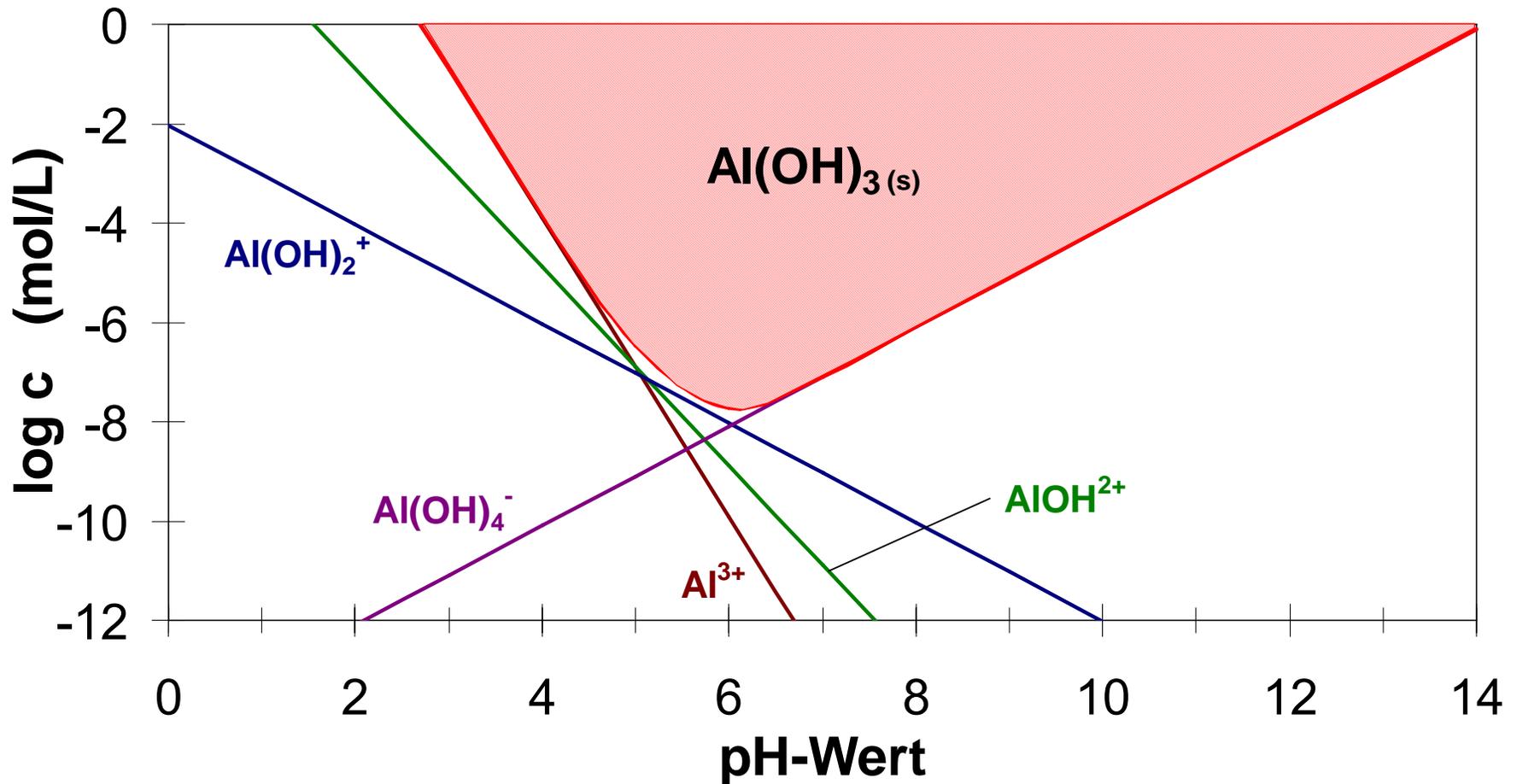


Löslichkeitsgleichgewicht des Hydroxids

$$c(\text{Al}^{3+}) = \frac{K_{\text{L}}}{c(\text{OH}^-)^3} = \frac{K_{\text{L}}}{K_{\text{W}}^3} c(\text{H}^+)^3 \quad \text{p}K_{\text{L}} = 34$$

→ niedrige pH-Werte begünstigen die Mobilisierung von Al^{3+}

Aluminiumspezies im Gleichgewicht mit Al(OH)_3



Aluminium, Al³⁺

Prozesse der Entstehung von Aluminium in wässrigen Systemen

a) pH-Wert-Abhängigkeit

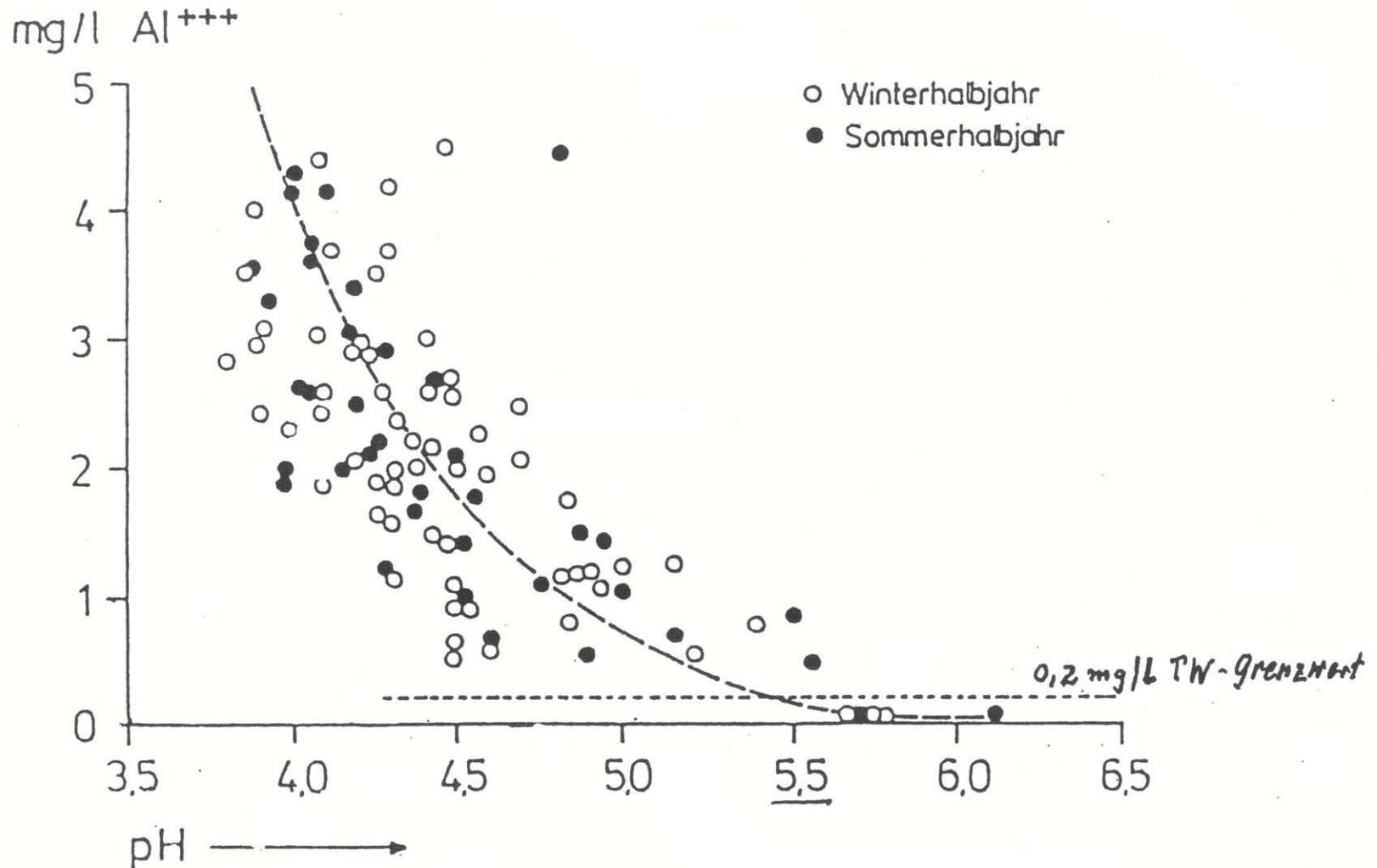
- bei niedrigen pH-Werten (Ursache: **saure Niederschläge**)
durch Auflösung unlöslicher oxidischer / hydroxidischer Al-Verbindungen
- Aluminium-Gehalt nimmt bei pH-Erniedrigung in limnischen Systemen zu
(Anreicherung in Lebern, Niere und Kiemen von Fischen,
bei pH < 5 keine Fische)
- bei hohen pH-Werten → Aluminatbildung Al(OH)₄⁻

b) Zusatz von Flockungsmitteln

- Verwendung von Aluminium als Flockungsmittel (alternativ: Fe(III))
- Aluminium-Restgehalte (Wasserwerk Coschütz):
 - Minimum: $\beta(\text{Al}) = 0,02 \text{ mg/l}$
 - Maximum: $\beta(\text{Al}) = 0,2 \text{ mg/l}$

Aluminium, Al³⁺

Prozesse der Entstehung von Aluminium in wässrigen Systemen



Wiederholung

Bodenpuffersysteme

Puffer	pH-Bereich
Carbonat-	8,6...6,2
Silikat-	6,2...5,0
Ionenaustausch	5,0...4,2
Aluminium-	4,2...3,0
Eisen-	< 3,0

Aluminium, Al³⁺

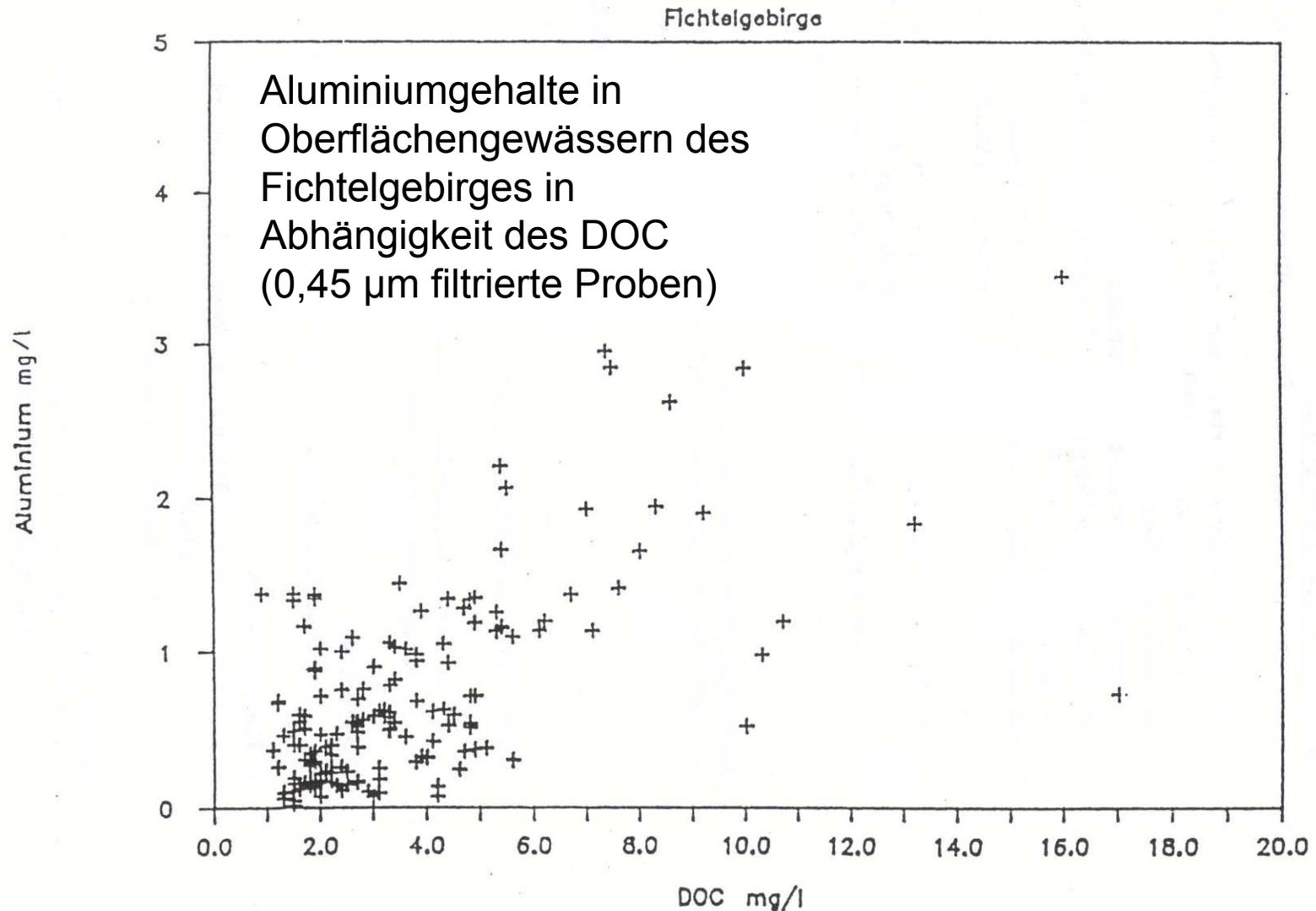
Prozesse der Entstehung von Aluminium in wässrigen Systemen

c) Komplexierung

- Komplexierung des Aluminiums mit organischen Stoffen (z.B. Huminstoffe)
Aluminium-Gehalt nimmt erst mit steigendem DOC-Gehalt zu
→ Erhöhung der Löslichkeit
- Aluminium-Gehalt in Oberflächenwasser meist größer als in Grundwasser

Aluminium, Al³⁺

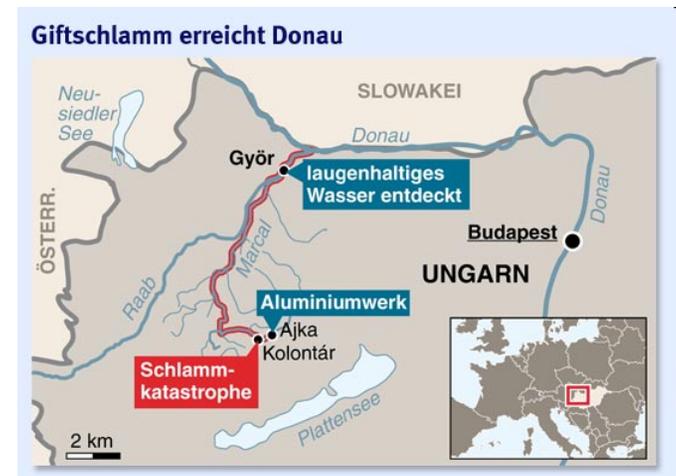
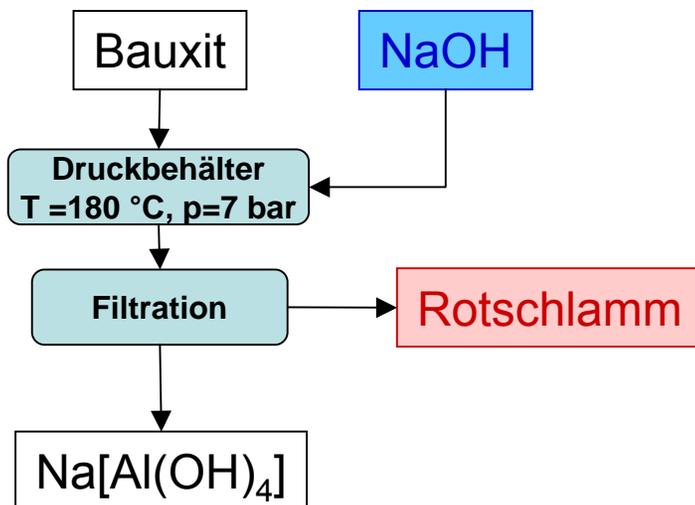
Prozesse der Entstehung von Aluminium in wässrigen Systemen



Aluminium, Al^{3+}

Rotschlammkatastrophe in Ungarn

- Rotschlamm stellt Nebenprodukt der **Aluminiumherstellung** aus Bauxit dar (Deponierung in)
- am 04.10.2010 Dammbrech einer Rotschlammdeponie
- 700.000 – 1.000.000 m³ Rotschlamm begraben 2 Dörfer (10 Tote) und 2000 ha Land unter sich
- das Einzugsgebiet der Marcal/Raab wurde auf 200 km erheblich verschmutzt



Entfernung von Aluminiumionen, Al³⁺

1) Flockung/Fällung mit Al-Salzen

- Zusatz von Al-Salzen → Hydrolyse → Al(OH)₃ – **pH-Korrektur**
Adsorption von Schmutzstoffen, Sedimentation,
Filtration der Al(OH)₃-Flocken über Kiesel filter (Schnellfilter)

2) Adsorption

- 90 %-ige Al-Elimination an Aktivkohle bei $\beta_0(\text{Al}) = 20 \text{ mg/L}$

3) Ionenaustausch

- nur sinnvoll bei Wässern mit pH-Werten $\text{pH} < 5,5$ oder $\text{pH} > 8$
(Aluminium in ionogener Form) → besser Fällung oder Flockung

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

Ammoniumionen (mikrobieller Stickstoffkreislauf, Bildungsreaktionen, pKs, Ökotoxizität der korrespondierenden Base)

Eisen, Mangan [Randbedingungen für Auftreten in Hydrosphäre, Hydrolysereaktion, Trinkwasseraufbereitung (Probleme, organoleptischer Grenzwert, Entfernung)
Pyritverwitterung/Acid Mine Drainage]

Aluminium [Randbedingungen für Auftreten in Hydrosphäre (pH, DOC, etc.), Boden-puffersysteme]