Lehrmaterial für das Fachschulfernstudium

CHEMIE

Chemie des Wassers

Institut für Fachschulwesen
der Deutschen Demokratischen Republik
Karl-Marx-Stadt

Lehrmaterial für das Fachschulfernstudium

CHEMIE

CHEMIE DES WASSERS

Herausgeber:
Institut für Fachschulwesen der Deutschen Demokratischen Republik
Karl-Marx-Stadt 1965

Verfaßt von: Fachschuldozent *Horst Reschke*
Ingenieurschule für Wasserwirtschaft
und Bauwesen
Magdeburg

Lektoriert von: Dipl.-Chem. *Reiß*
Wasserwerk
Magdeburg-Buckau

Außerdem wurden Gutachten eingeholt von:

Dr. Willy Kretzschmann
Ingenieurschule für Kraftfahrzeugtechnik
Zwickau

Baustoffingenieur
Dipl.-Gewerbelehrer *Harry Lange*
Leipzig

Ing. *Waldemar Mückstein*
Sektor Leichtindustrie des
Instituts für Fachschulwesen der DDR
Karl-Marx-Stadt

Bearbeitet von: Studiendirektor
Dr. Karl-Heinz Lautenschläger
Abt. Mathematik-Naturwissenschaften des
Instituts für Fachschulwesen der DDR
Karl-Marx-Stadt

Abgeschlossen am 30. 6. 1965

VORWORT

Die Chemie des Wassers und seiner Inhaltsstoffe ist ein ausgesprochen komplexes Wissensgebiet, das Teile der Chemie, Physik, Physikochemie und Biologie umfaßt.

Mit der raschen Entwicklung unserer Volkswirtschaft steigt auch der Wasserbedarf. Es ist notwendig für alle Produktionszweige mehr und besseres Wasser bereitzustellen und das verfügbare Wasser rationeller zu nutzen. Daraus ergeben sich nicht nur für die Wasserwirtschaftler, sondern für Ingenieure und Ökonomen aller Produktionszweige wichtige Aufgaben.

Der vorliegende Lehrbrief soll Ihnen hierfür grundlegendes Rüstzeug vermitteln, indem Ihnen einige chemische Probleme der Wasseruntersuchung und -beurteilung, sowie der Wasseraufbereitung nahegebracht werden. Auf technologische Einzelheiten können wir allerdings nicht eingehen.

Voraussetzung für ein erfolgreiches Studium dieses Lehrbriefes ist daß Sie folgende Lehrstoffe aus früheren Lehrbriefen beherrschen:

Chemische Bindungen

Ionentheorie

Chemisches Gleichgewicht

pH-Wert

Zum vollen Verständnis des vorliegenden Lehrbriefs ist es außerdem notwendig, daß Sie im chemischen Praktikum die in den Anleitungen für das chemische Praktikum enthaltenen Wasseruntersuchungen selbst durchführen.

Verfasser und Herausgeber

1. Kapitel: Die Wasserarten

Vorbemerkung:

Da das Wasser für Salze, Gase und andere Stoffe ein gutes Lösevermögen besitzt, ist unter natürlichen Bedingungen kein reines Wasser zu finden. Auch die künstliche Gewinnung von chemisch sehr reinem Wasser stößt auf beträchtliche Schwierigkeiten. Die Art und die Menge der in einem Wasser enthaltenen Substanzen richtet sich weitgehend nach der Herkunft des Wassers.

Wir unterscheiden: Niederschlagswasser,
Grund- und Quellwasser,
Flußwasser und Seewasser,
Meerwasser und Brackwasser.

1.1. Niederschlagswasser

Die Bestandteile der Luft werden vom Niederschlagswasser aufgenommen. So kann das Regenwasser bei Normaldruck und 20 °C je Liter enthalten: 15,15 mg N_2; 9,19 mg O_2; 0,52 mg CO_2.

Über Großstädten und in der Nähe von Industriebezirken nimmt die Stärke der Verunreinigung des Niederschlagswassers erheblich zu. Feste und gasförmige Bestandteile der Rauchgase sind neben den Abgasen der örtlichen chemischen Industrie am häufigsten anzutreffen.

Die aus den Abgasen gebildeten Säuren, wie schweflige Säure, Schwefelsäure, salpetrige Säure und Salpetersäure fördern die Korrosionsschäden an Metallen und Baustoffen beträchtlich. Das Niederschlagswasser ist die salzärmste der natürlich vorkommenden Wasserarten.

1.2. Grund- und Quellwasser

Die Zusammensetzung der Grund- und Quellwässer ist sehr unterschiedlich und hängt stark von den geologischen Schichten ab, aus denen das Wasser stammt. Die aus den Urgesteingebieten stammenden

Wässer (Harz, Erzgebirge) sind weich und salzarm. In Gegenden, die reich an Kalkstein-, Dolomit- und Gipsvorkommen sind (z. B. Bernburg und Jena), zeigen die Wässer hohe Härtegrade.

Tieferen Bodenschichten entstammendes Wasser besitzt den Vorteil, keimfrei zu sein, während die dicht unter der Oberfläche befindlichen Wasservorkommen mit vielen Bakterienarten verunreinigt sind. Ein echtes Grundwasser besitzt eine von den Jahreszeiten fast unabhängige konstante Temperatur.

1.3. Fluß- und Seewasser

Diese Oberflächenwässer zeigen anfangs die gleiche Zusammensetzung wie die Grund-, Quell- und Niederschlagswässer, denen sie entstammen. Durch nachträgliche Aufnahme verschiedenartiger Substanzen (z. B. durch Abwässer) und vor allem durch biochemische Prozesse ändert sich aber ihr Charakter oft grundlegend.

In einem Flußwasser spielen neben den gelösten Bestandteilen die ungelösten eine wichtige Rolle (Trüb-, Sink- und Schwebstoffe). Recht unterschiedlich sind auch die organischen Verunreinigungen, die aus natürlichen Zuflüssen, vor allem aber aus häuslichen und industriellen Abwässern in den Fluß gelangen.

In dauernder Wechselwirkung mit den organischen Verunreinigungen entwickeln sich Lebewesen, in erster Linie Bakterien, welche einen Abbau, eine Mineralisation organischer Substanzen bewirken und so zu einer biologischen Selbstreinigung des verschmutzten Flusses führen. Auf diesen Prozeß der Selbstreinigung wirken naturgemäß Fließgeschwindigkeit, Temperatur- und Strahlungsverhältnisse sowie Wassertiefe stark ein.

Die Tabelle 1 (siehe Anhang) zeigt Ihnen die Zusammensetzung einiger Flußwässer.

See- und Talsperrenwässer werden selbstverständlich durch das Wasser der Zuläufe beeinflußt. Für die Wasserversorgung am günstigsten sind die nährstoffarmen Seen und Talsperren. Bei hohem Nährstoffgehalt entwickeln sich bestimmte Organismenarten massenhaft (Wasserblüte), so daß die Aufbereitung schwierig wird.

1.4. Meerwasser und Brackwasser

Im Verlauf von Jahrmillionen sind durch den Wasserkreislauf den Kontinenten ständig lösliche Verbindungen entzogen und dem Meere zugeführt worden.

In den Ozeanen sind daher fast alle bekannten Elemente nachweisbar. Der Salzgehalt des offenen Meeres beträgt etwa 3,5%. Die Ostsee weist nur etwa 1% Salzgehalt auf.

Für einige Meeresteile entnehme man die wichtigsten Inhaltsstoffe der Tabelle 2 (siehe Anhang).

In den Flußmündungen liegt ein Mischwasser zwischen Fluß- und Meerwasser vor. Man bezeichnet es als Brackwasser. Einen dem Brackwasser vergleichbaren Salzgehalt haben die Flüsse, die die Abwässer der Salzindustrie aufnehmen müssen (Saale, Werra).

2. Kapitel: Die wichtigsten Wasserinhaltsstoffe, ihre Beurteilung und Bestimmung

2.1. Härte und Salzgehalt des Wassers

2.1.1. Begriffsbestimmung und Beurteilung

Die Summe der in echter Lösung im Wasser vorhandenen Salze bezeichnet man als den *Gesamtsalzgehalt* (Konzentrationsmaß: mVal/l). Der Gesamtsalzgehalt setzt sich aus den *Härtebildnern* und den *Nichthärtebildnern* zusammen.

Härtebildner sind die Salze der Erdalkalimetalle Kalzium und Magnesium, die übrigen Salze ergeben die Nichthärtebildner. Die Konzentration der Ionen des Kalziums und des Magnesiums entscheidet also über den „Härtegrad" eines Wassers.

Die Ionenkonzentrationen werden üblicherweise auf mg CaO/l umgerechnet und dann als „Deutsche Härtegrade" (°d) ausgedrückt.

$$1\ °d \triangleq 10 \quad \text{mg CaO}/l$$

$$1\ °d \triangleq 7{,}19\ \text{mg MgO}/l$$

Beispiel:

Für ein Wasser mit 155 mg Ca^{++}/l und 72 mg Mg^{++}/l sind die Härtegrade zu berechnen!

$\frac{40{,}08}{2}$ mg Ca^{++} (= 1 mVal Ca^{++}) sind äquivalent $\frac{56{,}08}{2}$ mg CaO

155 mg Ca^{++} sind äquivalent $\frac{56{,}08 \cdot 155}{40{,}08}$ mg CaO

$\triangleq$ 216 mg CaO

$\frac{24{,}32}{2}$ mg Mg^{++} (1 mVal Mg^{++}) sind äquivalent $\frac{56{,}08}{2}$ mg CaO

72 mg Mg^{++} sind äquivalent $\frac{56{,}08 \cdot 72}{24{,}32}$ mg CaO

$\triangleq$ 166 mg CaO

216 mg CaO	$\triangleq$	21,6 °d
166 mg CaO	$\triangleq$	16,6 °d
Summe	=	38,2 °d

Das Wasser besitzt 38,2 °d.

Je nach Art der Anionen, die neben den Kalzium- und Magnesiumionen im Wasser vorliegen, unterscheidet man:

a) *Karbonathärte* (KH), dazu gehören $Ca(HCO_3)_2$ und $Mg(HCO_3)_2$, die Hydrogenkarbonate der Erdalkalimetalle.

b) *Nichtkarbonathärte* (NKH), hierzu zählen vor allem Kalziumsulfat, Kalziumchlorid, Magnesiumsulfat und Magnesiumchlorid sowie die seltener auftretenden Nitrate der Erdalkalimetalle.

Innerhalb der Gruppen differenziert man in *Kalkhärte*, hervorgerufen durch Kalziumverbindungen und *Magnesiahärte*, verursacht durch Magnesiumverbindungen.

Karbonat- und Nichtkarbonathärte werden zur *Gesamthärte* zusammengefaßt:

$$GH = KH + NKH$$

Entsprechend der Aufteilung des Gesamtsalzgehaltes unterscheidet man folgende Wassertypen:

weich + salzarm (Flußwässer des Harzes und der Oberlausitz)
weich + salzreich (einige Talsperrenwässer und Seewässer)
hart + salzarm (Flußwässer Norddeutschlands)
hart + salzreich (Flußwässer Mitteldeutschlands, z. B. Saale)

Nach den Härtegraden werden die Wässer wie folgt eingeteilt (als Beispiel werden die Leitungswässer einiger Städte angegeben):

0— 4 °d	sehr weich	Karl-Marx-Stadt
4— 8 °d	weich	Zwickau
8—12 °d	mittelhart	Magdeburg
12—18 °d	ziemlich hart	Gera
18—30 °d	hart	Jena
>30 °d	sehr hart	Tübingen.

Die Vorteile eines harten Wassers sind gering. Es wirkt auf Metall und Beton weniger aggressiv als weiches Wasser und schmeckt kräftiger.

Im Brauchwasser überwiegen die Nachteile des harten und salzreichen Wassers. Wird hartes Wasser im Dampfkessel erhitzt, so kristallisieren Kalziumkarbonat und Kalziumsulfat aus, sobald ihre Löslichkeit durch Eindicken des Kesselinhaltswassers überschritten wird. Es entsteht der gefürchtete Kesselstein, der den Wärmeübergang hemmt und Ursache von Kesselexplosionen sein kann.

Die Qualität der Produkte von Lebensmittel-, Genußmittel- und Getränkeindustrie ist in hohem Maße von der Wasserhärte abhängig. Auch die chemische Industrie, die mit ihren salzhaltigen Abwässern die Flüsse stark belastet, wünscht ein salzarmes und weiches Produktionswasser.

Alle Seifenverbraucher werden durch hohe Konzentrationen an Härtebildnern geschädigt. Die handelsüblichen Seifen sind die Natriumsalze der Fettsäuren (z. B. der Palmitinsäure, $C_{15}H_{31}COOH$). Die Anionen der wasserlöslichen Seife werden durch Kalzium- und Magnesiumionen ausgefällt:

$$2\ C_{15}H_{31}COO^- + Ca^{++} \rightleftharpoons (C_{15}H_{31}COO)_2Ca \downarrow \qquad (1)$$

$$2\ C_{15}H_{31}COO^- + Mg^{++} \rightleftharpoons (C_{15}H_{31}COO)_2Mg \downarrow \qquad (2)$$

Die wasserunlöslichen Kalkseifen und Magnesiaseifen adsorbieren den Schmutz und setzen sich im Waschgut fest.

Das Wasser muß also erst durch die Seife enthärtet werden, bevor überschüssige Seife ihre Waschwirkung entfalten kann. 1 m^3 Wasser von 20 °d verbraucht zu seiner Enthärtung etwa 3 kg Seife.

Eine zentrale Enthärtung des Brauch- und auch des Trinkwassers wäre daher in vielen Fällen ein volkswirtschaftlicher Gewinn.

2.1.2. Bestimmung der Härte

Karbonathärtebestimmung

Die Karbonathärte kann auf Grund der Pufferwirkung einer Hydrogenkarbonatlösung direkt mit Salzsäure titriert werden.

Versuch 1

Entsprechend der Gleichung (3) wird in Gegenwart des Indikators Methylorgane solange zu 100 *ml* Untersuchungswasser N/10 Salzsäure zugetropft, bis der Indikator umzuschlagen beginnt.

$$HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons CO_2 + H_2O \qquad (3)$$

Der verbrauchten Salzsäuremenge ist eine bestimmte Menge an Hydrogenkarbonationen äquivalent und dieser wiederum entspricht eine äquivalente Menge an Kalziumionen.

Die verbrauchten *ml* N/10 HCl pro 100 *ml* Untersuchungswasser bezeichnet man als den *m-Wert* des Wassers, bzw. auch als die Alkalität des Wassers. Der m-Wert gibt die mVal Säure an, die von 1 Liter des Wassers gebunden werden können.

Durch Multiplikation des m-Wertes mit 28 (Äquivalentgewicht des CaO) erhält man den Kalziumoxidgehalt, der der Karbonathärte entspricht.

Multiplikation des m-Wertes mit 2,8 ergibt die Karbonathärte in °d.

Gesamthärtebestimmung

Zur Gesamthärtebestimmung wird häufig eine genau eingestellte Seifenlösung benutzt, deren Verbrauch einer bestimmten Härtemenge äquivalent ist.

Zuverlässiger ist jedoch das *komplexometrische Verfahren* nach SCHWARZENBACH, das mehr und mehr in der Praxis Eingang findet. Es erlaubt zudem die Differenzierung in Kalzium- und Magnesiumhärte.

2.2. Beziehungen zwischen Kalziumkarbonat und Kohlensäure

2.2.1. Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht

Die Beziehungen zwischen Kalziumkarbonat und Kohlensäure sind für das Verhalten eines Wassers gegenüber Bau- und Werkstoffen von großer Bedeutung.

Versuch 2

In einer Waschflasche wird gesättigtes Kalkwasser mit destilliertem Wasser 1:1 verdünnt.

Aus einem mit Marmor und Salzsäure gefüllten Kipp wird ein Strom von Kohlendioxid in das Kalkwasser eingeleitet.

Es entsteht eine weiße Fällung von Kalziumkarbonat:

$$Ca^{++} + CO_3^{--} \rightleftharpoons CaCO_3\downarrow \qquad (4)$$

Die zur Fällung des schwerlöslichen Elektrolyten $CaCO_3$ erforderlichen Karbonationen bilden sich aus Kohlendioxid und Hydroxidionen:

$$CO_2 + 2\ OH^- \rightleftharpoons CO_3^{--} + H_2O \qquad (5)$$

Soll ein schwerlöslicher Elektrolyt (KA) aus einer Lösung ausfallen, muß sein Löslichkeitsprodukt (L) überschritten werden. L ist das

Produkt der molaren Konzentrationen der Kationen (K) und Anionen (A) des Elektrolyten in der gesättigten wäßrigen Lösung. Es ist für die gesättigte Lösung eines jeden Elektrolyten eine charakteristische, temperaturabhängige Konstante.

Für $CaCO_3$ ergibt sich bei 25 °C das Löslichkeitsprodukt:

$L_{CaCO_3} = [Ca^{++}] \cdot [CO_3^{--}]$

$L_{CaCO_3} = 4{,}8 \cdot 10^{-9}\ Mol^2/l^2$

Da in der reinen Kalziumkarbonatlösung die Konzentrationen der Kalzium- und Karbonationen gleich groß sind, ergibt sich:

$[Ca^{++}] = [CO_3^{--}] = \sqrt{4{,}8 \cdot 10^{-9}\ Mol^2/l^2} = 6{,}9 \cdot 10^{-5}\ Mol/l$

Die Löslichkeit des Kalziumkarbonats ist also im reinen Wasser sehr gering und beträgt bei 25 °C $6{,}9 \cdot 10^{-5}$ $Mol/l = 6{,}9$ mg/l.

Läßt man auf Kalziumkarbonat Kohlensäure einwirken, so geht es unter Bildung von Kalziumhydrogenkarbonat in Lösung.

Versuch 3

In die Kalziumkarbonatsuspension von Versuch 2 wird weiterhin Kohlendioxid eingeleitet. Der Niederschlag löst sich auf.

$$\underset{\text{unlöslich}}{CaCO_3} + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{löslich}}{Ca(HCO_3)_2} \qquad (6)$$

Die kalksteinlösende Wirkung eines Wassers wird also von seinem Kohlendioxidgehalt abhängen. Gleichung (6) gibt das *Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht* wieder.

Da die Löslichkeit der Kohlensäure mit steigender Temperatur abnimmt, muß sich das Gleichgewicht der Gleichung (6) beim Erhitzen nach links verlagern.

Versuch 4

Die Lösung von Versuch 3 wird, nach Abfiltrieren evtl. ungelösten Salzes, in einem Becherglas längere Zeit zum Sieden erhitzt. Es fällt Kalziumkarbonat als feinkristallines Salz aus (Kesselstein!).

Aus Gründen des Korrosionsschutzes (s. u. Abschnitt 3.1.3.) sollen Trink- und Brauchwässer *Gleichgewichtswässer* sein. Ein Gleichgewichtswasser liegt dann vor, wenn das kohlensäurehaltige Wasser im Gleichgewicht mit einem Bodenkörper aus Kalziumkarbonat steht. Das im *Gleichgewichtswasser* vorliegende freie Kohlendioxid CO_2, genannt *zugehörige Kohlensäure*[1], ist nicht kalkaggressiv, vermag also Kalkstein nicht anzugreifen.

[1] Obwohl Kohlendioxid gemeint ist, gebraucht man meist die Bezeichnung „Kohlensäure".

Aufschluß über die Frage, ob ein *Gleichgewichtswasser* vorliegt oder nicht, gibt der HEYER-Versuch (s. u. Abschnitt 2.2.2.). Das Wasser wird mit Marmor zusammen in eine Flasche gefüllt und unter zeitweiligem Umschütteln stehengelassen. Wird Marmor angegriffen, so liegt kein „Gleichgewichtswasser" vor, das Wasser enthält dann über die *zugehörige Kohlensäure* hinausgehende *kalkaggressive Kohlensäure.*

In der wasserchemischen Praxis unterscheidet man folgende Arten an Kohlendioxid:

Gebundenes Kohlendioxid: Gemeint ist das chemisch an Kalziumoxid CaO gebundene Kohlendioxid im Kalziumkarbonat $CaCO_3$.

Freies zugehöriges Kohlendioxid ist das Kohlendioxid, das im Gleichgewichtswasser nachgewiesen werden kann. Das freie zugehörige Kohlendioxid ist für die Beständigkeit von $Ca(HCO_3)_2$-Lösungen erforderlich. Eine Verminderung dieses Anteiles der freien Kohlensäure führt zur Fällung von Kalziumkarbonat (siehe Bild 1).

Kalkaggressives Kohlendioxid, ist der Anteil an freiem Kohlendioxid, der gemäß Gleichung (6) Kalziumkarbonat in Kalziumhydrogenkarbonat überführt.

2.2.2. Bestimmungsverfahren

Freies Kohlendioxid

100 m*l* Untersuchungswasser werden mit N/50 Natronlauge gegen den Indikator Phenolphthalein titriert.

Die Umsetzung folgt der Gleichung:

$$NaOH + CO_2 \rightleftharpoons NaHCO_3 \qquad (7)$$

1 m*l* N/50 NaOH $\triangleq$ $^1/_{50}$ mVal NaOH $\triangleq$ $^1/_{50}$ mMol CO_2 $\triangleq$ 0,88 mg CO_2

Gebundenes Kohlendioxid

Die zur Titration von 100 m*l* Untersuchungswasser verbrauchten m*l* N/10 HCl (m-Wert) werden mit dem Äquivalentgewicht von Kohlendioxid (22 g) multipliziert.

Bei einem Verbrauch von 2,5 m*l* N/10 HCl/100 m*l* beträgt demnach das gebundene Kohlendioxid:

2,5 m*l* N/10 HCl $\triangleq$ $^{2,5}/_{10}$ mVal CO_2 $\triangleq$ $^{2,5}/_{10} \cdot 22$ mg CO_2

Da sich diese Angabe auf 100 m*l* bezieht, sind in einem Liter Untersuchungswasser 55 mg gebundenes Kohlendioxid enthalten.

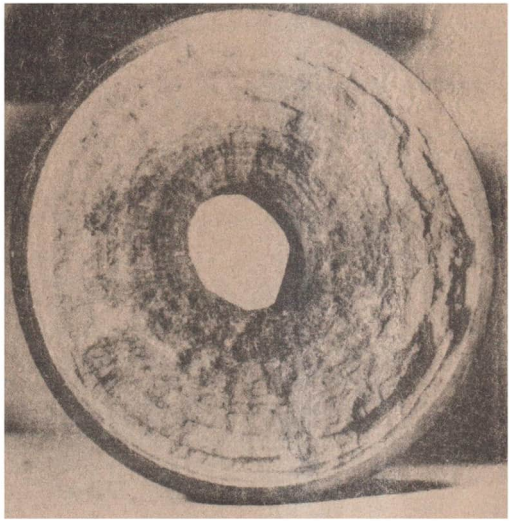


Bild 1. Kalziumkarbonatausscheidung (Wasserstein) in einem Stahlrohr, ∅ 200 mm

Kalkaggressives Kohlendioxid, HEYER-Versuch

Versuch 5

Eine Flasche (ca. 300 m*l*) mit abgeschrägtem Stopfen wird mit einem Wasser gefüllt, dessen Verbrauch an N/10 HCl bis zum Umschlag von Methylorange (m-Wert) bekannt ist. Dann werden 2—3 g Marmorpulver (das vorher mit destilliertem Wasser ausgekocht wurde!) zugesetzt. Beim Verschließen wird darauf geachtet, daß keine Luft in der Flasche verbleibt. Unter häufigem Umschütteln läßt man nun die Flasche bei Zimmertemperatur 3 Tage stehen.

Danach wird vom Marmor durch ein dichtes Filter abfiltriert. 100 m*l* des klaren (!) Filtrates werden unter Verwendung des Indikators

Methylorange mit n/10 HCl titriert. Durch Vergleich der m-Werte des unbehandelten und des mit Marmor behandelten Wassers erhält man die Kalkaggressivität.

Beispiel:	Salzsäureverbrauch vor dem HEYER-Versuch	2,5 mVal/l
	Salzsäureverbrauch nach dem HEYER-Versuch	3,8 mVal/l
	Zunahme:	1,3 mVal/l

Daraus errechnet sich die aggressive Kohlensäure zu:

$1{,}3 \cdot 22 = 28{,}6$ mg CO_2/l.

2.3. Der Sauerstoffgehalt

Sauerstoff gelangt durch Absorption aus der Luft und durch die Assimilation grüner Pflanzen in das Wasser. Seine Löslichkeit ist vom Druck und von der Temperatur abhängig. So beträgt beispielsweise der Sättigungswert für Sauerstoff bei 10 °C und 760 Torr 10,92 mg/*l*.

Bakterien zersetzen organische Stoffe unter Verbrauch von Sauerstoff (biochemische Selbstreinigung des Wassers). Starke Belastung eines Flusses mit organischer Substanz ruft somit eine hohe Sauerstoffzehrung hervor.

Die Masse an gelöstem Sauerstoff, die zum oxydativen biologischen Abbau organischer Stoffe im Wasser benötigt wird, heißt *biochemischer Sauerstoffbedarf* (*BSB*). Es ist üblich, den BSB nach 5-tägiger Standzeit des Wassers bei 20 °C zu bestimmen. Wird dabei z. B. ein Wert von 100 mg/*l* BSB_5 ermittelt, so deutet das auf eine starke Belastung mit organischer Substanz hin. Trinkwässer dürfen keinen BSB aufweisen.

Oberflächenwässer sollen möglichst mehr als 4 mg Sauerstoff/*l* enthalten. Andernfalls sind die Fischbestände bedroht.

Im Trinkwassernetz ist ein hoher Sauerstoffgehalt erwünscht, um eine Kalk-Rost-Schutzschicht (siehe Abschnitt 3.1.3.) auszubilden.

Kühlwasserkreisläufe, Warmwasserheizungen und Kesselwasser sollen jedoch keinen Sauerstoff enthalten, damit Korrosionen vermieden werden.

2.4. Organische Stoffe

2.4.1. Herkunft und Beurteilung der organischen Stoffe

Echte Grundwässer sind meist nur gering mit organischen Stoffen belastet und daher als Gebrauchswässer jederzeit einsetzbar. Bei Oberflächenwässern und Moorwässern zeigen sich naturgemäß erhebliche Unterschiede, die entweder eine Aufbereitung erfordern oder die Verwendung überhaupt ausschließen.

Die natürlichen organischen Verunreinigungen beruhen auf den im Wasser lebenden Organismen, die künstlichen Verunreinigungen haben ihre Herkunft im städtischen Abwasser und den Abwässern der organisch-chemischen Industrie.

Die organischen Verbindungen stören den Aufbereitungsprozeß des Wassers, führen zu geschmacklichen und geruchlichen Qualitätsminderungen, lassen Kesselwasser schäumen u. a. m.

Im Fluß- und Seewasser verursachen organische Stoffe eine starke Sauerstoffzehrung, wodurch die Fische sterben oder vertrieben werden. Eine eingehende Besprechung ist bei der Vielfalt der organischen Stoffe hier nicht möglich.

Die Farbe des frisch geförderten Wassers zeigt bei einem hohen Gehalt an organischen Substanzen einen Stich ins gelblich-bräunliche.

2.4.2. Bestimmungsverfahren

Über die Höhe der Belastung eines Wassers mit organischer Substanz gibt der schon erwähnte Biochemische Sauerstoffbedarf (Abschnitt 2.3.) Auskunft.

Daneben ist die Bestimmung des *Kaliumpermanganat-Verbrauches* (Abkürzung: PV) üblich. Kaliumpermanganat oxydiert in saurer Lösung die meisten der organischen Stoffe. Die Größe seines Verbrauches läßt daher Schlüsse auf die Konzentration organischer Stoffe zu.

Falls das Wasser reduzierend wirkende anorganische Stoffe enthält, (z. B. Fe^{++}) müssen diese bei der Bestimmung des PV berücksichtigt werden.

Versuch 6

Eine grobe Orientierung über die Verunreinigung des Wassers mit organischer Substanz gibt die Reagenzglasprobe mit Kaliumpermanganat:

10 m*l* Wasser werden mit 5 Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 3 Tropfen N/100 $KMnO_4$-Lösung versetzt und zum Sieden erhitzt.

Bei Gehalten an organischen Stoffen, wie sie für Trinkwasser zulässig sind, ist keine Entfärbung festzustellen.

Man vergleiche Leitungswasser, destilliertes Wasser und Wasser mit Zusatz organischer Stoffe (evtl. Papierfaser).

Das Permanganation reagiert in saurer Lösung nach der Gleichung

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightleftharpoons Mn^{++} + 4\,H_2O \qquad (8)$$

Der Kaliumpermanganatverbrauch wird in mg $KMnO_4/l$ angegeben. Reine Grundwässer verbrauchen gewöhnlich 3—8 mg/*l*. Der Grenzwert des PV für ein gutes Trinkwasser wurde mit 12 mg/*l* festgelegt. An Moorwässer, bei denen der PV oft 100 mg/*l* erreicht, sind so scharfe Maßstäbe nicht anzulegen. Die Herkunft der organischen Stoffe ist hier hygienisch unbedenklich (Humusstoffe).

Reine Oberflächenwässer haben einen PV von meist weniger als 30 mg/*l*, bei Verschmutzung durch Abwässer steigt er auf 200 mg/*l* und darüber.

2.5. Eisen und Mangan

2.5.1. Vorkommen

Während sauerstoffreiche Oberflächenwässer gewöhnlich wenig Eisen und Mangan aufweisen, sind die sauerstoffarmen Grundwässer oft eisen- und manganhaltig. Die Ionen der Metalle liegen dann in der zweiwertigen Form vor. Viele Grundwässer der Norddeutschen Tiefebene besitzen einen Eisengehalt um 3 mg/*l*. Wenn der Eisengehalt einer Quelle 10 mg/*l* übersteigt, spricht man von einer „Stahlquelle".

Der Mangangehalt liegt meist niedriger als der Eisengehalt, er beträgt selten mehr als 1 mg/*l*.

Das Wasser enthält die beiden Metalle als Hydrogenkarbonate und Sulfate. In Moorwässern kommt auch huminsaures Eisen vor.

2.5.2. Beurteilung

Obwohl gesundheitlich nicht schädlich, sind doch Eisen und Mangan im Trinkwasser und im Brauchwasser höchst unerwünscht. Eisen(II)-ionen werden von Luftsauerstoff zu Eisen(III)-ionen oxydiert:

$$Fe^{++} \rightleftharpoons Fe^{+++} + e^- \qquad (9)$$

Die Eisen(III)-ionen reagieren mit Hydroxidionen und ergeben das im Wasser schwerlösliche gelb bis rotbraun gefärbte Eisen(III)-hydroxid:

$$Fe^{+++} + 3\,OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_3 \qquad (10)$$

Durch Zusammenlagerung von Eisen(III)-hydroxid entstehen unter Wasserabspaltung die bekannten, rostbraunen flockigen Massen, die als Eisen(III)-oxidhydrat anzusprechen sind.

Versuch 7

Zu einer verdünnten Eisen(III)-salzlösung gibt man unter Umrühren Ammoniak. Nach einiger Zeit fällt gelb- bis rotbraunes Eisen(III)-oxidhydrat aus.

In Lebensmittelbetrieben, Papier- sowie Kunstseidenfabriken und überall dort, wo weiße Produkte erzeugt werden sollen, führt eisenhaltiges Wasser zu deren Verfärbung.

Mit einiger Übung läßt sich ein Eisengehalt von mehr als 0,5 mg/l an dem charakteristischen „Metallgeschmack" erkennen.

Mangan(II)-ionen verhalten sich anders. Sie sind durch eine Geschmacksprobe in den üblichen Konzentrationen nicht wahrzunehmen und hydrolysieren auch nicht mit Wasser. Luftsauerstoff vermag bei dem meist bei 7 liegenden pH-Wert des Wassers keine Oxydation zu bewirken. Im alkalischen Bereich jedoch, etwa in sodahaltigen Waschlösungen, wird das zunächst gebildete Mangan(II)-hydroxid schnell zu den gelb bis dunkelbraun gefärbten Mangan(IV)-oxidhydraten aufoxydiert.

$$Mn^{++} + 2\ OH^- \rightleftharpoons Mn(OH)_2 \qquad (11)$$

$$Mn(OH)_2 + {}^1/_2\ O_2 \rightleftharpoons MnO(OH)_2 \qquad (12)$$

Mangan(IV)-oxidhydrat kann sich schließlich zu Braunstein (MnO_2) umbilden.

$$MnO(OH)_2 \rightleftharpoons MnO_2 + H_2O \qquad (13)$$

Für Wäschereien, Bleichereien, Papierfabriken, Molkereien und andere Betriebe ergeben sich dadurch nachteilige Verfärbungen der Erzeugnisse.

Ein gutes Trinkwasser sollte nicht mehr als 0,1 mg Eisenionen/l und, wegen der stärkeren Farbwirkung des Braunsteines, höchstens 0,05 mg Manganionen/l enthalten. Für viele Brauchwässer der Industrie müssen diese Grenzwerte noch wesentlich unterschritten werden.

2.6. Die bakteriologische Beschaffenheit des Wassers

Bei der heutigen großen Besiedlungsdichte ist das Oberflächenwasser durch Abwassereinleitung stark mit Bakterien aller Art durchsetzt. Nur Grundwasser aus tieferen Bodenschichten kann keimfrei sein. Die in einem Wasser vorkommenden Bakterien werden in harmlose, verdächtige und pathogene, d. h. krankmachende Bakterien eingeteilt.

Die große Mehrzahl der harmlosen Wasserbakterien wirken als Zersetzer der organischen Substanz, die ihnen als Nährstoffgrundlage dient. Viel organische Substanz bedingt daher eine Massenentwicklung von Bakterien. Je nach der Belastung des Oberflächenwassers mit organischen Substanzen ergeben sich so Keimzahlen von einigen Hundert bis einigen Hunderttausend pro m*l*.

Mit dem städtischen Abwasser gelangen Bakterien in großer Anzahl in die Vorflut (siehe Tabelle 3 im Anhang). Es überwiegt bei weitem der von allen Warmblütern mit den Fäkalien ausgeschiedene harmlose Darmbewohner Bakterium Escherischia Coli, meist kurz Colibakterium genannt. Die von einem Menschen ausgeschiedene Anzahl an Colibakterien beziffert man auf 150 bis $400 \cdot 10^9$/Tag. Außerdem können im städtischen Abwasser immer, wenn auch in weit geringerer Anzahl, Erreger von Typhus, Paratyphus, Cholera, Ruhr und der Weil'schen Krankheit vorkommen.

Bei Trinkwasser, das aus Großwasserversorgungen stammt, stellt man die Forderung, daß die Gesamtkeimzahl pro m*l* 10 nicht übersteigt. Da die Colibakterien leicht nachweisbar sind, dienen sie als Indikator für eine fäkale Verunreinigung. Der *Colititer* ist die kleinste Wassermenge in ml, in der noch ein Colibakterium nachweisbar ist. Er soll möglichst $\geqq 200$ sein. Pathogene Bakterien dürfen überhaupt nicht vorhanden sein. Bei Einzelwasserversorgung (Brunnen in ländlichen Gebieten) sind derartig strenge Forderungen besonders bezüglich der Gesamtkeimzahl unerfüllbar. Dort befinden sich oft Hunderte von Keimen im m*l* Wasser, da bei der Anlage der Brunnen die Belange der Hygiene häufig nicht beachtet werden.

Zusammenfassung

Bei der Beurteilung eines Wassers sind die Analysenergebnisse nicht isoliert zu sehen, sie stehen untereinander in mehr oder weniger starker Wechselwirkung.

Soll das Wasser als *Trinkwasser* verwendet werden, so ist auf gute hygienische Beschaffenheit zu achten.

Eine bakteriologische Verunreinigung soll nicht vorhanden sein. Farbe, Geruch, Geschmack sowie Temperatur sollen keinen Anlaß zur Beanstandung geben.

Die im Wasser vorhandenen Substanzen dürfen in Art und Menge auf Werk- und Baustoffe nicht störend einwirken. Diese Forderung erfüllt das Wasser vor allem dann, wenn es an Kalziumkarbonat und an Sauerstoff gesättigt ist, d. h., wenn es ein Gleichgewichtswasser ist.

Im *Brauchwasser* wirken sich gelöste Salze und organische Stoffe negativ auf viele wasserintensive Produktionsprozesse aus. Eine heraus-

ragende Stellung nehmen hier Eisen- und Manganionen ein, die wegen der Färbekraft ihrer Verbindungen unerwünscht sind. Im Kesselbetrieb stören vor allem die Salze der Erdalkalimetalle, die Kesselsteinschichten bilden.

Aufgaben

1. Stellen Sie die verschiedenen Härtearten übersichtlich zusammen!
2. Berechnen Sie die Härte eines Wassers in °d, das folgende Substanzmengen enthält:
   240 mg Ca^{++}/l und 120 mg Mg^{++}/l.
3. Berechnen Sie die Seifenmenge (Natriumpalmitat, $C_{15}H_{31}COONa$), die nach Gleichung (1) durch 10 Liter Wasser ausgefällt wird, wenn das Wasser 35 °d Kalkhärte aufweist!
4. Berechnen Sie aus dem m-Wert 1,9 die Konzentrationen folgender Inhaltsstoffe in mg/l: CaO; HCO_3^-!
5. Warum beeinflussen Abwässer, die organische Stoffe enthalten, den Sauerstoffgehalt des Oberflächenwassers?
6. Begründen Sie, warum Eisensalze der Hydrolyse unterliegen! Zeigen Sie den Vorgang der Hydrolyse von $FeCl_3$ an Hand einer Gleichung!
7. Berechnen Sie die zur Oxydation von 1 mg Eisen(II)-ionen theoretisch erforderliche Sauerstoffmenge!

3. Kapitel: Durch Wasser verursachte Korrosionsschäden an Eisen und Beton

Vorbemerkung:

Hier sollen nur die besonders wichtigen Korrosionsvorgänge des Eisens und der kalziumkarbonathaltigen Baustoffe, vor allem die des Zementes, betrachtet werden, soweit sie auf das Wasser und seine Inhaltsstoffe zurückzuführen sind.

3.1. Die Korrosion des Eisens

3.1.1. Der Wasserstoffkorrosionstyp

Reines, luftfreies Wasser greift Eisen praktisch nicht an. Eine Zerstörung des Eisens ist erst zu beobachten, wenn der pH-Wert der Lösung unter 4 sinkt.

Gemäß Gleichung (14) bilden sich in derart sauren Lösungen unter Wasserstoffentwicklung Eisen(II)-ionen:

$$Fe + 2\,H^+ \overset{pH<4}{\rightleftharpoons} Fe^{++} + H_2\uparrow \qquad (14)$$

Bei Abwesenheit von Schutzschichten wird die Eisenoberfläche gleichmäßig abgetragen, wenn sie mit Säuren in Berührung kommt.

3.1.2. Der Sauerstoffkorrosionstyp

Der Angriff sauerstoffhaltigen Wassers auf Eisen läuft auch im neutralen pH-Bereich ab.

Wie Gleichung (15) zeigt, bilden sich zunächst Eisen(II)-ionen und Hydroxidionen:

$$Fe + \frac{1}{2}\,O_2 + H_2O \rightleftharpoons Fe^{++} + 2\,OH^- \qquad (15)$$

Die hierdurch auftretende pH-Verschiebung in alkalische Bereiche läßt in eisernen Rohrleitungen eine *Wandalkalität* entstehen, die für die Schutzschichtbildung wertvoll ist.

Die relativ gute Löslichkeit des Eisen(II)-hydroxides ermöglicht ein schnelles Fortschreiten der Korrosion des Eisens in Wässern mit geringem Sauerstoffgehalt. Ist jedoch das Wasser mit Sauerstoff gesättigt, wird Eisen(III)-hydroxid gebildet:

$$4\,Fe(OH)_2 + O_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons 4\,Fe(OH)_3 \qquad (16)$$

Das sehr schwer lösliche Eisen(III)-hydroxid lagert sich auf der Wandung als mehr oder weniger zusammenhängende Rostschicht ab (siehe Bild 2).

Da Rost porös ist, bietet er keinen Schutz vor den aggressiven Inhaltsstoffen des Wassers.

Rost hat ein edleres Potential als Eisen. Wo sich beide berühren, entstehen Lokalelemente, in denen das Eisen die Rolle der Anode übernimmt. In der Nähe der stärksten Rostteilchen geht Eisen in Lösung, und es kommt zum Erscheinungsbild des Lochfraßes.

3.1.3. Korrosionsschutz für Eisen

Auf das umfangreiche Gebiet der Isolierung des Eisens vom korrodierenden Medium Wasser durch Lacke und galvanische Überzüge wird in den verschiedenen Fachrichtungen im weiteren Studium in unterschiedlichem Maße eingegangen werden.



Bild 2. Rostbildung durch aggressives Wasser. Gußeisernes Rohr, Durchmesser 120 mm

Daneben sind aber für die Wasserpraxis die Verfahren von Bedeutung, die den Aufbau von chemischen Schutzschichten aus dem Wasser heraus gestatten.

Die Kalk-Rost-Schutzschicht

Ein mit Luftsauerstoff gesättigtes Wasser, das sich im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht befindet, bildet Schutzschichten auf Eisen, die aus Gemischen von kristallinem Eisen(III)-oxidhydrat und Kalziumkarbonat bestehen.

Die Sauerstoffkorrosion läßt in eisernen Rohrnetzen und Behältern Wandalkalitäten von pH∼10 auftreten. Dadurch wird in das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht eingegriffen, und Kalziumkarbonat fällt aus. Es entsteht die Kalk-Rost-Schutzschicht, die für aggressive Inhaltsstoffe des Wassers undurchlässig ist.

Die Ausbildung dieser Schutzschicht unterbleibt bei Karbonathärten von weniger als 2 °d sowie unzureichendem Sauerstoffgehalt des Wassers.

Die Entstehung der Kalk-Rost-Schutzschicht wird erschwert durch hohe Salzgehalte, vor allem durch hohe Chloridionenkonzentrationen.

Chemische Schutzschichten in Trinkwasser-, Brauchwasser- und Kühlwassernetzen können auch durch Zusatz von Phosphaten, Silikaten, Nitriten und Chromaten zum Wasser erreicht werden. In allen diesen Fällen bilden sich oxidische Deckschichten heraus, die eine Korrosion weitgehend einschränken.

Beim *Katodenschutzverfahren* wird das zu schützende Eisen (Erdölleitungen, Trinkwasserleitungen, Schiffskörper, Brückenteile) über eine regelbare Gleichspannungsquelle mit geerdeten, unlöslichen Anoden verbunden. Das Eisen wird zu einer nichtangreifbaren Katode. Die vom Eisen abgegebenen Elektronen werden ständig durch die Gleichspannungsquellen ergänzt.

Im Verein mit den üblichen Verfahren (Isolierung durch Folienwicklungen, Anstrichstoffe) läßt sich so ein hundertprozentiger Schutz erreichen.

3.2. Die Betonaggressivität des Wassers

Vorbemerkung:

Verbindliche Aussagen über den Betonaggressivitätsgrad eines Wassers und seiner Inhaltsstoffe macht die TGL 11357 vom 1.2.1963: „Beton in aggressiven Wässern" (siehe auch Tabelle 4 im Anhang).

3.2.1. Betonschädliche Stoffe im Anmachwasser

Trinkwasser ist als Anmachwasser immer geeignet. Besonders schädlich wirken sich im Anmachwasser enthaltene organische Substanzen aus, wie z. B. Öle, Fette, Humussubstanzen, Kohle und vor allem Zucker. Die Abbindevorgänge des Betons werden durch diese Stoffe behindert und die erreichbaren Festigkeitswerte herabgesetzt.

Ebenfalls ungeeignet sind Wässer, die mehr als 3,5% Salzgehalt aufweisen (Meerwasser), einen pH-Wert unter 4 besitzen und mehr als 3,5% gelöste Sulfate enthalten (Industrieabwasser).

3.2.2. Auswirkungen des umspülenden Wassers

Korrosion durch Wasserstoffionen

Starke Betonschäden treten auf, wenn das Grundwasser bzw. Oberflächenwasser Säuren enthält, die mit dem Kalziumkarbonatanteil des Betons leichtlösliche Salze ergeben. Säuren, die wasserunlösliche Kal-

ziumverbindungen bilden (z. B. Oxalsäure) greifen dagegen Beton nicht an. Nach TGL 11357 ist ein Wasser dann betonaggressiv, wenn der pH-Wert kleiner als 6 ist.

Der Hauptteil der natürlichen Wässer enthält Kohlendioxid. Jedes Wasser, das bei geringer Karbonathärte große Mengen an aggressivem kalklösendem Kohlendioxid enthält, ist daher betonaggressiv (siehe Tabelle 4). Der HEYER-Versuch (siehe Abschnitt 2.2.2.) gibt Aufschluß über den Anteil an kalkaggressivem Kohlendioxid.

Korrosion durch Sulfationen

Viele Brückenpfeiler und Betonfundamente sind durch Sulfationen zerstört worden, die mit dem Wasser in den Beton eindringen konnten. Sulfate setzen sich mit dem *Trikalziumaluminat* $3\,CaO \cdot Al_2O_3$ des Zementes um. Nach CANDLOT bildet sich dabei ein in Wasser schwerlösliches, komplexes Salz, das *Kalziumsulfoaluminathydrat:*

$$3\,CaSO_4 + 3\,CaO \cdot Al_2O_3 + 31\,H_2O \rightleftharpoons 3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3\,CaSO_4 \cdot 31\,H_2O \quad (17)$$

Dieses Salz hat ein größeres Volumen als die Ausgangsverbindung Trikalziumaluminat. Seine Entstehung führt zur Lockerung des Betongefüges, *Sulfattreiben* genannt.

Ergibt die Wasseranalyse Sulfatkonzentrationen größer als 200 mg/*l*, so empfiehlt sich die Verwendung von Zementen, die arm an Trikalziumaluminat sind. Sulfathüttenzement und sulfatresistenter Portlandzement erfüllen diese Forderung.

In Abwässern sind häufig betonzerstörende Inhaltsstoffe in höheren Konzentrationen anzutreffen, hierzu zählen Magnesium- und Ammoniumionen, Nitrationen und Schwefelwasserstoff.

3.2.3. Der Schutz des Betons

Neben der Auswahl geeigneter Zementsorten, die in begrenztem Umfange einer Korrosion widerstehen, ist es üblich, bei aggressivem Wasser den Beton zu isolieren.

Diesem Zweck dienen: Bitumenanstriche, Plastfolien, Glas- und Keramikplatten, Wasserglasanstriche und, als neuere Entwicklung, Anstriche oder Spachtelmassen auf der Basis säurefester Epoxidharze. Auch Silikone machen Beton und Mörtel wasserabweisend (hydrophob).

Zusammenfassung

Der Korrosionsvorgang bei Eisen beruht auf der Gleichung:

$Fe \rightleftharpoons Fe^{++} + 2\,e^-$

Der Korrosionsschutz hat diese Ionenbildung zu unterdrücken. Das geschieht durch Isolierung des Eisens vom angreifenden Medium Wasser (Bildung von Schutzschichten) oder dadurch, daß die elektronenaufnehmenden Oxydationsmittel (H^+-Ionen und O_2) in der Konzentration möglichst niedrig gehalten werden.

Im Beton sind Ionen bereits vorgebildet. Wasser und seine Inhaltsstoffe wirken auf Beton lösend („Auslaugung", häufig nach vorheriger chemischer Umsetzung). Der Betonschutz sieht daher eine Isolierung durch Schutzanstriche und Sperrschichten vor. Dem Sulfattreiben begegnet man durch Verwendung trikalziumaluminatarmer Zementsorten.

Aufgaben

8. Begründen Sie, warum durch die Korrosion des Eisens eine Verschiebung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes im korrodierenden Wasser erfolgt!
9. Vergleichen Sie Tabelle 4 mit den im Abschnitt 3.2. gemachten Ausführungen!
10. Warum kann ein stark kohlensäurehaltiges Wasser unbedenklich als Anmachwasser verwendet werden?

4. Kapitel: Anforderungen an Trink- und Kesselwasser

4.1. Anforderungen an Trinkwasser

Im Wassergesetz der Deutschen Demokratischen Republik vom 17. April 1963 heißt es im § 30, Abschnitt 1:

„Das Wasser in Wasserversorgungsanlagen ist vor Verunreinigungen zu schützen und in einem Zustand zu erhalten, der den Erfordernissen der Hygiene entspricht."

Fair [4] faßt die Anforderungen an Trinkwasser wie folgt zusammen:

1. Hygienische Eigenschaften: Wasser muß frei sein von Krankheitserregern, giftigen Substanzen und darf keine großen Mengen an mineralischen und organischen Stoffen enthalten.

2. Ästhetische Eigenschaften: Wasser muß frei sein von Färbung und Trübung, Geruch und Geschmack. Es soll niedrige Temperatur besitzen und reich an gelöstem Sauerstoff sein.

Bakteriologische Anforderungen

Während pathogene Bakterien überhaupt nicht vorhanden sein dürfen, gelten bezüglich der harmlosen Keime und der Colibakterien folgende Zahlen: Ungechlortes, gefiltertes Wasser: <100 Keime/m*l*, kein Colibakterium in 100 m*l*

gechlortes, gefiltertes Wasser: <10 Keime/m*l*, kein Colibakterium in 200 m*l*

Physikalisch-chemische Anforderungen (siehe auch Tabelle 5 im Anhang)

Das Wasser soll einen geringen Gesamtsalzgehalt aufweisen (möglichst um 300 mg/*l*), die Härte des Wassers betrage 4—8 °d (weiches Wasser).

Zur Vermeidung von Korrosion des Rohrnetzes muß das Wasser genügend Sauerstoff enthalten (>6 mg/*l*) und ein *Gleichgewichtswasser* sein.

Die Konzentration der Eisenionen darf 0,1 mg/*l* und die der Manganionen 0,05 mg/*l* nicht überschreiten.

4.2. Anforderungen an Kesselspeisewasser

Je nach Bauart und Betriebsdruck der Kesselanlage müssen an Kesselspeisewasser verschieden hohe Anforderungen gestellt werden. Ein Kesselspeisewasser, das bei Mitteldruckanlagen einen zufriedenstellenden Betrieb gewährleistet, kann bei Hochdruckanlagen die Betriebssicherheit auf das schwerste gefährden.

Nach SPLITTGERBER [11] soll das Speisewasser folgende Stoffe nicht oder in nur geringen Konzentrationen enthalten:

a) *Werkstoffangreifende Verbindungen* (freie Säuren, Sauerstoff, zu hohe Alkalität).

b) *Stoffe, die den Wärmeübergang stören durch Bildung von Belägen* (organische Stoffe (vor allem Öle), Härtebildner, SiO_2).

c) *Den Siedevorgang störende Stoffe* (Kolloide organischer und anorganischer Herkunft, zu großer Salzgehalt).

Nach heutigen Erkenntnissen läßt sich jeder Kessel mit einem praktisch salzfreien und völlig entgasten (d. h. sauerstoff- und kohlendioxidfreien) Wasser vom pH 7—9 betreiben, ohne daß es zu Störungen kommt. Die

Kosten für die Herstellung eines derartigen, qualitativ hervorragenden Kesselspeisewassers sind aber für Anlagen mit niederem Druck zu hoch. Für die vielen Niederdruck- und Mitteldruckanlagen ist daher ein gewisser Gehalt an Härte, Sauerstoff, organischen Stoffen und Salzen zulässig. Die Richtlinien für Kesselspeisewasser finden sich in der TGL 13853 (November 1962): „Stationäre Dampferzeuger, Kesselspeisewasser, Kesselwasser, Dampfreinheit, Grenzwerte".

Die Prüfung der genannten Wässer ist wiedergegeben in TGL 78-10215 „Kesselspeisewasser — Kesselwasser-Prüfmethoden".

5. Kapitel: Wasseraufbereitung

Die Art und Weise der Wasseraufbereitung richtet sich in der Hauptsache nach dem Verwendungszweck des aufbereiteten Wassers und nach der Beschaffenheit des Rohwassers.

Während die Grundwasserwerke bei einwandfreier Beschaffenheit des Rohwassers meist mit einer Entsäuerungs- und Enteisenungsanlage auskommen, erfordert die Aufbereitung eines stark verschmutzten Oberflächenwassers eine kompliziertere Technologie. Hier muß das Wasser oft viele Stationen durchlaufen und wird auf physikalischem, biologischem und chemischem Wege einer Reinigungskur unterzogen, bis es den jeweiligen Anforderungen entspricht. Grundsätzlich kann heute ein Wasser beliebiger Beschaffenheit in Wasser bester Qualität umgewandelt werden.

Über spezielle Probleme der Technologie können Sie sich im Bedarfsfalle anhand der angegebenen Literatur unterrichten.

5.1. Beseitigung von Schweb- und Trübstoffen

5.1.1. Klärung und Filterung

Die Klärung und die Filterung dienen der mechanischen Abtrennung von Schweb- und Trübstoffen.

Der eigentlichen Filterung wird häufig ein Klärbecken vorgeschaltet, um durch Verringerung der Fließgeschwindigkeit ein Absetzen der gröberen Sinkstoffe zu erreichen. Anschließend wird über Kies filtriert. Der Kies befindet sich entweder in offenen, meist rechteckigen Betonbecken oder in geschlossenen, druckfesten Stahlbehältern. Die Schicht-

höhe des Kieses liegt zwischen 1 und 3 m. Je nach der Fließgeschwindigkeit unterscheidet man zwei Filtertypen: *Langsamfilter*, die wegen des großen Platzbedarfes heute nicht mehr gebaut werden, und *Schnellfilter*. Die ersten besitzen eine Filtergeschwindigkeit von 0,1 bis 0,3 m pro Stunde, die letzten 2 bis 8 m pro Stunde.

Die Schnellfilter weisen eine Rückspüleinrichtung auf. Hierzu wird vom Filterboden aus ein Gemisch von Luft und Wasser durch den Filterkörper gedrückt. Dadurch werden Schlamm und Trübstoffe in kurzer Zeit herausgewirbelt.

5.1.2. Die Fällmittelbehandlung

Für die Reinigung eines stark verschmutzten Oberflächenwassers reichen Klärung und Filterung nicht aus. Abwasserkolloide organischer und anorganischer Natur werden von den Filtern nicht zurückgehalten. Um sie zu entfernen, setzt man dem Wasser vor der Filterung Fällmittel zu. Die gebräuchlichsten Fällmittel, auch Flockungschemikalien genannt, sind Aluminiumsulfat $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$ und Eisenchlorid $FeCl_3$.

Bei Zugabe zum Wasser laufen Hydrolysereaktionen ab:

$$Al_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O \rightleftharpoons 2\,Al(OH)_3 + 3\,H_2SO_4 \qquad (18)$$

$$FeCl_3 + 3\,H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3\,HCl \qquad (19)$$

Die entstehenden, praktisch unlöslichen Hydroxide bilden kolloidale Flocken. Durch sie werden die Schmutzwasserkolloide adsorbiert.

Da die kolloidalen Metallhydroxide nach einer gewissen Zeit „altern", d. h. unter Wasserabspaltung ihre Dichte erhöhen, lassen sie sich in großen Absetzbecken bei geringer Fließgeschwindigkeit des Wassers leicht abtrennen. Anschließend wird das Wasser filtriert, um restliche Flocken zu entfernen.

Die Hydrolysereaktionen (18) und (19) lassen Säuren entstehen. Die Fällmittelbehandlung hat daher eine Verschiebung des pH-Wertes zur Folge. Bei einer Fällung mit Aluminiumsulfat befindet sich der günstigste pH-Bereich zwischen 5,5 und 7, bei Eisenchlorid zwischen pH 5 und 6. In Wässern mit ausreichender Karbonathärte stellt sich dieser pH-Wert von selbst ein, da die Säuren durch die Hydrogenkarbonate gebunden werden (Pufferwirkung!):

$$Ca(HCO_3)_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons CaSO_4 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O \qquad (20)$$

$$Ca(HCO_3)_2 + 2\,HCl \rightleftharpoons CaCl_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O \qquad (21)$$

Bei weichen Talsperrenwässern macht sich eine Korrektur des pH-Wertes mit Kalkwasser erforderlich.

Der Chemikalienverbrauch an Aluminiumsulfat ergibt sich bei der Aufbereitung der mitteldeutschen Flußwässer aus der Faustformel:

$$\text{mg } Al_2(SO_4)_3/l \triangleq \frac{PV}{2}$$

PV bedeutet: mg $KMnO_4$-Verbrauch pro Liter (siehe Abschn. 2.4.2.).

5.2. Die Entsäuerung

Das Ziel der Entsäuerung ist es, dem Wasser seine Aggressivität gegenüber Metall und Baustoffen zu nehmen. In der Mehrzahl der Fälle muß die Entsäuerung aggressive Kohlensäure beseitigen, d. h. das *Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht* einstellen. Wegen des niedrigen Preises bietet sich Kalziumhydroxid in Form von *Kalkwasser* oder *Kalkmilch* zur Entsäuerung an:

$$Ca^{++} + 2\ OH^- + 2\ CO_2 \rightleftharpoons Ca^{++} + 2\ HCO_3^- \qquad (22)$$

Eine genaue pH-Kontrolle ist erforderlich, da Überdosierung u. U. zur Fällung von Kalziumkarbonat führt.

Der Entsäuerung dient auch ein alkalisches Filtermaterial, das unter dem Namen *Decarbolith* im Handel ist und in einer Körnung von 0,5—5 mm eingesetzt wird. Decarbolith ist ein halbgebrannter Dolomit der Zusammensetzung $CaCO_3 \cdot MgO$.

Vor allem der MgO-Anteil bindet Kohlensäure:

$$MgO + 2\ CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Mg^{++} + 2\ HCO_3^- \qquad (23)$$

5.3. Die Enthärtung des Wassers

Eine Enthärtung wird z. Zt. bei Trinkwasser nicht durchgeführt, wohl aber bei Produktionswässern der Industrie und bei Kesselspeisewasser. Es sind zwei verschiedene Verfahrensweisen in Gebrauch: *Fällverfahren* und *Ionenaustausch*. Die Bedeutung der Ionenaustauscher nimmt ständig zu. Ihre Vorteile sind größere Wirtschaftlichkeit und lange Lebensdauer.

5.3.1. Die Fällenthärtung

Das Prinzip der Fällenthärtung beruht auf der Überführung der wasserlöslichen Härtebildner in unlösliche Verbindungen, die abfiltriert werden.

Bei der *Entkarbonisierung* wird die Karbonathärte mittels Kalziumhydroxid gefällt und gleichzeitig die freie Kohlensäure neutralisiert:

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons 2\,CaCO_3\downarrow + 2\,H_2O \quad (24)$$

$$Mg(HCO_3)_2 + 2\,Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Mg(OH)_2\downarrow + 2\,CaCO_3\downarrow + 2\,H_2O \quad (25)$$

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons CaCO_3\downarrow + H_2O \quad (26)$$

Als Fällmittel dienen Weißkalk oder Bunakalk. Der Kalkverbrauch ergibt sich aus der Beziehung:

$$g\ CaO/m^3 \triangleq 10\,(KH + MgH + C) \quad (27)$$

Darin bedeuten: KH = Karbonathärte in °d
MgH = Magnesiahärte in °d
C = freies CO_2, umgerechnet in °d
(7,9 mg CO_2/l entsprechen 1 °d).

Das *Kalk-Soda-Verfahren* fällt die Karbonathärte mit Kalziumhydroxid wie bei der Entkarbonisierung. Zusätzlich wird die *Nichtkarbonathärte* mit Natriumkarbonat (Soda) gefällt:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightleftharpoons CaCO_3 + Na_2SO_4 \quad (28)$$

$$MgCl_2 + Na_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons Mg(OH)_2\downarrow + 2\,NaCl + CO_2 \quad (29)$$

Da diese Reaktionen recht träge verlaufen, wird meist in der Wärme (60—80 °C) gearbeitet.

Aus den Gleichungen ist ersichtlich, daß die Härtebildner als unlösliche Verbindungen abgetrennt werden können. Anstelle der Erdalkaliverbindungen tritt jedoch im Weichwasser eine äquivalente Menge an Alkalisalzen auf.

Der Chemikalienverbrauch an CaO ergibt sich aus der Beziehung (27), für Na_2CO_3 gilt:

$$g\ Na_2CO_3/m^3 \triangleq 18{,}9 \cdot NKH \quad (30)$$

Die erreichbare Resthärte beträgt beim Kalk-Soda-Verfahren 2—5 °d.

In vielen Fällen wird daher eine *Nachenthärtung* mit *Trinatriumphosphat* durchgeführt. Die Härtebildner werden dabei als unlösliches Kalzium- bzw. Magnesiumphosphat ausgeschieden.

5.3.2. Die Enthärtung mit Ionenaustauschern

Allgemeines zu Ionenaustauschern

Die modernen Kunstharzaustauscher (DDR Wofatite, WD Permutite und Lewatite) sind hochmolekulare Polymerisate oder Polykondensate, die im Gegensatz zu den chemisch indifferenten Plasten durch Einbau

von austauschaktiven Gruppen in das Harzgerüst reaktionsfreudig werden. Ihre weitgehende Chemikalien- und Wasserbeständigkeit haben sie aber mit den Plasten gemeinsam. Die *Kationenaustauscher* enthalten austauschaktive Gruppen sauren Charakters, z. B. phenolische Hydroxylgruppen, Sulfonsäuregruppen —SO_3H oder Karboxylgruppen —COOH usw.

In den *Anionenaustauschern* finden sich basische Gruppen, vor allem primär, sekundär, tertiär, quaternär gebundener Stickstoff:

$$-N\begin{matrix}H\\H\end{matrix}; \quad -N\begin{matrix}R\\H\end{matrix}; \quad -N\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}; \quad -\overset{\oplus}{N}\begin{matrix}R\\R'\\R''\end{matrix}.$$

Beim *Kationenaustausch* können von den in feinkörniger Form gelieferten Austauschermassen die Metallionen (z. B. Me^{++}) der Lösung gegen Metallionen (Enthärtung) oder gegen Wasserstoffionen ausgetauscht werden.

$$Me^{++} + Na_2\text{-Austauscher} \rightleftharpoons 2\,Na^+ + Me\text{-Austauscher} \qquad (31)$$

$$Me^{++} + H_2\text{ -Austauscher} \rightleftharpoons 2\,H^+ + Me\text{-Austauscher} \qquad (32)$$

Vom *Anionenaustauscher* wird ein Austausch der Säurerestionen (z. B. A^{++}) gegen Hydroxidionen erwartet:

$$A^{++} + (OH)_2\text{-Austauscher} \rightleftharpoons 2\,OH^- + A\text{-Austauscher} \qquad (33)$$

(A = beliebiges Anion)

Die Kombination von Kationenaustauschern (H-Form) und Anionenaustauschern (OH-Form) führt bei Hintereinanderschaltung zur *Vollentsalzung*.

Da der Austausch im äquivalenten Verhältnis erfolgt, werden die aus dem Kationenaustauscher austretenden Wasserstoffionen von den im Anionenaustauscher freiwerdenden Hydroxidionen neutralisiert:

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O \qquad (34)$$

Da die einzelnen Austauschertypen je nach Art der austauschaktiven Gruppen schwach bzw. stark sauer oder schwach bzw. stark basisch sind, ergeben sich unterschiedliche Einsatzmöglichkeiten. Ein stark saurer Ionenaustauscher (z. B. Wofatittypen KPS, F und P) vermag alle Kationen durch Wasserstoffionen zu ersetzen, während ein schwach saurer Austauscher (Wofatit CP und CN) nur die Kationen der schwachen Säuren Kohlensäure und Kieselsäure austauscht.

Ein stark basischer Anionenaustauscher (z. B. Wofatit SBW) tauscht alle Anionen aus, während ein schwach basischer (Wofatit N) nur die Anionen starker Säuren bindet. Die Anionen der Kieselsäure und der Kohlensäure können daher nur von einem stark basischen Austauscher zurückgehalten werden.

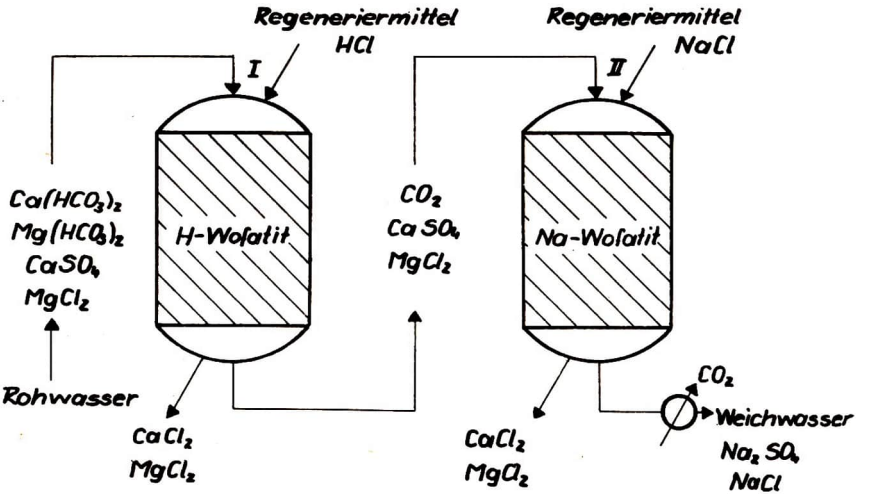


Bild 3. Schaltschema einer Einstromenthärtung

Die Regenerierung des völlig beladenen, d. h. erschöpften Austauschers erfolgt in Umkehrung der Gleichungen (31) bis (33). Die Na-Form des Kationenaustauschers erhält man durch Behandeln mit Kochsalzlösung (5—10%ig), die H-Form wird rückgebildet durch Behandeln mit Salzsäure (5—10%ig).

Der Anionenaustauscher wird mit etwa 5%iger Natronlauge regeneriert. Das Regenerierungsmittel muß im Überschuß angewandt werden.

Ionenaustauschenthärtung nach dem Einstromverfahren

Das vorgereinigte Wasser durchläuft nacheinander einen schwach sauren Kationenaustauscher in der H-Form (z. B. Wofatit CN) und einen stark sauren Kationenaustauscher in der Na-Form (z. B. Wofatit KPS).

Im Filter I spielen sich folgende Umsetzungen ab:

$$Ca(HCO_3)_2 + H_2\text{-Austauscher} \rightleftharpoons Ca\text{-Austauscher} + 2\ CO_2 + 2\ H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 + H_2\text{-Austauscher} \rightleftharpoons Mg\text{-Austauscher} + 2\ CO_2 + 2\ H_2O$$

Im Filter I wird das Rohwasser demnach von seiner Karbonathärte befreit. Diese Teilenthärtung ist zugleich eine Teilentsalzung.

Im Filter II laufen folgende Umsetzungen ab:

$$CaSO_4 + Na_2\text{-Austauscher} \rightleftharpoons Ca\text{-Austauscher} + Na_2SO_4$$

$$MgCl_2 + Na_2\text{-Austauscher} \rightleftharpoons Mg\text{-Austauscher} + 2\ NaCl$$

Im Filter II werden also die Erdalkaliionen gegen Natriumionen ausgetauscht, diese Enthärtung verläuft ohne Veränderung des Gesamtsalzgehaltes.

Das im Weichwasser enthaltene Kohlendioxid muß durch eine Entgasungsanlage entfernt werden.

Die erreichbare Resthärte liegt bei diesem Verfahren um 0,05 °d und der pH-Wert bei etwa 7. Es wird vor allem bei hohen Karbonathärten (bis 20 °d) zur Kesselspeisewasseraufbereitung in Nieder- und Mitteldruckdampfkraftanlagen eingesetzt.

5.4. Entfernung von Eisen und Mangan

Das Prinzip der Enteisenung und Entmanganung beruht auf der Überführung der wasserlöslichen zweiwertigen Metallionen in die unlöslichen Oxidhydrate, die sich besonders leicht nach der Oxydation mit Luftsauerstoff bilden. Zu diesem Zwecke muß das Wasser möglichst mit Luftsauerstoff gesättigt werden. Dies geschieht in offenen Anlagen durch Verdüsung des Wassers, durch Rieselung über Reisig oder

über Steinpackungen. Vielfach genügt es auch, wenn das Wasser mehrfach in dünner Schicht über eine gleichmäßige Fliesenkante stürzt. Bei geschlossenen Anlagen wird Druckluft zugesetzt.

5.4.1. Enteisenung

Durch Luftsauerstoff wird das Eisen(II)-ion oxydiert:

$$Fe^{++} \rightleftharpoons Fe^{+++} + e^- \qquad (35)$$

Die Hydroxidionenkonzentration eines annähernd neutral reagierenden Wassers reicht immer aus, um Eisen(III)-hydroxid zu fällen, da dieses ein sehr kleines Löslichkeitsprodukt hat:

$$Fe^{+++} + 3\ OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_3 \qquad (36)$$

Das Eisen(III)-hydroxid geht durch Zusammenlagerung in stark wasserhaltige Molekülkomplexe über, die wir als kolloides Eisen(III)-oxidhydrat kennen. Durch geeignete Maßnahmen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann (Kontakt mit bereits ausgeflocktem Eisenhydroxidschlamm, Regulierung des pH-Wertes evtl. Zerstörung von Schutzkolloiden[1] usw.), muß die Solform des Eisen(III)-oxidhydrates am isoelektrischen Punkt[1] in die Gelform umgewandelt werden:

$$[FeO(OH)]_x\text{-Sol} \xrightleftharpoons{\text{Koagulation}} [FeO(OH)]_y\text{-Gel} \qquad (37)$$

Die Gelform ist wegen ihrer grobflockigen Beschaffenheit leicht mit Kiesfiltern aus dem Wasser zu entfernen.

Offene Enteisenungsanlagen bestehen aus einer Belüftungsanlage, einem Koagulationsbecken, in dem die Ausflockung erfolgt und einer Filteranlage. Geschlossene Anlagen bedienen sich der Druckbelüftung und benutzen mit Kies gefüllte Stahlkessel zur Kontaktkoagulation und Filterung.

Eine Entsäuerungsanlage auf der Basis von Decarbolith (siehe Abschnitt 5.2.) begünstigt die Ausfällung von Eisen(III)-oxidhydrat. Die alkalische Filtermasse bindet die nach Oxydation der Eisen(II)-Verbindungen hydrolytisch entstandenen Säuren und verschiebt so die Gleichgewichte zugunsten des Eisen(III)-hydroxides:

$$4\ Fe(HCO_3)_2 + O_2 + 2\ H_2O \rightleftharpoons 4\ Fe(OH)_3 + 8\ CO_2 \qquad (38)$$

$$4\ FeSO_4 + O_2 + 10\ H_2O \rightleftharpoons 4\ Fe(OH)_3 + 4\ H_2SO_4 \qquad (39)$$

Bei geringen Eisengehalten übernimmt ein Decarbolithfilter ohne Schwierigkeiten die Entfernung von Eisen.

---

[1] siehe Lehrbrief „Lösungen, disperse Systeme", 4. Kap.

5.4.2. Entmanganung

Um Mangan aus dem Wasser auszufällen, müssen die sehr hydrolysebeständigen Mangan(II)-Verbindungen durch Luftsauerstoff zu Mangan(IV)-verbindungen oxydiert werden:

$$Mn^{++} \rightleftharpoons Mn^{++++} + 2\,e^- \qquad (40)$$

Während die Oxydation der Eisen(II)-ionen bereits im neutralen und schwach sauren Bereich beim Stehen des Wassers an der Luft erfolgt, hat für eine ausreichende Entmanganung der pH-Wert des Wassers bei 9 bis 10 zu liegen. Das bei diesem pH-Wert entstandene Mangan(II)-hydroxid wird durch Sauerstoff leicht oxydiert. Die Solform des Mangan(IV)-oxidhydrates wandelt sich nach einer gewissen Reaktionszeit in die leicht filtrierbare Gelform um:

$$2\,Mn(OH)_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,MnO(OH)_2 \qquad (41)$$

$$[MnO(OH)_2]_x\text{-Sol} \xrightleftharpoons{\text{Koagulation}} [MnO(OH)_2]_y\text{-Gel} \qquad (42)$$

Die Entwässerung des Mangan(IV)-oxidhydrates ergibt Braunstein MnO_2, dessen Farbe dunkelbraun bis schwarz ist. Der braunsteinhaltige Filterkies ist daher an seiner dunklen Färbung zu erkennen.

Die Entmanganung kann aber auch bei pH-Werten um den Neutralpunkt herum betrieben werden, wenn die *adsorptiv-katalytische Entmanganung* angewandt wird. Hierzu werden die Oberflächen von Spezialfiltermaterialien (Permutite und halbgebrannte Dolomite) mit Mangan(IV)-oxidhydrat beladen. Dies kann so erfolgen, daß man am Filtermaterial Mangan(II)-ionen und Kaliumpermanganat umsetzt:

$$3\,Mn^{++} + 2\,MnO_4^- + 7\,H_2O \rightleftharpoons 5\,MnO(OH)_2 + 4\,H^+ \qquad (43)$$

Das wegen seiner riesigen Oberfläche hochaktive Mangan(IV)-oxidhydrat kann im Wasser enthaltene Mangan(II)-ionen adsorbieren. Die Mangan(II)-ionen werden dann bei ausreichendem Sauerstoffgehalt wahrscheinlich katalytisch oxydiert. Damit erklärt sich die Erfahrungstatsache, daß eingearbeitete Filter, d. h. bereits mit Mangan(IV)-oxidhydrat beladene, eine um das Vielfache höhere Entmanganungsleistung haben als neue Filter.

Eine Reihe von Bakterien vermag die Oxydation von Mangan(II)-ionen zum Energiegewinn auszunutzen:

$$2\,Mn(OH)_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,MnO(OH)_2 + 40\ kcal \qquad (44)$$

In ihren Schleimhüllen speichern diese Bakterien dann das Mangan(IV)-oxidhydrat.

In einem Dresdener Wasserwerk wird diese Fähigkeit der manganspeichernden Bakterien zur *biologischen Entmanganung* ausgenutzt. Man siedelt die manganoxydierenden Lebewesen in Filtern an und hat damit gute Erfolge. Sicherlich ist bei dieser Methode auch die adsorptiv-katalytische Entmanganung mitbeteiligt.

5.5. Entkeimung

Nach Gesetz vom 23. 8. 1951 sind sämtliche Oberflächenwässer, die als Trinkwasser verwendet werden, laufend zu desinfizieren. Weiterhin muß bei Rohrneuverlegungen und Rohrbrüchen desinfiziert werden. Und schließlich ist in Brauchwässern eine Entkeimung und Abtötung anderer Organismen notwendig, wenn in Folge hohen Nährstoffgehaltes die Massenentwicklung von Lebewesen begünstigt wird, so in Kühlwässern und anderen Kreislaufwässern.

Die Chlorung

Das Chlor ist als Entkeimungsmittel in Deutschland seit 1894 in Anwendung. Es hat sich wegen seiner wirtschaftlichen und wirksamen Anwendung überall durchgesetzt und ist heute das meist gebrauchte Wasserdesinfektionsmittel. Gasförmiges Chlor wird über Dosierungsanlagen aus Chlorflaschen in einen Teilstrom des Wassers eingeleitet und dieser dem Hauptstrom zugegeben.

Im Wasser setzt sich das Chlor mit den Hydroxidionen um:

$$Cl_2 + OH^- + H^+ \rightleftharpoons HOCl + Cl^- + H^+ \qquad (45)$$

Die entstandene *unterchlorige Säure* HOCl ist schwach dissoziiert, sie wird in der Hauptsache für die Keimtötung verantwortlich gemacht:

$$HOCl \rightleftharpoons H^+ + OCl^- \qquad (46)$$

Als starkes Oxydationsmittel zerstört die unterchlorige Säure lebenswichtige Fermentsysteme des Bakterienkörpers und tötet dadurch den Einzeller.

Die im Wasser enthaltenen Reduktionsmittel (Eisen(II)-verbindungen, organische Stoffe) verbrauchen einen Teil des Chlors. Die von diesen Verbindungen verursachte Abnahme des Chlorgehaltes wird *Chlorzehrung* genannt.

Im allgemeinen hat man die Chlordosierung so vorzunehmen, daß im Wasser der entferntesten Entnahmestellen des Trinkwassernetzes ein Chlorüberschuß von 0,1 mg/*l* verbleibt.

Die entkeimende Wirkung ist bei niedrigen pH-Werten größer. Bei stark bakterienhaltigen Wässern sollte daher die Chlorung schon vor der Entsäuerung erfolgen.

Neben dem Chlor sind Salze der unterchlorigen Säure in Gebrauch, die ähnliche Wirkung aufweisen:

Natriumhypochloritlösung (Chlorlauge, Bleichlauge, NaOCl) mit etwa 15% wirksamem Chlor.

Chlorkalk, ein Gemisch aus Kalziumhypochlorit [$Ca(OCl)_2$] und Kalziumhydroxid, mit etwa 35% wirksamen Chlor. Chlorkalk wird wegen der Rückstandsbildung meist nur für die Abwasserdesinfektion verwendet.

Kalziumhypochlorit, $Ca(OCl)_2$, mit bis zu 80% wirksamen Chlorgehalt.

Die Geschmacksgrenze des Chlors wird von den Wasserwerken selten überschritten. Trotzdem häufen sich in den letzten Jahren die Klagen der Verbraucher über den angeblichen starken „Chlorgeschmack" des Wassers. Die Gründe liegen in der verstärkten Heranziehung von phenolverschmutztem Oberflächenwasser zur Trinkwasserversorgung. Chlor substituiert in den Phenolen Wasserstoffatome, es bilden sich Chlorphenole, die einen auffälligen Krankenhausgeruch und Medizingeschmack haben. Meist gleichzeitig anwesende organische Stoffe anderer Art ergeben einen muffigen Beigeschmack, auch Treibstoffgeruch und -geschmack werden häufig beobachtet.

Es werden daher jetzt Verfahren interessant, die diese Nebenwirkungen des Chlors nicht zeigen.

Die *Ozonisierung* wird in immer stärkerem Umfange von Wasserwerken angewandt, die Oberflächenwasser entnehmen. Die schlechter werdende Wasserqualität zwang sie zur Aufnahme dieses stromintensiven, jedoch hochwirksamen Verfahrens.

Die Energie stiller elektrischer Entladungen spaltet Luftsauerstoffmoleküle:

$$O_2 \rightleftharpoons O + O \tag{47}$$

Der atomare Sauerstoff bildet mit molekularem Sauerstoff Ozon:

$$O_2 + O \rightleftharpoons O_3 \tag{48}$$

Die aus dem Ozongenerator kommende ozonhaltige Luft wird dann mit dem Wasser gemischt. Ozon kann wegen seiner hohen Oxydationskraft nicht nur Bakterien töten, sondern auch organische Stoffe zerstören. Die meisten unangenehmen Geruchs- und Geschmacksträger werden durch Ozon abgebaut.

In einigen Wasserwerken kombiniert man die Ozonisierung mit dem Adsorptionsmittel Aktivkohle und beseitigt so auch stärkere Verschmutzungen.

Die *Chlordioxidbehandlung* des Wassers wird dort angewandt, wo Chlor wegen des Phenolgehaltes geschmackliche und geruchliche Nachteile bringt. Das hochexplosive und stark oxydierende gelbe Gas Chlordioxid kann ebenfalls wie Ozon nur an Ort und Stelle erzeugt werden. Zu diesem Zweck werden in das zu entkeimende Wasser gleichzeitig Natriumchloritlösung $NaClO_2$ und über eine Chlordosierungsanlage gasförmiges Chlor eingeleitet. Im Wasser bildet sich ClO_2:

$$2\,NaClO_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2\,NaCl + 2\,ClO_2 \qquad (49)$$

Nach dieser Methode wird eine einwandfreie Entkeimung bei weitgehender Vermeidung des Chlorphenolgeschmackes erreicht. Die Wasserwerke von Dresden, Magdeburg, Halle/Saale arbeiten nach diesem Verfahren.

Silbersalze werden zur Entkeimung verseuchter Brunnen, von Behältern der Getränke- und Lebensmittelindustrie und zur Frischerhaltung des Trinkwassers auf Schiffen eingesetzt. Die erforderliche Konzentration beträgt etwa 0,3 mg Ag^+/l.

In Brauchwasserkreisläufen und auch in Schwimmbädern dienen *Kupfersalze*, meist $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, der Bekämpfung von Algen. Auch hier muß die Konzentration etwa bei 0,3 mg Cu^{++}/l liegen.

Zusammenfassung

Da bei dem steigenden Wasserbedarf von Bevölkerung und Industrie immer größere Wassermengen aus Oberflächenwasser entnommen werden müssen, rücken wegen der vielen organischen und anorganischen Substanzen, die zu entfernen sind, leistungsfähige Aufbereitungsverfahren in den Mittelpunkt des Interesses.

Grobflockige Trüb- und Sinkstoffe entfernt man mit Hilfe von Klärung und Filterung.

Inhaltsstoffe des Wassers, die kolloide Dimensionen aufweisen, werden von den üblichen Filtern nicht zurückgehalten. Sie werden daher durch Zugabe ebenfalls kolloider Fällmittel adsorptiv gebunden und ausgefällt.

Der großen Zahl von echt gelösten Substanzen begegnet man mit chemischen und physikalischen, z. T. auch mit biologischen Methoden. Die Entsäuerung, vor allem dem Korrosionsschutz dienend, benutzt Basen und basisch reagierende Stoffe, um die Säuren des Wassers zu binden.

Zur Enthärtung des Wassers dienen die Fällverfahren und das Ionenaustauschverfahren. Ionenaustauscher lassen sich auch zur völligen Entsalzung des Wassers verwenden.

Gelöste zweiwertige Eisen- und Manganverbindungen werden durch Luftsauerstoff oxydiert, die entstandenen Eisen(III)- und Mangan(IV)-ionen werden durch Hydroxidionen gefällt und können nach Koagulation abfiltriert werden.

Die bakteriologischen Verunreinigungen des Wassers werden durch Fällmittelbehandlung und Filtration stark reduziert, die Restkeimgehalte dezimiert man durch meist oxydativ wirkende Chemikalien, vorwiegend Chlor, bis das Wasser den Anforderungen der Hygiene entspricht. Begleiterscheinungen der Industrieabwasserverschmutzung und Verölung der Wasservorkommen sind unangenehme Gerüche und eine breite Geschmacksskala. Durch Adsorptionsmittel, wie Aktivkohle und durch oxydative Zerstörung, z. B. durch Ozon, versucht man in vielen Wasserwerken, die Urheber dieser Übelstände zu beseitigen.

Aufgaben

11. Welches sind die Ziele einer Fällmittelbehandlung des Wassers?
12. Berechnen Sie die Kalziumhydroxidmenge, die zur Neutralisation von 60000 m^3 Wasser täglich notwendig ist, wenn 1 Liter des Wassers $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ Val Säure enthält!
13. Geben Sie die wesentlichen Reaktionsabläufe bei der Entfernung von Eisen und Mangen aus dem Wasser an!
14. Welches sind die Verfahren zur Entkeimung des Wassers?

Antworten und Lösungen

1.a) Man unterscheidet je nach Art der die Härte verursachenden Kationen *Kalziumhärte* und *Magnesiumhärte.*

In den Wasseranalysen werden ihre Konzentrationen meist als mg CaO/*l* bzw. mg MgO/*l* angegeben.

b) Weiterhin unterscheidet man nach Art der im Wasser enthaltenen Anionen *Karbonathärte* und *Nichtkarbonathärte.*

Als Karbonathärte bezeichnet man den Anteil der Kalzium- und Magnesiumionen, umgerechnet auf Grad deutscher Härte, der den Karbonat- und Hydrogenkarbonationen äquivalent ist.

Der Rest der Härtebildner wird Nichtkarbonathärte genannt. Die Summe beider Härtearten ist die Gesamthärte.

2. 40 mg Ca^{++} sind äquivalent 56 mg CaO

240 mg Ca^{++} sind äquivalent $\frac{56 \cdot 240}{40} = \underline{336 \text{ mg CaO}}$,

da 1 °d ≙ 10 mg CaO/*l*, liegen vor

$\frac{336}{10}$ ≙ 33,6 °d *Kalziumhärte.*

24 mg Mg^{++} sind äquivalent 40 mg MgO

120 mg Mg^{++} sind äquivalent $\frac{40 \cdot 120}{24} = \underline{200 \text{ mg MgO}}$,

da 1 °d ≙ 7,14 mg MgO/*l*, liegen vor

$\frac{200}{7{,}14}$ ≙ 28 °d *Magnesiumhärte.*

Die Summe beider Härtearten ergibt 33,6 ° + 28 ° = **61,6 °d**

(Die Atomgewichte sind hier und in den folgenden Berechnungen gerundet.)

3. 35 °d Kalkhärte entsprechen 350 mg CaO/*l* bzw. 3500 mg CaO/10 *l*

56 mg CaO sind äquivalent 40 mg Ca^{++}

3500 mg CaO sind äquivalent $\frac{40 \cdot 3500}{56} = \underline{2500 \text{ mg } Ca^{++}}$

Lt. Gleichung (1) ist 1 Grammion Ca^{++} äquivalent der Menge von 2 Mol $C_{15}H_{31}COONa$. Daher:

40 g Ca^{++}: 556 g $C_{15}H_{31}COONa$ = 2,5 g Ca^{++}: x

$$x = \frac{556 \cdot 2{,}5}{40} = \underline{\underline{34{,}75 \text{ g } C_{15}H_{31}COONa}}$$

Durch 10 *l* Wasser mit 35 °d Kalkhärte werden 34,75 g Natriumpalmitat ausgefällt.

4. Der m-Wert 1,9 besagt, daß 1 *l* des Untersuchungswassers 1,9 mVal Säure bindet.

Lt. Gleichung (3) sind die Ursache Hydrogenkarbonationen, die sich mit den Wasserstoffionen zu Kohlendioxid und Wasser umsetzen.

Es sind also im Wasser 1,9 mVal HCO_3^-/l und auch die äquivalente Menge CaO, d. h. 1,9 mVal CaO/*l*, enthalten.

$$1{,}9 \text{ mVal } HCO_3^-/l \cdot 61 \frac{\text{mg}}{\text{m Val}} = \underline{\underline{115{,}9 \text{ mg } HCO_3^-/l}}$$

$$1{,}9 \text{ mVal CaO}/l \cdot \frac{56 \text{ mg}}{2 \text{ m Val}} = \underline{\underline{53{,}2 \text{ mg CaO}/l}}$$

5. Einige organische Stoffe wirken direkt reduzierend und damit sauerstoffzehrend.

Der überwiegende Teil der organischen Substanz wird jedoch von Bakterien und Pilzen als Nährstoffquelle benutzt und oxydiert. Den dazu notwendigen Sauerstoff entnehmen diese Lebewesen dem Wasser.

6. Eisenionen, sowohl in der zweiwertigen, als auch in der dreiwertigen Form, haben eine große Affinität zu Hydroxidionen. Die entstandenen Eisenhydroxide dissoziieren nur sehr schwach.

Löst man Eisen(III)-chlorid in Wasser, so bildet sich aus Eisen(III)-ionen und Hydroxidionen Eisen(III)-hydroxid:

$$Fe^{+++} + 3\ OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_3$$

Der Eingriff in das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers führt zu einer sauren Reaktion der Lösung, da die Chloridionen keine Wasserstoffionen binden:

$$FeCl_3 + 3\ H^+ + 3\ OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3\ H^+ + 3\ Cl^-$$

7. Die Wertigkeitsänderung des Eisens bei der Oxydation ist 1:

$Fe^{++} \rightleftharpoons Fe^{+++} + e^-$

1 Val Eisen entspricht daher $\frac{56}{1}$ g.

1 Val Sauerstoff entspricht $\frac{16}{2}$ g.

Berechnung: 56 g Fe^{++}: 8 g O_2 = $1 \cdot 10^{-3}$ g Fe^{++}: x g O_2

$$x = \frac{8 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{56} = 0{,}142 \cdot 10^{-3} \text{ g } O_2$$

$$x = \underline{\underline{0{,}142 \text{ mg } O_2}}$$

Zur Oxydation von 1 mg Eisen(II)-ion sind 0,142 mg Sauerstoff erforderlich.

8. Die Korrosion des Eisens führt im Wasser zu einer Zunahme der Hydroxidionenkonzentration.

Dadurch muß im Gleichgewichtswasser das Löslichkeitsprodukt von Kalziumkarbonat überschritten werden und dieses zusammen mit Rost auf Eisen Ablagerungen bilden: Kalk-Rost-Schutzschicht.

10. Die beim Anmachen des Zementes entstehende Lösung ist stark basisch. Die Kohlensäure wird in Gegenwart hoher Hydroxidionenkonzentrationen praktisch quantitativ in Karbonate überführt (vergl. Abschnitt 2.2.1.). Es entsteht Kalziumkarbonat als unschädliches, die Festigkeit des Betons förderndes Salz.

11. Substanzen kolloider Dimensionen, wie sie in Oberflächenwasser häufig vorkommen, werden von den üblichen Filtermaterialien nicht zurückgehalten. Hier wird die Fällmittelbehandlung eingesetzt. Die Schmutzwasserkolloide werden von den Fällmitteln, die ebenfalls Kolloide sind, adsorptiv gebunden und nach Koagulation zusammen mit den Fällmitteln aus dem Wasser entfernt.

12. Da 1 *l* Wasser $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ Val Säure enthält, sind auch $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ Val $Ca(OH)_2$ zur Neutralisation nötig.

Für 60000 $m^3 = 6 \cdot 10^7\ l$ sind

$6 \cdot 10^7\ l \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-4}$ Val $Ca(OH)_2/l$ nötig.

1 Val $Ca(OH)_2 \triangleq \frac{74}{2}$ g $Ca(OH)_2 = 37$ g $Ca(OH)_2$

$6 \cdot 10^7\ l \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-4}$ Val $Ca(OH)_2/l \triangleq 6 \cdot 10^7\ l \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-4} \cdot 37$ g $Ca(OH)_2/l$

$= \underline{\underline{288{,}6 \text{ kg } Ca(OH)_2}}$

Zur Neutralisation von 60000 m^3 Wasser sind
288,6 kg $Ca(OH)_2$ notwendig.

12. a) Entfernung von Eisen:

$Fe^{++} \rightleftharpoons Fe^{+++} + e^-$

$Fe^{+++} + 3\ OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_3$

$x\ Fe(OH)_3 \xrightarrow{-H_2O} [FeO(OH)]_x\text{-Sol} \xrightarrow{\text{Koagulation}} [FeO(OH)]_y\text{-Gel}$

b) Entfernung von Mangan:

$Mn^{++} \rightleftharpoons Mn^{++++} + 2\ e^-$

Bei ausreichender Hydroxidionenkonzentration wird das Mangan(II)-ion gefällt:

$Mn^{++} + 2\ OH^- \rightleftharpoons Mn(OH)_2$

Luftsauerstoff wirkt dann oxydierend auf das Mangan(II)-hydroxid ein:

$2\ Mn(OH)_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\ MnO(OH)_2$

$[MnO(OH)_2]_x\text{-Sol} \xrightarrow{\text{Koagulation}} [MnO(OH)_2]_y\text{-Gel}$

13. Der überwiegende Teil der Entkeimungsverfahren bedient sich oxydativ wirkender Chemikalien.

Chlor, Hypochlorite und Chlordioxid werden in solchen Mengen dem Wasser zugesetzt, daß eine sichere Keimabtötung gewährleistet ist.

Daneben gewinnt die Ozonisierung des Wassers immer mehr an Bedeutung, da sie keine geschmackliche Beeinträchtigung des Wassers nach sich zieht.

In geringerem Umfange werden zur Entkeimung Salze des Edelmetalls Silber eingesetzt. Ihre Bedeutung liegt vor allem in der gelegentlichen Entseuchung von Brunnen und Behältern.

Anhang

Tabelle 1 Flußwasserzusammensetzung

Inhaltsstoffe	Elbe bei Wittenberge	Mulde bei Bitterfeld	Saale bei Weißenfels	Saale bei Calbe
Gesamthärte °d	10—14	8—14	25—38	43
CaO in °d	7—9	6—11	19—29	26
MgO in °d	3—5	2—3	6—9	17
Karbonathärte °d	6—7	1,5—2,5	8—11	8
Chloridionen mg/*l*	180—350	50—90	180—260	1100—1200
Sulfationen mg/*l*	15—140	100—140	250—275	300

Tabelle 2 Meerwasserzusammensetzung

Inhaltsstoffe mg/*l*	Ostsee Saßnitz	Nordsee Borkum	Ärmelkanal
Abdampfrückstand	8700	31720	38320
Ca^{++}	142	324	467
Mg^{++}	305	1080	1340
SO_4^{--}	630	2175	2800
Cl^-	4504	16216	19958
Na^+	2400	8750	10850
K^+	110	440	475

Tabelle 3 Keimzahlen in verschiedenen Wässern

	Gesamtkeimzahl pro ml	Colikeime pro ml	Typhusbakterien u. ä. Erreger
Echtes Grundwasser unbehandelt	0	0	0
Seewasser	$\sim 5 \times 10^2$	1—10	0
Großstädtisches Abwasser, unbehandelt	$\sim 2 \times 10^6$	$\sim 10^5$	+
Großstädtisches Abwasser, mechanisch gereinigt	$\sim 10^6$	$\sim 5 \times 10^4$	+
Biologisch gereinigtes Abwasser	$\sim 5 \times 10^3$	~ 100	—
Flußwasser, verunreinigt	$\sim 10^5$	$\sim 10^4$	+
Derselbe Fluß nach 3 tägiger Fließzeit, ohne Verunreinigung	$\sim 5 \times 10^3$	$\sim 10^2$	—

Tabelle 4 Aggressivität des Wassers in Abhängigkeit von der Menge der Inhaltsstoffe (Auszug aus TGL 11357)

	Vorwiegend chemische Umsetzungen Begleiterscheinung: Auslaugung Säurewirkung, Austauschvorgänge			Chemische Umsetzungen und Treiberscheinung Begleiterscheinung: Auslaugung vorwiegend Bildung von		
				Ettringit[1] und Gips	Gips und Ettringit	Gips, Magnesiumhydroxid Ammoniumsalze
Agressivität des Wassers	pH-Wert	Kalklösende Kohlensäure kalklösendes CO_2 mg/l	bei Karbonathärte °d	Sulfat SO_4^{2-} bei gleichzeitiger Anwesenheit von Mg^{2+} < 100 mg/l NH_4^+ < 100 mg/l Cl^- < 1000 mg/l mg/l	 Cl^- ≧ 1000 mg/l mg/l	Mg^{2+} ≧ 100 mg/l NH_4^+ ≧ 100 mg/l mg/l
nicht betonaggressiv	>6	<10	>2,0	<200	<250	<100
schwach betonaggressiv	6,0 bis 5,5	<10 10 bis 40	0,2 bis 2,0 >2,0	200 bis 350	250 bis 400	100 bis 200
mittel betonaggressiv	5,5 bis 5,0	<10 10 bis 40 40 bis 90	<0,2 0,2 bis 2,0 >2,0	350 bis 600	400 bis 700	200 bis 350
stark betonaggressiv	5,0 bis 4,0	10 bis 40 40 bis 90 >90	<0,2 >2,0 bei jed. Härt.	600 bis 1200	700 bis 1500	350 bis 600
sehr stark betonagressiv	4,0 bis 3,0	—	—	>1200	>1500	>600

[1]) Ettringit = Kalziumsulfoaluminathydrat

Tabelle 5 Anforderungen an Trinkwasser

Bestandteile	Konzentration in mg/l bei guten Wässern	Grenzwerte in mg/l
Abdampfrückstand	<500	1000
Cl^-	< 30	250
SO_4^-	< 60	200
NO_3^-	möglichst wenig	40
NO_2^-	soll fehlen	Spuren
PO_4^{---}	Spuren	—
NH_4^+	Spuren	—
Cu^{++}	soll fehlen	0,2
Pb^{++}	soll fehlen	0,35
Fe^{++}	möglichst wenig	0,1
Mn^{++}	möglichst wenig	0,05
O_2	möglichst gesättigt	—
$KMnO_4$-Verbrauch	möglichst gering	12
Gesamthärte	4—8 °d	20—30 °d

Literaturverzeichnis

[1] *Biczok, Imre:* Beton-Korrosion, Betonschutz. VEB Verlag für Bauwesen, Berlin 1960

[2] *Czensny, R.:* Wasser-, Abwasser- und Fischereichemie. VEB Verlag Technik, Berlin 1960

[3] Deutsche Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1954

[4] *Fair-Geyer:* Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung. VEB Verlag für Bauwesen, Berlin 1961

[5] *Freier, R.:* Kesselspeisewasser, Technologie, Betriebsanalyse. Walter de Gruyter, Berlin 1958

[6] *Höll, K.:* Wasser-Untersuchung, Beurteilung, Aufbereitung. Walter de Gruyter, Berlin 1960

[7] *Klut-Olszewski:* Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle. Springer Verlag, Berlin 1945

[8] *Liebmann, H.:* Handbuch der Frischwasser- und Abwasserbiologie Fischer Verlag, Jena 1960

[9] *Liesche-Paschke:* Beton in agressiven Wässern. VEB Verlag für Bauwesen, Berlin 1962

[10] *Salinger, Chr. M.:* Kraftwerkschemie. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1964.

[11] *Sierp, F.:* Die gewerblichen und industriellen Abwässer. Springer Verlag, Berlin 1959

[12] *Splittgerber, A.:* Wasseraufbereitung im Dampfkraftbetrieb. Springer Verlag, Berlin 1954

[13] *Tödt, F.:* Korrosion und Korrosionsschutz. Walter de Gruyter, Berlin 1961

Inhaltsverzeichnis

Vorwort 3

1. Kapitel: Die Wasserarten 5

2. Kapitel: Die wichtigsten Wasserinhaltsstoffe, ihre Beurteilung und Bestimmung 7

2.1. Härte und Salzgehalt des Wassers 7

2.2. Beziehungen zwischen Kalziumkarbonat und Kohlensäure 10

2.3. Der Sauerstoff 14

2.4. Organische Stoffe 15

2.5. Eisen und Mangan 16

2.6. Die bakteriologische Beschaffenheit des Wassers 17

3. Kapitel: Durch Wasser verursachte Korrosionsschäden an Eisen und Beton 19

3.1. Die Korrosion des Eisens 19

3.2. Die Betonaggressivität des Wassers 22

4. Kapitel: Anforderungen an Trink- und Kesselwasser 24

5. Kapitel: Wasseraufbereitung 26

5.1. Beseitigung von Schweb- und Trübstoffen 26

5.2. Entsäuerung 28

5.3. Die Enthärtung des Wassers 28

5.4. Entfernung von Eisen und Mangan 32

5.5. Entkeimung 35

Antworten und Lösungen 39

Anhang 43

Literaturverzeichnis 47

Als Manuskript gedruckt
Alle Rechte vorbehalten

Veröffentlicht unter Ag 613/507/69/4000(IfF) · 1. Ausgabe · 3. Auflage
Satz und Druck: Gutenberg Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Betrieb der VOB „Aufwärts", Weimar
Nachdruck: VEB Druckerei „Thomas Müntzer", Bad Langensalza
Umschlag: Institut für Fachschulwesen der DDR, Karl-Marx-Stadt, Produktionsabteilung Zwickau

Katalognummer: 040.04–04 · Vorzugsschutzgebühr: 0,90 M