

Aqua vita est !

Studiengang: Umweltingenieurwesen M.Sc.

Modul

Wasseraufbereitungstechnologien

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

Heutiger Inhalt:

3. Phasengleichgewichte

- Mineralphasengleichgewichte
- Einstellung der Calcitsättigung
- Berechnung von Mischwässern
- Gasaustausch



Löslichkeitsgleichgewichte



$$K_L = \frac{a_{\text{Ca}} \cdot a_{\text{CO}_3}}{1} = 10^{-8,47}$$

$$SI = \lg \frac{c_X(\text{ist})}{c_X(\text{Sättigung})}$$

Die Aktivität fester Phasen ist **1**

Ionenaktivitätsprodukt = **IAP**

$$SI = \lg IAP - \lg K_T$$

Kalzit, auch **Calcit** oder Kalkspat ist ein Mineral der Karbonatgruppe ein Calciumcarbonat (kohlenaurer Kalk), chemische Formel (CaCO_3), das im trigonalen Kristallsystem kristallisiert, während das chemisch identische Calciumcarbonat Aragonit eine rhombisch kristalline Modifikation darstellt.

Verglichen mit anderen Mineralen ist Kalzit kaum resistent gegenüber der Verwitterung.



Calcite	12	<i>Mineralphasenbezeichnung</i>
$\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$		<i>Reaktionsgleichung der Lösung</i>
log_k	-8.48	<i>Gleichgewichtskonstante (lg)</i>
delta_h	-2.297 kcal	<i>Reaktionsenthalpie für die Temperaturabhängigkeit</i>
-analytical	-171.9065	-0.077993 2839.319 71.595 0.0 <i>weitere Konstanten</i>

$$\log K = A_1 + A_2 T + \frac{A_3}{T} + A_4 \log T + \frac{A_5}{T^2}$$

Aragonit kommt in Hohlräumen junger Ergussgesteine und in Erzgängen vor. An letzterem Entstehungsort ist dieses Mineral korallenartig als sogenannte Eisenblüte zu finden.

Zudem tritt Aragonit auch häufig als Sinterbildung Thermalquellen auf: Erbsenstein und Sprudelsteinn



Aragonite	21	<i>Mineralphasenbezeichnung</i>				
$\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$		<i>Reaktionsgleichung der Lösung</i>				
log_k	-8.336	<i>Gleichgewichtskonstante (lg)</i>				
delta_h	-2.2589 kcal	<i>Reaktionsenthalpie für die</i>				
		<i>Temperatuabhängigkeit</i>				
-analytical	-171.9773		-0.077993	2903.293	71.595	0.0

Gypsum, Gips



Gypsum	18	<i>Mineralphasenbezeichnung</i>
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} + 2\text{H}_2\text{O}$		<i>Reaktionsgleichung der Lösung</i>
log_k	-4.58	<i>Gleichgewichtskonstante (lg)</i>
delta_h	-0.109 kcal	<i>Reaktionsenthalpie</i>
-analytical	-analytical	68.2401 0.0 -3221.51 -25.0627 0.0

Anhydrite, Anhydrit



Anhydrite	17	<i>Mineralphasenbezeichnung</i>
$\text{CaSO}_4 = \text{Ca}^{+2} + \text{SO}_4^{-2}$		<i>Reaktionsgleichung der Lösung</i>
log_k	-4.36	<i>Gleichgewichtskonstante (lg)</i>
delta_h	-1.71 kcal	<i>Reaktionsenthalpie für die Temperaturabhängigkeit</i>
-analytical	-analytical	197.52 0.0 -8669.8 -69.835 0.0

Phasenumwandlungen

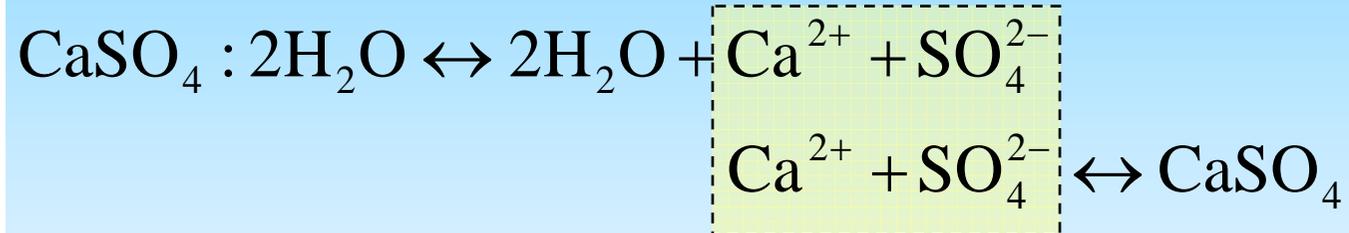
Gypsum, Gips



Anhydrite, Anhydrit



Temperaturfunktion



Berechnung der Temperatur für die Phasenumwandlung mit PhreeqC

Aus der Definition der Gleichgewichtskonstanten aus der Standardreaktionsenthalpie folgt:

zB31.pqi

zB31.xls

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{R} \left(\frac{\Delta_R H^\ominus}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_R H^\ominus}{RT^2}$$

$$\int_{K_0}^{K_1} \partial \ln K = \frac{\Delta_R H^\ominus}{R} \cdot \int_{T_0}^{T_1} \frac{\partial T}{T^2}$$

$$\ln K_1 - \ln K_0 = -\frac{\Delta_R H^\ominus}{R} \cdot \left[\frac{1}{T} \right]_{T_0}^{T_1}$$

$$\lg K_1 = \lg K_0 + \frac{1}{\ln(10)} \cdot \frac{\Delta_R H^\ominus}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$T_0 = 298,15\text{K (}25^\circ\text{C)}$
 $T_1 = 273,15\text{K} + \text{temp}$

aber bei großen Temperaturintervallen ist zu beachten:

$$\Delta_R H^\ominus(T) = \Delta_R H^\ominus(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p^\ominus \cdot \partial T$$

$$\log K = A_1 + A_2 T + \frac{A_3}{T} + A_4 \log T + \frac{A_5}{T^2}$$

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

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

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

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

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



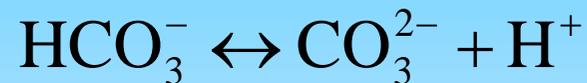
$$\text{pK}_L = -(\lg c_{\text{Ca}} + \lg c_{\text{CO}_3}) = 8,47$$

Calcitsättigung nach DIN38404/10: Ein Wasser ist im Zustand der Calcitsättigung, wenn es sich gegenüber Calciumcarbonat in der Modifikation Calcit indifferent verhält.

- Wasser ist calcitabscheidend, wenn es an Calcit übersättigt ist und
- calcitlösend, wenn es Calcit zu lösen vermag.



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



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



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

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

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

$$\text{SI} = \text{pH}_{\text{gemessen}} - \text{pH}_{\text{berechnet}} = \lg \frac{c_{\text{Ca}^{2+}}(\text{gemessen})}{c_{\text{Ca}^{2+}}(\text{berechnete Sättigung})}$$

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

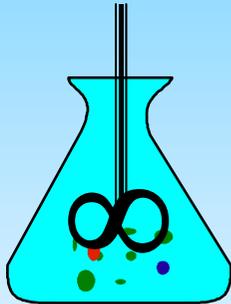
SI	>	0	Das Wasser ist kalkabscheidend.
SI	=	0	Das Wasser befindet sich im Gleichgewicht mit Calciumcarbonat (Calcit)
SI	<	0	Das Wasser ist kalklösend oder kalkaggressiv.

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

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

Von der Referenzprobe wird die Calcitsättigung aus der Wasseranalyse berechnet.

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



zB32.pqi

zB32.xls



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

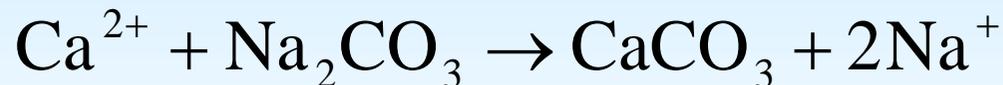
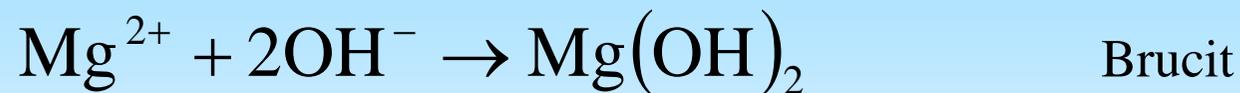
pH_C wird direkt gemessen.

Sättigungsdefizit D

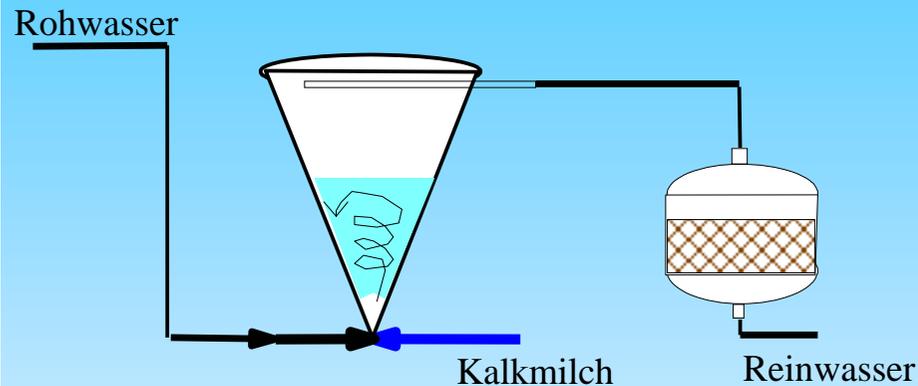
$$D = 0,5 \cdot \left(K_{S4,3 \text{ vor}} - K_{S4,3 \text{ nach}} \right)$$

Entcarbonisierung

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



Entcarbonisierung



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

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

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

Beispiel: Entcarbonisierung von Muskauer Wasser

Aufgabe:

Schnellentcarbonisierung von enteisentem Grundwasser

Definition des Wassers

Kalkzugabe CaO: 5 mmol/L in 50 Schritten

verschiedene Randbedingungen

- welche Minerale fallen aus? alle berücksichtigen
- Temperatureinfluss

zB33.pqi

zB33.xls

Mischwässer

Mischungen von Gleichgewichtswässern sind meist calcitlösend

Binäre Mischung zweier Wässer

für jeden Parameter X berechnet sich die Konzentration in der Mischung:

$$X_{\text{misch}} = \frac{x_1 Q_1 + x_2 Q_2 + \dots + x_n Q_n}{\sum Q_i}$$

s. Vorlesung von Dr. Preuß

$$C_{\text{MIX},X} = W_1 \cdot C_{1,X} + W_2 C_{2,X} + \dots$$

zB35.pqi

zB35.xls

Mischwässer

Aufgabe:

Mischung von Gleichgewichtswässern

Definition der Wässer *B.Muskau* und *Weichwasser*

Gleichgewichtseinstellungen mit Calcit

Mischung der Wässer

Gleichgewichtseinstellung des Mischwassers

Verteilungsgleichgewicht mit Gasphasen

HENRY'sche Gesetz:

$$c_i = K_H \cdot p_i$$

$$p_i = x_i \cdot (p_{\text{ges}} - p_{\text{H}_2\text{O}})$$

$$x_i = \frac{p_i}{\sum p_i}$$

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

o **relative Sättigung** = c/c_s [1,%]-relative Angabe der Konzentration eines gelösten Gases zur Konzentration des Phasengleichgewichtes (Sättigungskonzentration)

Defizit = $1 - c/c_s$ [1,%] relative Differenz zur Sättigungskonzentration. Übersättigung ist negativ, und Untersättigung positiv definiert.

Die Konstruktion der einzelnen Verfahren sind entsprechend optimiert:

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

Beispiele für Belüftungseinrichtungen enthalten /R1105/,

Wenn die anzustrebende Kohlenstoffdioxidkonzentration bekannt ist, errechnet sich daraus der erforderliche Austragseffekt.

Bemessungsgröße ist der erforderliche Wirkungsgrad E [1,%] der Entsäuerung:

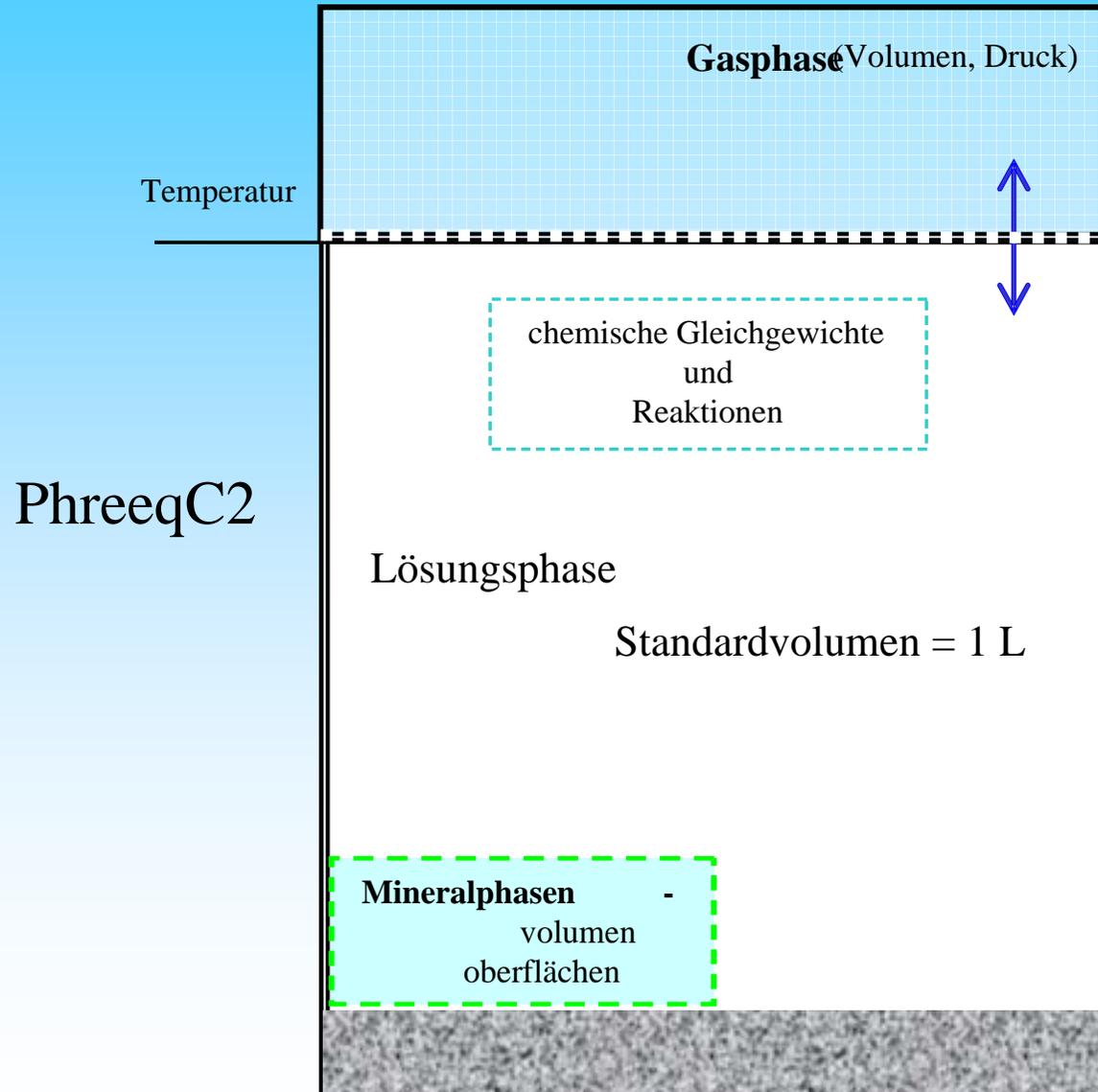
$$E = \frac{c_0 - c_E}{c_0}$$

Für die Belüftungsverfahren werden von den Herstellern die Wirkungsgrade in Abhängigkeit vom

- Durchsatz,
- auszutauschendes Gas,
- ... angegeben.

Gasphasengleichgewichte

Gleichgewichtsberechnung



$$p_i = x_i \cdot (p_{\text{ges}} - p_{\text{H}_2\text{O}})$$

$$c_i = K_H \cdot p_i$$

```
GAS_PHASE 1 Luft
  -pressure      1.00
  -temperature   10.00
  -volume        1
  O2(g)          0.21
  CO2(g)         0.00035
  Nn2(g)         0.79 #Definieren!
# H2Sw(g)        0.0
# Methan(g)      0.0
# NH3(g)         0.0
END
```

zB36.pqi

zB36.xls

Definition einer neuen Masterspecies

SOLUTION_MASTER_SPECIES

Nn	Nn2	0.0	28.0134	14.0067
Methan	Methan	0.0	16.042	16.042

SOLUTION_SPECIES

#Nn2 secondary master species

Nn2 = Nn2

log_K 0.0

Methan = Methan

log_k 0.0

PHASES

Nn2(g)

Nn2 = Nn2

log_k -3.260

delta_h -1.358 kcal

Methan(g)

Methan = Methan

log_k -2.860

delta_h -3.373 kcal

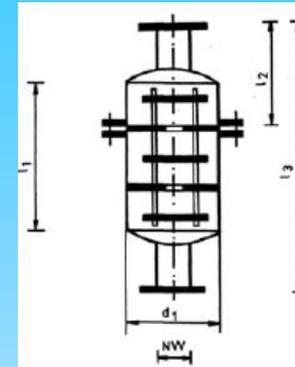
#N2 secondary master species

$2 \text{NO}_3^- + 12 \text{H}^+ + 10 \text{e}^- = \text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$

log_k 207.080

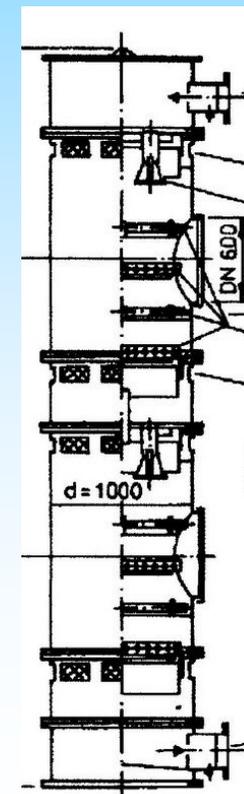
delta_h -312.130 kcal

Druckbelüftung: Druck= 3+1 bar, Zugabe 20 mL/L Luft



Offene Belüftung: Druck= 1 bar, Gleichgewicht mit 1 L/L Luft

Offene Belüftung: Druck= 1 bar, Gleichgewicht mit 10 L/L Luft



Danke

für die

Aufmerksamkeit

