

**KfK 4367**  
**Februar 1988**

# **Der Einfluß von Ionenaustauschvorgängen auf das Gleichgewichtssystem der Kohlensäure im Wasser**

**W. H. Höll**  
**Institut für Radiochemie**

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE  
Institut für Radiochemie

KfK 4367

**Der Einfluß von Ionenaustauschvorgängen  
auf das Gleichgewichtssystem der Kohlensäure im Wasser**

Wolfgang H. Höll

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

## **Kurzfassung**

Ionenaustauschvorgänge beeinflussen die Eigenschaften eines Wassers in charakteristischer Weise, da sie in das Gleichgewichtssystem der Kohlensäure bzw. das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht eingreifen. Mit Hilfe der in der Wasserchemie üblichen Größen ist eine einfache Beschreibung und graphische Darstellung dieser Veränderungen möglich. Die verschiedenen Austauschverfahren und die jeweils erzeugten Veränderungen des Zustands des Wassers werden am Beispiel der Aufbereitung eines Modellwassers diskutiert.

## **Influence of Ion Exchange Processes on the Carbonate Balance in Water**

### **Abstract**

Ion exchange processes affect the properties of water in a characteristic way since they influence the carbonate balance. The usual description of equilibria in aqueous systems allows a simple theoretical and graphical representation of the according changes. The different ion exchange processes are discussed by means of the treatment of a model water.

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. This includes not only sales and purchases but also the flow of cash and the collection of receivables. The second part of the document provides a detailed breakdown of the company's financial performance over the last year. This includes a comparison of actual results against budgeted figures and an analysis of the reasons for any variances. The third part of the document discusses the company's financial position at the end of the year and the outlook for the coming year. This includes a discussion of the company's liquidity, solvency, and overall financial health. The fourth part of the document provides a summary of the key findings and recommendations from the financial review. This includes a discussion of the company's strengths and weaknesses and a list of specific actions that should be taken to improve performance. The fifth part of the document provides a list of the documents and records that were reviewed during the audit. This includes a list of the company's financial statements, a list of the company's contracts and agreements, and a list of the company's internal control procedures. The sixth part of the document provides a list of the questions that were asked during the audit and the answers that were provided. This includes a list of the company's policies and procedures, a list of the company's internal control procedures, and a list of the company's financial records. The seventh part of the document provides a list of the conclusions that were reached during the audit. This includes a list of the company's strengths and weaknesses, a list of the company's financial performance, and a list of the company's overall financial health. The eighth part of the document provides a list of the recommendations that were made during the audit. This includes a list of the company's internal control procedures, a list of the company's financial records, and a list of the company's overall financial health. The ninth part of the document provides a list of the documents and records that were reviewed during the audit. This includes a list of the company's financial statements, a list of the company's contracts and agreements, and a list of the company's internal control procedures. The tenth part of the document provides a list of the questions that were asked during the audit and the answers that were provided. This includes a list of the company's policies and procedures, a list of the company's internal control procedures, and a list of the company's financial records. The eleventh part of the document provides a list of the conclusions that were reached during the audit. This includes a list of the company's strengths and weaknesses, a list of the company's financial performance, and a list of the company's overall financial health. The twelfth part of the document provides a list of the recommendations that were made during the audit. This includes a list of the company's internal control procedures, a list of the company's financial records, and a list of the company's overall financial health.

## Vorwort

Ionenaustauscher werden seit etwa achtig Jahren zur Behandlung wäßriger Lösungen eingesetzt. Dank ihrer chemischen Eigenschaften setzen sie sich mit den ladungstragenden Inhaltsstoffen des Wassers ins Gleichgewicht und sind daher in der Lage, Kationen oder Anionen aus dem Wasser aufzunehmen und durch andere, gleichsinnig geladene Species zu ersetzen. Ionenaustauscher werden daher in vielen Prozessen der chemischen Technik eingesetzt und viele Verfahren wurden erst durch die Verwendung von Austauschern möglich. Ionenaustauscher sind in ihrer Anwendung deshalb so beliebt, weil sie mit Hilfe einfacher Chemikalien regeneriert und somit praktisch beliebig oft wiederverwendet werden können.

Unter den Inhaltsstoffen eines natürlichen Wassers nimmt die Kohlensäure mit ihren verschiedenen Species eine Sonderstellung ein, da sie das Puffersystem des Wassers bildet. In dieses Gleichgewichtssystem der Kohlensäure greifen Ionenaustauschvorgänge fast immer ein, sodaß die Eigenschaften des Wassers über den reinen Ersatz einer Ionenart durch eine andere hinaus in charakteristischer Weise verändert werden. Diese Veränderungen der Wasserbeschaffenheit zu diskutieren und in geschlossener Form für die gängigen Austauschprozesse darzustellen, ist das Ziel der vorliegenden Monographie.

Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich Herrn Dr.-Ing. Paul Spindler vom Lehrstuhl für Wasserchemie am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, der sich seit Jahren mit dem Gleichgewichtssystem der Kohlensäure in wäßrigen Lösungen beschäftigt. Herrn Dr. Spindler bin ich auch für die Diskussionen und die Durchsicht des Manuskripts zu Dank verpflichtet. Mein Dank gilt ferner Frau Sibylle Heidt für die sorgfältige Anfertigung der graphischen Darstellungen.

Karlsruhe, Januar 1988

Wolfgang H. Höll

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry should be supported by a valid receipt or invoice. This not only helps in tracking expenses but also ensures compliance with tax regulations. The document further outlines the steps for recording these transactions, from identifying the source to categorizing the expense correctly.

In the second section, the focus is on the regular review and reconciliation of accounts. It is advised to perform these checks monthly to catch any discrepancies early. The process involves comparing the recorded transactions with the actual bank statements and receipts. Any differences should be investigated immediately to prevent errors from compounding over time.

The final part of the document provides a summary of the key points discussed. It reiterates the importance of consistency and accuracy in record-keeping. The document concludes by encouraging the reader to adopt these practices as a standard part of their financial management routine to ensure long-term financial stability and compliance.



## Inhalt

1.	Allgemeine Grundlagen	1
2	Größen zur Charakterisierung des Wassers	2
2.1	m- und p-Wert	2
2.2	pH-Wert	4
2.3	Pufferungsintensität	4
2.4	CaCO <sub>3</sub> - Sättigung	5
3.	Darstellung des Zustands wässriger Lösungen	7
3.1	Allgemeines	7
3.2	Darstellung des m-Werts als Funktion von c(C) und pH-Wert	8
3.3	Darstellung des p-Werts als Funktion von m- und pH-Wert	12
3.4	CALDWELL-LAWRENCE - Darstellung	16
4.	Zustandsänderungen bei der Behandlung natürlicher Wässer	19
4.1	Allgemeines, Modellwasser	19
4.2	Behandlung von Wasser mit stark sauren Austauschern	20
4.2.1	Stark saure Austauscher in Natriumform	20
4.2.2	Stark saure Austauscher in Wasserstoffform	22
4.3	Behandlung von Wasser mit schwach sauren Austauschern	24
4.4	Behandlung von Wasser mit stark basischen Austauschern	27
4.4.1	Stark basische Austauscher in Chloridform	28
4.4.2	Stark basische Austauscher in OH <sup>-</sup> -Form	29
4.4.3	Stark basische Austauscher in HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -Form	32
4.5	Behandlung von Wasser mit schwach basischen Austauschern	35
5.	Kombination von Verfahren	38
6.	Zahlenwerte der Konstanten	46
6.1	Ionenprodukt des Wassers	46
6.2	HENRY - Konstante der Löslichkeit von CO <sub>2</sub> in Wasser	47
6.3	Dissoziationskonstanten der Kohlensäure	47
6.4	Löslichkeit von CaCO <sub>3</sub>	49
7.	Literatur	50



## 1. Allgemeine Grundlagen

Ein natürliches Wasser enthält in gelöster Form als wichtigste anorganische Inhaltsstoffe Calcium- ( $\text{Ca}^{2+}$ ), Magnesium- ( $\text{Mg}^{2+}$ ), Natrium- ( $\text{Na}^+$ ), Sulfat- ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), Nitrat- ( $\text{NO}_3^-$ ) und Chloridionen ( $\text{Cl}^-$ ), ferner Hydrogencarbonat- ( $\text{HCO}_3^-$ ) und Carbonationen ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), physikalisch gelöstes  $\text{CO}_2$  und Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ ). Die Konzentrationen dieser Stoffe im Wasser werden im folgenden mit einem "c" und dem in Klammern gesetzten chemischen Symbol des jeweiligen Stoffes bezeichnet werden. Einheiten der Konzentration in den folgenden Betrachtungen sind mol/l oder mmol/l.

Die gesamte Menge an Kohlensäureformen, nicht eingerechnet Anteile aus festen, ungelösten Phasen wie  $\text{CaCO}_3$  wird als anorganische Kohlenstoffsumme  $c(\text{C})$  bezeichnet [1, 2]:

$$c(\text{C}) = c(\text{CO}_2) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) \quad (1.1)$$

Die Konzentrationen der einzelnen Species der Kohlensäure sind über das Gleichgewichtssystem der Kohlensäure miteinander verknüpft. Wird  $\text{CO}_2$  in Wasser gelöst, so entsteht in geringen Mengen Kohlensäure ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), die in zwei Stufen in  $\text{H}^+$ -,  $\text{HCO}_3^-$ - und  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen dissoziiert. Der Anteil der ladungstragenden Species der Kohlensäure kann mit Hilfe des Äquivalenzfaktors  $\phi$  berechnet werden, dem Quotienten aus den Äquivalenten von  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  und der Kohlenstoffsumme  $c(\text{C})$  [2]:

$$\phi = \frac{c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{C})} = \frac{c(\text{H}^+)K_1 + K_1K_2}{c(\text{H}^+)^2 + c(\text{H}^+)K_1 + K_1K_2} \quad (1.2)$$

Auf Grund der möglichen Dissoziationsstufen der Kohlensäure gilt:  $0 \leq \phi \leq 2$ . Die Dissoziationskonstanten  $K_1$  und  $K_2$  und ihre Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  und der Ionenstärke  $I$  sind in Kapitel 6 zusammengestellt.

Wassermoleküle  $\text{H}_2\text{O}$  sind stets zu Teilen in  $\text{H}^+$ - und  $\text{OH}^-$ - Ionen dissoziiert. Die Konzentrationen dieser beiden Species im Wasser sind

über das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers gekoppelt. Es gilt:

$$c(\text{H}^+) c(\text{OH}^-) = K_W(T, I) \quad (1.3)$$

Steht das Wasser im Gleichgewicht mit einem Bodenkörper aus  $\text{CaCO}_3$ , so sind die Konzentrationen von  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{CO}_3^{2-}$ - Ionen über das Löslichkeitsprodukt von Calciumcarbonat verknüpft:

$$c(\text{Ca}^{2+}) c(\text{CO}_3^{2-}) = K_L(T, I) \quad (1.4)$$

Zahlenwerte der Konstanten  $K_W$  und  $K_L$  und ihre Temperatur- und Ionenstärkeabhängigkeiten sind ebenfalls in Kapitel 6 enthalten.

## 2. Größen zur Charakterisierung des Wassers

### 2.1 m- und p - Wert

Bei den in Kapitel 1.1 erwähnten Species handelt es sich um Ionen, also ladungstragende Stoffe, abgesehen von  $\text{CO}_2$  und  $\text{SiO}_2$ . Da das Wasser aber elektrisch neutral ist, müssen die Summen aus positiven und negativen Ladungen einander gleich sein. Werden nur die o.a. Species berücksichtigt, so gilt:

$$\begin{aligned} 2c(\text{Ca}^{2+}) + 2c(\text{Mg}^{2+}) + c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) \\ = 2c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{NO}_3^-) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-) \end{aligned} \quad (2.1)$$

Üblicherweise wird diese Ladungsbilanz so umgeordnet, daß auf der einen Gleichungsseite nur Species starker Elektrolyte stehen und auf der anderen Seite nur die Species, die aus der Dissoziation der schwachen Elektrolyte Kohlensäure und Wasser entstehen (die Dissoziation der Kieselsäure bleibt unberücksichtigt):

$$\begin{aligned}
 & 2c(\text{Ca}^{2+}) + 2c(\text{Mg}^{2+}) + c(\text{Na}^+) - 2c(\text{SO}_4^{2-}) - c(\text{NO}_3^-) - c(\text{Cl}^-) \\
 & = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+)
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

Beide Seiten dieser Gleichung können als Definition des m-Werts aufgefaßt werden, eine Namensgebung, die auf die angenäherte Ermittlung der (algebraischen) Ladungssumme der rechten Seite mit Hilfe des Indikators Methylorange zurückgeht. Der m-Wert ist aber auch gleich der Ladungssumme auf der linken Gleichungsseite:

$$m = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) \tag{2.3a}$$

$$m = 2c(\text{Ca}^{2+}) + 2c(\text{Mg}^{2+}) + c(\text{Na}^+) - c(\text{SO}_4^{2-}) - c(\text{NO}_3^-) - c(\text{Cl}^-) \tag{2.3b}$$

Werden Kationen durch  $\text{H}^+$ -Ionen ersetzt oder Anionen durch  $\text{OH}^-$ , so vermindert oder erhöht sich der m-Wert entsprechend [1, 2]. Mit Hilfe der Definition der anorganischen Kohlenstoffsumme  $c(\text{C})$  sowie der Abkürzung

$$\Delta = c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) \tag{2.4}$$

kann Gleichung (2.3a) in folgende einfache Form gebracht werden:

$$m = c(\text{C})\phi + \Delta \tag{2.5}$$

Zur Charakterisierung kohlenensäurehaltiger Lösungen wird üblicherweise noch eine weitere Größe benutzt, der p-Wert, der seinen Namen der Verwendung des Indikators Phenolphthalein bei der näherungsweise analytischen Bestimmung des gelösten  $\text{CO}_2$  verdankt. Der p-Wert ist definiert durch

$$p = -c(\text{CO}_2) + c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) \tag{2.6}$$

Diese Beziehung resultiert aus der Definition der anorganischen Kohlenstoffsumme  $c(\text{C})$  sowie der weiteren Definitionsgleichung [1, 2]:

$$c(C) = m - p \quad (2.7)$$

Die Größen  $m$  und  $p$  können aus den Ergebnissen der Titration des Wassers bis zu pH-Werten von 4,3 bzw. 8,2 näherungsweise ermittelt und über entsprechende Korrekturen auch genau berechnet werden [3]. Der Vorteil ihrer Verwendung liegt darin, daß sie eine Charakterisierung der wäßrigen Lösung ermöglichen, ohne daß Einzelanalysen aller gelöster Species vorliegen. Ihre Ermittlung ist in der Wassertechnologie daher seit langem üblich. Sowohl  $m$  als auch  $p$  werden in mol/l oder mmol/l angegeben.

## 2.2 pH - Wert

Als Maß für den sauren oder basischen Charakter der wäßrigen Lösung wird der pH-Wert benutzt, der als negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität, also der chemisch wirksamen Konzentration definiert ist:

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) \quad (2.8)$$

Zur Messung des pH-Werts wird üblicherweise eine Glaselektrode benutzt.

## 2.3 Pufferungsintensität

Setzt man einem Wasser eine bestimmte Menge eines Stoffes "J" (z.B. einer Säure oder Lauge) zu, so verändert man seinen pH-Wert in charakteristischer Weise. Diese Änderung hängt ab vom Ausgangszustand des Wassers. Die Empfindlichkeit der wäßrigen Lösung gegenüber einer Zugabe der Substanz "J" wird als Pufferungsintensität  $PI(J)$  bezeichnet, die definiert ist durch [2]:

$$PI(J) = dm/dpH \quad (2.9)$$

In der Regel werden die Pufferungseigenschaften eines Wassers über den Zusatz von starken Säuren oder Basen charakterisiert. Aus der Ableitung der Ladungsbilanz und weiteren Umformungen ergibt sich hierfür schließlich die Beziehung [2]:

$$PI(J) = \{c(C)[\phi + 2F(\text{CO}_3^{2-}) - \phi^2] + (c(\text{OH}^-) + c(\text{H}^+))\} \frac{\ln(10)}{f(\text{H}^+)} \quad (2.10)$$

mit der weiteren Abkürzung

$$F(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_1 K_2}{c(\text{H}^+)^2 + K_1 c(\text{H}^+) + K_1 K_2} \quad (2.11)$$

Da das Pufferungsvermögen der wäßrigen Lösung sowohl von der gelösten Kohlensäure als auch vom Dissoziationsgleichgewicht des Wassers abhängt, kann PI aufgespalten werden gemäß [2]:

$$PI = c(C) PI_C + PI_W \quad (2.12)$$

Für den Zusatz anderer Substanzen wie  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ - oder  $\text{CO}_3^{2-}$ -haltiger Lösungen können entsprechende Beziehungen hergeleitet werden. Die Pufferungsintensität ist eine Größe, die nur rechnerisch ermittelt werden kann. Eine Methode zur direkten Messung existiert nicht. PI spielt insbesondere bei der Beurteilung der korrosiven Eigenschaften eines Wassers eine Rolle.

## 2.4 $\text{CaCO}_3$ - Sättigung

In der Praxis ist das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht niemals ganz genau erfüllt, das Wasser ist an gelöstem  $\text{CaCO}_3$  entweder über- oder untersättigt. Als Maß für die Auflösungs- oder Abscheidungstendenz wird der Sättigungsindex SI benutzt, der definiert ist durch [2]:

$$SI = \lg \frac{c(\text{Ca}^{2+}) c(\text{CO}_3^{2-})}{K_L} \quad (2.13)$$

Ist der Sättigungsindex positiv, so neigt das Wasser zu Abscheidung von  $\text{CaCO}_3$ , bei negativen Werten wird  $\text{CaCO}_3$  aufgelöst.

Für praktische Rechnungen ist die Gleichung (2.13) nur schlecht geeignet, da die Konzentration der  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen analytisch nur schwer bestimmbar ist. Unter Verwendung der Beziehungen des Gleichgewichtssystems der Kohlensäure kann ein sogenannter Gleichgewichts-pH-Wert  $\text{pH}_{\text{G1}}$  definiert werden:

$$\text{pH}_{\text{G1}} = -\lg \frac{K_2 c(\text{Ca}^{2+}) c(\text{HCO}_3^-) f(\text{H}^+)}{K_L} \quad (2.14)$$

In ähnlicher Weise können auch Gleichgewichtswerte für  $c(\text{CO}_2)$ ,  $c(\text{HCO}_3^-)$ ,  $c(\text{CO}_3^{2-})$  oder  $c(\text{Ca}^{2+})$  angegeben werden. Da alle diese Größen nur einen hypothetischen Zustand beschreiben, handelt es sich um reine Rechengrößen [2]. Mit dem Gleichgewichts-pH-Wert ergibt sich der Sättigungsindex auch zu:

$$SI = \text{pH}_{\text{tats.}} - \text{pH}_{\text{G1}} \quad (2.15)$$

Bei der Auflösung oder Ausfällung von festem  $\text{CaCO}_3$  bleibt die Größe  $m - 2c(\text{Ca}^{2+})$  konstant:

$$\begin{aligned} m - 2c(\text{Ca}^{2+}) &= \text{const.} \\ &= 2c(\text{Mg}^{2+}) + c(\text{Na}^+) - 2c(\text{SO}_4^{2-}) - c(\text{NO}_3^-) - c(\text{Cl}^-) \end{aligned} \quad (2.16)$$

Der Zusammenhang mit dem Gleichgewichtssystem der Kohlensäure ergibt sich, wenn in Gleichung (2.5) auf beiden Seiten der Term  $2c(\text{Ca}^{2+})$  subtrahiert wird:

$$m - 2c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{C})\phi + \Delta - 2c(\text{Ca}^{2+}) \quad (2.17)$$

Wird die Calciumkonzentration des letzten Terms dieser Gleichung über den Sättigungsindex SI ausgedrückt, so folgt schließlich:



$$[c(C)]^2) \phi + c(C) \{ \Delta - [m - 2c(\text{Ca}^{2+})] \} - 2K_L [1 + c(\text{H}^+)/K_1 + c(\text{H}^+)^2/K_1K_2] 10^{\text{SI}} = 0 \quad (2.18)$$

### 3. Darstellung des Zustands wäßriger Lösungen

#### 3.1 Allgemeines

Wird ein natürliches Wasser mit Hilfe eines Kationenaustauschers und/oder eines Anionenaustauschers behandelt, so werden die Konzentrationen der gelösten Ionenspecies geändert. Damit ändert sich auch der durch die Angabe der vorgenannten Größen ausgedrückte "Zustand" des Wassers.

Zur Beschreibung des Gleichgewichtszustands der wäßrigen Lösung, d. h. der Kohlensäure und ihrer Ionen sind vier Meßgrößen erforderlich (z.B. Temperatur, Ionenstärke und die Titrationsergebnisse bis pH 4,3 und 8,2. Aus diesem Wertesatz kann dann eine beliebige fünfte Größe berechnet werden. Auf dem Wege der Berechnung ist daher eine exakte Darstellung von Anfangs- und Endzustand möglich. Graphisch kann dagegen nur der Zusammenhang von drei Größen dargestellt werden, d.h. die Abhängigkeit einer Größe von zwei Parametern. Die beiden anderen Grundgrößen müssen dabei als konstant angenommen werden. In graphischen Darstellungen werden in der Regel Temperatur und Ionenstärke vorgegeben. Da sich bei Ionenaustauschvorgängen jedoch die Zusammensetzung des Wassers, d.h. die Ionenstärke ändert, ermöglicht eine einzige graphische Darstellung keine exakten Aussagen über Anfangs- und Endzustand des Austauschvorgangs. Graphische Darstellungen sind jedoch geeignet, den Ablauf von Ionenaustauschprozessen zu veranschaulichen und erlauben ein gutes Verständnis der Zustandsänderungen. Aus diesem Grunde werden die Veränderungen des Zustands des Wassers in den folgenden Kapiteln an Hand von Darstellungen diskutiert, die einen möglichst einfachen und anschaulichen Zusammenhang zwischen den wichtigsten Größen  $m$ ,  $p$ ,  $\text{pH}$  und  $c(C)$  erlauben. Alle Diagramme gelten für eine Temperatur von  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$  und eine Ionenstärke von  $I = 0 \text{ mol/l}$ .

### 3.2 Darstellung des m-Werts als Funktion von $c(C)$ und pH-Wert

Mit Hilfe von Gleichung (2.5)

$$m = c(C)\phi + \Delta \quad (2.5)$$

kann der m-Wert als Funktion von Kohlenstoffsumme  $c(C)$  und pH-Wert dargestellt werden. Diese Beziehung stellt die Gleichung einer Geraden dar, die den m-Wert als Funktion der Kohlenstoffsumme  $c(C)$  angibt. Der Äquivalenzfaktor  $\phi$  ist Steigung, die Größe  $\Delta$  Achsenabschnitt dieser Geraden. Da sowohl  $\phi$  als auch  $\Delta$  Funktionen des pH-Werts sind, stellt die Beziehung (2.5) die Gleichung einer Geradenschar mit dem pH-Wert als Scharparameter dar. Abbildung 3.1 zeigt einige Geraden dieser Schar.

Für pH-Werte unter 4, d.h. im Bereich starker Säuren ist der Äquivalenzfaktor  $\phi$  praktisch gleich null, sodaß die Geraden parallel zur Abszisse verlaufen. Mit steigendem pH-Wert nimmt  $\phi$  zu bis zu einem oberen Grenzwert von  $\phi = 2$ , bei pH-Werten oberhalb von 12. Der Achsenabschnitt  $\Delta$  ist im Bereich  $\text{pH} < 7$  negativ, bei höheren pH-Werten positiv.

Alle möglichen Zustandspunkte liegen im Bereich  $c(C) \geq 0$ , da negative Kohlenstoffsummen physikalisch nicht sinnvoll sind. Die Gerade  $c(C) = 0$  stellt daher die Grenze des Zustandsbereichs dar. Auf dieser Grenzgeraden liegen die Zustandspunkte aller kohlenstofffreien Systeme von Säuren, Basen oder Salzlösungen.

Linien konstanter Kohlenstoffsumme  $c(C)$  sind ordinatenparallele Geraden. Diese sind Ort aller Zustandsänderungen, bei denen  $c(C)$  nicht verändert wird. Abbildung 3.1 enthält ferner Kurven für Gleichgewicht mit der umgebenden Gasatmosphäre mit dem (konstanten)  $\text{CO}_2$ -Partialdrucks  $p(\text{CO}_2)$ . Von besonderem Interesse ist hier die Kurve, die sich für das Gleichgewicht mit dem  $\text{CO}_2$  der normalen Luft ergibt ( $p(\text{CO}_2) = 0,0003$  bar). Wird  $\text{CO}_2$  durch Begasen mit Luft ausgetrieben, so liegen die möglichen Zustände auf dieser Kurve. Der Zustandsbereich bei m-Werten oberhalb dieser Kurve läßt sich durch Begasen mit Luft nicht erreichen. Im Bereich  $\text{pH} < 4$ , wo die Kohlensäure praktisch undissoziiert vorliegt, fallen die Kurven mit den Verläufen für eine

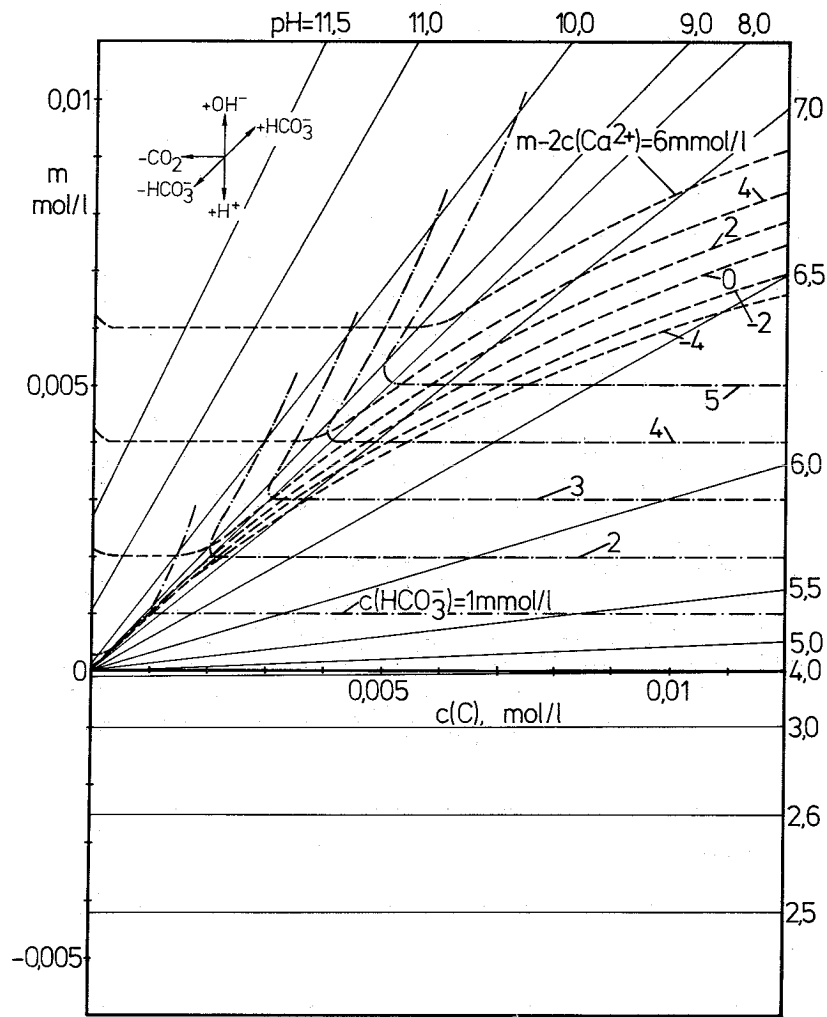


Abb. 3.1:  $m$ -Wert als Funktion von  $c(C)$  und  $\text{pH}$ -Wert. Temperatur:  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ , Ionenstärke  $I = 0 \text{ mol/l}$ .

Kohlenstoffsumme  $c(C)$  zusammen, die sich nach dem Gesetz von HENRY-DALTON aus dem jeweiligen Partialdruck ergibt. Für positive  $m$ -Werte verlaufen sie zunächst linear und unter  $45^\circ$  gegen die Abszisse geneigt. Mit steigendem  $\text{pH}$ -Wert nimmt die Steigung zu, was sich jedoch nur bei kleinen  $\text{CO}_2$ -Partialdrücken unter  $0,001 \text{ bar}$  bemerkbar macht.

Abbildung 3.1 enthält außerdem noch Kurven konstanter Pufferungsintensität. Wird Gleichung (2.10) nach  $c(C)$  aufgelöst, so ergibt sich die Kohlenstoffsumme als Funktion von  $\text{PI}$  und  $\text{pH}$ . Mit Hilfe von Gleichung (2.5) lassen sich daraus die zugehörigen  $m$ -Werte ermitteln. Entsprechend der Abhängigkeit von  $\text{PI}$  vom  $\text{pH}$ -Wert weisen

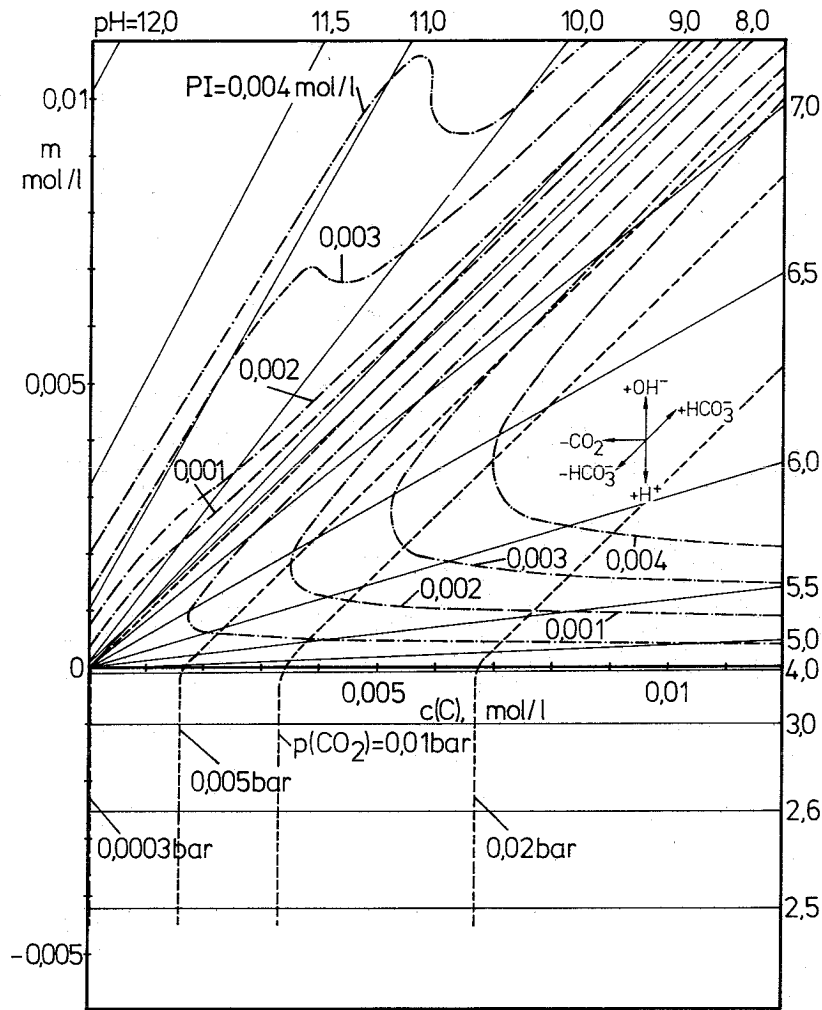


Abb. 3.2: m-Wert als Funktion von  $c(C)$  und pH-Wert. Temperatur:  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ , Ionenstärke  $I = 0 \text{ mol/l}$ .

diese Kurven mehrere Extremwerte auf. Bei den Maximalwerten der relativen Pufferungsintensität  $PI_C$ , bei pH-Werten von 6,2 und 10,2 besitzen die Kurven Punkte mit jeweils minimaler Kohlenstoffkonzentration  $c(C)$ . Entsprechend umgekehrt durchlaufen die Kurven beim Minimalwert von  $PI_C$ , bei  $\text{pH} = 8,3$ , einen Punkt mit einem relativen Maximum von  $c(C)$ . Bei pH-Werten unterhalb von 4,0, bzw. oberhalb von 10,2 wirkt sich die Pufferungsintensität auf Grund der Dissoziation des Wassers aus, sodaß je zwei weitere Extremwerte auftreten können, die bei den gewählten Achsenmaßstäben jedoch nicht alle darstellbar sind. Die Kurvenverläufe verdeutlichen, wie bei Zustandsänderungen mit  $c(C) = \text{const.}$ , bzw.  $m = \text{const.}$  die Pufferungsintensität ab- oder zu-

nehmen kann.

Abbildung 3.2 enthält neben den Geraden für konstanten pH-Wert Linien gleicher Konzentration an  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen. Diese verlaufen für pH-Werte unter 7 parallel zur Abszisse. Dies bedeutet, daß  $c(\text{HCO}_3^-)$  praktisch gleich dem m-Wert ist. Erst bei höheren pH-Werten ergeben sich wegen der nicht mehr vernachlässigbaren Konzentrationen von  $\text{OH}^-$ - und  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen zunehmende Abweichungen.

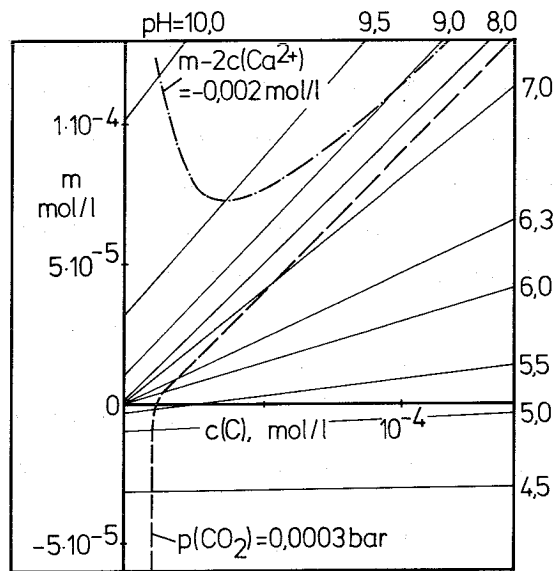


Abb. 3.3: m-Wert als Funktion von  $c(\text{C})$  und pH-Wert für kleine Werte der Kohlenstoffsumme. Temperatur:  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ , Ionenstärke  $I = 0$  mol/l.

Die Kurven für konstante Werte von  $m - 2c(\text{Ca}^{2+})$  (und  $\text{SI} = 0$ ), die ebenfalls in dieser Abbildung dargestellt sind, ergeben sich mit Hilfe der Gleichungen (2.18) und (2.5). Für einen vorgegebenen pH-Wert errechnet sich zunächst die Kohlenstoffsumme  $c(\text{C})$ , aus der wiederum der m-Wert ermittelt werden kann. Die Kurven trennen die Zustandsbereiche, in denen  $\text{CaCO}_3$  aufgelöst (unterhalb der Kurven) bzw. abgeschieden wird (oberhalb). (Bei anderen Sättigungsindices liefert die Berechnung Kurven, die bei  $\text{SI} > 0$  nach oben, im umgekehrten Fall nach unten verschoben sind). Für  $m - 2c(\text{Ca}^{2+}) = 0$  wurde dieser Zusammenhang auf Grund experimentell gefundener Ergebnisse in

vereinfachter Form und in einer Darstellung entsprechend Kapitel 3.3 erstmals von TILLMANNNS angegeben. Bei der hier wiedergegebenen Kurvenschar handelt es sich daher um die Schar verallgemeinerter TILLMANNNS-Kurven. Für pH-Werte unter 7 verlaufen diese Kurven monoton steigend und nach oben konvex, d.h. mit einer bei zunehmendem  $c(C)$  abnehmenden Steigung. Je größer der Wert des Parameters  $m - 2c(Ca^{2+})$  ist, desto höhere Werte erreicht  $m$  bei gleichem  $c(C)$ . Für pH-Werte über 8,3 nimmt die Steigung ebenfalls ab und die Kurven durchlaufen ein Minimum. Bei  $m - 2c(Ca^{2+}) > 0$  beträgt der minimale  $m$ -Wert gerade etwa  $m - 2c(Ca^{2+})$ . Bei  $m - 2c(Ca^{2+}) = 0$  liegt das Minimum bei  $pH = 9,95$  und  $m = 0,000256 \text{ mol/l}$ , bei negativen Werten noch darunter. Für alle Werte des Parameters  $m - 2c(Ca^{2+})$  nimmt der  $m$ -Wert wieder zu, wenn  $c(C)$  Werte unter  $10^{-4} \text{ mol/l}$  annimmt. In diesem Bereich ist der pH-Wert hoch und  $m$  strebt gegen  $\Delta$ . Der  $m$ -Wert kann aus physikalischen Gründen allerdings nicht beliebig ansteigen, da die Konzentration von Calcium im kohlenstofffreien Milieu durch die Löslichkeit von  $Ca(OH)_2$  beschränkt ist, die in der hier benutzten Berechnung nicht berücksichtigt ist. Der Bereich oberhalb der Kurve für  $p(CO_2) = p(CO_2)_{\text{Luft}}$  ist technisch praktisch nicht von Interesse, sodaß der genaue Verlauf dieser Kurven nur theoretische Bedeutung hat.

Der im Falle der Entfernung von  $CO_2$  wichtige Bereich kleiner Werte von  $c(C)$  ist in Abbildung 3.3 in vergrößertem Maßstab wiedergegeben.

### 3.3 Darstellung des p-Werts als Funktion von m- und pH-Wert

Mit der Definition der Kohlenstoffsumme  $c(C)$  aus Gleichung (1.1) läßt sich aus (2.5) die Beziehung ableiten [2]:

$$p = m \frac{\phi - 1}{\phi} + \frac{\Delta}{\phi} \quad (3.1)$$

Dies ist die Gleichung einer Geraden, die den Wert von  $p$  als Funktion von  $m$  angibt, wobei  $(\phi - 1)/\phi$  die Steigung und  $\Delta/\phi$  der Achsenabschnitt ist. Unter Berücksichtigung der pH-Abhängigkeit von  $\phi$  und  $\Delta$  stellt auch Gleichung (3.1) eine Geradenschar mit dem pH-Wert als

Scharparameter dar. Dies eröffnet eine weitere Möglichkeit der Darstellung des Zusammenhangs zwischen  $p$ ,  $m$  und  $\text{pH}$ . Aus historischen Gründen wird üblicherweise der negative  $p$ -Wert als Funktion von  $m$  aufgetragen. Abbildung 3.4 zeigt die Geradenschar für einige  $\text{pH}$ -Werte. Steigung und Achsenabschnitt sind nur für  $\phi > 0$  definiert. Für Lösungen starker Säuren strebt  $\phi$  gegen Null. Damit geht der Achsenabschnitt auf der Ordinate gegen  $-\infty$  und die Steigung gegen  $+\infty$ . Die in diesem Bereich liegenden Geraden für konstanten  $\text{pH}$ -Wert sind praktisch Parallelen zur Ordinate mit der Gleichung:

$$m = \Delta \quad (3.2)$$

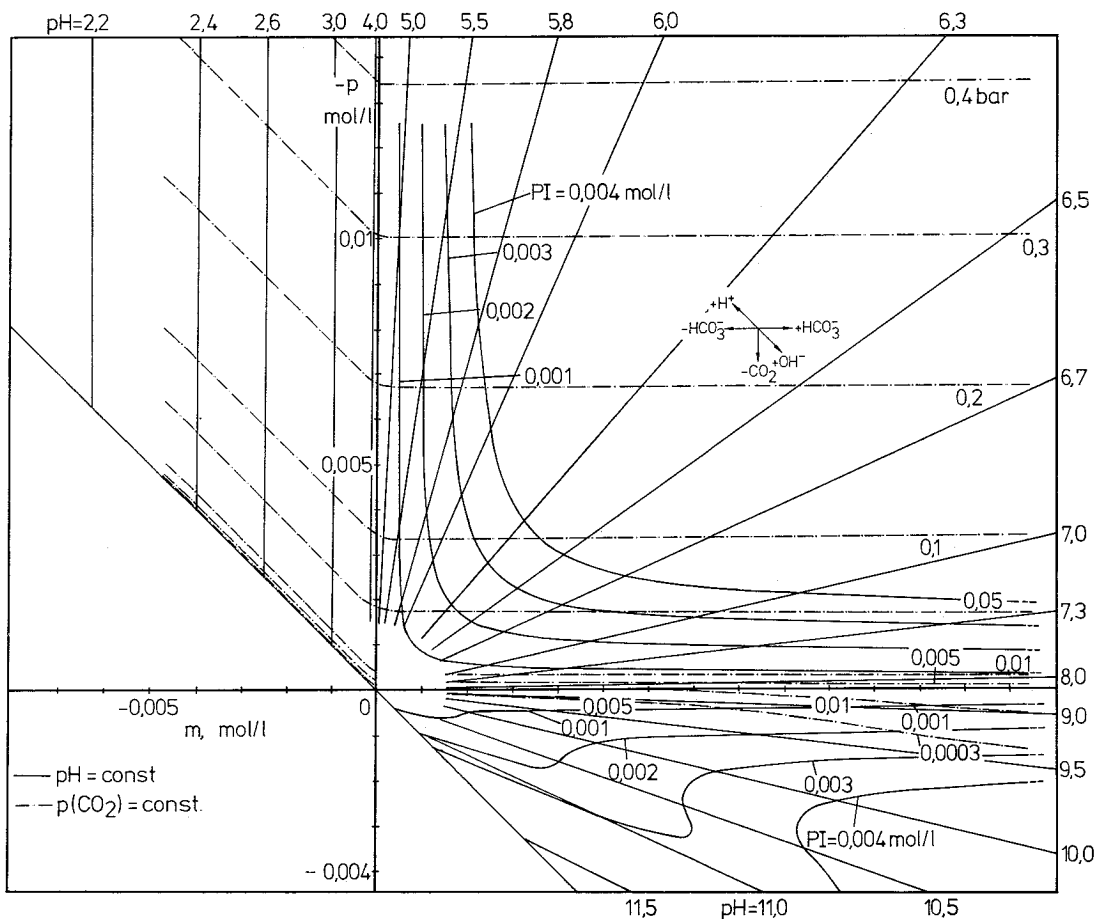


Abb. 3.4:  $p$ -Wert als Funktion von  $m$ - und  $\text{pH}$ -Wert. Temperatur:  $\vartheta = 25$  °C, Ionenstärke  $I = 0 \text{ mol/l}$ .

Die Begrenzung des Zustandsbereichs resultiert auch hier aus der Bedingung, daß die Kohlenstoffsumme stets  $\geq 0$  sein muß. Die Gleichung der Grenzgeraden ergibt sich aus der Definitionsgleichung

$$p = m \quad (3.3)$$

In dieser Darstellung ist die Gerade  $p = m$  der Ort aller  $\text{CO}_2$ -freien Systeme von Säuren, Basen oder Neutralsalzen. Die Geraden der Schar mit dem pH-Wert als Parameter enden auf dieser Grenzgeraden bei dem jeweils zugehörigen m-Wert. Die Geraden konstanter Kohlenstoffsumme verlaufen in dieser Darstellung parallel zu der Geraden  $p = m$ .

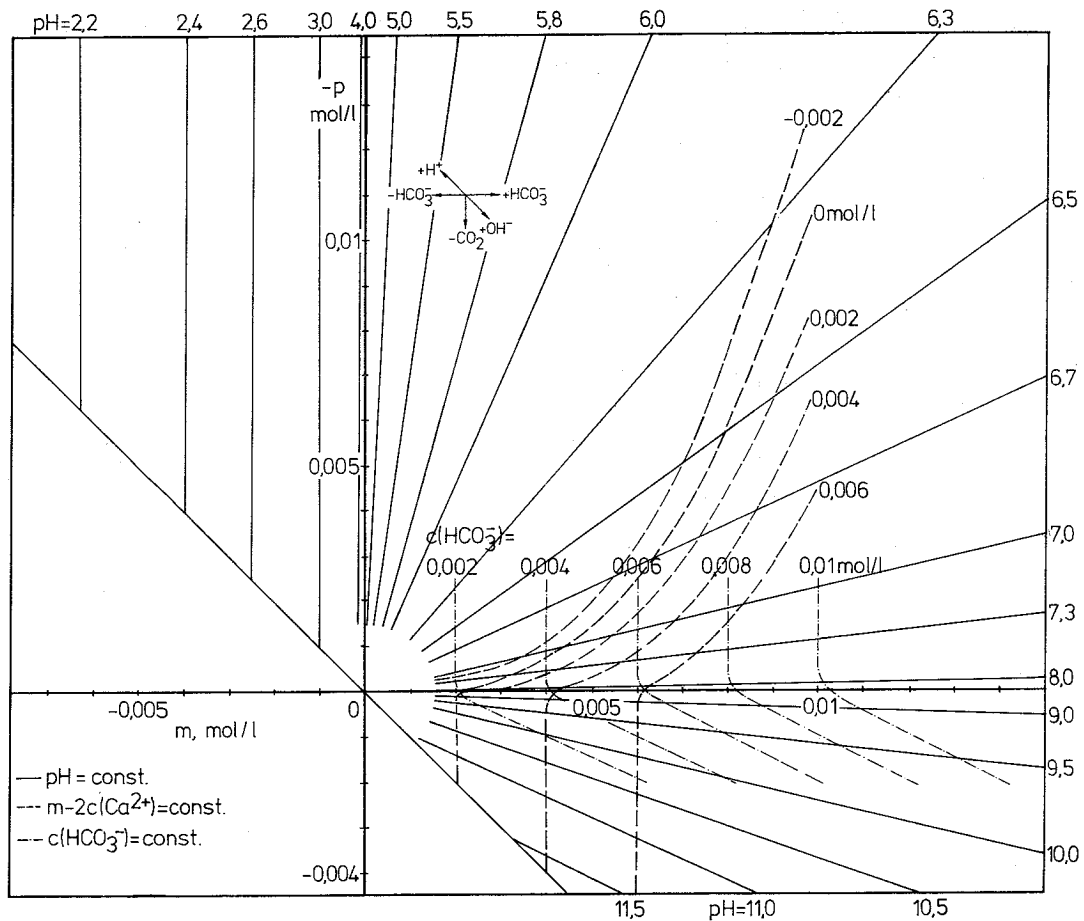


Abb. 3.5: p-Wert als Funktion von m- und pH-Wert. Eingezeichnet: Kurven konstanter  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration und konstanter Differenzen  $m - 2c(\text{Ca}^{2+})$  (Verallgemeinerte TILLMANNSKurven).



Zusätzlich zu der Schar von Geraden mit dem pH-Wert als Parameter enthält Abbildung 3.4 noch die Linien konstanten  $\text{CO}_2$ -Partialdrucks und konstanter Pufferungsintensität. Die Kurven für konstanten  $\text{CO}_2$ -Partialdruck  $p(\text{CO}_2)$  verlaufen in dieser Darstellung parallel zur Grenzgeraden  $p = m$ , solange  $m$  negativ bleibt, d.h. solange  $c(\text{CO}_2) = c(\text{C})$  ist. Im Bereich  $m < 0$  sind die Kurven zunächst parallel zur Abszisse, mit steigenden  $m$ -Werten flachen sie jedoch ab und unterschneiden die Abszisse bei entsprechend großen  $m$ -Werten. Dieses Abflachen ist umso stärker ausgeprägt, je geringer der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck ist. Grenze der durch Begasen mit Luft oder Strippen erreichbaren Zustände ist auch hier die Kurve für einen  $\text{CO}_2$ -Partialdruck von 0,0003 bar. Zustände unterhalb dieser Kurve sind nur bei Begasung mit  $\text{CO}_2$ -freien Gasen erreichbar.

Die Kurven für konstante Pufferungsintensität verlaufen zwischen den pH-Werten 5 und 8 hyperbelartig mit dem Scheitel bei  $\text{pH} = 6,3$ , wo die Kohlensäure ihre maximale Pufferungsintensität  $\text{PI}_C$  besitzt. Weitere Extremwerte und Wendepunkte folgen aus den Dissoziationseigenschaften von Kohlensäure und Wasser, sind jedoch bei den gewählten Achsenmaßstäben wiederum nicht sämtlich darstellbar.

Abbildung 3.5 enthält Kurven konstanter  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration, die bei pH-Werten unter 7 parallel zur Ordinate verlaufen und sich dort praktisch mit den Geraden der entsprechenden  $m$ -Werte decken. Ferner enthält die Abbildung die Schar der für  $\text{SI} = 0$  berechneten verallgemeinerten TILLMANN'S-Kurven, welche wiederum Zustandsbereiche trennen, in denen festes  $\text{CaCO}_3$  aufgelöst (oberhalb der Kurve) bzw. abgeschieden wird (unterhalb). Für von Null verschiedene Sättigungsindices ergeben sich entsprechende Kurven, die nach oben ( $\text{SI} < 0$ ) oder nach unten verschoben sind. Für jeden Wert des Parameters  $m - 2c(\text{Ca}^{2+})$  ergibt sich eine andere Kurve, die bei negativen  $p$ -Werten parabelförmig aussieht. Je stärker negativ die Differenz  $m - 2c(\text{Ca}^{2+})$  ist, je höher also der Anteil des Calciums an den Kationen oder je höher der Anteil der Anionen starker Säuren an den Anionen ist, desto steiler und bei kleinen  $m$ -Werten stärker gekrümmt verläuft die Kurve. Die einzelnen Kurven streben auch in dieser Darstellung nicht gegen den Ursprung des Koordinatensystems. Mit abnehmendem Kohlenstoffgehalt  $c(\text{C})$ , d.h. für pH-Werte über 8 unterschneiden sie die Abszisse, durchlaufen einen minimalen  $m$ -Wert (s. Kapitel 3.2) und nähern sich

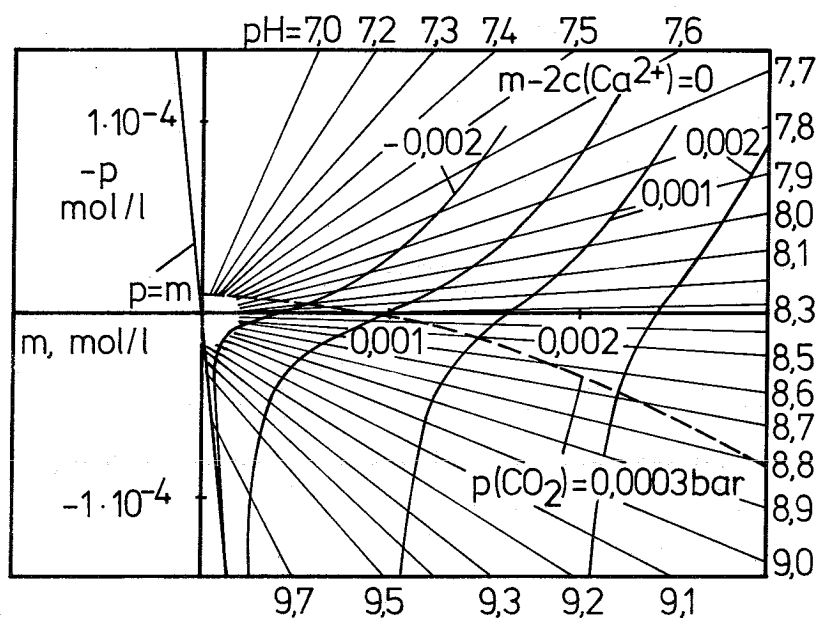


Abb. 3.6: p-Wert als Funktion von m- und pH-Wert für kleine Werte von m und p. Temperatur:  $t = 25^\circ \text{C}$ , Ionenstärke  $I = 0 \text{ mol/l}$ .

mit weiter steigendem pH-Wert, d.h. weiter abnehmender Kohlenstoffsumme  $c(\text{C})$  bei steigendem m-Wert der Grenzgeraden  $p = m$ .

Der Zusammenhang zwischen m-, p- und pH-Wert für kleine Werte von m und p ist in Abbildung 3.6 in vergrößertem Maßstab dargestellt.

### 3.4 Gleichgewichtsdarstellung nach CALDWELL und LAWRENCE

Wird bei der Aufbereitung des Wassers die Sättigung mit  $\text{CaCO}_3$  verändert, so können solche Vorgänge in den vorgenannten Diagrammen nur dann dargestellt werden, wenn die Größe  $m - 2c(\text{Ca}^{2+})$  nicht erhöht wird. Dies trifft zu bei Belüftung,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Dosierung und Filtration über  $\text{CaCO}_3$ , nicht aber bei anderen Verfahren, wie etwa dem Anionenaustausch gegen Hydrogencarbonationen.

Eine Veranschaulichung aller Vorgänge mit Veränderung der  $\text{CaCO}_3$ -Sättigung ist mit der Darstellung nach CALDWELL und LAWRENCE möglich [3]. Die Berechnung dieser Darstellung geht davon aus, daß bei

den verschiedenen Verfahren die Größen  $m - 2c(\text{Ca}^{2+})$  und/oder  $m - 2p$  bzw. die Summe oder Differenz dieser Größen konstant bleiben (s. Tabelle 3.1). Der Gleichgewichtszustand kann demnach in einem Diagramm mit  $m - 2p$  als Abszisse und  $m - 2c(\text{Ca}^{2+})$  als Ordinate sowie pH,  $c(\text{C})$  bzw.  $c(\text{Ca}^{2+})$  als weiteren Parametern dargestellt werden.

Tabelle 3.1: Größen, die bei Zusätzen konstant bleiben [2]:

Zusatz	Konstant sind:		
$\text{CaCO}_3$	$(m - 2c(\text{Ca}^{2+}))$	$(m - 2p)$	
$\text{NaOH/HCl}$	$(m - 2c(\text{Ca}^{2+}))$	$+$ $(m - 2p)$	$c(\text{Ca}^{2+})$
$\text{Na}_2\text{CO}_3$		$(m - 2p)$	$c(\text{Ca}^{2+})$
$\text{NaHCO}_3$	$(m - 2c(\text{Ca}^{2+}))$	$-$ $(m - 2p)$	$c(\text{Ca}^{2+})$
$\text{CO}_2$	$(m - 2c(\text{Ca}^{2+}))$		$c(\text{Ca}^{2+})$
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$(m - 2c(\text{Ca}^{2+}))$		$c(\text{C})$
$\text{CaCl}_2$		$(m - 2p)$	$c(\text{C})$

Der pH-Wert sowie die sich bei Kontakt mit festem  $\text{CaCO}_3$  einstellenden Konzentrationen der verschiedenen Species sind ebenfalls Gleichgewichtsgrößen. Im Gegensatz zu den in Kapitel 2.4 definierten hypothetischen Rechengrößen bezeichnen sie jedoch einen echten Zustand. Im Unterschied zu den in 2.4 benutzten Bezeichnungen werden die hier gebrauchten Größen daher als Sättigungsgrößen bezeichnet und mit "S" indiziert.

Formt man die Beziehung (1.4) etwas um, so ergibt sich für die Calciumkonzentration im Sättigungszustand den Ausdruck:

$$c(\text{Ca}^{2+})_S = \frac{K_L}{F(\text{CO}_3^{2-}) c(\text{C})_S} \quad (3.4)$$

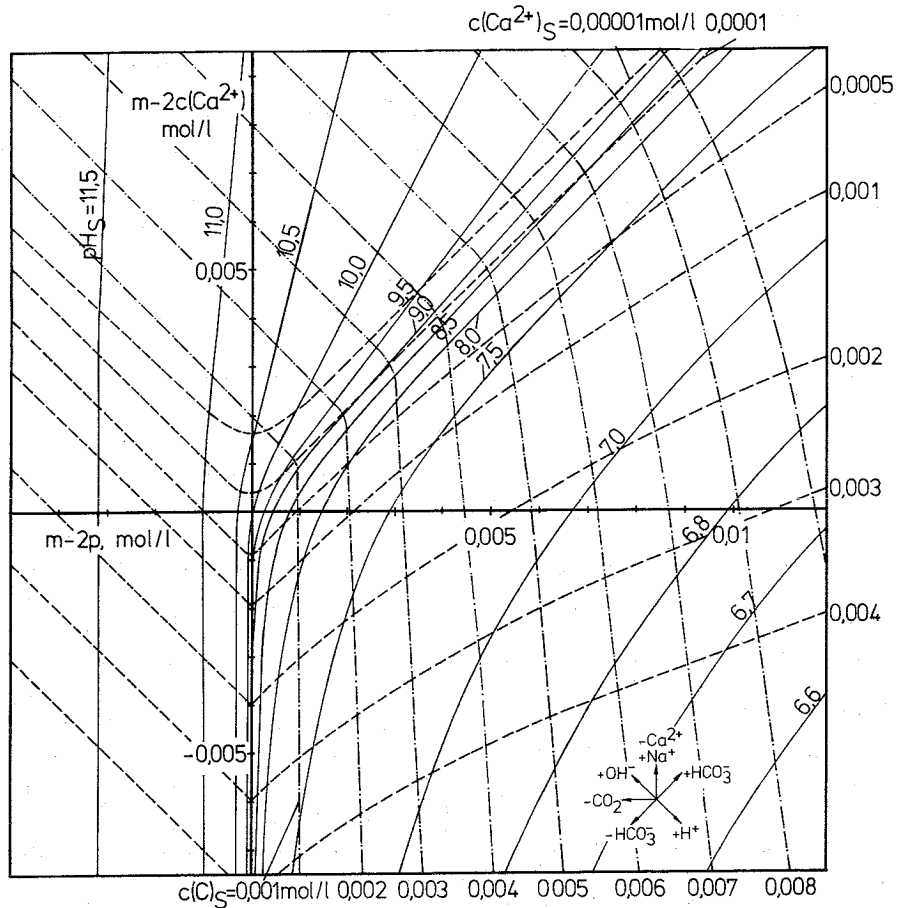


Abb. 3.7: Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht in der Darstellung nach CALDWELL und LAWRENCE.

Unter Annahme eines Sättigungs-pH-Werts und einer Sättigungskohlenstoffsumme  $c(\text{C})_S$  ist damit  $c(\text{Ca}^{2+})_S$  festgelegt. Aus der Kohlenstoffsumme  $c(\text{C})_S$  können mit Hilfe der Gleichungen (2.5) und (2.7) auch die m- und p-Werte im Sättigungszustand berechnet werden, wobei  $\phi$  und  $\Delta$  als Funktion des angenommenen Sättigungs-pH-Werts einzusetzen sind. Auf diese Weise können die gesuchten Größen  $m - 2p$  und  $m - 2c(\text{Ca}^{2+})$  ermittelt werden. Der damit erhaltene Zusammenhang ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Diese enthält Kurvenscharen für konstanten pH-Wert  $\text{pH}_S$ , konstante Kohlenstoffsumme  $c(\text{C})_S$  und konstante Calciumkonzentration  $c(\text{Ca}^{2+})_S$  im Gleichgewicht mit festem  $\text{CaCO}_3$ . Zu jedem Wertesatz  $\{(m-2p), (m-2(\text{Ca}^{2+}))\}$  können an Hand dieses Diagramms die Werte von  $\text{pH}_S$ ,  $c(\text{C})_S$  und  $c(\text{Ca}^{2+})_S$  ermittelt werden. Mit Hilfe der

Differenzen  $c(C)_S - c(C)_{\text{tats}}$  sowie  $c(\text{Ca}^{2+})_S - c(\text{Ca}^{2+})_{\text{tats}}$  gestattet diese Darstellung auch die Berechnung der bei Einstellung des Sättigungsgleichgewichts aufgelösten oder abgeschiedenen Menge an  $\text{CaCO}_3$  [2, 3].

Im Gegensatz zu den in den Kapiteln 3.2 und 3.3 behandelten Darstellungen läßt sich im CALDWELL-LAWRENCE-Diagramm kein Bereich negativer Kohlenstoffsummen  $c(C)$  angeben.

#### 4. Zustandsänderungen bei der Behandlung natürlicher Wässer

##### 4.1 Allgemeines, Modellwasser

Mit Hilfe der Darstellungen aus Kapitel 3 können die Änderungen des durch den Satz von Parametern aus Kap. 2 und 3 charakterisierten Zustands wäßriger Lösungen bei Ionenaustauschvorgängen in einfacher Weise beschrieben werden. Diese Zustandsänderungen werden in den folgenden Unterkapiteln am Beispiel der Behandlung eines Modellwassers diskutiert. Dieses Rohwasser habe folgende Zusammensetzung:

$$\begin{array}{ll} c(\text{Ca}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol/l} & c(\text{SO}_4^{2-}) = 1,0 \text{ mmol/l} \\ c(\text{Mg}^{2+}) = 1,0 \text{ mmol/l} & c(\text{NO}_3^-) = 1,0 \text{ mmol/l} \\ c(\text{Na}^+) = 1,0 \text{ mmol/l} & c(\text{Cl}^-) = 1,0 \text{ mmol/l} \\ c(C) = 5,0 \text{ mmol/l} & \end{array}$$

Daraus ergeben sich folgende weitere Größen:

$$\begin{array}{ll} m = +4,0 \text{ mmol/l} & m-2c(\text{Ca}^{2+}) = -1,0 \text{ mmol/l} \\ p = -1,0 \text{ mmol/l} & I = 13,0 \text{ mmol/l} \\ \text{pH} = 6,92 (25^\circ\text{C}) & \text{pH}_{\text{Gl}} = 7,05 \\ \text{SI} = -0,329 & \text{PI} = 2,06 \text{ mmol/l} \end{array}$$

Durch die Veränderung der Konzentrationen der gelösten anorganischen Wasserinhaltsstoffe verändert sich jeweils auch die Ionenstärke des Wassers. Anfangs- und Endzustand können mit den entsprechenden

Beziehungen exakt berechnet werden. Wegen der sich im allgemeinen ändernden Ionenstärke liegen beide Zustände aber nicht im gleichen Kennlinienfeld. Um aber dennoch eine einfache, anschauliche Darstellung zu ermöglichen, wird in den folgenden Kapiteln angenommen, daß die Ionenstärke konstant  $I = 0 \text{ mol/l}$  beträgt. Mit dieser Einschränkung gelten die dargestellten Endzustände für die jeweils vollständige Einstellung des Austauschgleichgewichts mit dem Austauscher in der Ausgangsbeladung d.h. für den Ablauf eines hinreichend langen Filters, das mit entsprechend geringer Filtergeschwindigkeit durchströmt wird. Die Temperatur beträgt in allen Fällen  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## 4.2 Behandlung des Wassers mit stark sauren Austauschern

Stark saure Austauscherharze bestehen in der Regel aus einem vernetzten Gerüst (Matrix) aus Polystyrol. An die Benzolringe dieser Grundstruktur sind Sulfonsäure-Gruppen angelagert, die analog zur Schwefelsäure im gesamten pH-Bereich dissoziiert sind [4]:



(Die Größe "R" symbolisiert das Gerüst).

Entsprechend der starken Dissoziation können die Austauscherharze im gesamten pH-Bereich eingesetzt werden. In der Wasseraufbereitung kommen die Austauscher üblicherweise in Natrium- oder Wasserstoffform zum Einsatz, in der Kesselspeisewasseraufbereitung manchmal auch in  $\text{NH}_4^+$ -Form, was hier jedoch nicht behandelt werden soll [6].

### 4.2.1 Stark saure Austauscher in Natriumform

In Kontakt mit einem natürlichen Wasser (Modellwasser) reichern stark saure Austauscher in Natriumform die zweiwertigen Kationen Calcium und

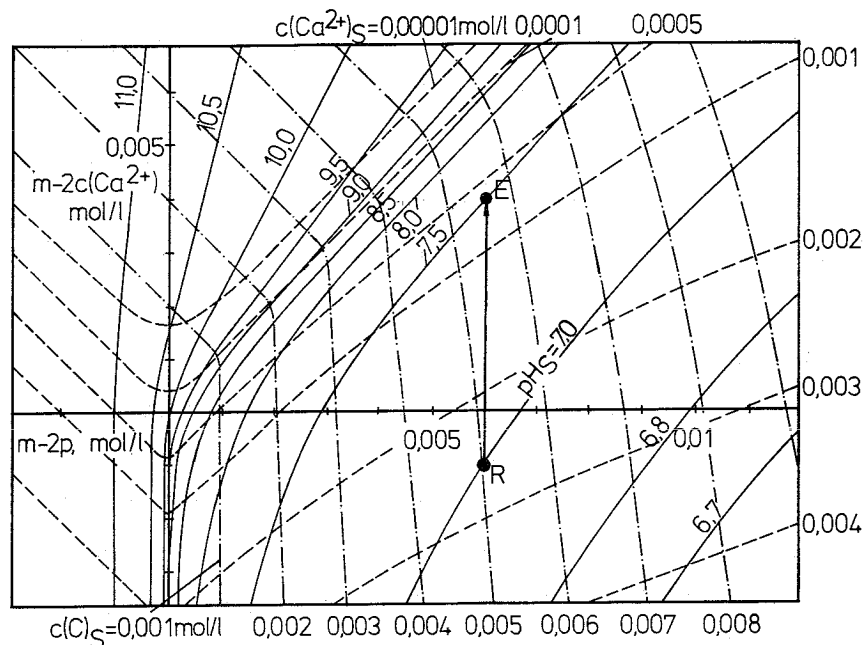
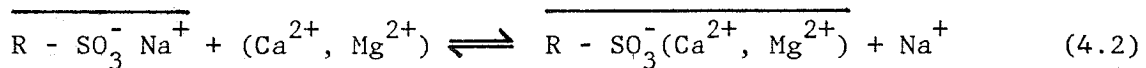


Abb. 4.1: Verlauf der Enthärtung des Modellwassers mit einem stark sauren Austauscher in  $\text{Na}^+$ -Form

Magnesium an, die auf Grund ihrer höheren Ladung stark bevorzugt werden. Im Austausch werden äquivalente Mengen an Natrium abgegeben:



(Überstrichene Größen bezeichnen die Austauscherphase. Ionenaustauschvorgänge verlaufen stets streng stöchiometrisch. In den allgemeinen formalen Gleichungen wird aber auf die Angabe entsprechender Faktoren verzichtet, weil stets mehrere Anionen- oder Kationenarten aufgenommen werden und weil die Konzentration der einzelnen Species in jedem Wasser anders ist. Der stöchiometrische Austausch wird durch die Klammern um die aus der wässrigen Phase aufgenommenen Species symbolisiert). Der pH-Wert des Wassers wird praktisch nicht verändert, sodaß ein sogenannter Neutralaustausch vorliegt. Da bei diesem Austausch die "Härte"bildner Calcium und Magnesium entfernt werden, wird der in Gleichung 4.2 dargestellte Vorgang in der Terminologie des Ionenaustauschs als "Enthärtung" bezeichnet. Das entsprechende

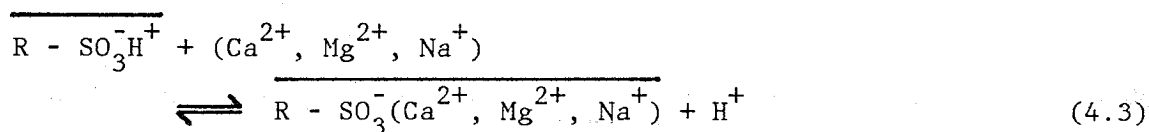
Verfahren hat in der Wasserbehandlung weite Verbreitung gefunden, so bei der Aufbereitung von Kesselspeisewasser für niedrige Druckstufen sowie bei der Trinkwasseraufbereitung, sowohl im Haushalt als auch in der öffentlichen Wasserversorgung [6 - 8].

Bei einem Austauschvorgang nach Gleichung (4.2) bleiben  $m$ ,  $p$  und  $c(C)$  und  $PI$  konstant, dagegen erhöht sich die Größe  $m - 2c(Ca^{2+})$ . Zur graphischen Darstellung muß daher das CALDWELL-LAWRENCE - Diagramm herangezogen werden (Abbildung 4.1).

Im Verlauf der Enthärtung werden Calcium- und Magnesiumionen vollständig gegen Natrium ausgetauscht. Der Wert von  $m - 2c(Ca^{2+})$  ändert sich daher von  $-1$  mmol/l im Rohwasser nach  $+4$  mmol/l im Produktwasser. Am Endpunkt E beträgt die Sättigungskonzentration  $c(Ca^{2+})_S$  etwa  $0,65$  mmol/l bei  $pH_S = 7,5$ , sodaß das Produktwasser eine relativ starke Neigung zur Auflösung von  $CaCO_3$  hat.

#### 4.2.2 Stark saure Austauscher in Wasserstoffform

Stark saure Austauscher in der Wasserstoffform ersetzen alle Kationen durch Protonen und wandeln Salze daher in die entsprechenden Säuren um:



Werden die gelösten Salze als Mischung von Säuren und Basen aufgefaßt, so werden bei einem Austausch entsprechend Gleichung (4.3) die Basen entfernt. Daher wird dieser Austausch im technologischen Sprachgebrauch vielfach auch als "Entbasung" bezeichnet, obwohl der Begriff "Base" in Bezug auf die Kationen der in der Chemie üblichen Definition nach BRÖNSTED oder LEWIS widerspricht [9]. Viele vor allem ältere Arbeiten klassifizieren den Kationenaustausch daher als "Basen" austausch und die Austauscherharze dementsprechend als "Basen" austauscher. Stark saure Austauscher in der Wasserstoffform werden in der Wasseraufbereitung im Rahmen der Vollentsalzung benutzt,



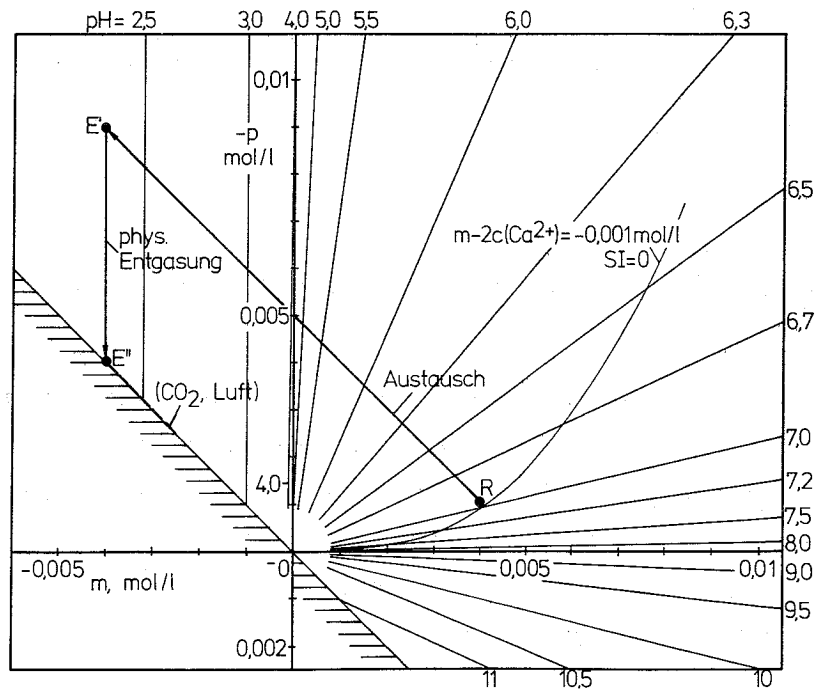
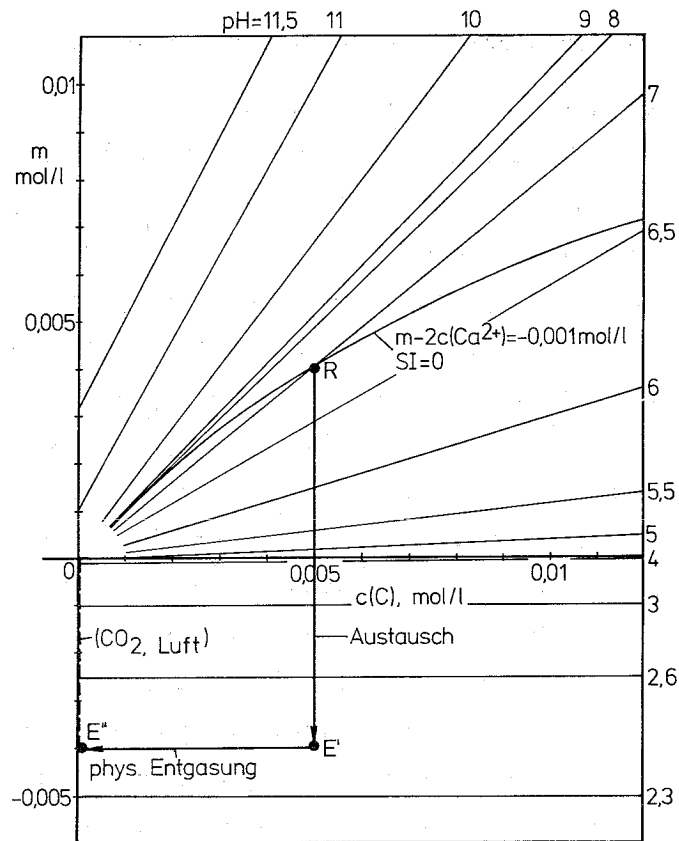


Abb. 4.2: Zustandsänderung während der Behandlung des Modellwassers mit einem stark sauren Austauscher in  $\text{H}^+$ -Form.

in einigen Fällen aber auch zur Behandlung von Trinkwasser [10].

Im Verlauf des Austauschs ändern sich sowohl der  $m$ - als auch der  $p$ -Wert. Daher kann die Zustandsänderung des Modellwassers in allen diskutierten Diagrammen dargestellt werden. Abbildung 4.2 zeigt die Zustandsänderung sowohl im  $m - c(C)$ - als auch im  $p - m$ - Diagramm. Ohne Verlust von  $\text{CO}_2$  durch Ausgasen oder Strippen folgt der Zustand vom Ausgangspunkt  $R$  der Linie  $c(C) = \text{const.} = 5 \text{ mmol/l}$  bis zu einem Endpunkt  $E'$  mit einem  $m$ -Wert von  $-4 \text{ mmol/l}$  bei  $p_E = -9 \text{ mmol/l}$ . Wird  $\text{CO}_2$  bis zum Gleichgewicht mit Luft ausgetrieben, so vermindert sich  $c(C)$  bis zu einem Zustand  $E''$  mit einer  $\text{CO}_2$ -Konzentration die sich aus HENRY-Konstante und  $\text{CO}_2$ -Partialdruck der Luft berechnen läßt. Der Verlauf des  $\text{CO}_2$ -Austreibens bildet sich in der  $m - c(C)$ -Darstellung als abszissenparallele Gerade ab, in der  $m - p$ - Darstellung als ordinatenparallele Gerade. Bei unkontrolliertem Ausgasen während des Austauschs wird der Endzustand auf einem beliebigen Wege zwischen  $R$  und  $E''$  erreicht, der hauptsächlich durch die Kinetik der beiden Vorgänge bestimmt wird. Auf eine Darstellung im CALDWELL-LAWRENCE - Diagramm wird verzichtet.

Die Pufferungsintensität nimmt bei diesem Austausch zunächst ab und unterhalb von  $\text{pH} = 4$  wieder zu.

### 4.3 Behandlung des Wassers mit schwach sauren Austauschern

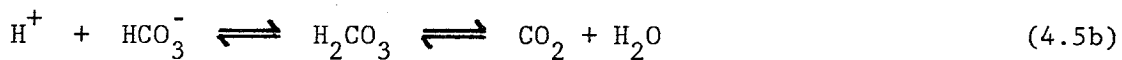
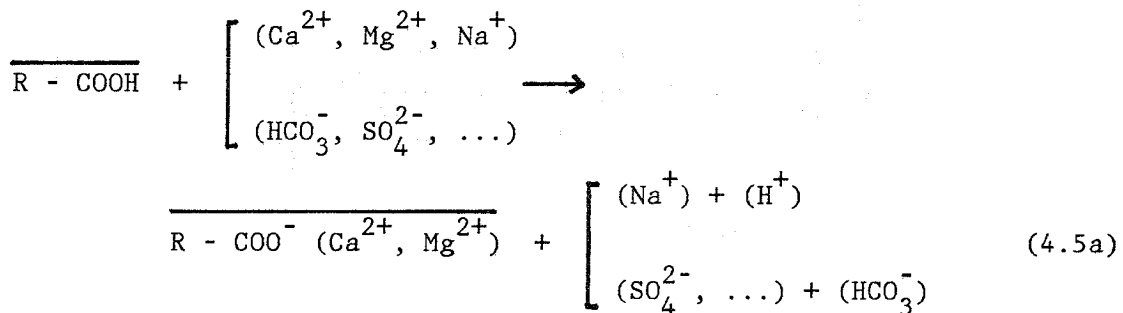
Schwach saure Austauscher bestehen aus einem Kohlenwasserstoffgerüst, das Carboxylgruppen enthält. In der Regel bestehen die Austauscher aus polymerisierter Acryl- oder Methacrylsäure, daneben gibt es auch Harze, die aus funktionalisiertem Polystyrol bestehen. Die funktionellen Gruppen der schwach sauren Austauscher sind analog zu organischen Säuren nur schwach dissoziiert [4]:



Die Harze sind nur dann zum Austausch befähigt, wenn der  $\text{pH}$ -Wert der Lösung größer ist als der  $\overline{\text{pK}}$ -Wert des Austauschers. In stärker saurem

Milieu sind die Carboxylgruppen nicht mehr dissoziiert, sodaß kein Austausch stattfinden kann.

Die schwach sauren Austauscher werden in der Wassertechnologie praktisch ausschließlich in der freien Säureform (Wasserstoffform) und zur Behandlung natürlicher, d.h. Salze der Kohlensäure enthaltender Wasser eingesetzt. Auf Grund der hierbei ablaufenden Neutralisationsreaktion werden die abgegebenen Protonen abgepuffert, sodaß der pH-Wert im Arbeitsbereich bleibt:



Bei schwach sauren Austauschern ist die Bevorzugung zweiwertiger gegenüber einwertigen Kationen stärker ausgeprägt als bei stark sauren Harzen. Infolgedessen werden Natriumionen nur dann eliminiert, wenn die Konzentration von  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen größer ist als  $2c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ . Im Falle des Modellwassers trifft dies nicht zu. Sind alle  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen durch Protonen aus dem Austauscher zu Kohlensäure, bzw.  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  umgesetzt, so findet kein weiterer Austausch statt, da nun freie Mineralsäuren entstehen müßten. Der Austausch an schwach sauren Harzen läuft insgesamt als eine Entfernung von zweiwertigen Kationen ab, die mit einer Elimination von  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen, d.h. von Kohlensäure gekoppelt ist. Aus diesem Grund wird der Austausch auch als Entcarbonisierung mit (Teil-)Enthärtung bezeichnet, je nachdem ob alle zweiwertigen Kationen eliminiert werden oder nicht.

Pro Äquivalent Calcium, das dem Wasser entnommen wird, erhöht sich der  $\text{CO}_2$ -Gehalt (und damit auch der -p-Wert) um ein Äquivalent, während  $c(\text{C})$  konstant bleibt, stets vorausgesetzt, daß kein  $\text{CO}_2$  ausgast. Der Zustand ändert sich daher längs einer Linie  $c(\text{C}) = \text{const.}$  bis zu einem

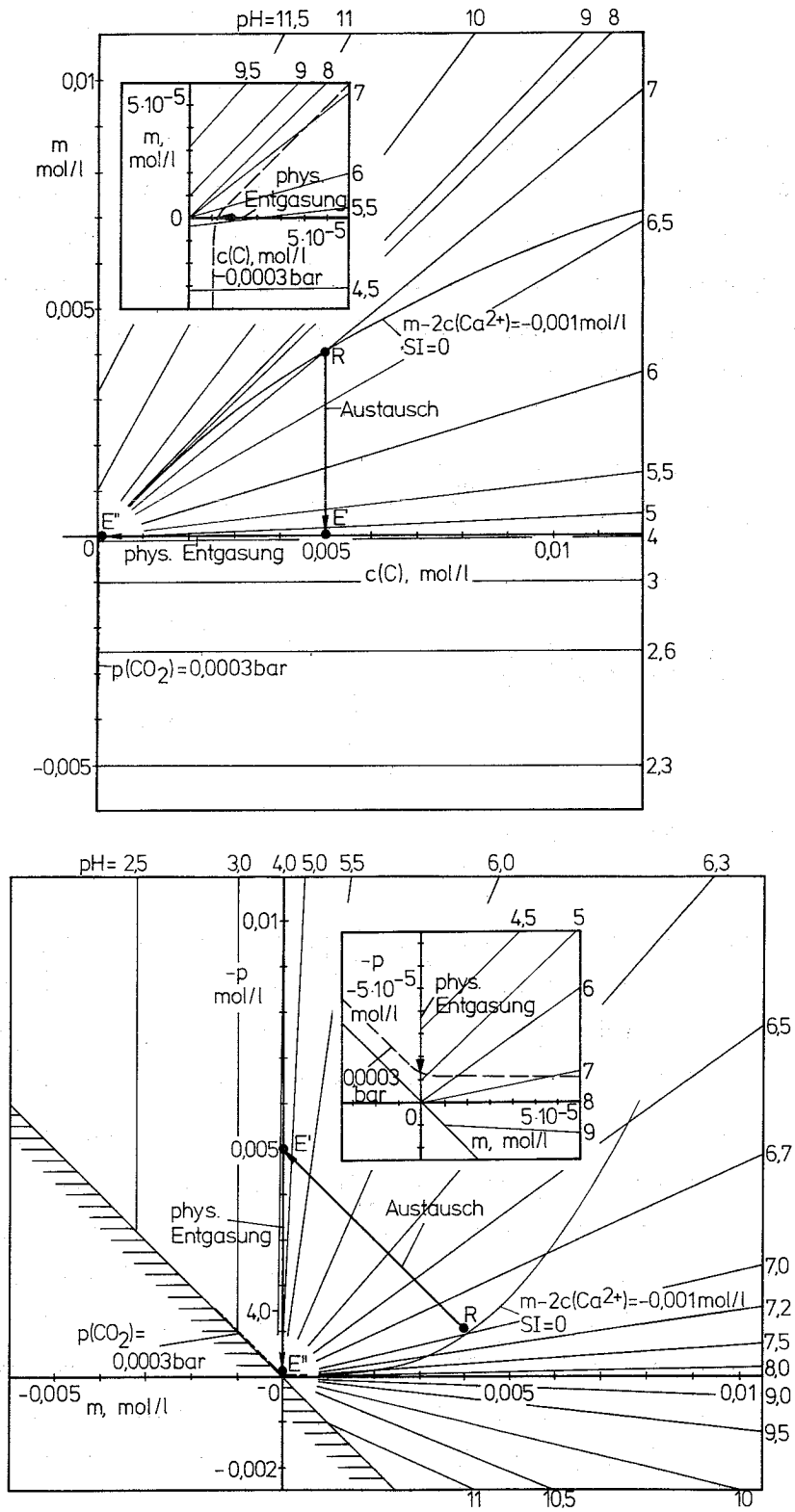


Abb. 4.3: Zustandsänderung bei der Behandlung des Modellwassers mit einem schwach sauren Austauscher.

m-Wert, der durch die Nebenbedingung  $\text{pH} = \text{p}\bar{K}$  gegeben ist (Punkt E'). (Praktisch tauschen die üblichen Austauscher auf Acryl- oder Methacrylsäurebasis bis  $c(\text{HCO}_3^-) = 0$ , d. h. bis  $m = 0$  aus. Mit den Zahlenwerten des Beispiels beträgt der p-Wert dort  $-5 \text{ mmol/l}$ . Geht dagegen  $\text{CO}_2$  durch Ausgasen verloren, so vermindert sich  $c(\text{C})$ . Der Endzustand bei Gleichgewicht mit dem  $\text{CO}_2$  der Luft verschiebt sich dann vom Endpunkt E' entlang der Geraden  $m = \text{const.}$  bis zum Punkt E". Abbildung 4.3 zeigt den Verlauf dieser Zustandsänderungen in beiden Diagrammen. Auf eine Darstellung im CALDWELL-LAWRENCE-Diagramm wird wiederum verzichtet.

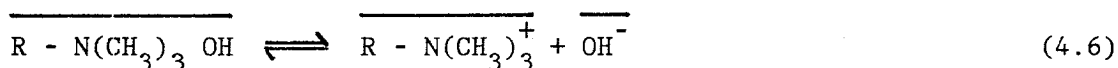
Die Pufferungsintensität PI nimmt bei diesem Austausch nur ab, da der Bereich starker Säuren mit steigendem Wert von  $\text{PI}_W$  nicht erreicht wird.

#### 4.4 Behandlung des Wassers mit stark basischen Austauschern

Stark basische Austauscher bestehen aus einer Matrix aus Polystyrol, in die quarternäre Ammoniumgruppen eingebaut sind. Handelsüblich sind zwei Arten von Austauschern mit jeweils unterschiedlichen funktionellen Gruppen [11]:



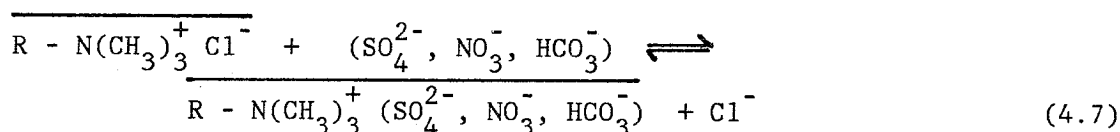
(Für die folgenden formalen Gleichungen werden nur Harze vom Typ I angenommen). Analog zu starken Basen sind diese Austauscher im gesamten pH-Bereich dissoziiert und können daher auch ohne Einschränkung eingesetzt werden:



In der Wassertechnologie kommen stark basische Austauscher in  $\text{Cl}^-$ -,  $\text{OH}^-$ - oder  $\text{HCO}_3^-$ -Form zum Einsatz [5].

#### 4.4.1 Stark basische Austauscher in Chloridform

Kommen stark basische Austauscher in Chloridform in Kontakt mit einem natürlichen Wasser, so nehmen sie die stärker bevorzugten Species, insbesondere Sulfat- und Nitrationen auf und geben äquivalente Mengen an  $\text{Cl}^-$ -Ionen ab. Entsprechend dem Austauschvorgang an stark sauren Kationenaustauschern in Natriumform ändert sich auch hier der pH-Wert des Wassers nicht, es liegt ebenfalls ein Neutralaustauschvorgang vor. Allerdings setzt sich der in der reinen Chloridform eingesetzte Anionenaustauscher auch mit den  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen ins Gleichgewicht, die nur geringfügig schlechter als  $\text{Cl}^-$ -Ionen aufgenommen werden:



Entsprechend der unterschiedlichen Affinität der einzelnen Ionen zu dem Austauscher bilden sich längs eines Filters Zonen unterschiedlicher Beladung aus. Die in Fließrichtung erste Schicht enthält vorwiegend Sulfat, die nächste Nitrat, während der weitere Harzbereich  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen anreichert. Im Verlaufe des Austauschs verdrängen die bevorzugten Ionen die weniger gut aufgenommenen. Dabei kann die Konzentration der wieder verdrängten Species über der im Rohwasser liegen. Als Folge dieses Chromatographieeffekts ist die  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration im Produktwasser anfänglich kleiner und gegen Ende des Filterlaufs größer als im Rohwasser. Während der Wasserbehandlung ändert sich somit die  $\text{CaCO}_3$ -Sättigung, sodaß zur Darstellung dieses Vorgangs das CALDWELL-LAWRENCE-Diagramm benutzt werden kann.

Vermindert sich  $c(\text{HCO}_3^-)$  um z.B. 1 mmol/l, so vermindern sich auch  $m - 2p$  und  $m - 2c(\text{Ca}^{2+})$  um je 1 mmol/l. Der Zustand verschiebt sich also auf einer um  $45^\circ$  geneigten Geraden zu kleineren Werten von  $m - 2p$ . Das Wasser ist in diesem Zustand etwas stärker kalklösend, da der zugehörige Wert von  $c(\text{Ca}^{2+})_s$  größer ist als im Rohwasser. Werden die  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen wieder verdrängt und liegt ihre Konzentration z.B. um 1 mmol/l über der Rohwasserkonzentration, so liegt der zu diesem Zustand gehörige Wert der Calciumkonzentration unter der Konzentration des Rohwassers, was zum Ausfall von  $\text{CaCO}_3$  führt (Abbildung 4.4).

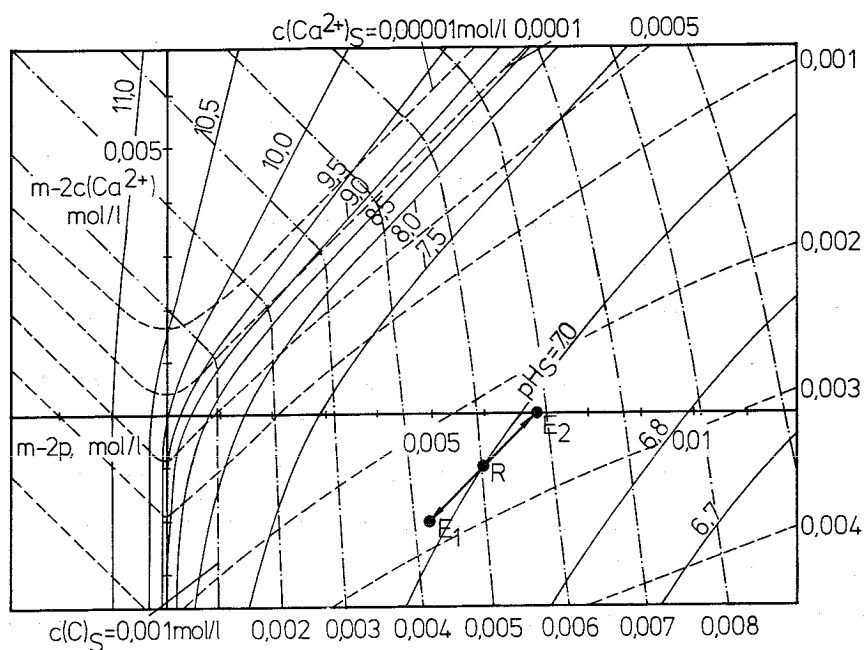
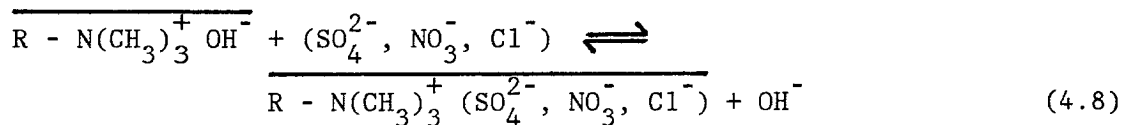


Abb. 4.4: Zustandsänderung bei der Behandlung des Modellwassers mit einem stark basischen Austauscher in  $\text{Cl}^-$ -Form

Stark basische Anionenaustauscher in Chloridform werden in der Technik eingesetzt, um z. B. Nitrat- und Sulfationen aus Wasser zu entfernen. Unter Vernachlässigung der Aufnahme und Abgabe von  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen bleiben alle zur Charakterisierung des Wassers benutzten Größen konstant, sodaß sich der Austausch in keinem der verwendeten Diagramme darstellen läßt.

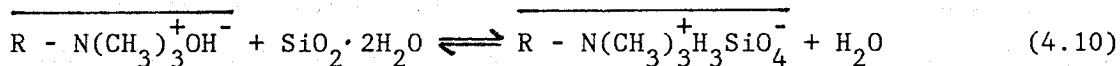
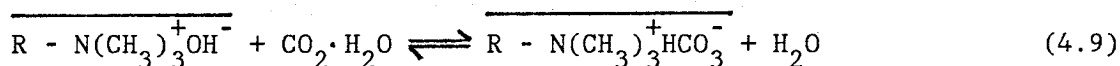
#### 4.4.2 Stark basische Austauscher in $\text{OH}^-$ -Form

Stark basische Austauscher in  $\text{OH}^-$ -Form ersetzen alle Anionen gelöster Salze durch Hydroxylionen:



Analog zur Elimination der "Basen" durch einen Kationenaustauscher findet hier eine Entfernung der "Säuren" statt. Daher wird dieser Austausch in der Terminologie des Ionenaustauschs auch als "Entsäuerung" bezeichnet. Dieser Begriff ist hier also weiter gefaßt als in der Trinkwasseraufbereitung, wo unter "Entsäuerung" ausschließlich die Entfernung von  $\text{CO}_2$  durch Belüftung,  $\text{NaOH}$ -Zugabe oder Filtration über  $\text{CaCO}_3$  verstanden wird [2]. Im Sinne der hier gebrauchten Bedeutung findet dort nur eine Teilentsäuerung statt.

Zusätzlich zu den in Gleichung (4.8) genannten Anionen starker Säuren können stark basische Austauscher in  $\text{OH}^-$ -Form auch Kohlen- und Kieselsäureanionen sorbieren. Hydroxylionen des Austauschers reagieren zunächst mit dissoziierten Protonen dieser Säuren unter Bildung von  $\text{H}_2\text{O}$ , zur Wahrung der Elektroneutralität des Austauschers werden dann die Säureanionen aufgenommen. Da aber das Dissoziationsgleichgewicht der Säuren erhalten bleiben muß, werden stets wieder neue Protonen und Säureanionen gebildet, die wieder mit dem Austauscher reagieren, usw.:



Die Sorption der Kieselsäure ist insbesondere bei der Aufbereitung von Kesselspeisewasser von großer Bedeutung, soll hier jedoch nicht näher behandelt werden.

Üblicherweise werden stark basische Austauscher in  $\text{OH}^-$ -Form im Anschluß an eine Entfernung der Kationen mit einem stark sauren Austauscher im Rahmen einer Vollentsalzung eingesetzt. Die Änderung des Zustands des so vorbehandelten Modellwassers läßt sich in beiden Diagrammen als Polygonzug darstellen (Abbildung 4.5). Vom Ausgangspunkt R folgt der Zustand einer Geraden  $c(\text{C}) = \text{const.}$  bis  $m = 0$  im Punkt E' und anschließend der Geraden  $m = 0$  bis  $c(\text{C}) = 0$ . Kommt das Wasser ohne vorherige Behandlung mit einem Kationenaustauscher in Kontakt mit dem Anionenaustauscher, so steigt der pH-Wert stark an und es kommt zum Ausfall von  $\text{CaCO}_3$ , ggf. auch von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Aus diesem Grunde ist ein solcher Austausch technisch nicht die Regel, er wurde jedoch zur Behandlung von Trinkwasser vorgeschlagen [12]. Wegen des



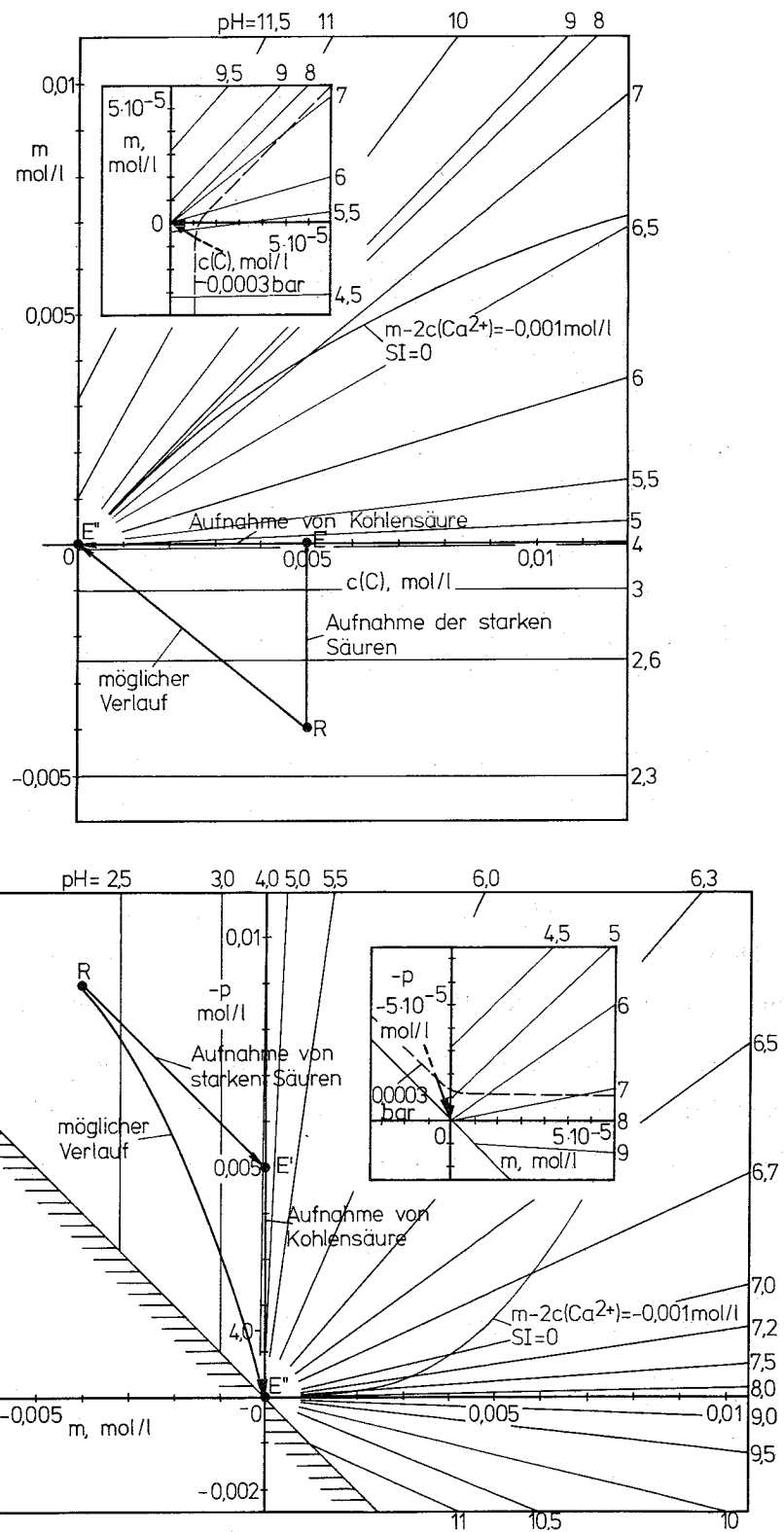


Abb. 4.5: Zustandsänderung bei der Entsäuerung des zuvor mit einem stark sauren Austauscher in  $H^+$ -Form behandelten Modellwassers an einem stark basischen Austauscher

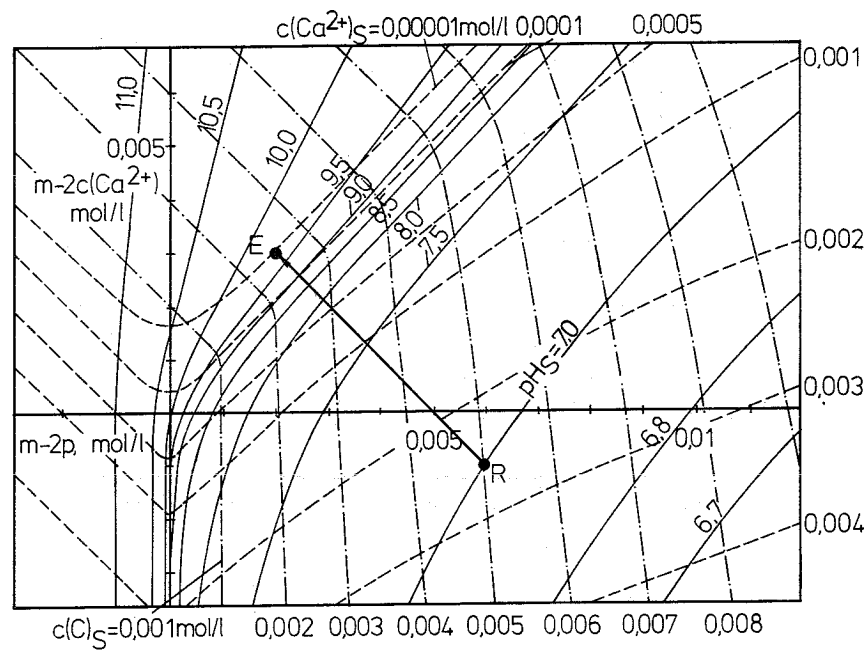


Abb. 4.6: Zustandsänderung bei der Behandlung des Modellwassers mit einem stark basischen Austauscher in  $\text{OH}^-$ -Form

Ausfalls von  $\text{CaCO}_3$  können Zustandsänderung und Endzustand nur im CALDWELL-LAWRENCE-Diagramm dargestellt werden. Unter Vernachlässigung des möglichen Ausfallens von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ergibt sich der Endzustand zu  $m - 2p = 2$  mmol/l und  $m - 2c(\text{Ca}^{2+}) = 3$  mmol/l. Dieser Punkt liegt in einem Bereich sehr geringer Calciumsättigungskonzentration, sodaß nahezu alles Calcium als  $\text{CaCO}_3$  ausfällt (Abbildung 4.6).

#### 4.4.3 Stark basische Austauscher in $\text{HCO}_3^-$ -Form

Verschiedene Austauschverfahren beruhen auf einem Anionenaustausch gegen Hydrogencarbonationen. Hierzu zählen das DESAL - Verfahren, das NITREX - Verfahren mit  $\text{HCO}_3^-$ -regenerierten Austauschern, ein von LARSEN vorgeschlagener Prozeß zur Brackwasserentsalzung sowie das CARIX - Verfahren [13 - 19]. Zum Einsatz kommen bei diesen Verfahren stark bis mittelstark basische Austauscher. Der Anionenaustausch z.B. gegen Chloridionen gehorcht der formalen Gleichung:

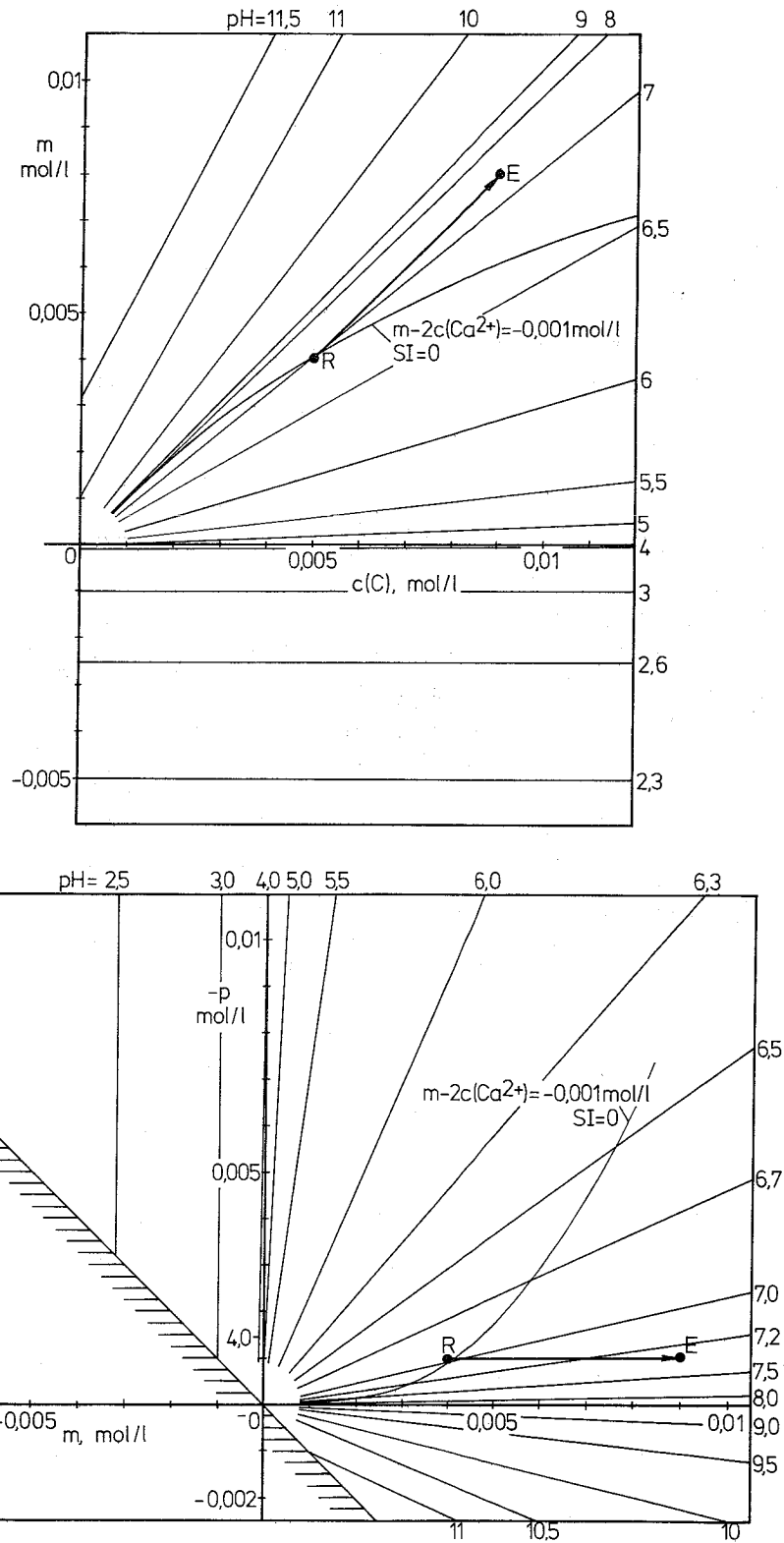
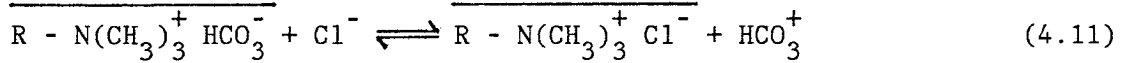


Abb. 4.7: Zustandsänderung während des Anionenaustauschs gegen Hydrogencarbonationen ohne Berücksichtigung der möglichen Ausfällung von  $\text{CaCO}_3$ .



bzw. einer analogen Beziehung für ein schwächer basisches Harz. Pro Äquivalent an Anionen starker Säuren erhöhen sich m-Wert und  $c(\text{C})$  um je ein Äquivalent, d.h. der p-Wert bleibt konstant. Entsprechend bildet sich die Zustandsänderung im  $m - c(\text{C})$ -Diagramm als unter  $45^\circ$  gegen die Abszisse geneigte Strecke ab, im  $p - m$ -Diagramm als abszissenparallele Strecke, wobei der pH-Wert erhöht wird (Abbildung 4.7).

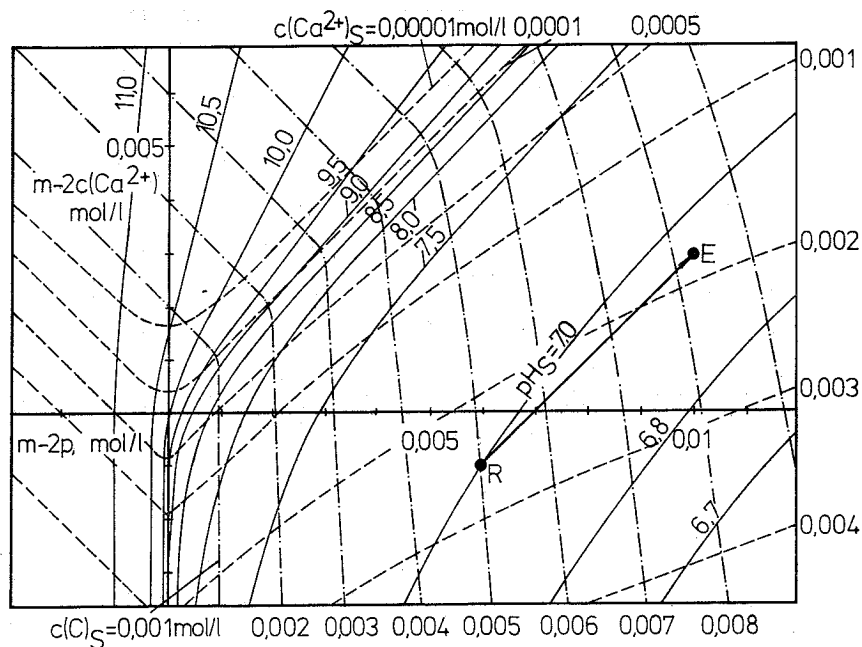


Abb. 4.8: Zustandsänderung während des Anionenaustauschs gegen Hydrogencarbonationen

Beim Anionenaustausch gegen  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen mit calciumhaltigem Wasser ist von Bedeutung, ob der Zustand des Produktwassers die für die jeweiligen Bedingungen geltende, verallgemeinerte TILLMANN'S - Kurve überschreitet oder nicht. Wird der m-Wert soweit erhöht, daß der Endpunkt  $E'$  in das Gebiet unterhalb der gültigen Kurve zu liegen kommt, so fällt  $\text{CaCO}_3$  aus. Bei dieser Reaktion



nimmt  $m$  um zwei Äquivalente ab, wenn  $p$  um ein Äquivalent abnimmt. Wegen des Ausfalls von  $\text{CaCO}_3$  können Zustandsänderung und Endzustand wiederum nur im CALDWELL-LAWRENCE-Diagramm dargestellt werden. Im Falle der Behandlung des Modellwassers steigen  $m$  und  $c(\text{C})$  um je 4 mmol/l, daher erhöhen sich  $m - 2p$  und  $m - 2c(\text{Ca}^{2+})$  entsprechend. Im Endzustand E beträgt  $c(\text{Ca}^{2+})_S$  etwa 1,8 mmol/l, sodaß etwa 0,7 mmol/l Calcium in Form von  $\text{CaCO}_3$  ausfallen (Abbildung 4.8).

#### 4.5 Behandlung des Wassers mit schwach basischen Austauschern

Schwach basische Austauscher bestehen in der Regel ebenfalls aus einer Matrix aus vernetztem Polystyrol, in die als funktionelle Gruppen primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen eingebaut sind. Analog zu schwachen Basen sind diese Gruppen nur schwach dissoziiert [4]:



(Die symbolische Darstellung des Austauschers zeigt ein Harz mit tertiären Aminogruppen, dessen Stickstoffatom an die Matrix und zwei weitere C-Atome von in der Regel unterschiedlichen Alkylgruppen gebunden ist). Der  $\text{p}\overline{\text{K}}$ -Wert solcher Austauscher liegt je nach funktioneller Gruppe zwischen 6 und 9. In jeweils stärker alkalischem Milieu sind die Austauscher nicht dissoziiert und somit nicht zum Austausch befähigt.

Austauscher in der freien Basenform (unkorrekt:  $\text{OH}^-$ -Form), können somit mit natürlichem Wasser in nur vernachlässigbarem Umfang reagieren. Der übliche Fall des Einsatzes ist die Entfernung von Anionen aus einem zuvor mit einem stark sauren Austauscher behandeltem Wasser im Rahmen einer Vollentsalzung. Da diese Harze im Gegensatz zu stark basischen Austauschern  $\text{CO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  nicht zu ionisieren und damit zu sorbieren vermögen, wird eine solche Entsalzung als "Vollentsalzung ohne Entkieselung" bezeichnet. Die schwach basischen Austauscher können in  $\text{Cl}^-$ -Form ferner als Scavenger für organische Stoffe wie Humin-, Fulvin- oder Ligninsulfonsäuren verwendet werden

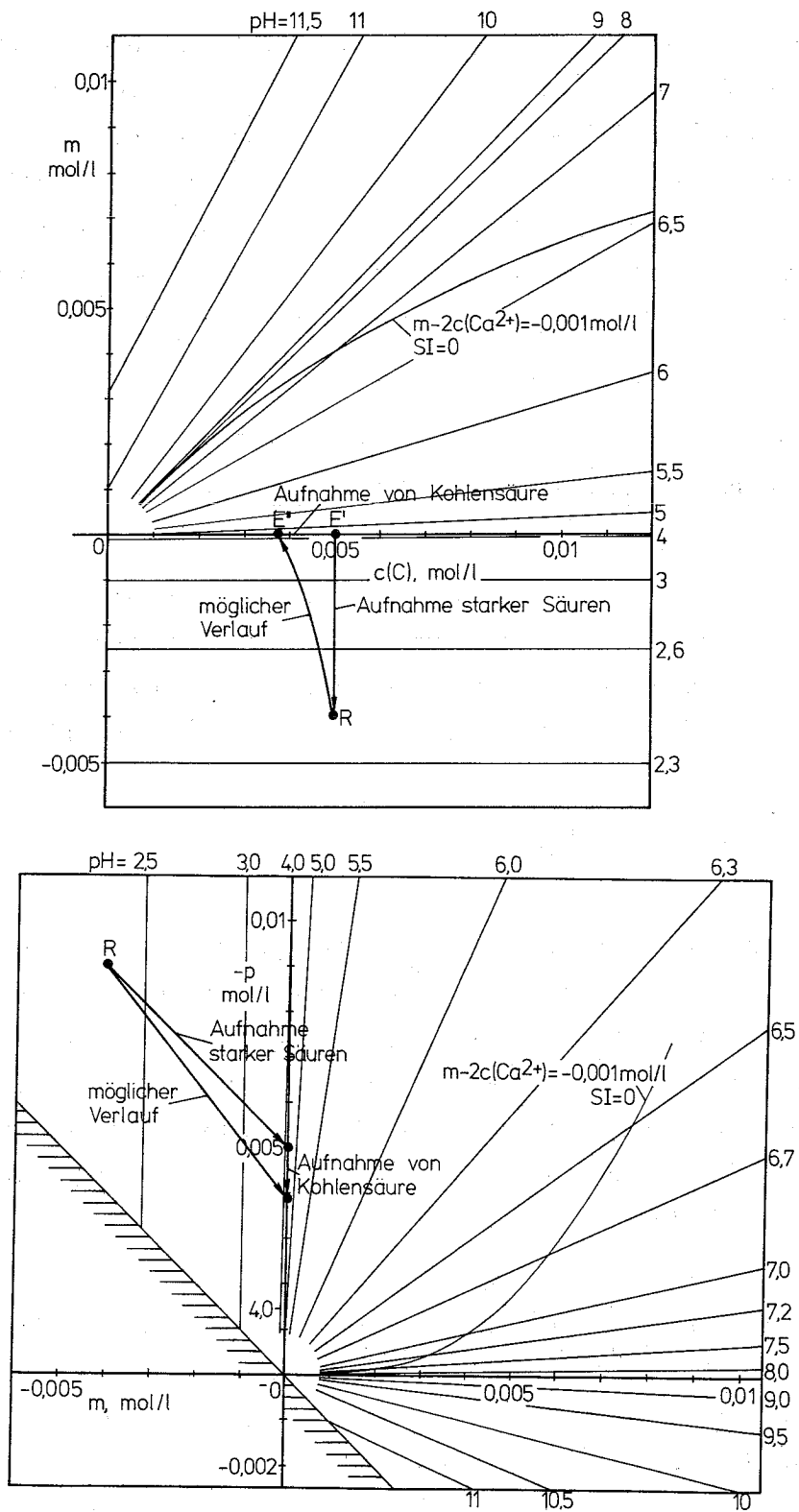
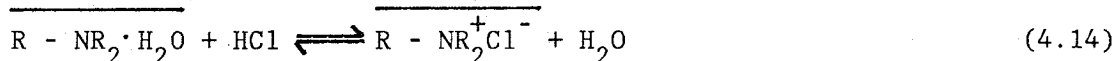


Abb. 4.9: Verlauf der Entsäuerung des zuvor mit einem stark sauren Austauscher in  $H^+$ -Form behandelten Modellwassers an einem schwach basischen Austauscher in der freien Basenform

[20]. Die Aufnahme solcher Stoffe beruht jedoch teilweise auf einem Adsorptionseffekt und soll daher hier nicht weiter diskutiert werden.

Der Einsatz schwach basischer Austauscher in freier Basenform zur Behandlung eines entbasten Wassers wird ebenfalls als Entsäuerung bezeichnet. Der Austausch ist mit einer Neutralisationsreaktion gekoppelt. Die Protonen der Säuren reagieren mit den dissoziierten  $\text{OH}^-$ -Ionen unter Bildung von  $\text{H}_2\text{O}$ . Zur Kompensation der nun nicht mehr neutralisierten positiven Ladung der Aminogruppen werden äquivalente Mengen an Säureanionen aus der Lösung aufgenommen. Damit aber das Dissoziationsgleichgewicht des Austauschers aufrecht erhalten bleibt, müssen weitere  $-\text{NR}_2 \text{H}_2\text{O}^-$  Gruppen Hydroxylionen abspalten, die mit weiteren Protonen der Lösung reagieren, was wiederum die Aufnahme weiterer Säureanionen auslöst, usw. Die Bruttogleichung der Aufnahme von Chloridionen lautet:



Praktisch läuft die Entsäuerung an schwach basischen Austauschern demnach als Adsorption der Säuren ab und hat nicht unbedingt den Charakter eines Austauschvorgangs.

Physikalisch gelöstes  $\text{CO}_2$  kann wegen des geringen Anteils dissoziierter Aminogruppen nur in geringem Umfang aufgenommen werden. Jedoch hat die Konzentration von  $\text{CO}_2$  im Wasser einen erheblichen Einfluß auf die Sorptionskapazität für Anionen starker Säuren. Durch die Reaktion von  $\text{OH}^-$ -Ionen mit  $\text{CO}_2$  wird eine Pufferwirkung erreicht. Der pH-Wert bleibt niedriger, sodaß für die Aufnahme von Anionen starker Säuren im Austausch gegen  $\text{OH}^-$  ein günstigeres Gleichgewicht besteht [10]. Wegen dieses Effekts wird in Vollentsalzungsanlagen der  $\text{CO}_2$ -Riesler nach Möglichkeit erst nach dem schwach basischen Austauscher angeordnet [21].

Der Vorgang bildet sich in beiden Diagrammen der Abbildung 4.8 analog zur Entsäuerung an stark basischen Austauschern ab, jedoch liegt der Endpunkt nicht bei  $c(\text{C}) = 0$ , sondern je nach Basenstärke des Austauschers bei höheren Werten.

## 5. Kombination von Verfahren

In dem vorangegangenen Kapitel 4 sind die Zustandsänderungen für jeweils reinen Kationen- oder Anionenaustausch dargestellt. Beim technischen Einsatz wird jedoch vielfach eine Entsalzung mit aufeinanderfolgendem oder gleichzeitigem Kationen- und Anionenaustausch durchgeführt. In diesen Fällen läßt sich der Verlauf des Zustands des behandelten Wassers aus den diskutierten Verläufen kombinieren.

Zur Vollentsalzung (mit Entkieselung) kommen im einfachsten Fall ein stark saurer Austauscher in  $H^+$ -Form und ein stark basischer Austauscher in  $OH^-$ -Form zum Einsatz [21]. Die Zustandsänderungen bei diesem kombinierten Austausch sind in Abbildung 5.1 im  $m - c(C)$ - und im  $p - m$ - Diagramm dargestellt. Im Verlaufe des Kationenaustauschs ändert sich der Zustand längs einer Linie  $c(C) = \text{const.}$  vom Rohwasser (Punkt R) zum Endpunkt  $E_1$ . Während des Anionenaustauschs ändert sich der Zustand ebenfalls entlang der gleichen Linie  $c(C) = \text{const.}$  bis  $m = 0$  (Entfernung der Anionen der starken Säuren) und durch die Sorption der Kohlensäure anschließend längs  $m = 0$  bis zum Endpunkt  $E_2$  mit einer Restkonzentration an Kohlenstoff, die unterhalb des durch das Gleichgewicht mit dem  $CO_2$  der Luft festgelegten Werts liegt. Findet diese Vollentsalzung in einem Mischbett statt, wie es vielfach zur Herstellung kleiner Mengen an entsalztem Wasser in Laboratorien benutzt wird, so wird der Endzustand auf einem beliebigen Wege zwischen R und  $E_2$  erreicht, der nur von der Kinetik der beiden Austauschvorgänge abhängt.

Wird auf die Entfernung der Kohlensäure und der Kieselsäure verzichtet, so kann statt des stark basischen auch ein schwach basischer Austauscher verwendet werden. Der Endpunkt  $E_2'$  liegt in diesem Falle bei einem Kohlenstoffrestgehalt, der durch die Basenstärke des verwendeten Harzes bestimmt ist. Die entsprechenden Zustandsänderungen sind ebenfalls in Abbildung 5.1 dargestellt.

Je nach aufzubereitender Wassermenge und Rohwasserqualität werden die Kationen- und auch die Anionenaustauschstufe aufgespalten in schwach und stark elektrolytische Teilstufen. Hauptzweck dieser Schaltungen ist es, die leichte Regenerierbarkeit der schwach sauren und schwach



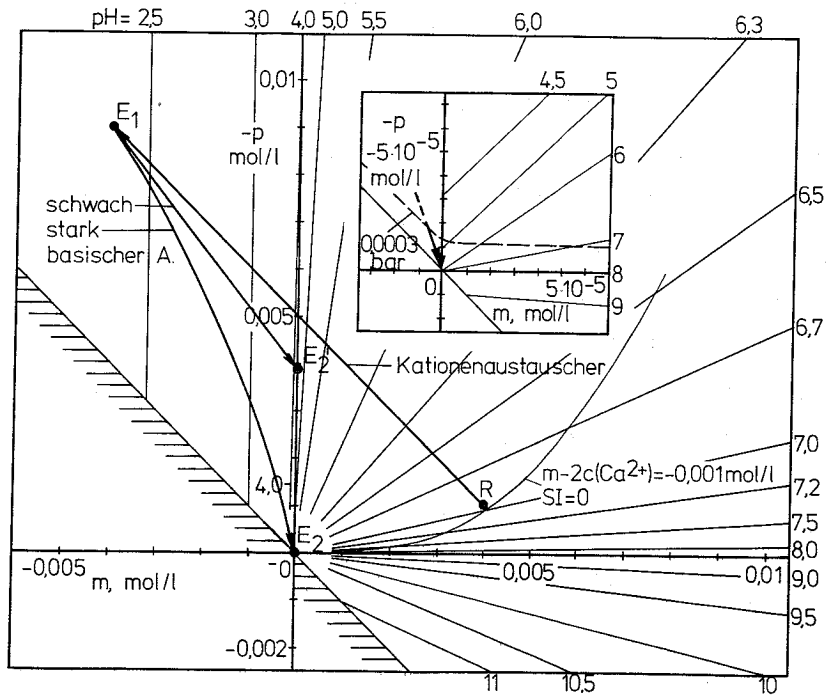
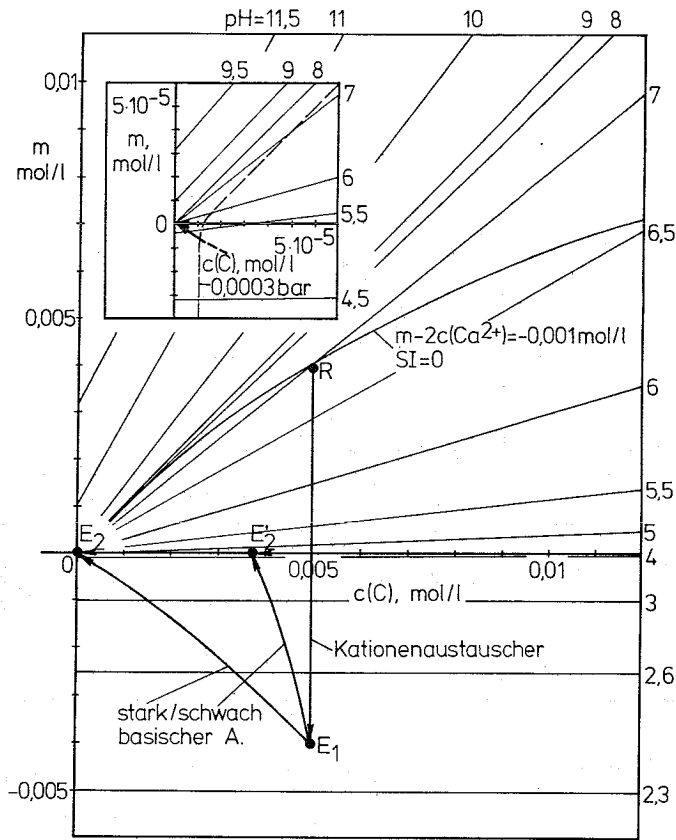


Abb. 5.1: Vollentsalzung mit einem stark sauren und einem stark bzw. schwach basischen Austauscher

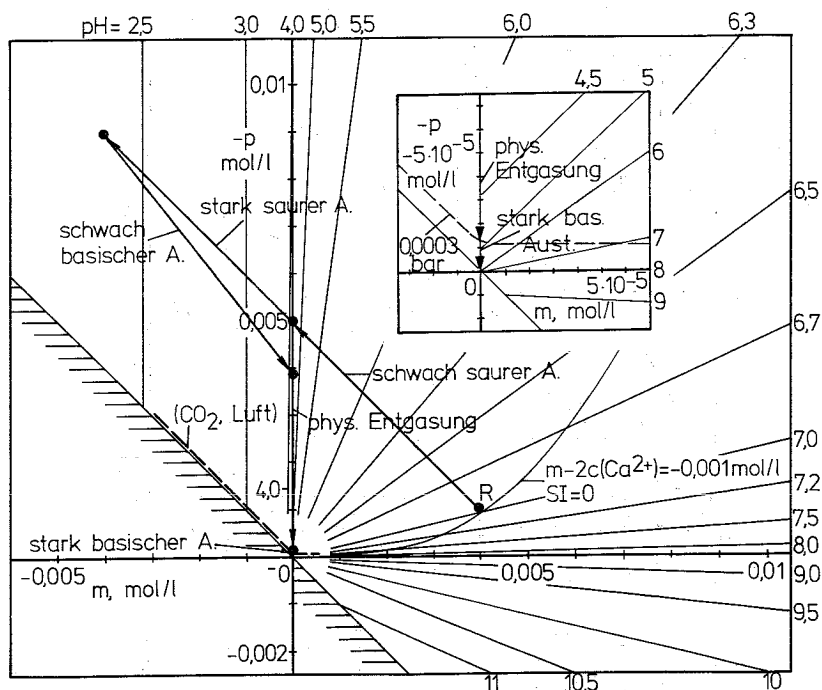
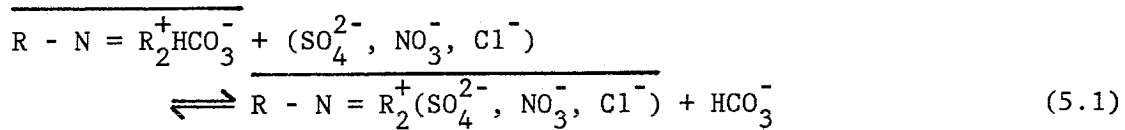


Abb. 5.2: Vollentsalzung mit Entkieselung mit einer Kombination von schwach und stark elektrolytischen Austauschstufen und einer physikalischen Entgasung im  $p - m$  Diagramm.

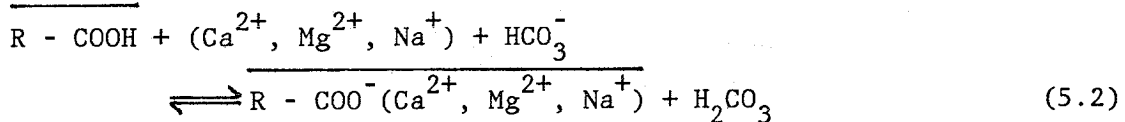
basischen Austauscher auszunutzen, die zudem auch noch den Hauptteil der gelösten Salze aufnehmen. Insgesamt werden auf diese Weise Chemikalien eingespart und die Entsalzung wird kostengünstiger. Abbildung 5.2 zeigt die zusammengesetzten Zustandsänderungen, wenn sowohl Kationen- wie auch Anionenaustauschstufe aus schwach und stark elektrolytischen Austauschern bestehen und wenn zusätzlich nach dem schwach basischen Anionenaustauscher noch eine physikalische Entgasung durchgeführt wird [21]. Wie die Abbildung verdeutlicht, muß der stark basische Austauscher bei einer solchen Schaltung nur geringe Mengen an Kohlensäure aufnehmen und kann daher vorwiegend zur Elimination der Kieselsäure herangezogen werden.

Ein weiteres Verfahren zur Entsalzung von Wasser, vorwiegend konzipiert für die Entsalzung von Brackwasser, ist das DESAL-Verfahren [13, 14]. Bei diesem Prozeß wird ein Anionenaustauscher in  $\text{HCO}_3^-$ -Form in Kombination mit einem schwach sauren Austauscher verwendet. Das Rohwasser strömt in der ersten Stufe über den (mittelstark basischen) Anionenaustauscher in  $\text{HCO}_3^-$ -Form, der alle Anionen starker Säuren gegen

Hydrogencarbonationen austauscht:



Da nun alle Salze in die entsprechenden Hydrogencarbonate umgewandelt sind, kann in der zweiten Stufe ein schwach saurer Austauscher zur Entfernung der Kationen eingesetzt werden:



Beide hintereinandergeschaltete Austauschvorgänge ersetzen gelöste Salze folglich durch Kohlensäure. Diese, bzw. das physikalisch gelöste  $\text{CO}_2$  werden in einer dritten Stufe an einem weiteren Anionenaustauscher adsorbiert:



Im ersten Teil dieses Austauschs bewegt sich der Zustand längs einer Geraden  $m = c(\text{C}) + m_{\text{R}} - c(\text{C})_{\text{R}}$  von R nach  $E_1$  (s. Abbildung 5.3). In der Kationenaustauschstufe läuft der Zustand entlang einer Linie  $c(\text{C}) = \text{const.}$  bis  $m = 0$  am Punkt  $E_2$ . In der dritten Stufe ändert er sich dann bis  $E_3$  mit einem Restgehalt an Kohlensäure, der der Basenstärke des Austauschers entspricht.

Ein weiteres Entsalzungsverfahren, das einen  $\text{HCO}_3^-$ -beladenen Anionenaustauscher benutzt, ist das CARIX-Verfahren [18, 19]. Es beruht auf dem kombinierten Einsatz eines stark basischen Austauschers und eines schwach sauren Austauschers, die in einem gemeinsamen System, etwa einem Mischbett enthalten sind. Auch hier werden gelöste Salze durch Kohlensäure ersetzt:

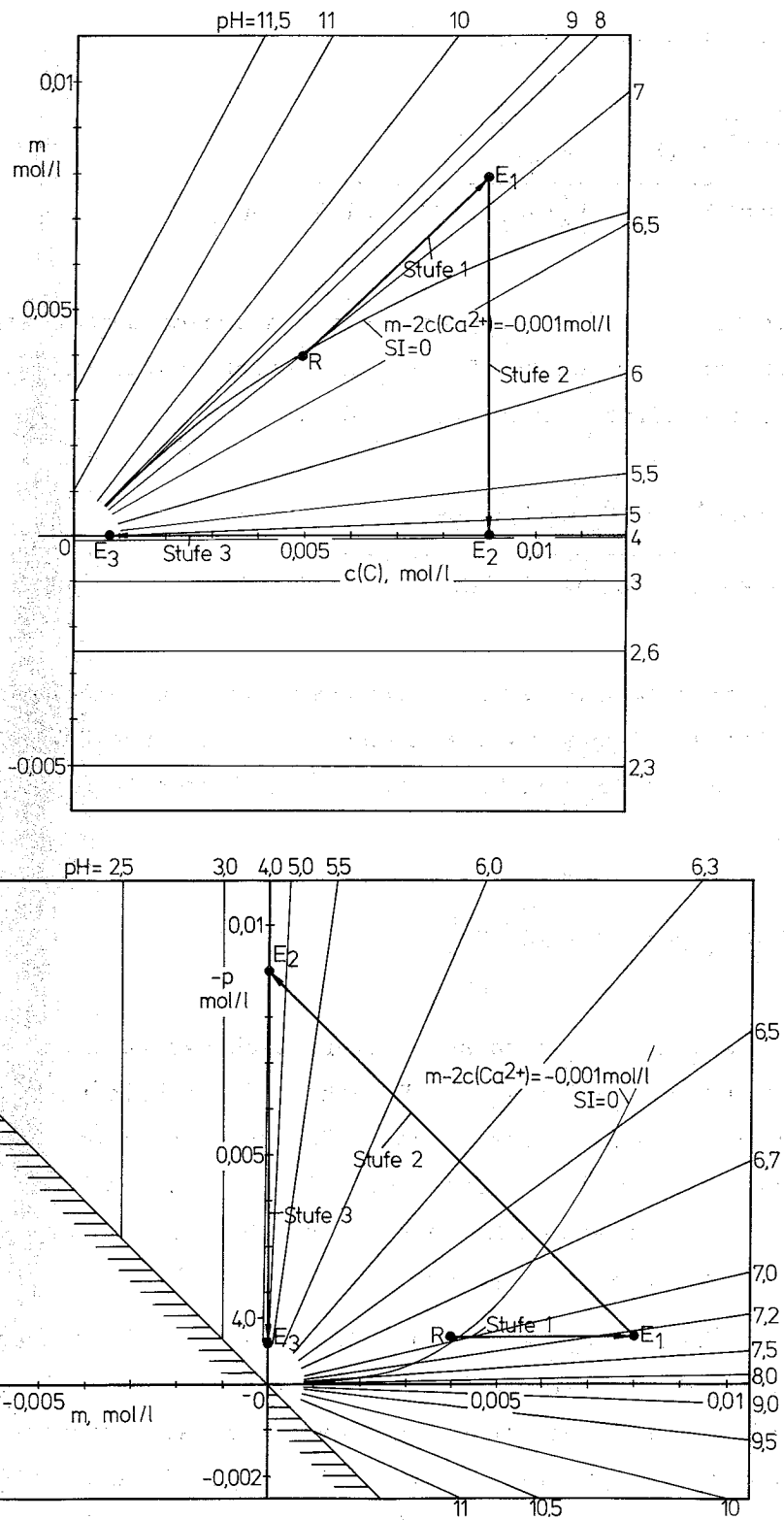
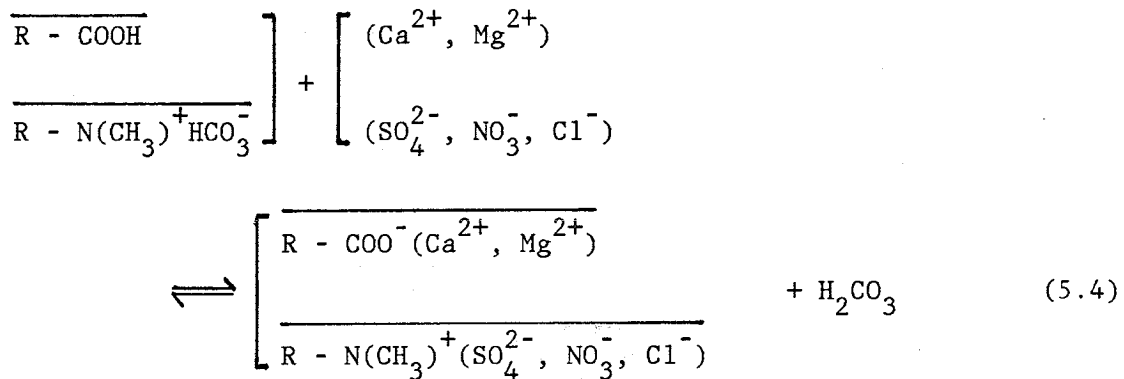


Abb. 5.3: Verlauf des Zustands des Wassers bei Entsalzung mit dem DESAL-Verfahren (möglicher Ausfall von  $\text{CaCO}_3$  nicht berücksichtigt)



Zur Veranschaulichung dieses Vorgangs kann der Prozeß in die beiden Teilschritte zerlegt werden. Kommt das Rohwasser allein mit dem Kationenaustauscher in Kontakt, so vermindert sich  $m$  vom Punkt R bei konstantem  $c(\text{C})$  bis  $E_1$  bei  $m = 0$ . Kommt dieses Wasser in Kontakt mit dem Anionenaustauscher, so werden  $m$  und  $c(\text{C})$  erhöht ( $p$  bleibt konstant) bis zum Punkt  $E_2$ . Wird anschließend noch  $\text{CO}_2$  ausgegast, so bewegt sich der Zustand längs  $m = \text{const.}$  bis  $E_3$ . Der Endpunkt  $E_3$  wird auch erreicht, wenn die Austauschvorgänge als in der anderen Reihenfolge ablaufend betrachtet werden. Da in diesem Verfahren Anionen- und Kationenaustausch gleichzeitig ablaufen, wird der Punkt  $E_2$  auf einem beliebigen Wege zwischen R und  $E_2$  erreicht, der auch hier nur von der Kinetik der beiden Austauschprozesse abhängt, wobei der Anionenaustausch in der Regel schneller abläuft. Die Darstellung der Zustandsänderungen sind in Abbildung 5.4 enthalten.

Im Unterschied zu den beiden zuvor diskutierten Entsalzungsverfahren arbeitet das CARIX-Verfahren mit unvollständig regenerierten Austauschern. Ferner können Austauschermischungen eingesetzt werden, die keine äquivalenten Mengen von Kationen und Anionen entfernen. Daher resultiert für jede solche Mischung und den jeweils unterschiedlichen Zustand nach der Regeneration ein anderer Endzustand des Produktwassers. Bei der (Teil-)Entsalzung des Modellwassers (ohne Entgasung) können auf diese Weise alle Zustandspunkte innerhalb der in beiden Darstellungen eingezeichneten Parallelogramme erreicht werden. Abbildung 5.5 zeigt solche unterschiedliche Zustandsänderungen an zwei Beispielen. Im Falle "a" erhöht der Anionenaustauscher den  $m$ -Wert um 2 mmol/l und der Kationenaustauscher reduziert  $p$  (und auch  $m$ ) um 3 mmol/l. Im Beispiel "b" sind die Zahlenwerte vertauscht. Im ersten Falle ist der  $m$ -Wert des Produktwassers und damit auch die

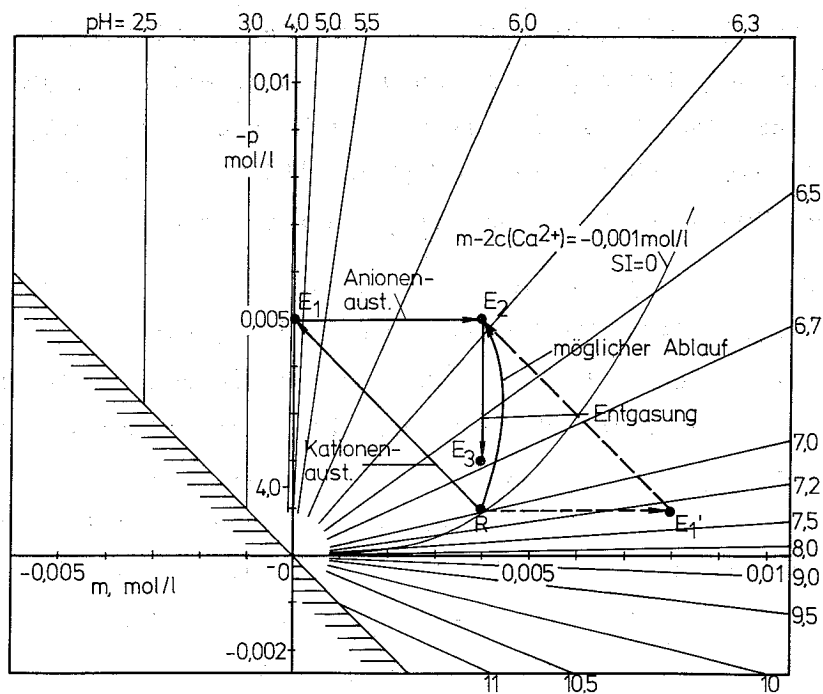
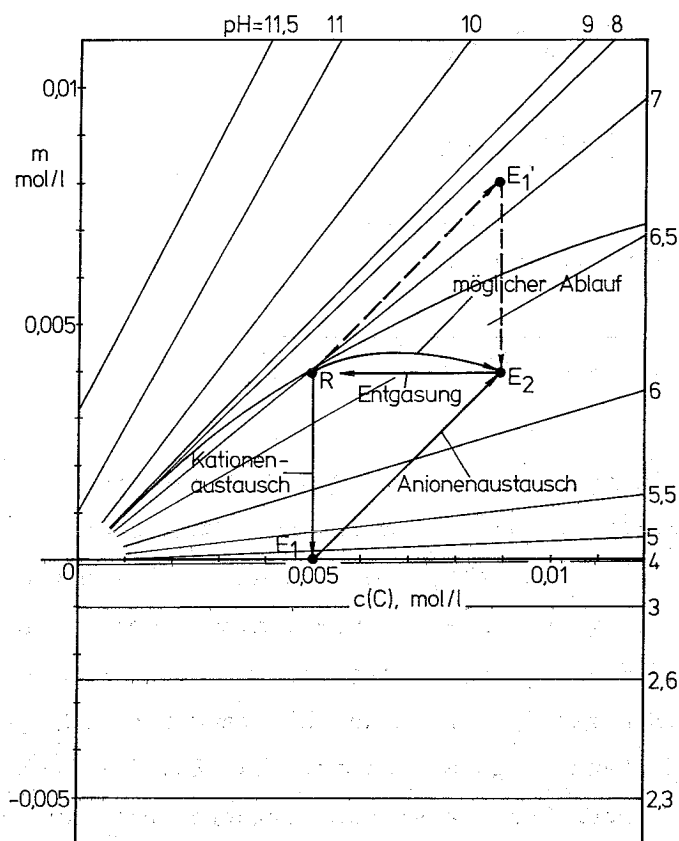


Abb. 5.4: Verlauf des Zustands des Wassers bei Entsalzung mit dem CARIX - Verfahren mit vollständig regenerierten Austauschern

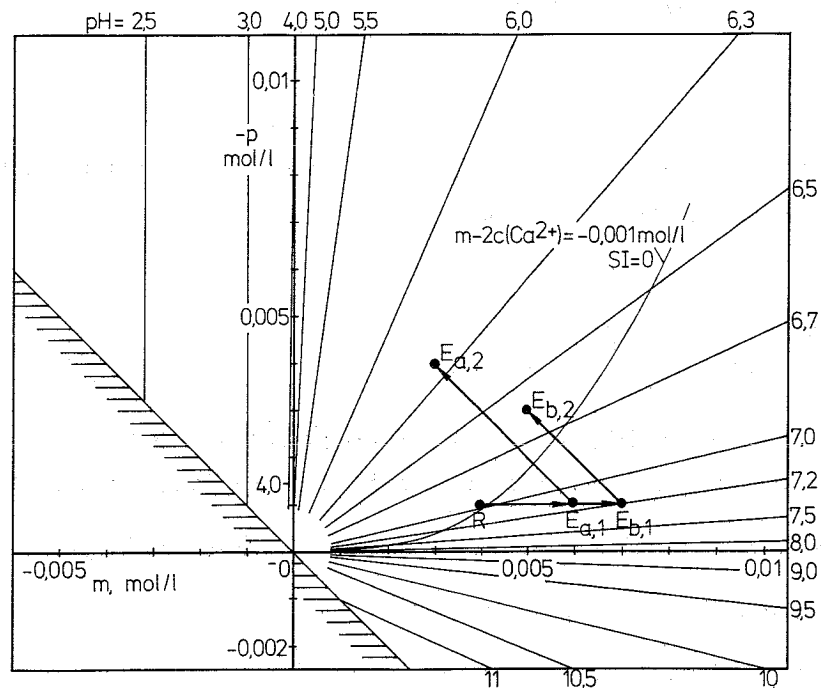


Abb. 5.5: Verlauf des Zustands des Wassers bei der Teilentsalzung mit dem CARIX - Verfahren mit unterschiedlichen Mischungen von unvollständig regenerierten Austauschern

Konzentration an  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen größer, im zweiten Falle kleiner als im Rohwasser.

## 6. Zahlenwerte der Konstanten

### 6.1 Ionenprodukt des Wassers

Das Ionenprodukt des Wasser  $K_W$  ist eine von der Temperatur und der Gesamtkonzentration aller gelösten Ionen (ausgedrückt mit Hilfe der Ionenstärke  $I$ ) abhängige Größe:

$$K_W(T, I) = \frac{K_W^*}{f(H^+) f(OH^-)} \quad (6.1)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Ionenprodukts des chemisch reinen Wassers (gekennzeichnet durch einen hochgestellten Stern "\*\*")  $K_W^*$  wird üblicherweise mit Hilfe des negativen dekadischen Logarithmus  $pK_W^* = -\lg K_W^*$  angegeben:

$$pK_W^* = \frac{4471,33}{T} + 0,017053 T - 6,0846 \quad (6.2)$$

$T$  ist die absolute Temperatur in Kelvin. Der Einfluß der Konzentration gelöster Stoffe auf die Dissoziation des Wassers wird über die Aktivitätskoeffizienten  $f(H^+)$  und  $f(OH^-)$  von Wasserstoff- und Hydroxylionen berücksichtigt, die als Funktion der Ionenstärke  $I$  des Wassers ausgedrückt werden. Die Ionenstärke ist definiert durch:

$$I = 0,5 \sum (z^2 c(i)) \quad (6.3)$$

Darin ist  $z_i$  die Wertigkeit der Ionensorte "i", deren Konzentration in mol/l einzusetzen ist. Damit wird auch die Ionenstärke die Einheit mol/l angegeben. Die Aktivitätskoeffizienten einwertiger Species lassen sich damit berechnen zu:

$$\lg f_i = \frac{0,5 \sqrt{I}}{1 + 1,5 \sqrt{I}} - C I \quad (6.4)$$

Bei Ionenstärken von weniger als 0,1 mol/l kann der zweite Term vernachlässigt werden.



## 6.2 HENRY - Konstante der Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in Wasser

Die HENRY-Konstante der Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in Wasser hängt so gut wie ausschließlich von der Temperatur ab. Für den Bereich von 0 °C bis 30 °C gilt [2]:

Temperatur	K <sub>H</sub>
°C	mol/m <sup>3</sup> bar
0	75,43
5	62,70
10	52,57
15	44,87
20	38,66
25	33,42
30	29,28

Mit der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme kann für diesen Bereich auch eine Interpolations- und Ausgleichsfunktion angegeben werden:

$$K_H = 75,431 - 2,77152 \vartheta + 0,0357773 \vartheta^2 + 0,0024172 \vartheta^3 - 0,000131455 \vartheta^4 + 0,00000189333 \vartheta^5 \quad (6.5)$$

Diese Beziehung liefert den Zahlenwert von K<sub>H</sub> in mol/m<sup>3</sup> bar. Die Temperatur  $\vartheta$  ist in Grad Celsius einzusetzen.

## 6.3 Dissoziationskonstanten der Kohlensäure

In Wasser gelöstes CO<sub>2</sub> reagiert mit Wassermolekülen unter Bildung von Kohlensäure H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Das H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Molekül kann in zwei Stufen in Protonen und HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>- und CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ionen dissoziieren. Die Kohlensäure besitzt somit zwei echte Dissoziationskonstanten:

$$K_1 = \frac{c(\text{H}^+) c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} \quad (6.6)$$

$$K_2 = \frac{c(\text{H}^+) c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)} \quad (6.7)$$

Da die undissoziierte Kohlensäure analytisch nur schwer erfaßbar ist, wird für das praktische Rechnen eine scheinbare erste Dissoziationskonstante definiert:

$$K_1 = \frac{c(\text{H}^+) c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{CO}_2)} \quad (6.8)$$

$K_1$  und  $K_2$  sind Funktionen von Temperatur und Ionenstärke:

$$K_1 = \frac{K_1^*(T)}{f(K_1)} \quad (6.9)$$

$$K_2 = \frac{K_2^*(T)}{f(K_2)} \quad (6.10)$$

Die mit einem Stern "\*" gekennzeichneten Größen gelten wiederum für eine Ionenstärke von  $I = 0$  mol/l. Für die Temperaturabhängigkeit von  $K_1^*$  und  $K_2^*$  gilt [22, 23]:

$$\text{p}K_1^* = \frac{17052}{T} + 215,21 \lg T - 0,12675 T - 545,560 \quad (6.11)$$

für 0 °C bis 38 °C, und

$$\text{p}K_2^* = \frac{2902,39}{T} + 0,02379 T - 6,4980 \quad (6.12)$$

für 0 °C bis 50 °C, und

Die Abhängigkeit beider Größen von der Ionenstärke wird durch die Aktivitätskoeffizienten der beteiligten Species berücksichtigt, die zu Aktivitätskoeffizienten der Konstanten zusammengefaßt sind [2]:

$$\lg f(K_1) = - \frac{\sqrt{I}}{1 + 1,4 \sqrt{I}} \quad (6.13)$$

und

$$\lg f(K_2) = 2 \lg f(K_1) \quad (6.14)$$

#### 6.4 Löslichkeitsprodukt von $\text{CaCO}_3$

Das Löslichkeitsprodukt von  $\text{CaCO}_3$  (Calcit) ist ebenfalls eine von Temperatur und Ionenstärke abhängige Größe:

$$K_L = \frac{K_L^*(T)}{f(K_L)} \quad (6.15)$$

Die Temperaturabhängigkeit bei einer Ionenstärke von  $I = 0 \text{ mol/l}$  wird berücksichtigt durch [24, 25]:

$$\lg(K_L^*) = -8,468 - 507,59 \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) - 18,65 \left( \ln \frac{T_0}{T} + \frac{T}{T_0} - 1 \right) \quad (6.16)$$

Darin ist  $T_0$  die Bezugstemperatur von 298,15 Kelvin (= 25 °C).

Der Einfluß der Ionenstärke wird auch hier durch einen Aktivitätskoeffizienten der Konstanten erfaßt, der sich aus den Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Species ergibt [3]:

$$\lg f(K_L) = - \frac{4 \sqrt{I}}{1 + 1,4 \sqrt{I}} \quad (6.17)$$

## 7. Literatur

- [1] HÖMIG, H.-E.: Physiko-chemische Grundlagen der Speisewasserchemie. Vulkan - Verlag, Essen, 1963.
- [2] SONTHEIMER, H., SPINDLER, P. und ROHMANN, U.: Wasserchemie für Ingenieure. ZfGW-Verlag, Frankfurt(M), 1980.
- [3] CALDWELL, D. H. und LAWRENCE, W. B.: Water softening and conditioning problems. Ind. Eng. Chem. **45** (1953), S. 535 - 548.
- [4] HELFFERICH, F.: Ionenaustauscher, Band 1, Verlag Chemie, Weinheim, 1959.
- [5] DORFNER, K.: Ionenaustauscher, De Gruyter - Verlag, Berlin, 1975.
- [6] Neue Richtlinien für das Kesselspeisewasser und das Kesselwasser von Dampferzeugern. VGB KRAFTWERKSTECHNIK **52** (1972), S. 167 - 172.
- [7] KUNIN, R.: Amber-Hi-Lites No. 95 (Sept. 1966), No. 96 (Nov. 1966) und 97 (Jan. 1978). ROHM AND HAAS Comp., Ion Exchange Department.
- [8] KÜHNE, W.: Praxis der Ionenaustauscher in der Trinkwasseraufbereitung. LEWATIT OC/I 20510, 1. 4. 1973, BAYER AG, Leverkusen.
- [9] CHRISTEN, H. R.: Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie. 4. Auflage. Frankfurt(M), 1973, Verlag Diesterweg - Salle.
- [10] BAUR, A.: Zentrale Trinkwasserenthärtung und Gewässerschutz. Mitteilungen 1975 des Württembergischen Wasserwirtschaftsverbandes.
- [10] LEWATIT/LEWASORB Produktinformationen, BAYER AG, Leverkusen, 1981.
- [12] ROHMER, M. R. und LEMAIRE, O.: L'élimination des nitrates d'une eau au moyen de résines échangeuses d'ions. L'eau **47** (1960), S. 229 - 230.
- [13] KUNIN, R. und VASSILIOU, B.: New deionization techniques based upon weak electrolyte resins. Ind. Eng. Chem., P.R.D. **3** (1964), S. 404 - 410.

- [14] KUNIN, R.: New ion exchange techniques for deionizing brackish water. Dechema-Monographien **47** (1968, Teil 2), S. 735 - 751.
- [15] CHRIST AG: Automatische und handbediente Nitratentfernungsanlage. Informationsblätter TC-51-118 - 120, o.Jg.
- [16] JOHNSON, M.S. und MUSTERMANN, J.L.: Removal of sulfate by ion exchange. Journal Am. Water Works Ass. **71** (1979), S. 343 - 348.
- [17] LARSEN, A.L.: Process for regenerating resins of deionization systems. U.S.Patent 3,691,109 (1972).
- [18] HÖLL, W. und KIEHLING, B.: Regeneration eines Ionenaustauschermischbetts mit  $\text{CO}_2$  zur Teilentsalzung von Trinkwasser. Vom Wasser **59** (1982), S. 207 - 220.
- [19] HÖLL, W.: Entwicklung und Grundlagen eines neuen Verfahrenskonzepts zur Teilentsalzung von Trinkwasser mit Ionenaustauschern unter Verwendung von Kohlenstoffdioxid als Regenerierchemikalie. Habilitationsschrift, Universität Karlsruhe, 1985.
- [20] BERG, H.: Über die Aufnahme organischer Stoffe und anorganischer Anionen in Oberflächenwasser durch makroporöse Anionenaustauscher. Mitt. VGB **49** (1969), S. 132 - 143.
- [21] PRACHT, P.: BABCOCK - Handbuch, Vulcan-Verlag, Essen, 1966.
- [22] SHEDLOWSKY, T. und MAC INNES, D. A.: The first ionization constant of carbonic acid, 0 to 38 °C from conductivity measurements. J. Am. Chem. Soc. **57** (1935), S. 1705 - 1710.
- [23] HARNED, H. S. und SHOLES, S. R.: The ionization constant of  $\text{HCO}_3^-$  from 0 to 50 °C. J. Am. Chem. Soc. **63** (1941), S. 2030 - 2037.
- [24] PLUMMER, L. N. und BUSENBERG, E.: The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  solutions between 0 and 90 °C and an evaluation of the aqueous model for the system  $\text{CaCO}_3$ - $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ . Geochim. Cosmochim. Acta **46** (1982), S. 1011 - 1040.
- [25] EBERLE, S. H.: Die wasserchemische Berechnung der Kohlensäuregleichgewichte unter Berücksichtigung der Komplexbildung von Calcium und Magnesium sowie der Anwesenheit von Phosphat, Ammonium und Borsäure. Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK-Bericht 3930 UF, 1986.

