

KfK 4410

Mai 1988

**Entwicklung einer
Lösungsmethode zur
Berechnung der
Gleichgewichtslage und des
Stoffaustauschs in einem
ternären System bestehend aus
 H^+ -, Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen an
einem schwach sauren
Austauscherharz**

W. Dolezych, J. Horst
Institut für Radiochemie

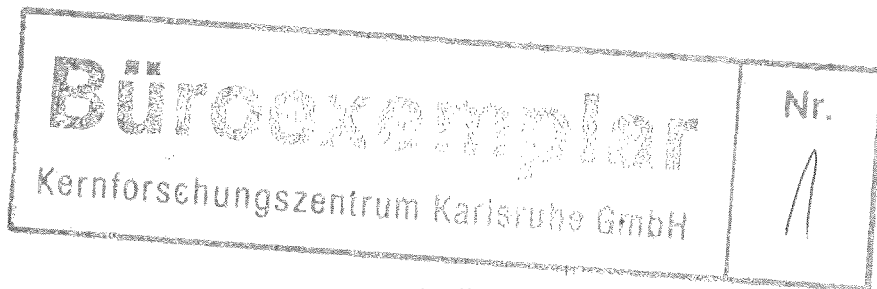
Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

KfK 4410

ENTWICKLUNG EINER LÖSUNGSMETHODE ZUR BERECHNUNG DER
GLEICHGEWICHTSLAGE UND DES STOFFAUSTAUSCHS IN EINEM
TERNÄREN SYSTEM BESTEHEND AUS H^+ -, CA^{2+} - UND MG^{2+} - IONEN
AN EINEM SCHWACH SAUREN AUSTAUSCHERHARZ



Wolfgang Dolezych und Jürgen Horst

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:

Ionenaustauscher werden in technischen Anwendungen in Filtern eingesetzt. Das Durchbruchverhalten solcher Filter kann berechnet werden, wenn die mathematischen Beziehungen zur Gleichgewichtslage und zur Austauschkinetik bekannt sind. Am Beispiel eines ternären System werden die Modellansätze zur Berechnung der Gleichgewichtslage und der Austauschkinetik an einem schwach sauren Harz entwickelt. Zur Überprüfung des Ansatzes werden die theoretisch und experimentell ermittelten Daten verglichen.

Development of a Method for Calculating the Equilibrium and Kinetics of Ion Exchange on a weak acid Resin in a ternary System $H^+ - Ca^{2+} - Mg^{2+}$.

Abstract:

In technical applications ion exchange resins are applied in filters. The breakthrough behaviour of such filters can be calculated using mathematical relationships for equilibrium and kinetics. An according method has been developed for a ternary ion exchange problem on a weak acid resin. Theoretical results are verified by means of experimental data.

INHALT

	Seite
1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Berechnung der konkurrierenden Sorption eines ternären Systems mit Hilfe des Modells der Oberflächenkomplexbildung .	3
2.1 Allgemeines	3
2.2 Modellvorstellung der Oberflächenkomplexbildung.	4
2.3 Annahmen zur mathematischen Beschreibung	5
2.4 Herleitung der Modellgleichungen und der modellspezifischen Parameter zur Beschreibung der Gleichgewichtslage	6
2.5 Ermittlung der Modellparameter für das Dreikomponentensystem H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}	13
3. Berechnung der Kinetik in einem ternären System	16
3.1 Einleitung	16
3.2 Allgemeines	17
3.3 Modellvorstellung	17
3.3.1 Annahmen zur Beschreibung des Modells	17
3.3.2 Herleitung der Modellgleichungen	18
A. Herleitung der Flußgleichungen	18
B. Ableitung der Kontinuitätsgleichung und Kopplung mit den Flußgleichungen	22
3.4 Dimensionslose Darstellung der Kontinuitätsbeziehungen	24
4. Entwicklung eines Rechenprogramms zur Lösung der Modellgleichungen	27
4.1 Allgemeines	27
4.2 Lösungsverfahren	27
4.3 Allgemeine Beschreibung des Programmpakets SL1P1	28
4.4 Kurze Beschreibung der Benutzerunterprogramme	29

5.	Experimentelle Untersuchungen	31
5.1	Verwendetes Austauscherharz	31
5.2	Vorbehandlung des Harzes	31
5.3	Versuchsaufbau	32
5.4	Versuchsdurchführung	33
5.5	Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen	33
6.	Berechnung der Umsatz - Zeit Kurven	36
6.1	Allgemeines	36
6.2	Eingabegrößen bei der Berechnung der Umsatz-Zeit Kurven	36
6.3	Vergleich zwischen den theoretisch bestimmten und experimentell ermittelten Umsatz-Zeit Kurven	37
7.	Zusammenfassung der Ergebnisse	42
8.	Symbolverzeichnis	44
9.	Literaturverzeichnis	47
10.	Anhang	49
10.1	Verwendete Eingabegrößen zur Berechnung der Umsatz - Zeit Kurven	49
10.2	Programm zur Beschreibung der Austauschkinetik in einem ternären System	50

1. Einleitung und Zielsetzung

Ionenaustauscher werden in technischen Anwendungsfällen in der Regel in Filtern eingesetzt, in denen ein stationäres Harzbett von der zu behandelnden Lösung durchströmt wird. Auf dem Weg durch diese Filterschüttung ändert sich die Zusammensetzung dieser Lösung, da eine bestimmte Menge an Gegenionen ausgetauscht wird. Der Wirkungsgrad des Ionenaustauschs in dieser Festbettanordnung hängt dabei ab von den Eigenschaften des eingesetzten Austauschermaterials (Beladungszustand, Kapazität, Vernetzungsgrad u. a.), der Zusammensetzung der Lösung, den Abmessungen des Filters und den Betriebsbedingungen, insbesondere der Strömungsgeschwindigkeit.

Die mathematische Behandlung der Vorgänge in einem Ionenaustauschfilter geht von einer Massenbilanz an einer dünnen Filterschicht aus. Diese Massenbilanz verknüpft Gleichgewichtslage und Austauschkinetik miteinander und zwar an jeder Stelle der Filterschüttung und zu allen Zeiten. Aus dieser engen Kopplung zwischen Gleichgewichtslage und Kinetik ergibt sich die Notwendigkeit, ihre wechselseitige Beeinflussung auf lokaler Ebene und im kleinstmöglichen Maßstab zu untersuchen. Dies führt zwangsläufig zur Betrachtung der Vorgänge in differentiell kleinen Kugelschalen der Austauschkörner und differentiell kleinen Filterelementen während differentiell kleiner Zeitintervalle. Liegen die mathematischen Beziehungen zur Beschreibung der Gleichgewichtslage und der Austauschkinetik vor, so können die Konzentrationen und Harzbeladungen als Funktion des Ortes und der Zeit längs des Filters berechnet werden.

Die Berechnung der Gleichgewichtslage und der Kinetik für einfache Systeme mit je zwei Anionen oder zwei Kationen erfolgt mit Hilfe bekannter mathematischer Beziehungen. Zur Beschreibung der Gleichgewichtslage wird gewöhnlich ein konstanter Trennfaktor benutzt, der die Konzentration mit der Beladung verknüpft. Die Austauschkinetik wird mit Hilfe der von HELFFERICH /1/ entwickelten Ansätze berechnet. Da bei der Entsalzung natürlicher Wässer jedoch stets mehrere Arten von Kationen und Anionen im Rohwasser enthalten sind, können diese Ansätze nicht übernommen werden. Zur mathematischen Behandlung der Vorgänge werden daher Beziehungen zur Beschreibung der Gleichgewichtslage und der Kinetik im Mehrkomponentensystem benötigt.

Es ist daher Ziel, Modelle zur Gleichgewichtslage und zur Austauschkinetik vorzustellen, mit denen es gelingt auch Mehrkomponentensysteme zu berechnen.

2. Berechnung der konkurrierenden Sorption eines ternären Systems mit Hilfe des Modells der Oberflächenkomplexbildung

2.1 Allgemeines

In wäßrigen Lösungen, in denen nur eine Kationensorte vorliegt, hängt die vom Austauschharz ausgetauschte Menge an Gegenionen vor allem von der Konzentration der Lösung und sonstigen Parametern, wie z. B. pH - Wert und Ionenstärke ab. Enthält die Lösung jedoch mehrere Kationenspezies, so konkurrieren diese um die verfügbaren austauschfähigen Plätze an der Oberfläche des Harzes. Durch die Konkurrenz verringert sich im allgemeinen die erreichbare Gleichgewichtsbeladung mit jeder der einzelnen Spezies, verglichen mit dem Wert, der bei Abwesenheit weiterer Kationensorten erreicht werden kann.

Die Beschreibung der Sorptionsgleichgewichte in Mehrkomponentensystemen setzt die Kenntnis geeigneter mathematischer Beziehungen voraus. Sinnvoll sind hierbei nur solche Berechnungsmethoden, die mit einem Minimum an experimentell ermittelbaren Isothermenparametern auskommen, da ansonsten der experimentelle Aufwand zu groß ist, um alle Parameter zu erfassen. Ausgehend von diesen Überlegungen entwickelten BUTLER und OCKRENT /2/ eine Isotherme zur Beschreibung der Sorption von Mehrstoffgemischen. Diese "Erweiterte LANGMUIR Isotherme" stützt sich dabei auf Annahmen, wie sie auch LANGMUIR /3/ bei der Herleitung binärer Systeme postulierte. Die Isotherme, bei deren Anwendung nur Parameter für den binären Ionenaustausch erforderlich sind, eignet sich jedoch nur dann zur Beschreibung von Mehrkomponentengleichgewichten, wenn das Verhalten der einzelnen Komponenten mit einem LANGMUIR Ansatz beschrieben werden kann und wenn die Maximalbeladungen mit den einzelnen Komponenten nicht sehr verschieden sind. Daneben ergibt sich auch eine schlechte Beschreibung, wenn Ionen aufgrund ihres Ionenradius bzw. ihrer Hydrathülle nicht ins "Innere" des Harzes eindringen können und somit nur einen Teil der Sorptionsplätze besetzen.

Neben dieser "Erweiterten LANGMUIR Isothermengleichung" gibt es noch eine ganze Reihe von Theorien (z.B. SCAM, IAS /4,5/) bzw. empirische Beziehungen (nach FRITZ, SCHLÜNDER, MATHES, WEBER /6,7/), die sich, je nach Sorptionsverhalten, mehr oder weniger gut zur Beschreibung der Sorption von Mehrkomponentengemischen eignen. Eine für alle Fälle

gleichermaßen verwendbare Beziehung läßt sich aber nicht angeben.

2.2 Modellvorstellung der Oberflächenkomplexbildung

Das Modell der Oberflächenkomplexbildung wurde von DAVIS et al. /8/ für die Adsorption von Ionen an Aluminiumoxid entwickelt. HORST /9/ hat diese Modellvorstellung übernommen und auf die Sorption von Ionen an schwach sauren Kationenaustauscherharzen übertragen. Das Modell der Oberflächenkomplexbildung basiert auf der Vorstellung, daß der Aufbau der Harzmatrix aus einem Porensystem mit innerer Oberfläche besteht. In dieser Oberfläche, die als ebene Platte betrachtet wird, sind die Festionen (Carboxylgruppen bei schwach sauren Harzen) fixiert. Im Bereich niedriger pH - Werte liegen diese Carboxylgruppen undissoziiert vor. Steigt der pH - Wert der wässrigen Lösung, so dissoziieren diese Carboxylgruppen und erzeugen eine negative Oberflächenladung. Dieses negative Oberflächenpotential wird teilweise durch Gegenionen neutralisiert, die in einer geordneten oberflächen-nahen Schicht, der sog. STERN-Schicht, lokalisiert sind. Die verbleibenden negativen Oberflächenladungen werden durch Gegenionen kompensiert, die einen größeren Abstand zur Oberfläche aufweisen. Diese Region, in der sich die restlichen Gegenionen in einem ungeordneten Zustand befinden, wird als diffuse Doppelschicht bezeichnet. Bei konkurrierender Sorption sind die Gegenionensorten in Flächen gleichen Potentials lokalisiert, entsprechend ihrer Affinität. Für jede Gegenionensorte resultiert daraus ein charakteristischer Abstand zur Harzoberfläche, der vor allem vom Ionenradius und von der Hydrathülle des Ions beeinflußt wird. Die Anordnung der beteiligten Komponenten läßt sich aufgrund dieser Modellvorstellung als Reihenschaltung von Plattenkondensatoren auffassen.

Abbildung 2.1 zeigt schematisch die Ionenanordnung und qualitativ den Potentialverlauf bei der konkurrierenden Sorption von H^+ -, Na^+ - und Ca^{2+} - Ionen.

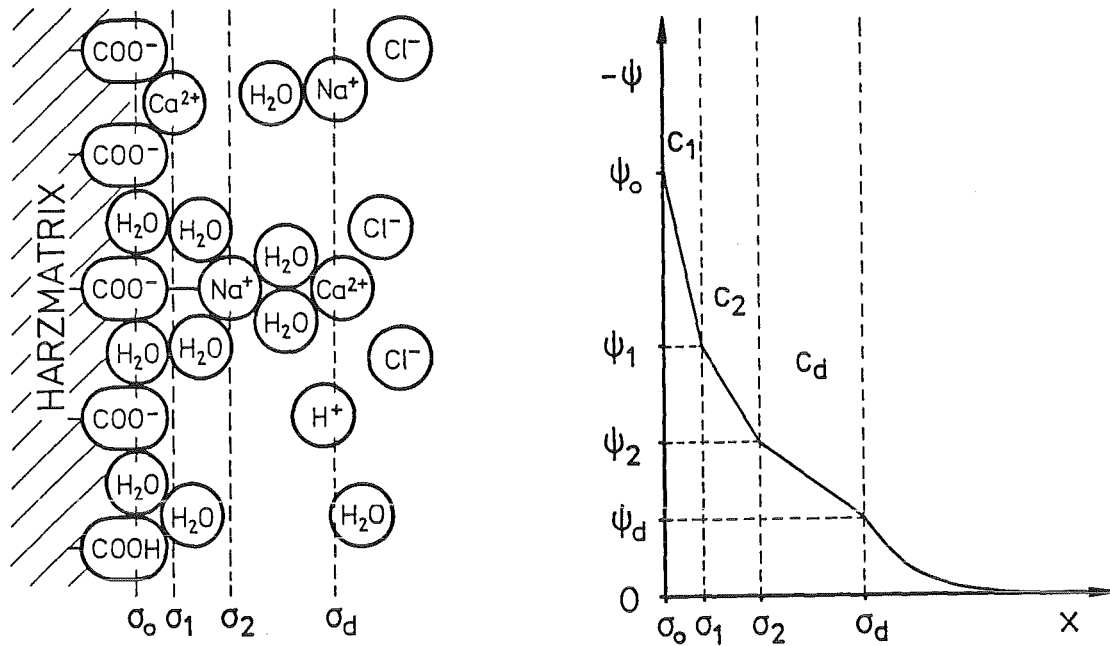


Abb. 2.1: Ionenanordnung und qualitativer Potentialverlauf unter Annahme zweier geordneter Sorptionsschichten an der Oberfläche

2.3 Annahmen zur mathematischen Beschreibung

Zur mathematischen Beschreibung der Gleichgewichtslage werden folgende Annahmen getroffen /9/:

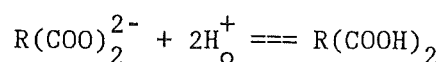
1. Das Feld zwischen den Ladungsebenen ist homogen.
2. Die Ladungen bzw. Ionen sind gleichmäßig auf der Oberfläche bzw. auf den entsprechenden Sorptionsschichten verteilt.
3. Die Dielektrika zwischen den Doppelschichten sind konstant.
4. Die elektrischen Doppelschichten werden als zueinander parallele Platten eines Kondensators mit konst. Kapazitäten betrachtet.
5. Zur Beschreibung der Sorption von ein- und zweiwertigen Gegenionen wird das Harz als zweibasige Säure betrachtet.

Die Annahmen 1. bis 4. werden getroffen, da zur Beschreibung der Gleichgewichtslage das Prinzip der Reihenschaltung eines Plattenkondensators zu Grunde gelegt wird. Die Annahme 5. wird zur Beschreibung der Sorption von zweiwertigen Gegenionen benötigt. Sie läßt sich entsprechend der höchsten Wertigkeitsstufe der im System vorhandenen Gegenionen formulieren.

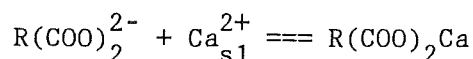
2.4 Herleitung der Modellgleichungen und der modellspezifischen Parameter zur Beschreibung der Gleichgewichtslage

Ausgangspunkt für die Berechnung der Gleichgewichtslage der konkurrierenden Sorption bilden die Reaktionsgleichungen. Diese lassen sich für ein System mit drei Gegenionenarten (H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) folgendermaßen formulieren:

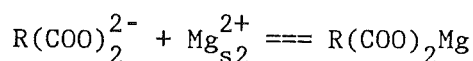
1. Assoziation von Protonen an den Carboxylgruppen in der Harzoberfläche "o".



2. Sorption von Ca^{2+} -Ionen in der Sorptionsschicht "s1".



3. Sorption von Mg^{2+} -Ionen in der Sorptionsschicht "s2".



Die Oberflächenkomplexbildung wird als lokale Gleichgewichtsreaktion betrachtet und mit Hilfe der Massenwirkungsgesetze beschrieben. Bei formaler Anwendung ergeben sich drei Bildungskonstanten. Sie sind definiert durch:

$$K_H = \frac{[R=(COOH)_2]}{[R=(COO)_2^{2-}] [H_o^+]^2} \quad (2.1)$$

$$K_{Ca} = \frac{[R=(COO)_2Ca]}{[R=(COO)_2^{2-}] [Ca^{2+}]_{s1}} \quad (2.2)$$

$$K_{Mg} = \frac{[R=(COO)_2Mg]}{[R=(COO)_2^{2-}] [Mg^{2+}]_{s2}} \quad (2.3)$$

Hierin ist $[H^+]_o$ die Protonenkonzentration in der Harzoberfläche, $[Ca^{2+}]_{s1}$ die Konzentration in der Ebene s1 und $[Mg^{2+}]_{s2}$ die Konzentration in der Ebene s2, die unter dem Einfluß des durch Dissoziation der Carboxylgruppen erzeugten elektrischen Feldes stehen. Der Einfluß des elektrischen Feldes wird durch die POISSON - BOLTZMANN Verteilung berücksichtigt. Für ein Metallion $[Me^{z+}]$, das sich an einer beliebigen Stelle si innerhalb des elektrischen Feldes aufhält, gilt damit:

$$[Me^{z+}]_{si} = [Me^{z+}] \exp(-F z \psi_{si}/RT) \quad (2.4)$$

Die Größe ψ bezeichnet das elektrische Potential in einer charakteristischen Schicht si und $[Me^{z+}]$ kennzeichnet die Metallionenkonzentration in der freien Lösung. Eine analoge Beziehung läßt sich auch für die Protonenkonzentration an der Harzoberfläche angeben.

$$[H^+]_o = [H^+] \exp(-F z \psi_o/RT) \quad (2.5)$$

Werden die Beziehungen 2.4 und 2.5 in die Gleichungen 2.1 bis 2.3 eingesetzt, so ergeben sich für die Konzentration der undissoziierten Carboxylgruppen bzw. für die mit Ca^{2+} - und Mg^{2+} -beladenen Ankergruppen die nachfolgenden Ausdrücke:

$$[R=(COOH)_2] = K_H [R=(COO)_2^{2-}] [H^+]^2 \exp(-2F \psi_o/RT) \quad (2.6)$$

$$[R=(COO)_2Ca] = K_{Ca} [R=(COO)_2^{2-}] [Ca^{2+}] \exp(-2F \psi_{s1}/RT) \quad (2.7)$$

$$[R=(COO)_2Mg] = K_{Mg} [R=(COO)_2^{2-}] [Mg^{2+}] \exp(-2F \psi_{s2}/RT) \quad (2.8)$$

Zur Bilanzierung der Ladungen müssen die Oberflächenkomplexe auf die vorhandene Harzoberfläche und auf die räumlich getrennten Schichten bezogen werden. Als Ladungsträger dienen die dissoziierten Carboxyl-

gruppen und die mit Ca^{2+} und Mg^{2+} Ionen komplexierten Ankergruppen. Für die Ladungsdichte an der Harzoberfläche bzw. Sternschicht können damit folgende Beziehungen aufgestellt werden:

1. Ladungsdichte in der Harzoberfläche

$$\sigma_o = B (-2[\text{R}=(\text{COO})_2^-] - 2[\text{R}=(\text{COO})_2\text{Ca}] - 2[\text{R}=(\text{COO})_2\text{Mg}]) \quad (2.9)$$

2. Ladungsdichte in der Sternschicht "s1"

$$\sigma_{s1} = B (2 [\text{R}=(\text{COO})_2\text{Ca}]) \quad (2.10)$$

3. Ladungsdichte in der Sternschicht "s2"

$$\sigma_{s2} = B (2 [\text{R}=(\text{COO})_2\text{Mg}]) \quad (2.11)$$

Die Variable B ist ein Konvertierungsfaktor. Sie rechnet die Konzentrationen in Ladungsdichten um und ist entsprechend

$$B = F / A_o c_H \quad (2.12)$$

definiert.

Die Variable A_o kennzeichnet einen Oberflächenparameter (m^2/g), F ist die FARADAY-Konstante (C/mol) und c_H bezeichnet die spezifische Austauschermenge (g/l).

Durch formale Anwendung der Gleichungen für einen Plattenkondensator lassen sich die angegebenen Ladungsdichten und die Potentiale der verschiedenen Ebenen verknüpfen und folgendermaßen definieren:

$$\sigma_o = C_1 (\psi_o - \psi_{s1}) \quad (2.13)$$

$$\sigma_{s1} = C_1 (\psi_{s1} - \psi_o) + C_2 (\psi_{s1} - \psi_{s2}) \quad (2.14)$$

$$\sigma_{s2} = C_2 (\psi_{s2} - \psi_{s1}) + C_3 (\psi_{s2} - \psi_D) \quad (2.15)$$

$$\sigma_d = C_3 (\psi_D - \psi_{s2}) \quad (2.16)$$

Mit den Näherungen

(2.17)

$$2[R=(\text{COO})_2^-] \ll 2([R=(\text{COO})_2\text{Ca}] + [R=(\text{COO})_2\text{Mg}]) \approx -q_{\max} c_H \frac{z_{\text{Mg}} q_{\text{Mg}} + z_{\text{Ca}} q_{\text{Ca}}}{q_{\max}}$$

$$2[R=(\text{COO})_2^-] \ll 2[R=(\text{COO})_2\text{Mg}] \approx -q_{\max} c_H \frac{z_{\text{Mg}} q_{\text{Mg}}}{q_{\max}} \quad (2.18)$$

können die Potentialdifferenzen $(\psi_o - \psi_{s1})$ und $(\psi_{s1} - \psi_{s2})$ in Gleichung 2.13 und 2.14 berechnet werden.

Die Potentialdifferenz $(\psi_o - \psi_{s1})$ ergibt sich aus der Kopplung von Gleichung 2.9 und 2.13, wobei die Abschätzung 2.17 in Gleichung 2.9 eingesetzt wird:

$$(\psi_o - \psi_{s1}) = - \frac{F}{A_o C_1} q_{\max} \left\{ \frac{z_{\text{Mg}} q_{\text{Mg}} + z_{\text{Ca}} q_{\text{Ca}}}{q_{\max}} \right\} \quad (2.19)$$

Die Potentialdifferenz $(\psi_{s1} - \psi_{s2})$ folgt aus einer Addition von σ_o und σ_{s1} . Setzt man hier die Näherung 2.18 ein, so läßt sich die Potentialdifferenz als

$$(\psi_{s1} - \psi_{s2}) = - \frac{F}{A_o C_2} q_{\max} \left\{ \frac{z_{\text{Mg}} q_{\text{Mg}}}{q_{\max}} \right\} \quad (2.20)$$

darstellen.

Die Potentialdifferenzen lassen sich auch darstellen, indem das Verhältnis der Bildungskonstanten K_H/K_{Ca} und $K_{\text{Ca}}/K_{\text{Mg}}$ gebildet wird. Aus den Gleichungen 2.6 bis 2.8 ergeben sich die folgenden Quotienten:

$$K_{\text{Ca}}^H = \frac{K_H}{K_{\text{Ca}}} = \frac{[R=(\text{COOH})_2] [\text{Ca}^{2+}]}{[R(\text{COO})_2\text{Ca}] [\text{H}^+]^2} \exp \left\{ \frac{2F}{RT} (\psi_o - \psi_{s1}) \right\} \quad (2.21)$$

$$K_{\text{Mg}}^{\text{Ca}} = \frac{K_{\text{Ca}}}{K_{\text{Mg}}} = \frac{[R=(\text{COO})_2\text{Ca}] [\text{Mg}^{2+}]}{[R=(\text{COO})_2\text{Mg}] [\text{Ca}^{2+}]} \exp \left\{ \frac{2F}{RT} (\psi_{s1} - \psi_{s2}) \right\} \quad (2.22)$$

Die beiden Beziehungen lassen sich vereinfachen, wenn die Abkürzungen

$$Q_{\text{Ca}}^H = \frac{[R=(\text{COOH})] [\text{Ca}^{2+}]}{[R=(\text{COO})_2\text{Ca}] [\text{H}^+]^2} \quad (2.23)$$

$$Q_{Mg}^{Ca} = \frac{[R=(COO)_2Ca] [Mg^{2+}]}{[R=(COO)_2Mg] [Ca^{2+}]} \quad (2.24)$$

eingeführt und logarithmiert werden.

$$\log K_{Ca}^H = \log Q_{Ca}^H + \frac{2}{\ln 10} \frac{F}{RT} (\psi_o - \psi_{s1}) \quad (2.25)$$

$$\log K_{Mg}^{Ca} = \log Q_{Mg}^{Ca} + \frac{2}{\ln 10} \frac{F}{RT} (\psi_{s1} - \psi_{s2}) \quad (2.26)$$

Werden die Potentialdifferenzen aus Gleichung 2.19 und 2.20 in diese Beziehungen eingesetzt und die Konzentrationen der komplexierten Ionen an der Harzoberfläche bzw. Sternschicht in Beladungen umgerechnet, so resultiert daraus:

$$\log K_{Ca}^H = \log Q_{Ca}^H - \frac{2}{\ln 10} \frac{F^2 q_{max}}{RT A_o C_1} \left\{ \frac{z_{Mg} q_{Mg} + z_{Ca} q_{Ca}}{q_{max}} \right\} \quad (2.27)$$

$$\log K_{Mg}^{Ca} = \log Q_{Mg}^{Ca} - \frac{2}{\ln 10} \frac{F^2 q_{max}}{RT A_o C_2} \left\{ \frac{z_{Mg} q_{Mg}}{q_{max}} \right\} \quad (2.28)$$

mit

$$\log Q_{Ca}^H = \log \frac{q_H [Ca^{2+}]}{q_{Ca} [H^+]^2} \quad (2.29)$$

$$\log Q_{Mg}^{Ca} = \log \frac{q_{Ca} [Mg^{2+}]}{q_{Mg} [Ca^{2+}]} \quad (2.30)$$

Die Werte von $\log Q_{Ca}^H$ bzw. $\log Q_{Mg}^{Ca}$ lassen sich experimentell aus binären Gleichgewichtsdaten ermitteln. Trägt man die Werte über den entsprechenden dimensionslosen Beladungen y_{Ca} bzw. y_{Mg} auf, ergeben sich Geraden mit $\log K_{Ca}^H$ bzw. $\log K_{Mg}^{Ca}$ als Ordinatenabschnitt und $m(H,Ca)$ bzw. $m(Ca,Mg)$ als Steigungen, wobei die Steigungen nach 2.27 und 2.28 als

$$m(H,Ca) = \frac{2}{\ln 10} \frac{F^2 q_{max}}{RT A_o C_1} \quad (2.31)$$

$$m(\text{Ca}, \text{Mg}) = \frac{2}{\ln 10} \frac{F^2 q_{\max}}{RT A_{\text{O}} C_2} \quad (2.32)$$

definiert sind.

Die Modellparameter $m(i, j)$ und $\log K_j^i$ lassen sich aber auch auf andere Weise bestimmen. Sind z.B. $m(\text{H}, \text{Ca})$ und $m(\text{H}, \text{Mg})$ bekannt, so läßt sich die unbekannte Steigung $m(\text{Ca}, \text{Mg})$ durch formale Anwendung der Plattenkondensatorgleichung bestimmen. Hierzu muß die Reihenschaltung für die Kapazitäten eines Plattenkondensators verwendet werden. Sie lautet:

$$1/C_{\text{ges}} = \sum_{i=1}^3 1/C_i \quad (2.33)$$

Die Gesamtkapazität C_{ges} setzt sich aus der Summe der Einzelkapazitäten zusammen. Die Kapazitäten der Ladungsebenen verhalten sich dabei umgekehrt proportional zu den Steigungen. Für die unbekannte Steigung $m(\text{Ca}, \text{Mg})$ gilt damit:

$$m(\text{Ca}, \text{Mg}) = m(\text{H}, \text{Mg}) - m(\text{H}, \text{Ca}) \quad (2.34)$$

Um den unbekanntem Parameter $\log K_{\text{Mg}}^{\text{Ca}}$ zu bestimmen, müssen die Parameter $\log K_{\text{Ca}}^{\text{H}}$ und $\log K_{\text{Mg}}^{\text{H}}$ bekannt sein. Werden nun die Definitionsgleichungen entsprechend

$$\log K_{\text{Ca}}^{\text{H}} = \log K_{\text{H}} - \log K_{\text{Ca}}$$

$$\log K_{\text{Mg}}^{\text{H}} = \log K_{\text{H}} - \log K_{\text{Mg}}$$

geschrieben und voneinander subtrahiert, so erhält man für die unbekannte Größe $\log K_{\text{Mg}}^{\text{Ca}}$ folgenden Ausdruck:

$$\log K_{\text{Mg}}^{\text{Ca}} = \log K_{\text{Mg}}^{\text{H}} - \log K_{\text{Ca}}^{\text{H}} \quad (2.35)$$

Die Modellparameter $m(\text{Ca}, \text{Mg})$ und $\log K_{\text{Mg}}^{\text{Ca}}$, die auf diese Art gewonnen werden, ergeben sich also aus binären Gleichgewichtsdaten des Aus-

tauschs gegen H^+ . Zur Ermittlung der Gleichgewichtslage des Austauschs $Ca^{2+} \rightarrow Mg^{2+}$ kann daher auf experimentelle Untersuchungen verzichtet werden.

Um aus einer bekannten Lösungszusammensetzung die Beladungsanteile der Komponenten zu bestimmen, wird noch eine Massenbilanz für die Harzphase und die Lösungsphase benötigt. Aus der Kopplung dieser Bilanzen mit den beiden Geradengleichungen ergibt sich das folgende Gleichungssystem:

$$c_o = z_{Ca} c_{Ca} + z_{Mg} c_{Mg} + z_H c_H \quad (2.36)$$

$$q_{max} = z_{Ca} q_{Ca} + z_{Mg} q_{Mg} + z_H q_H \quad (2.37)$$

$$\log K_{Ca}^H = -m(H,Ca) \frac{z_{Ca} q_{Ca} + z_{Mg} q_{Mg}}{q_{max}} + \log \frac{z_H q_H [Ca^{2+}]}{z_{Ca} q_{Ca} [H^+]^2} \quad (2.38)$$

$$\log K_{Mg}^{Ca} = -m(Ca,Mg) \frac{z_{Mg} q_{Mg}}{q_{max}} + \log \frac{z_{Ca} q_{Ca} [Mg^{2+}]}{z_{Mg} q_{Mg} [Ca^{2+}]} \quad (2.39)$$

Dieses Gleichungssystem ist explizit nicht lösbar. Es muß mit Hilfe eines geeigneten Algorithmus iterativ gelöst werden. Zur Berechnung wählt man eine dimensionslose Darstellung, da hierbei unabhängige bzw. abhängige Größen zu dimensionslosen Größen zusammengefaßt werden können. In dimensionsloser Schreibweise ergibt sich für das Gleichungssystem der folgende Ausdruck:

$$P_1 = x_{Ca} + x_{Mg} + x_H - 1 = 0 \quad (2.40)$$

$$P_2 = y_{Ca} + y_{Mg} + y_H - 1 = 0 \quad (2.41)$$

$$P_3 = \log K_{Ca}^H + m(H,Ca) (y_{Mg} + y_{Ca}) - \log \frac{y_H z_H^2 x_{Ca}}{z_{Ca} y_{Ca} x_H^2 c_o} = 0 \quad (2.42)$$

$$P_4 = \log K_{Mg}^{Ca} + m(Ca,Mg) y_{Mg} - \frac{y_{Ca} x_{Mg} z_{Ca}}{y_{Mg} x_{Ca} z_{Mg}} = 0 \quad (2.43)$$

Die Lösung des Gleichungssystems erfolgt mit Hilfe des totalen Differentials, wobei das nichtlineare Gleichungssystem in ein lineares System überführt wird. Das lineare Gleichungssystem wird nach dem Prinzip der Intervallschachtelung iterativ berechnet. Als Abbruchkriterium wählt man eine Konstante ε , deren Wert klein ist ($\varepsilon \approx 10^{-7}$). Wird dieser Wert unterschritten, so erhält man eine eindeutige Lösung des Gleichungssystems.

2.5 Ermittlung der Modellparameter für das Dreikomponentensystem H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}

Zur Lösung des im vorigen Abschnitt hergeleiteten Gleichungssystems, müssen die Modellparameter $\log Q_j^i$, $\log K_j^i$ und $m(i,j)$ bekannt sein. Hierfür wurden Versuchsergebnisse von Horst benutzt. HORST führte diese Versuche für die binären Systeme H^+/Ca^{2+} und H^+/Mg^{2+} durch. Als Austauscherharz kam das schwach saure Harz CNP 80 zum Einsatz. Die Eigenschaften und die Kenngrößen dieses Harzes sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt.

AUSTAUSCHER	LEWATIT CNP 80
Matrix	Polyacrylsäure
Austauschergruppen	Carboxylgruppen
Kornform	Kugeln
Kornstruktur	makroporös
Korngrößenbereich	0.3 - 1.2 mm
pH - Arbeitsbereich	5 bis 14
pK - Wert	ca. 4.46
Totalkapazität gequollenes Harz (Säureform)	4.5 mmol/l
Wassergehalt	ca. 50 %

Tab. 2.1: Eigenschaften und Kenngrößen des schwach sauren Austauscherharzes CNP 80

Aus der Auswertung der binären Gleichgewichtsdaten konnte mit Hilfe der Gleichungen 2.29 und 2.30 die Werte für die Parameter $\log Q_{Ca}^H$ und $\log Q_{Mg}^H$ berechnet werden. Beim Auftragen dieser Werte über der dimensionslosen Äquivalentbeladung y_{Ca} bzw. y_{Mg} ergeben sich die in Abbildung 2.2 dargestellten Zusammenhänge.

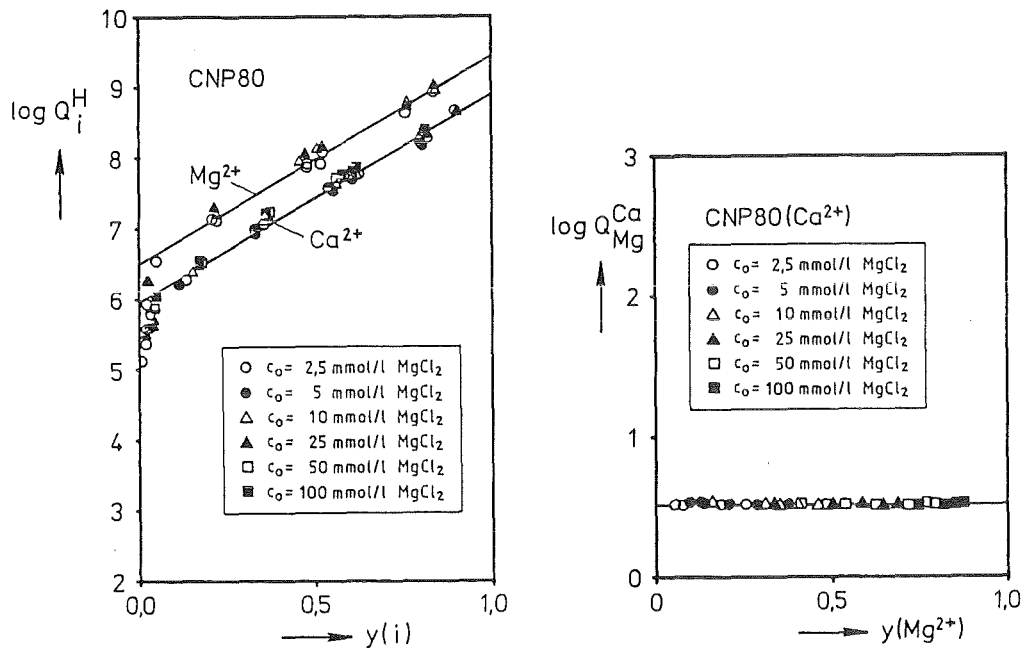


Abb. 2.2: Zusammenhang zwischen $\log Q_j^H$ und y_j zur Bestimmung von $\log K_j^H$

Aus den Darstellungen ist ein linearer Zusammenhang zwischen $\log Q_j^H$ und y_j für den Bereich $y_j > 0.1$ zu erkennen. Für $y_j < 0.1$ ergeben sich jedoch Abweichungen zwischen den berechneten und experimentellen Werten. Dies liegt nach HORST vor allem darin begründet, daß in den Gleichungen 2.21 und 2.22 die Ionen in der diffusen Doppelschicht vernachlässigt werden. Zur Bestimmung der Parameter $\log K_j^H$ wird der vordere Teil der Kurve vernachlässigt und der lineare Verlauf auf die Ordinate extrapoliert. Die Werte, die sich daraus ergeben, entsprechen der Differenz der logarithmierten Bildungskonstanten $\log K_H$ und $\log K_j$.

Auffallend an beiden Geraden ist ferner, daß sie gleiche Steigungen haben. Dies bedeutet, daß die Produkte $A_o C_1$ für den Austausch von Ca gegen H und $A_o C_2$ für den Austausch H gegen Mg konstant sein muß. Der

Oberflächenparameter A_0 ist eine harzspezifische Konstante der unabhängig von der jeweiligen Beladungsform ist. Für die Kapazitäten läßt sich daraus schließen, daß sie ebenfalls gleich groß sind. Die Ca^{2+} - und Mg^{2+} - Ionen haben demzufolge den gleichen Abstand zur Harzoberfläche; d.h. sie liegen in derselben Schicht sorbiert vor. Eine Bestätigung dieser Begründung liefert der Neutralaustausch zwischen Ca^{2+} - und Mg^{2+} - Ionen (siehe Abb. 2.2). In diesem Fall wird für die Steigung der Funktion der Wert Null gefunden.

Die Modellparameter, die sich aus der Abbildung 2.2 ergeben, sind in der Tabelle 2.2 zusammengefaßt.

	$\log K_j^i$	$m(i,j)$
$i=\text{H} , j=\text{Ca}$	5.950	2.878
$i=\text{H} , j=\text{Mg}$	6.490	2.878
$i=\text{Ca}, j=\text{Mg}$	0.540	0.000

Tab. 2.2: Modellparameter für die Berechnung des Dreikomponentensystems

3. Berechnung der Kinetik in einem ternären System

3.1 Einleitung

Kommt eine wäßrige Lösung in Kontakt mit einem sauren Austauschharz in H^+ -Form, so nimmt der Austauscher Metallionen aus der Lösung auf und gibt H^+ -Ionen an die Lösung ab. Der zeitliche Ablauf des Prozesses bis zum Erreichen der Gleichgewichtslage setzt sich aus zwei Teilschritten zusammen. Das in der Nähe der Harzoberfläche gelangte Sorptivteilchen, muß zunächst durch einen am Harzkorn anhaftenden Flüssigkeitsfilm hindurch transportiert werden. Der Transport der Teilchen erfolgt hierbei durch Diffusion und der Teilvorgang wird als Filmdiffusion bezeichnet. Hat das Sorptivteilchen die äußere Harzoberfläche erreicht, so muß es ins Harzinnere weiter transportiert werden. Als Mechanismus bieten sich zwei verschiedene Transportarten an, die als Partikel- bzw. Geldiffusion oder Porendiffusion bezeichnet werden und unter dem Sammelbegriff Korndiffusion zusammengefaßt werden. Bei Geldiffusion vollzieht sich der Ionentransport in der gelförmigen Matrix des Ionenaustauschers. Die treibende Kraft für den Austausch wird in diesem Fall durch das Beladungsgefälle zum Kornmittelpunkt hervorgerufen. Vollzieht sich der Transport der Sorptivteilchen jedoch innerhalb des in den Poren befindlichen Porenwassers, so liegt Porendiffusion vor. Die treibende Kraft ist hierbei das Konzentrationsgefälle der Sorptivteilchen zum Korninneren.

In der Regel hängt die Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs sowohl von der Film- als auch von der Korndiffusion ab, doch gibt es auch Fälle, bei denen ein Teilschritt so langsam ist, das er praktisch allein den Austausch kontrolliert. Häufig ist es so, daß zunächst die Filmdiffusion den zeitlichen Ablauf der Sorption maßgeblich bestimmt, da die gelösten Teilchen sehr schnell an der Harzoberfläche sorbiert werden. Mit zunehmender Zeit verlangsamt sich dieser Vorgang. Die Sorptivteilchen finden nur noch wenige freie Plätze an der Oberfläche und müssen nach "Innen" diffundieren. Da dieser Vorgang relativ langsam ist, gewinnt die Korndiffusion immer mehr an Einfluß.

3.2 Allgemeines

Ein Modell, das den Stoffübergang in einem binären System gut beschreibt, wurde von HELFFERICH /1/ entwickelt. HELFFERICH geht bei seinem Modell davon aus, daß die unterschiedlichen Beweglichkeiten der gelösten Teilchen und die damit verbundene wechselseitige Diffusion vor allem auf den Einfluß des elektrischen Feldes und auf den Konzentrationsgradienten der Teilchen zurückzuführen ist. Das unter diesen Annahmen entwickelte Modell eignet sich vor allem zur Beschreibung der Austauschkinetik in stark dissoziierten Austauschharzen.

Die Richtigkeit dieses Modells für die Beschreibung binärer Austauschprozesse ist von vielen Autoren nachgewiesen worden. Für die Beschreibung von Mehrkomponentensystemen wurde das Modell jedoch nicht erweitert. Es ist daher Ziel der vorliegenden Arbeit auch den Austausch von Systemen von mehreren Komponenten berechnen zu können. Hierzu wurde ein Ansatz benutzt, der von RAO et al. /10/ entwickelt wurde und der auf der Vorstellung der irreversiblen Thermodynamik basiert.

3.3 Modellvorstellung

3.3.1 Annahmen zur Modellbeschreibung

Der Stoffaustausch in einem Austauscherharz beinhaltet eine große Anzahl von wechselseitigen Effekten. Da nicht alle Wechselwirkungseffekte bei der Modellierung der Austauschkinetik berücksichtigt werden können, müssen zur Herleitung eines geeigneten theoretischen Modells verschiedene Effekte vernachlässigt werden.

Zur Beschreibung des Modells werden folgende Annahmen getroffen:

1. Kugelförmige Austauscherteilchen mit gleichem Durchmesser.
2. Keine Quellungsänderungen während des Austauschprozesses.
3. Isotropes Austauschermaterial
4. Austauscher wird als homogene Phase betrachtet.
5. Konstante individuelle Diffusionskoeffizienten

6. Alle Wechselwirkungseffekte, mit Ausnahme des elektrischen Feldes, werden vernachlässigt.

Die Annahme kugelförmiger Austauscherteilchen ist gerechtfertigt, da handelsübliche Austauscherharze durch Perlpolymerisation hergestellt werden. Die Annahme gleicher Durchmesser und keine Quellungsänderung während des Austauschvorgangs ist dagegen nur bedingt zulässig. Für den Anionenaustausch ist sie hinreichend erfüllt, da Anionen nur kleine Hydrathüllen besitzen. Im Verlauf des Austauschvorgangs treten somit keine nennenswerte Volumen- und damit Durchmesseränderungen auf. Für schwach saure Harze muß man dagegen unterscheiden, ob ein Austausch zwischen der freien Säureform und zweiwertigen Metallionen oder einwertigen Metallionen stattfindet. Beim Austausch der Protonen gegen zweiwertige Metallionen ergeben sich Volumenänderungen von +10% bis +20%. Diese haben eine Änderung des Durchmessers von maximal 6% zur Folge. Große Änderungen treten hingegen beim Austausch der Protonen gegen einwertige Metallionen auf. In diesem Fall kann die Volumenzunahme bis zu 100% betragen. Als Folge dieser Quellung ergeben sich Durchmesser für die Teilchen, die etwa 26% Abweichung beinhalten. Die Annahme von isotropem Austauschermaterial läßt sich aufgrund von Untersuchungen hinreichend genau bestätigen. Andere Wechselwirkungseffekte wie z.B. Gradienten der Aktivitäten können in der Regel vernachlässigt werden.

3.3.2 Herleitung der Modellgleichungen

Die Modellgleichungen werden in zwei Teilabschnitten entwickelt. Im Abschnitt **A** werden zunächst die Flußgleichungen hergeleitet. Da diese in der abgeleiteten Form nicht verwendet werden können, müssen sie mit den Kontinuitätsbeziehungen kombiniert werden. Die Kopplung der Gleichungen mit den hergeleiteten Kontinuitätsbeziehungen beschreibt Abschnitt **B**.

A.) Herleitung der Flussgleichungen

Zur Formulierung eines geeigneten Diffusionsmodells im Harzinneren wird die Vorstellung der irreversiblen Thermodynamik herangezogen. Mit Hilfe dieser Vorstellung lassen sich Flußgleichungen und Interdiffusionskoeffizienten auch für Mehrkomponentensysteme herleiten. Ausgangspunkt für die Herleitung bildet die folgende Flußgleichung. Für die Komponente k in einem ternären System ergibt sich der Fluß J_k zu:

$$J_k = -C_k \sum_{j=1}^3 L_{k,j} \nabla \mu_j' \quad (3.1)$$

Hierin kennzeichnet die Variable C_k die Konzentration der Komponente k und $L_{k,j}$ bezeichnet den phänomenologischen Koeffizienten. μ_j' steht für das elektrochemische Potential der Spezies j , das sich aus dem chemischen Potential μ_j , der Wertigkeit z_j , der Faraday Konstante F und des elektrischen Potentials ψ entsprechend

$$\nabla \mu_j' = \nabla \mu_j + z_j F \nabla \psi \quad (3.2)$$

zusammensetzt.

Wird Gleichung 3.2 nun in Gleichung 3.1 eingesetzt und als Vereinfachung die Abkürzung $L_{k,4} = \sum_{j=1}^3 L_{k,j} z_j F$ eingeführt, so läßt sich die Flußgleichung wie folgt schreiben:

$$J_k = -C_k \sum_{j=1}^3 L_{k,j} \nabla \mu_j - C_k L_{k,4} \nabla \psi \quad (3.3)$$

Gleichung 3.3 ist in der vorliegenden Form nicht lösbar. Um die unbekannt Variablen zu eliminieren, werden Nebenbedingungen benötigt. Die Erhaltung der Elektroneutralität stellt hierbei eine Nebenbedingung dar. Da die Elektroneutralität auch die Gleichheit der Ionenflüsse verlangt, kann aus dieser Kopplung eine weitere Nebenbedingung formuliert werden.

1.) Elektroneutralität

$$\sum_{i=1}^3 z_i \nabla C_i = 0 \quad (3.4)$$

2.) Kein elektrischer Strom

$$\sum_{i=1}^3 z_i J_i = 0 \quad (3.5)$$

Die Kombination von Gleichung 3.3 und 3.5 ermöglicht eine Elimination des elektrischen Potentials. $\nabla\psi$ läßt sich als

$$\nabla\psi = \frac{- \sum_{k=1}^3 \{ z_k C_k \sum_{i=1}^3 L_{k,i} \nabla\mu_i \}}{\sum_{i=1}^3 C_i z_i L_{i,4}} \quad (3.6)$$

darstellen.

Durch Substitution dieser Beziehung in Gleichung 3.3 ergibt sich für die Flußgleichung der Komponente k der folgende Ausdruck:

$$J_k = -C_k \sum_{j=1}^3 L_{k,j} \nabla\mu_j - C_k L_{k,4} \frac{- \sum_{k=1}^3 z_k C_k \sum_{i=1}^3 L_{k,i} \nabla\mu_i}{\sum_{i=1}^3 C_i z_i L_{i,4}} \quad (3.7)$$

Mit der Abkürzung

$$D_{k,j} = C_k \left\{ L_{k,j} \frac{\partial\mu_j}{\partial C_j} - L_{k,4} \frac{\sum_{i=1}^3 z_i C_i L_{i,j} \frac{\partial\mu_j}{\partial C_j}}{\sum_{i=1}^3 C_i z_i L_{i,4}} \right\} \quad (3.8)$$

kann Gleichung 3.7 auch geschrieben werden als

$$J_k = - \sum_{j=1}^3 D_{k,j} \nabla C_j$$

Wird nun die Vereinfachung eingeführt, daß die Kreuzkoeffizienten $L_{k,j}$, $L_{i,k}$, $L_{j,i}$ gleich Null sind, so ergibt sich $D_{k,j}$ zu:

$$D_{k,j} = \frac{C_k L_{k,k} z_k C_j z_j L_{j,j} \frac{\partial \mu_j}{\partial C_j}}{3 \sum_{i=1}^2 C_i z_i L_{i,i}} \quad \text{für } j \neq k \quad (3.9)$$

$$D_{k,k} = C_k \left\{ L_{k,k} - \frac{z_k^2 L_{k,k} C_k}{3 \sum_{i=1}^2 C_i z_i L_{i,i}} \right\} \frac{\partial \mu_k}{\partial C_k} \quad \text{für } j = k \quad (3.10)$$

Setzt man ferner voraus, daß es sich bei dem vorliegenden System um eine ideale Lösung handelt, so läßt sich das chemische Potential μ_i als $\mu_i = RT \ln C_i$ definieren. Mit Hilfe dieser Vereinfachung ergibt sich der Interdiffusionskoeffizient $D_{k,j}$ bzw. $D_{k,k}$ zu:

$$D_{k,j} = - \frac{RT z_k C_k z_j L_{j,j} L_{k,k}}{3 \sum_{i=1}^2 C_i z_i L_{i,i}} \quad (3.11)$$

$$D_{k,k} = RT L_{k,k} \left\{ 1 - \frac{z_k^2 C_k L_{k,k}}{3 \sum_{i=1}^2 C_i z_i L_{i,i}} \right\} \quad (3.12)$$

Werden in diese Beziehungen die Produkte $RT L_{k,k}$, $RT L_{j,j}$ und $RT L_{i,i}$ durch \bar{D}_k , \bar{D}_j und \bar{D}_i ausgedrückt, so resultieren daraus die Interdiffusionskoeffizienten $\bar{D}_{k,j}$ und $\bar{D}_{k,k}$ in der endgültigen Form:

$$\bar{D}_{k,j} = - \frac{\bar{D}_k z_k C_k z_j \bar{D}_j}{3 \sum_{i=1}^2 C_i z_i \bar{D}_i} \quad (3.13)$$

$$\bar{D}_{k,k} = \bar{D}_k \left\{ 1 - \frac{z_k^2 C_k \bar{D}_k}{3 \sum_{i=1}^2 C_i z_i \bar{D}_i} \right\} \quad (3.14)$$

Die Variablen \bar{D}_k , \bar{D}_j und \bar{D}_i kennzeichnen den Stofftransport im Harzinneren. Sie werden als die individuellen Diffusionskoeffizienten der Ionenspezies bezeichnet.

Die Gleichung 3.7 läßt sich weiter vereinfachen, wenn sie mit der Elektroneutralitätsbeziehung 3.4 kombiniert wird. Mit dieser Nebenbedingung gelingt eine Reduktion des Gleichungssystems, da eine Komponente eliminiert wird. Die reduzierte Flußgleichung läßt sich damit wie folgt formulieren:

$$J_k = - \sum_{j=1}^2 \left(\bar{D}_{k,j} - D_{k,3} \frac{z_j}{z_3} \right) \nabla C_j \quad (3.15)$$

oder

$$J_k = - \sum_{j=1}^2 \bar{D}_{k,j} \nabla C_j \quad (3.16)$$

mit

$$\bar{D}_{k,j} = \frac{\bar{D}_k C_k z_k z_j (\bar{D}_3 - \bar{D}_j)}{\sum_{i=1}^3 C_i z_i^2 \bar{D}_i} \quad (3.17)$$

bzw.

$$\bar{D}_{k,k} = \bar{D}_k \left\{ 1 - \frac{z_k^2 C_k (\bar{D}_k - \bar{D}_3)}{\sum_{i=1}^3 C_i z_i^2 \bar{D}_i} \right\} \quad (3.18)$$

B.) Ableitung der Kontinuitätsbeziehungen und Kopplung mit den Flußgleichungen

Die Kontinuitätsbeziehung wird ganz allgemein als

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = - \operatorname{div} J_k \quad (3.19)$$

definiert (2. FICK'SCHES Gesetz).

Sie verknüpft die zeitliche Änderung der Konzentration der Komponente k mit deren Fluß. Handelt es sich, wie im vorliegenden Fall, um ein kugelsymmetrisches System, so ergibt sich die Kontinuitätsbeziehung in Kugelkoordinatendarstellung als:

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 J_k) \quad (3.20)$$

mit

$$\text{div } J_k = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 J_k)$$

Für ein ternäres System werden zwei Kontinuitätsbeziehungen benötigt. Die dritte Kontigleichung braucht nicht berücksichtigt zu werden, da das System aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung um eine Komponente reduziert wird.

Die Kontinuitätsgleichungen lauten:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 J_1) \quad (3.21)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 J_2) \quad (3.22)$$

mit den Flußgleichungen J_1 und J_2 aus Gleichung 3.16

$$J_1 = - [\bar{D}_{1,1} \nabla C_1 + \bar{D}_{1,2} \nabla C_2] \quad (3.23)$$

$$J_2 = - [\bar{D}_{2,1} \nabla C_1 + \bar{D}_{2,2} \nabla C_2] \quad (3.24)$$

Durch Einsetzen der Interdiffusionskoeffizienten Gleichung 3.17 und 3.18 in die Kontinuitätsbeziehungen ergeben sich die Beziehungen in der endgültigen Form:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \left\{ \bar{D}_1 \left[1 - \frac{z_1^2 C_1 (\bar{D}_1 - \bar{D}_3)}{3 \sum_{i=1}^2 C_i z_i^2 \bar{D}_i} \right] \frac{\partial C_1}{\partial r} + \frac{\bar{D}_1 C_1 z_1 z_2 (\bar{D}_3 - \bar{D}_2)}{3 \sum_{i=1}^2 C_i z_i^2 \bar{D}_i} \frac{\partial C_2}{\partial r} \right\} \right] \quad (3.25)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \left\{ \frac{\bar{D}_2 C_2 z_2 z_1 (\bar{D}_3 - \bar{D}_1)}{3 \sum_{i=1}^2 C_i z_i^2 \bar{D}_i} \frac{\partial C_1}{\partial r} + \bar{D}_2 \left[1 - \frac{z_2^2 C_2 (\bar{D}_2 - \bar{D}_3)}{3 \sum_{i=1}^2 C_i z_i^2 \bar{D}_i} \right] \frac{\partial C_2}{\partial r} \right\} \right] \quad (3.26)$$

Gleichung 3.25 und 3.26 können nicht getrennt gelöst werden, da sie voneinander abhängig sind und ein gekoppeltes Gleichungssystem bilden. Durch zyklische Vertauschung der Interdiffusionskoeffizienten lassen sie sich ineinander überführen.

Zur Lösung des Gleichungssystems werden noch Anfangs- und Randbedingungen benötigt.

Als Anfangsbedingung können z.B.

$$C_i = C_{i0} \quad \text{für } i = 1, 2 \text{ und } t = 0 \quad (3.27)$$

gewählt werden.

Da es sich um parabolische partielle Differentialgleichungen 2. Ordnung handelt, müssen noch jeweils zwei Randbedingungen aufgestellt werden.

Die erste Randbedingung folgt aus der Tatsache, daß die Beladung zur Kornmitte symmetrisch ist. Im Kornmittelpunkt sind daher die Gradienten gleich Null.

$$\frac{\partial C_i}{\partial r} = 0 \quad \text{für } i = 1, 2 \text{ und } r = 0 \quad (3.28)$$

Die zweite Randbedingung resultiert aus der Identität der aus Film- und Korndiffusion resultierenden Stoffströme am Rand.

$$\frac{\partial C_i}{\partial r} = - \frac{z_i \beta_i}{D_i} (c_{Ri}^* - c_{Li}) \quad \text{für } r = r_0 \quad (3.29)$$

3.4 Dimensionslose Darstellung der Kontinuitätsbeziehungen

Die dimensionslose Schreibweise besitzt den Vorteil, die Zahl der Einflußgrößen innerhalb des Rechenmodells zu verringern, da mehrere Parameter zu dimensionslosen Größen zusammengefaßt werden können. Dadurch wird einerseits eine bessere Übersichtlichkeit erzielt und andererseits die Beurteilung der Einflüsse der Einzelparameter erleichtert.

Um zur dimensionslosen Darstellung zu kommen, macht man zunächst die unabhängigen und abhängigen Variablen dimensionslos.

$$\bar{c}_i = \frac{c_i z_i}{c_{\max}} \quad \text{Äquivalentkonzentration im Harz}$$

$$x_i = \frac{c_i z_i}{c_o} \quad \text{Äquivalentkonzentration in der Lösung}$$

$$R = \frac{r}{r_o} \quad \text{dim. Radialkoordinate im Harz}$$

$$\tau = \frac{\bar{D}_1 t}{r_o^2} \quad \text{dim. Verweilzeit}$$

Werden diese dimensionslosen Größen in die Kontigleichungen 3.25 und 3.26 eingesetzt und die Gleichungen entsprechend umgeformt, so resultieren daraus die folgenden Stofftransportbeziehungen:

$$\frac{\partial \bar{c}_1}{\partial \tau} = \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left[R^2 \left\{ \left[1 - \frac{z_1 \bar{c}_1 (\bar{D}_1 - \bar{D}_3)}{3 \sum_{i=1} \bar{c}_i z_i \bar{D}_i} \right] \frac{\partial \bar{c}_1}{\partial R} + \frac{z_1 \bar{c}_1 (\bar{D}_3 - \bar{D}_1)}{3 \sum_{i=1} \bar{c}_i z_i \bar{D}_i} \frac{\partial \bar{c}_2}{\partial R} \right\} \right] \quad (3.30)$$

$$\frac{\partial \bar{c}_2}{\partial \tau} = \frac{1}{R^2} \frac{\bar{D}_2}{\bar{D}_1} \frac{\partial}{\partial R} \left[R^2 \left\{ \frac{\bar{c}_2 z_2 (\bar{D}_3 - \bar{D}_1)}{3 \sum_{i=1} \bar{c}_i z_i \bar{D}_i} \frac{\partial \bar{c}_1}{\partial R} + \left[1 - \frac{z_2 \bar{c}_2 (\bar{D}_2 - \bar{D}_3)}{3 \sum_{i=1} \bar{c}_i z_i \bar{D}_i} \right] \frac{\partial \bar{c}_2}{\partial R} \right\} \right] \quad (3.31)$$

Das Verhältnis der individuellen Diffusionskoeffizienten \bar{D}_2/\bar{D}_1 in Gleichung 3.31 folgt aus der Definition der dimensionslosen Variablen τ . Wird in beiden Beziehungen die gleiche dimensionslose Verweilzeit verwendet, so läßt sich \bar{D}_2 nicht eliminieren. Der Quotient \bar{D}_2/\bar{D}_1 stellt somit einen Erweiterungsterm dar.

Die Randbedingungen lassen sich in dimensionsloser Darstellung wie folgt definieren:

$$\frac{\partial \bar{c}_i}{\partial R} = 0 \quad \text{für } R = 0 \quad (3.32)$$

$$\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial R} = BI_i (x_{Li} - x_{Ri}^*) \quad \text{für } R = 1 \quad (3.33)$$

Die dimensionslose Kennzahl ergibt sich aus der Transformation der Gleichung 3.21 in 3.33. Diese BIOT-Zahl BI, definiert als

$$BI_i = \frac{\beta_i r_o}{D_i} \frac{c_o}{C_{\max}} \quad (3.34)$$

setzt die Transportanteile von Film- und Korndiffusion zueinander ins Verhältnis und beschreibt somit die Anteile der Stoffübergangswiderstände in Lösung und Harz.

Zur Berechnung dieser Randbedingung wird noch die Kenntnis der Äquivalentkonzentrationen x_L und x_R benötigt. Die Äquivalentkonzentration x_L der Lösung erhält man aus einer Massenbilanz.

$$x_{Li} = x_{Lio} - \frac{C_{\max} H}{c_o V_1} g (y_{io} - y_i) \quad (3.35)$$

In dieser Beziehung sind mit Ausnahme der Gleichgewichtsbeladung y_i sämtliche Variablen bekannt. Die unbekannt Beladung y_i berechnet sich aus der Integration der Beladungsprofile über dem Radius.

$$y_i = 3 \int_0^R \bar{C}_i(R, \tau) R^2 dR \quad (3.36)$$

Bei der Berechnung der Randkonzentration x_R geht man davon aus, daß die Randkonzentration mit der Randbeladung im Gleichgewicht steht. Liegt ein binäres System vor, so läßt sich die Randkonzentration explizit mit Hilfe des Trennfaktors berechnen. Für das vorliegende ternäre System ist dies jedoch nicht möglich. In diesem Fall kann die Randkonzentration jedoch mit Hilfe des in Kapitel 2 abgeleiteten Gleichungssystems iterativ berechnet werden.

4. Entwicklung eines Rechenprogramms zur Lösung der Modellgleichungen

4.1 Allgemeines

Um den in Kapitel 3 hergeleiteten theoretischen Ansatz auf seine Anwendbarkeit zu überprüfen, muß das Differentialgleichungssystem gelöst werden. Da eine explizite Lösung für das vorliegende Gleichungssystem nicht möglich ist, müssen geeignete numerische Berechnungsverfahren angewendet werden. Die Anforderung an die Rechenverfahren sind hierbei recht hoch, da Konvergenz- und Stabilitätsprobleme vermieden werden sollen. Daneben ist es auch wichtig, daß die Berechnungsmethode nicht zuviel Rechenzeit benötigt, da die zur Verfügung stehende Rechenzeit in der Regel begrenzt ist.

Ein Verfahren, das diese Kriterien nahezu erfüllt, wird in den nächsten Abschnitten kurz skizziert.

4.2 Lösungsverfahren

Zur Berechnung der Modellgleichungen wurde ein Programmpaket mit dem Namen SLIP1 benutzt. Dieses Programmpaket eignet sich zur Lösung von ein-, zwei- und dreidimensionalen parabolischen Differentialgleichungen bzw. Differentialgleichungssystemen. Das Lösungsverfahren, am Rechenzentrum der Universität Karlsruhe entwickelt, bestimmt mit Hilfe eines impliziten Differenzenverfahrens eine numerische Lösung eines Anfangs - Randwertproblems /11/. Für das Differenzenverfahren werden Differenzenformeln variabler Ordnung und variabler Schrittweite verwendet. Die Diskretisierung der Differentialgleichungen mit diesem impliziten Differenzenverfahren ergibt ein im allgemeinen nicht lineares Differenzgleichungssystem, das mit einem NEWTON'schen Näherungsverfahren gelöst wird. Diskretisierungsfehler, die bei Verwendung des Verfahrens auftreten, werden nach der Methode der Differenz von Differenzenquotienten berechnet. Dagegen benutzt man zur Berechnung der Differenzenformeln das NEWTON'sche Steigungsschema.

4.3 Allgemeine Beschreibung des Programmpakets SL1P1

Bevor das Berechnungsprogramm zur Lösung des Problems angewendet wird, muß der Benutzer ein Hauptprogramm sowie Unterprogramme zur Definition der Differentialgleichungen, der Randbedingungen und Anfangswerte, der Jacobimatrizen und der Ausgabe der Ergebnisse schreiben. In der Abbildung 4.1 ist eine Übersicht über alle verwendeten Unterprogramme angegeben.

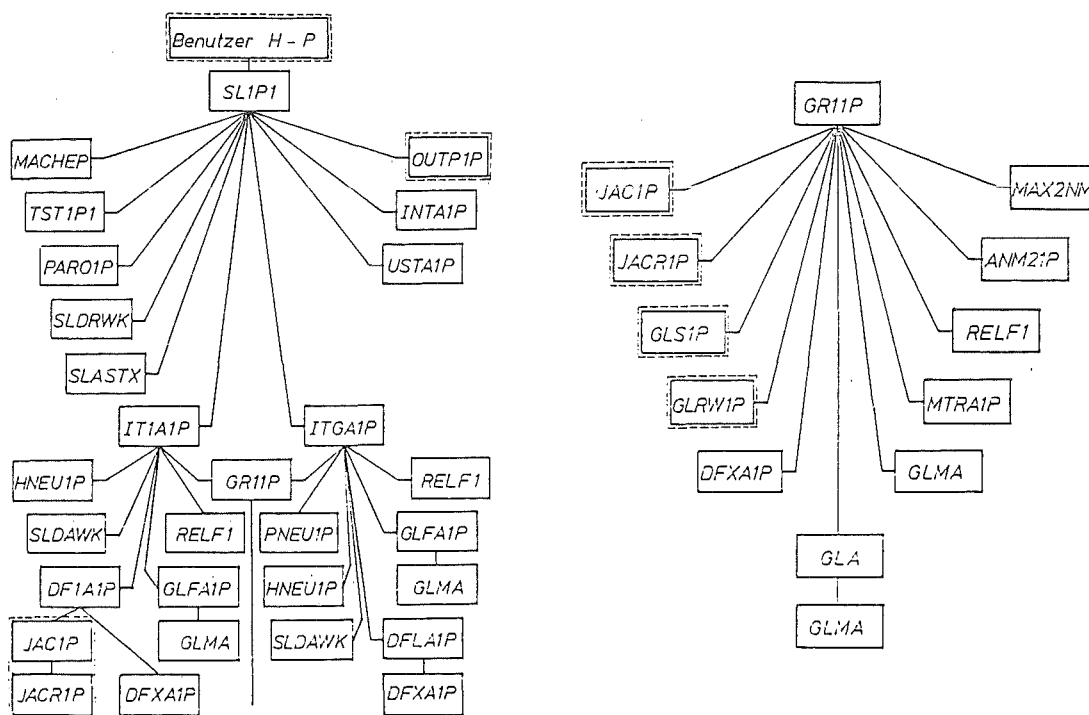


Abb. 4.1: Übersicht der Unterprogramme bei Verwendung des Programmpakets SL1P1

Die doppelt umrahmten Kästen kennzeichnen hierbei die Unterprogramme, die der Benutzer schreiben muß. Ausgehend von der Übersicht läßt sich das Berechnungsverfahren kurz erklären. Das Unterprogramm SL1P1, das den globalen Ablauf der Berechnung steuert, wird im Benutzerhauptprogramm aufgerufen und bestimmt im gesamten Intervall $[T_a, T_e]$ Näherungslösungen. Aus diesem Unterprogramm wird erst wieder ins Hauptprogramm zurückgesprungen, wenn das Ende des vorgegebenen

Intervalls erreicht wurde, oder wenn ein Fehler innerhalb des Berechnungsverfahrens aufgetreten ist. Zwischenergebnisse lassen sich aber mit Hilfe verschiedener Steuerparameter an beliebigen Stellen im Benutzerunterprogramm OUTP1P speichern bzw. ausdrucken. Die nachfolgenden Unterprogramme TST1P1, SLDRWK, SLASTX usw. dienen nur zur Initialisierung der Anfangsdaten, dem Test der Eingabeparameter, dem Initialisieren des ersten Iterationsschritts, der Bestimmung der Differenzen- und Fehlerformeln, usw. Die eigentliche numerische Berechnung der Differentialgleichungen beginnt erst in den Unterprogrammen IT1A1P und ITGA1P, wo die Lösung und die Fehler beim ersten (IT1A1P) und ab dem zweiten (ITGA1P) Iterationsschritt bestimmt werden. Zur Kontrolle des Programmablaufs bleiben die Genauigkeitsabfragen, die Ordnungs- sowie Schrittweitensteuerung, die sich aus den nachfolgenden Unterprogrammen ergeben, so lange in diesen Unterprogrammen gespeichert, bis für den aktuellen Iterationsschritt eine Lösung erstellt wurde, deren Diskretisierungsfehler klein genug ist oder durch Fehlermeldung abgebrochen wurde. Zur Bestimmung einer numerischen Lösung dient das Unterprogramm GR11P. Hier wird für eine gegebene Stelle t sowie der gegebenen Schrittweite Δt und gegebenen Ordnung das Randwertproblem gelöst. Die Lösung gelingt aber nur, wenn zuvor in den Benutzerunterprogrammen GLS1P, GLRW1P, JAC1P und JACR1P das Gleichungssystem und die Randbedingungen definiert und entsprechend aufbereitet wurden.

4.4 Kurze Beschreibung der Benutzerunterprogramme

A. Das Unterprogramm GLS1P

Das Unterprogramm GLS1P dient zur Berechnung des Fehlers der Differentialgleichungen an jeder Stelle innerhalb des Systems. Der Fehler tritt auf, da eine exakte numerische Berechnung des Gleichungssystems nicht möglich ist. Die Differentialgleichungen (Gleichung 3.30 und 3.31), die das System beschreiben, müssen im Unterprogramm GLS1P definiert und in impliziter Form dargestellt werden.

B. Das Unterprogramm GLRW1P

Das Unterprogramm GLRW1P berechnet den Fehler an den beiden Rändern des Systems. Dieser Fehler ergibt sich aus der numerischen Berechnung der Randbedingungen. Im Unterprogramm GLRW1P müssen die Randbedingungen 3.32 und 3.33 für den Kornmittelpunkt und für die äußere Schale des Harzkorns in impliziter Form angegeben werden.

C. Das Unterprogramm JAC1P

Dieses Unterprogramm benötigt die Jacobimatrizen an jeder Stelle innerhalb des Lösungsgebiets. Dazu müssen die, im Unterprogramm GLS1P festgelegten Differentialgleichungen, nach ihren abhängigen Variablen partiell abgeleitet werden; d. h. die Konzentration im Harzkorn muß nach der Zeit und des Ortes differenziert werden.

D. Das Unterprogramm JACR1P

Im Unterprogramm JACR1P werden die Jacobimatrizen an den Rändern des Intervalls bestimmt. Aus diesem Grund werden innerhalb des Unterprogramms die partiellen Ableitungen der Randbedingungen benötigt.

5. Experimentelle Untersuchungen

5.1 Verwendetes Austauscherharz

Zur Überprüfung des Berechnungsprogramms wurden experimentelle Untersuchungen angestellt. Die Versuche wurden mit dem schwach sauren Kationenaustauscher CNP 80 durchgeführt. Die Wahl des Austauscherharzes, ein Produkt der Firma BAYER AG, erfolgte aufgrund der Tatsache, daß HORST /9/ Untersuchungen zur Gleichgewichtslage mit diesem Harz durchführte. Die Modellparameter, die sich bei der Auswertung der Gleichgewichtskurven ergeben, konnten somit zur Berechnung des Stoffübergangs in einem ternären System herangezogen werden. Die Kenngrößen und Eigenschaften des verwendeten Harzes sind aus der Tabelle 2.1 in Kapitel 2 zu ersehen.

5.2 Vorbehandlung des Harzes

Zur Versuchsdurchführung mußte das eingesetzte Harz vollständig in die jeweilige Beladungsform überführt werden. Da Messungen unbehandelter Harze oft Ergebnisse liefern, die schlecht reproduzierbar sind, empfiehlt es sich, die Harze sorgfältig "einzufahren". Dazu werden die Harze abwechselnd mit Natronlauge und Salpetersäure behandelt. Ziel dieser Vorbehandlung ist es, lösliche niedermolekulare Substanzen, die bei der Herstellung anfallen, zu eliminieren. Daneben werden durch den Einsatz der Salpetersäure auch Ausfällungen von eventuell vorhandenen Schwermetallsalzen verhindert, die sonst den Austauschvorgang blockieren können /1/.

Nachdem die Harze in der jeweiligen Beladungsform vorlagen, mußte nun eine Fraktion mit eng begrenztem Durchmesserspektrum abgetrennt werden. Zu diesem Zweck wurde eine Naßsiegung durchgeführt und eine Fraktion mit einem Durchmesserbereich von $0.9 \leq \varnothing \leq 1.0$ mm je Harzkugel ausgewählt. Das eng begrenzte Durchmesserspektrum ist wichtig, da die makroskopisch meßbare Austauschgeschwindigkeit stark vom Durchmesser des Harzpartikels abhängt. Für die Berechnung ist es auch wichtig, da in diesem Fall von kugeligen Austauscherteilchen mit konstantem Durchmesser ausgegangen wird. Als Beladungsformen wurden die Ca^{2+} - und Mg^{2+} - Form ausgewählt. Diese Beladungsformen garan-

tieren, das beim Austausch der zweiwertigen Metallionen in die freien Säureform keine wesentlichen Quellungsänderungen auftreten, die eine Durchmesseränderung bewirken (Vergleich Abschnitt 3.3).

5.3 Versuchsaufbau

Die Versuche zur Stoffübertragung wurden mit einer Apparatur durchgeführt, die in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt ist.

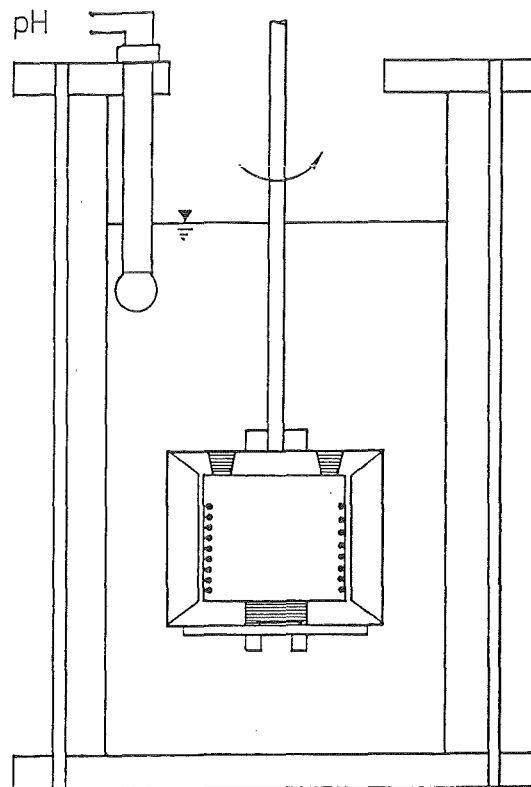


Abb. 5.1: Schematische Darstellung der Versuchsaapparatur

Diese Rührapparatur wurde auch früher schon für ähnliche Untersuchungen benutzt /12,13/. Sie besteht aus einem zylindrischen Plexiglasgefäß und einem Flichkrafttrührer. Das Plexiglasgefäß hat ein Fassungsvermögen von 5 l. In ihm sind an den Wänden Rippen angebracht, sog. Strombrecher, die verhindern, daß die Lösung während des Versuchs wie ein Feststoff mitrotiert. Gleichzeitig wird die Lösung ideal durchmischt und es entstehen keine Konzentrationsgradienten. Der

Ionenaustauscher befindet sich im Innern des Fliehkraftührers, der in der Lösung rotiert. Als Rührer wird ein Siebkorb benutzt. Bei Rotation dieses Siebkorbs wird nach dem Prinzip der Kreiselpumpe Lösung durch das Bodensieb angesaugt und radial durch die senkrechten Siebwände nach außen gefördert. Der Austauscher wird dadurch ebenfalls aufgrund der Fliehkraft an die Siebwand gedrückt und erfährt eine definierte Um- bzw. Durchströmung, die von der Rührerdrehzahl abhängt. Der Antrieb des Rührers erfolgt mit Hilfe eines Elektromotors, der mit einer Drehzahlregelung ausgestattet ist.

5.4 Versuchsdurchführung

Zu Beginn des Versuchs wurde die Modelllösung in den Plexiglasbehälter eingefüllt und eine zentrifugierte und abgewogene Menge des Harzes in den Siebkorb gegeben. Anschließend erfolgte der Versuchsstart, der durch das gleichzeitige Betätigen einer Stoppuhr und das Absenken des Rührers in die wäßrige Phase gekennzeichnet ist. Zur Ermittlung der Konzentrationsänderungen der einzelnen Komponenten wurden in festgelegten Zeitabständen Proben gezogen. Zum Zeitpunkt der Probennahme wurde außerdem der pH-Wert der Lösung bestimmt. Die Beladungen, die sich aus den Änderungen der Konzentrationen ergeben, können mit Hilfe einer Massenbilanz berechnet werden.

5.5 Experimentell ermittelte Ergebnisse

Die experimentell ermittelten Ergebnisse für das vorliegende ternäre System sind in den Abbildungen 5.2 und 5.3 dargestellt.

Als Ordinate wurde der Umsatzbruchteil gewählt, der als Verhältnis der aktuellen Beladung zur maximalen Beladung definiert ist, und als Abszisse die aktuelle Zeit. Die sog. Umsatz - Zeit Kurven, die sich bei der Auftragung ergeben, zeigen unterschiedliche Verläufe. Während die H^+ - Ionen vom Harz sehr stark bevorzugt werden und schon nach 1 bis 2 Stunden den Gleichgewichtszustand erreicht haben verläuft der Austausch der Ca^{2+} - und der Mg^{2+} - Ionen sehr langsam und erreicht erst nach etwa 25 bis 30 Stunden das Gleichgewicht. Ausgehend von der Ab-

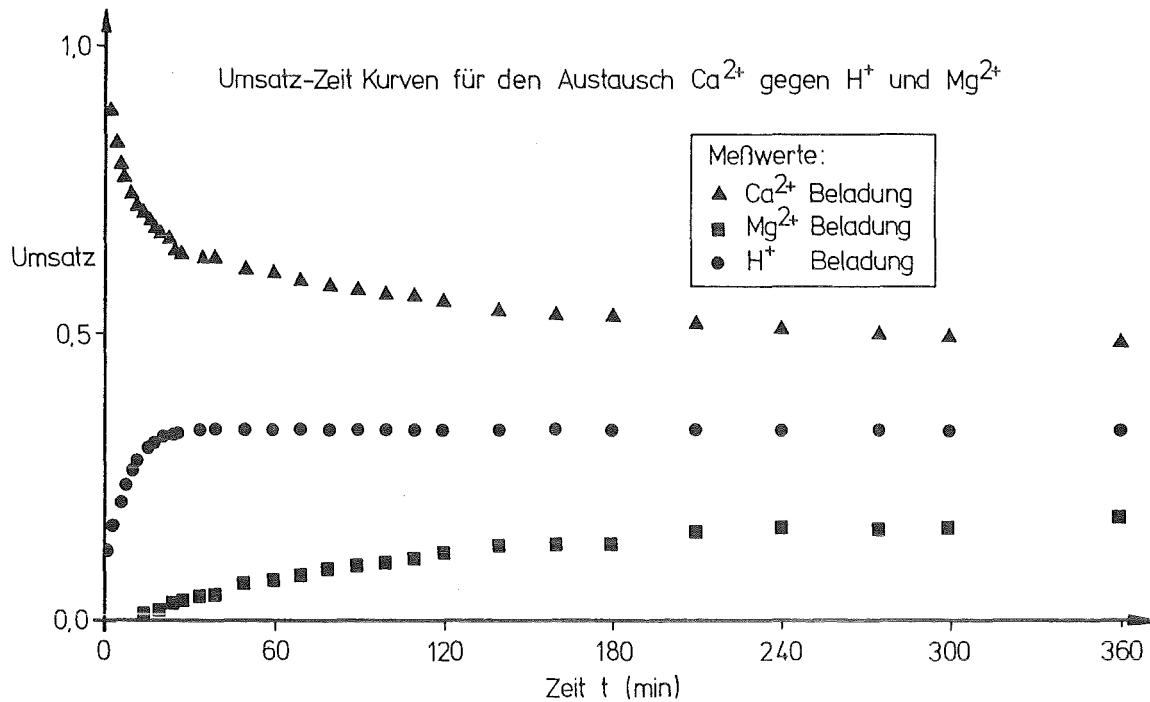


Abb. 5.2: Experimentell bestimmte Umsatz-Zeit Kurven für den Austausch Ca^{2+} gegen H^+ und Mg^{2+}

bildung 5.2 fällt auf, das sich die Konkurrenz zwischen H^+ und Mg^{2+} kaum bemerkbar macht. Die Ca^{2+} - Ionen, mit dem der Austauscher beladen war, werden zunächst nur durch H^+ Ionen substituiert. Ist die H^+ - Ionen Konzentration in der Lösung relativ gering (nach ungefähr 20 bis 25 min), so tritt erst eine Konkurrenz zwischen H^+ und Mg^{2+} auf. Liegt dagegen das Harz in Mg^{2+} - Form vor (Abb.5.3), so erfolgt der Austausch von Mg^{2+} und H^+ noch schneller und die Gleichgewichtslage für das Proton ist schon nach ca. 1 Stunde erreicht. Im Unterschied zum Ca^{2+} - beladenen Austauscher kann man in diesem Fall von Konkurrenz sprechen, da die Ca^{2+} - Ionen bei weitem nicht so stark verdrängt werden.

Beim Vergleich der beiden Abbildungen untereinander fällt auf, daß die Umsatz - Zeit Kurven trotz gleicher Austauschermengen und gleicher Ausgangskonzentrationen, erhebliche Unterschiede aufweisen. So wird das Ca^{2+} - Ion bei weitem nicht so stark verdrängt wie Mg^{2+} . (Nach 3 Stunden liegen nur noch ca. 26% in Mg^{2+} Form vor, während für die Ca^{2+} Form noch 53% gemessen werden.) Weiterhin läßt sich erkennen, daß die Kurvenverläufe für die H^+ Sorption im Anfangsbereich unterschiedliche

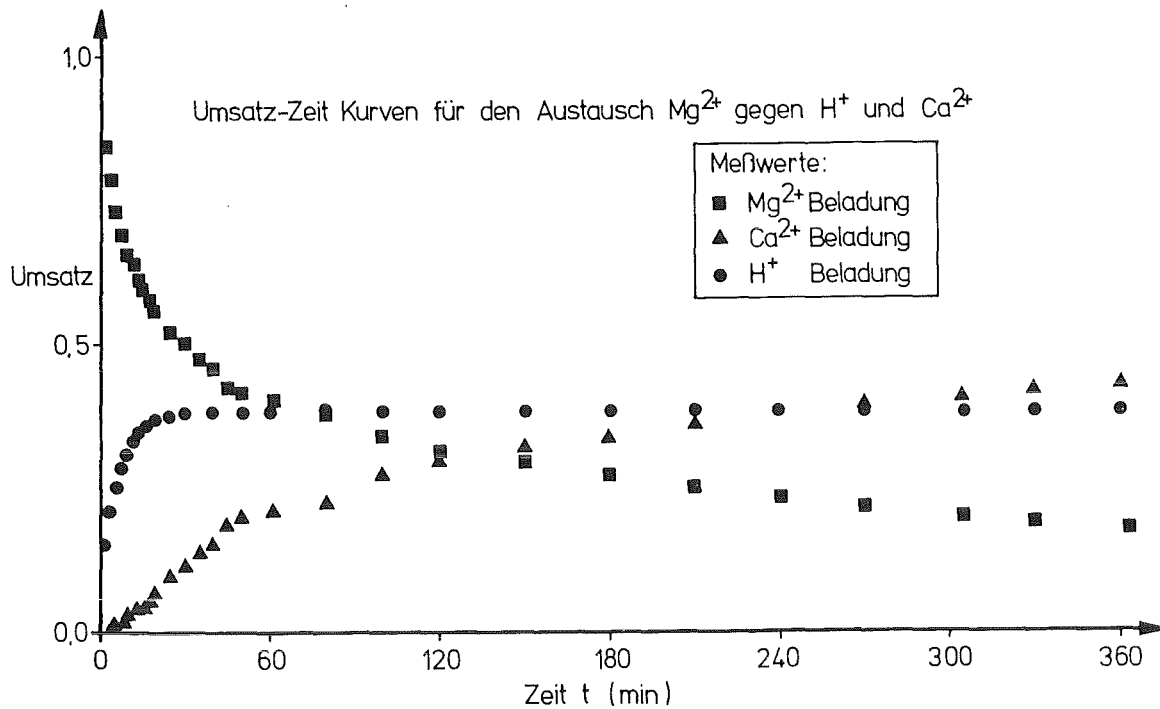


Abb. 5.3: Experimentell bestimmte Umsatz-Zeit Kurven für den Austausch Mg^{2+} gegen H^+ und Ca^{2+}

Steigungen haben. Im Falle des Mg^{2+} beladenen Austauschers ist die Steigung der Kurve im Anfangsbereich viel steiler. Nach ca. 20 min sind schon 96% des Gleichgewichtsumsatzes erreicht. Dagegen verläuft der Austausch zwischen Ca^{2+} und H^+ etwas langsamer. Die erreichbaren Gleichgewichtsumsätze für die H^+ Form weisen ebenfalls Differenzen auf. So wird bei der Sorption von H^+ beim Austausch Ca^{2+} gegen H^+ ein Gleichgewichtsumsatz von 33.4% erreicht, während für den Austausch Mg^{2+} gegen H^+ der Gleichgewichtsumsatz von 38.5% gemessen wurde. Die Unterschiede der Gleichgewichtsumsätze lassen sich vor allem durch die unterschiedlichen Affinitäten und die unterschiedlichen Kapazitäten für die jeweilige Beladungsform erklären.

6. Berechnung der Umsatz - Zeit Kurven

6.1 Allgemeines

Die mathematische Bestimmung der Umsatz-Zeit Kurven erfolgt mit Hilfe eines Rechenprogramms. Das Programmpaket basiert zum größten Teil auf den in Kapitel 4 beschriebenen Unterprogrammen.

Die Unterprogramme und das Hauptprogramm sind im Anhang angegeben.

6.2 Eingabegrößen bei der Berechnung der Umsatz-Zeit Kurven

Bevor die Berechnung der Umsatz-Zeit Kurven durchgeführt werden kann, müssen noch die Eingabegrößen ermittelt werden. Als Eingabeparameter werden folgende Größen benötigt:

1. Austauscherkenngrößen
2. Gleichgewichtsparameter
3. Rohwasserdaten
4. Hydrodynamische Größen

1. Austauscherkenngrößen

Zu den Austauscherkenngrößen zählen die Kapazität des Harzes in der jeweiligen Beladungsform, der Harzdurchmesser, die gesamte eingewogene Harzmenge und die individuellen Diffusionskoeffizienten im Innern des Austauscherkorns. Während die Kapazität, die Harzmenge und der Harzdurchmesser experimentell bestimmt werden können, ist dies für die Diffusionskoeffizienten nicht möglich. Sie lassen sich nur durch Anpassung an die experimentellen Ergebnisse bestimmen.

2. Gleichgewichtsparameter

Die Gleichgewichtsparameter lassen sich aus Untersuchungen binärer Systeme ermitteln. Werden die experimentellen Daten gemäß Gleichung 2.11 ausgewertet, so erhält man die gewünschten Modellparameter $m(i,j)$ und $\log Q_j^i$. Diese Modellparameter reichen aus, um die Gleichgewichts-

lage zwischen Lösung und Austauscher zu beschreiben.

3. Rohwasserdaten

Die Rohwasserdaten beschreiben das System zu Beginn der Untersuchung. Dazu zählen die Konzentrationen der Spezies, der pH-Wert der Lösung und die Gesamtkonzentration. Ferner muß auch das Lösungsvolumen bekannt sein.

4. Hydrodynamische Grössen

Zu den hydrodynamischen Größen zählen die BIOT-Zahlen, die gemäß Gleichung 3.34 als Verhältnis der Stoffübergangswiderstände in Film-Korn definiert sind. Die BIOT-Zahlen können nicht experimentell bestimmt werden, da weder die individuellen Diffusionskoeffizienten im Harzinneren bekannt sind noch die experimentelle Bestimmung der Stoffübergangskoeffizienten im Film möglich ist. Zur Bestimmung der Stoffübergangskoeffizienten läßt sich aber eine Abschätzung angeben. Dazu muß die dimensionslose Stoffübergangszahl, die SHERWOOD-Zahl, ermittelt werden. Sie läßt sich als Funktion der REYNOLDS-Zahl und der SCHMIDT-Zahl darstellen. Sind die Geometrie des Fliehkraftührers und die Rührerdrehzahl bekannt, so kann die REYNOLDS-Zahl mit Hilfe des sich daraus ergebenden Volumenstroms, berechnet werden. Die SCHMIDT-Zahl dagegen muß abgeschätzt werden. Werden die Zahlenwerte in die Definitionsgleichung der SHERWOOD-Zahl eingesetzt, so resultieren daraus die gesuchten Stoffübergangskoeffizienten.

6.3 Vergleich zwischen den theoretisch bestimmten und experimentell ermittelten Umsatz - Zeit Kurven

Um das Modell auf seine Richtigkeit hin zu überprüfen, werden die Berechnungs - und Versuchsergebnisse gegenübergestellt. Die Abbildungen 6.1 und 6.2 zeigen diesen Vergleich zwischen den experimentell bestimmten Umsatzbruchteilen und den theoretischen Verläufen der Umsatz-Zeit Kurven.

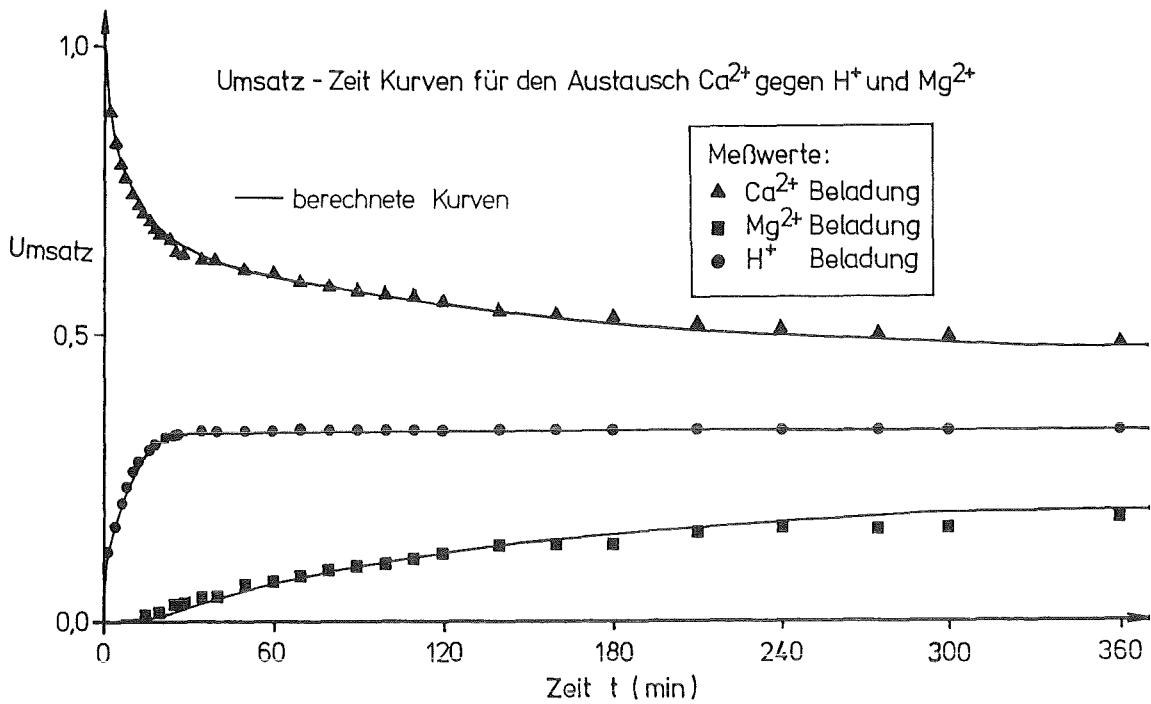


Abb. 6.1: Vergleich zwischen den experimentell und theoretisch bestimmten Umsatz-Zeit Kurven des Ca^{2+} beladenen Austauscherharzes

Wie aus den Abbildungen zu erkennen ist, lassen sich die Experimente sehr gut durch die berechneten Kurven beschreiben. Dies gelingt aber nur dann, wenn die unbekanntes Eingabegrößen so angepaßt werden, das sie den experimentell ermittelten Verlauf gut beschreiben. Die Anpassung der individuellen Diffusionskoeffizienten und der Stoffübergangskoeffizienten ist dabei sehr schwierig, da sie sich nur durch Variation ermitteln lassen. Ein generelles Vorgehen bei der Anpassung dieser Parameter ist nicht möglich.

Die theoretischen Verläufe verdeutlichen ferner, daß anfänglich die Stoffübergangskoeffizienten den Austausch maßgeblich beeinflussen. Anhand der Steigung der Kurven im Anfangsbereich läßt sich dies erklären. Die Sorption wird daher im Anfangsbereich vor allem durch Filmdiffusion kontrolliert. Für die Sorption von H^+ scheint dieser Mechanismus auch für längere Zeiten zu gelten, da sich der Gleichgewichtsumsatzbruchteil sehr schnell einstellt. Da außerdem angenommen wurde, daß D_{H} etwa 30 mal so groß wie D_{Ca} bzw. D_{Mg} ist, sollte diese Vermutung auch zutreffen.

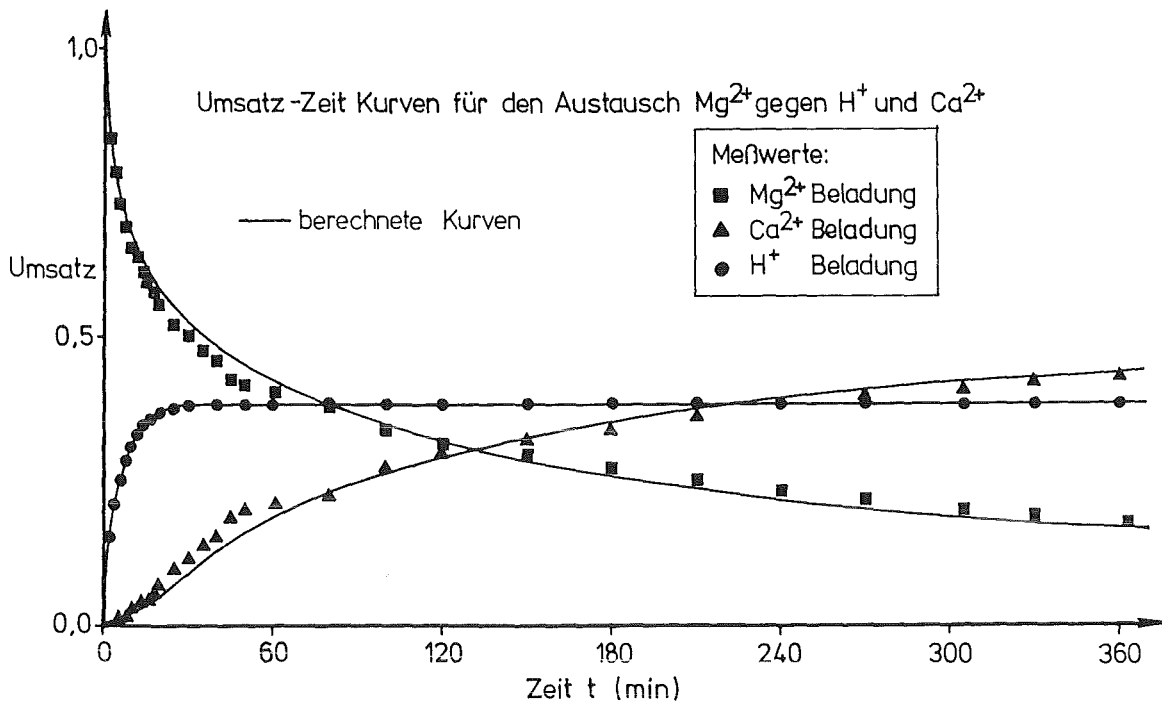


Abb. 6.2: Vergleich zwischen den experimentell und theoretisch bestimmten Umsatz-Zeit Kurven des Mg^{2+} beladenen Austauscherharzes

Um diese Annahmen zu bestätigen, wurden daher in Abbildung 6.3 bis 6.5 die Beladungsprofile als Funktion des Ortes und der Zeit dargestellt. Dabei zeigt es sich aber, daß die Korndiffusion nicht vernachlässigbar ist. Von einer scharfen Beladungsfront der H^+ - Ionen, die sehr schnell ins Harzinnere wandert, kann bei der Berechnung nicht ausgegangen werden (Abb. 6.3). Vielmehr ist es so, daß die H^+ - Ionen vom Kornrand ins Korninnere diffundieren und allmählich einen Ausgleich der Beladungsprofile bewirken.

Der Gleichgewichtsumsatz, der sich bei der Berechnung der Sorption von H^+ - Ionen relativ schnell einstellt, resultiert aus der Tatsache, daß die Beladung am Kornrand anfänglich überhöht vorliegt und im Harzinneren unterhalb der Gleichgewichtsbeladung liegt. Da sich der Umsatzbruchteil aus der Integration des Beladungsprofils über der Zeit und des Ortes ergibt, lassen sich die Unterschiede im Beladungsprofil kompensieren und der relativ frühe Gleichgewichtsumsatz erklären. Der vollständige Ausgleich des Beladungsprofils wird entsprechend Abbildung 6.3 erst nach ca. 3 Stunden erreicht.

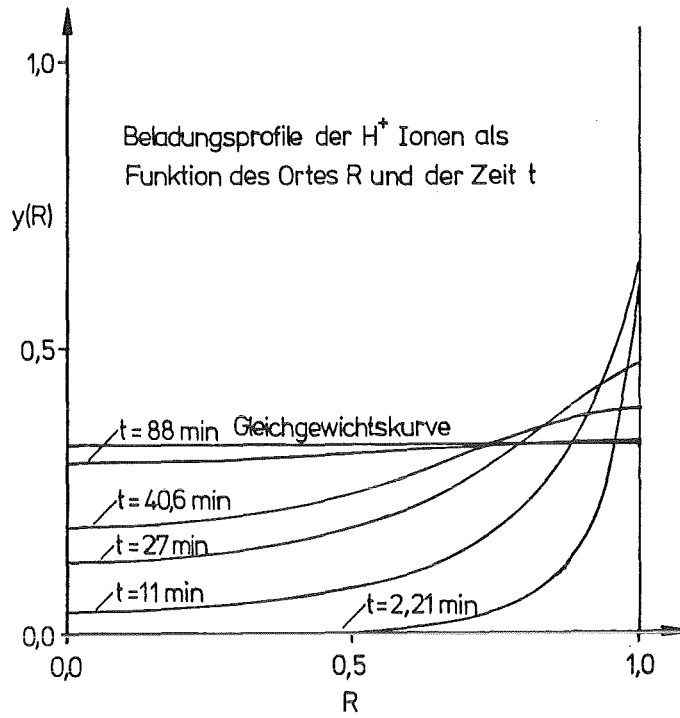


Abb. 6.3: Beladungsprofile des H^+ Ions als Funktion des Ortes und der Zeit

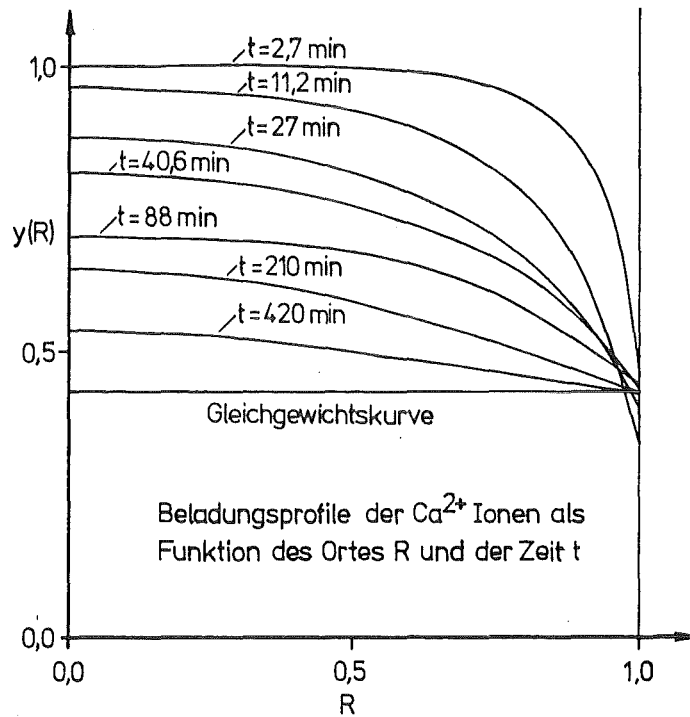


Abb. 6.4: Beladungsprofile des Ca^{2+} Ions als Funktion des Ortes und der Zeit

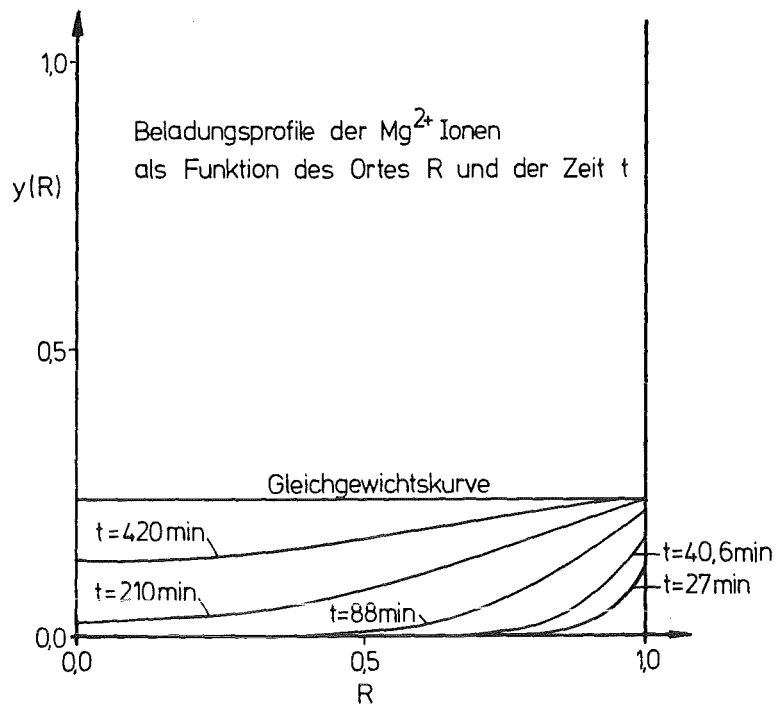


Abb. 6.5: Beladungsprofile des Mg^{2+} Ions als Funktion des Ortes und der Zeit

Für den Austausch der Ca^{2+} - gegen H^+ - und Mg^{2+} - Ionen stellt sich ein abweichendes Verhalten dar (Abb. 6.4). Die Randbeladung mit Ca^{2+} - Ionen nimmt zunächst sehr schnell ab, da die Ca^{2+} - Ionen infolge der Sorption von H^+ sehr schnell wegdiffundieren. Dies bedeutet, daß auch in diesem Fall die Filmdiffusion geschwindigkeitsbestimmend ist. Mit zunehmender Zeit läßt sich aber eine Verlangsamung des Stofftransports erkennen. Die Beladungsprofile werden mit zunehmender Zeit immer flacher. Anhand der Abbildungen 6.4 und 6.5 läßt sich auf eine kleine Austauschgeschwindigkeit beim Austausch von Ca^{2+} und Mg^{2+} schließen, da auch nach 7 Stunden das Beladungsprofil noch nicht ausgeglichen ist. Eine Begründung für das Verhalten ergibt sich aus der Anpassung der Diffusionskoeffizienten, da deren Werte nahezu identisch waren. Die Ca^{2+} - Ionen lassen sich nur sehr langsam gegen Mg^{2+} - Ionen austauschen, da das treibende Gefälle sehr klein ist. Da außerdem der Austauscher Ca^{2+} - gegenüber Mg^{2+} - Ionen bevorzugt (aufgrund des Selektivitätsverhaltens), ist die langsame Austauschgeschwindigkeit zu erklären. Der Gleichgewichtsumsatzbruchteil für den Austausch der Ca^{2+} - und der Mg^{2+} Ionen wird daher erst nach ca. 25 Stunden erreicht.

7. Zusammenfassung der Ergebnisse

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ein Berechnungsmodell aufzuzeigen, das in der Lage ist, sowohl die Gleichgewichtslage der konkurrierenden Sorption von H^+ , Ca^{2+} und Mg^{2+} als auch den zeitlichen Ablauf dieser Konkurrenz bis hin zum Gleichgewicht zu beschreiben. Zur theoretischen Beschreibung der Gleichgewichtslage wurde ein Gleichungssystem hergeleitet. Dieses Gleichungssystem sollte in der Lage sein, die Konkurrenzsorption in einem ternären System zu berechnen. Daneben wurde noch ein ternäres Diffusionsmodell entwickelt, das den zeitlichen Ablauf des Stofftransports im Inneren des Harzes beschreiben sollte. Durch Vergleich der theoretischen Berechnungen und der experimentellen Untersuchungen sollte der Modellansatz überprüft werden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Die theoretische Beschreibung der Gleichgewichtslage ist mit einem modifizierten Oberflächenkomplexbildungsmodell möglich. Ausgehend vom Modellansatz lassen sich die an der Harzoberfläche ablaufenden Vorgänge mit der Lösungszusammensetzung koppeln. Die modellspezifischen Parameter, die zur Berechnung benötigt werden, können aus binären Gleichgewichtsdaten ermittelt werden. Zur Beschreibung von Mehrkomponentensystemen können diese experimentell ermittelten Parameter unverändert angewendet werden. Durch die Verwendung des Modellansatzes gelingt somit auch eine theoretische Beschreibung der Gleichgewichtslage bei der Konkurrenzsorption mehrerer Ionenarten.

Das Diffusionsmodell ermöglicht eine theoretische Beschreibung der Austauschkinetik. Wie die Ergebnisse zeigen, wird eine qualitativ gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erreicht. Diese gute Übereinstimmung läßt sich aber nur erzielen, wenn die individuellen Diffusionskoeffizienten und die Stoffübergangskoeffizienten, die experimentell nicht bestimmt werden können, so angepaßt werden, daß sie den experimentellen Verlauf der Umsatz-Zeit Kurven beschreiben.

Die Ergebnisse zeigen ferner, daß die Protonen vom Harz stark bevorzugt werden. Von einer Konkurrenz der beiden Metallionen kann

anfänglich nicht ausgegangen werden. Eine merkliche Konkurrenz tritt erst dann auf, wenn die Konzentration der Protonen, im Vergleich zu den Metallionen, sehr klein ist. Die Bevorzugung der Protonen gegenüber den zweiwertigen Ionen läßt sich aufgrund der unterschiedlichen Affinitäten erklären.

Die Vermutung, das sich aus der sehr großen Affinität der Protonen zum Austausch eine scharfe Beladungsfront ergibt, die sehr schnell ins Korninnere wandert, konnte mit dem Berechnungsmodell nicht bestätigt werden. Vielmehr zeigen die Berechnungen der Beladungsprofile Kurven, die einen kleinen Beladungsgradienten aufweisen. Der Ausgleich der Beladungsprofile, der den Gleichgewichtsumsatz kennzeichnet, wird dennoch sehr schnell erreicht.

8. Symbolverzeichnis

a)		Lateinische Buchstaben
A_o	m^2/g	Oberflächenparameter
B	-	Konvertierungsfaktor, def. durch Gleichung 2.12
$C_{s,i}$	F/m^2	Elektrisches Potential der Doppelschicht "i"
C_{ges}	F/m^2	Elektrische Gesamtkapazität
C_k	val/l	Konzentration der Komponente "k" in der Harzphase
C_i	-	Äquivalentkonzentration der Spezies "i" in der Harzphase
c_H	g/l	Harzmenge pro Liter Lösung
c_O	val/l	Rohwasserkonzentration
D_i	m^2/sec	Individueller Diffusionskoeffizient der Spezies "i" in der Harzphase
$D_{k,j}$	m^2/sec	Interdiffusionskoeffizient der Komponente "k"
F	C/mol	FARADAY - Konstante
H_g	kg	Harzmenge
$[H^+]$	val/l	Protonenkonzentration in der Lösung
J_k	mol/m^2sec	Ionenfluß der Komponente "k"
K_i	-	Bildungskonstante für den Oberflächenkomplex der Spezies "i"
K_{Ca}^H	-	Modellparameter für den Austausch $H^+ \longleftrightarrow Ca^{2+}$
K_{Mg}^{Ca}	-	Modellparameter für den Austausch $Ca^{2+} \longleftrightarrow Mg^{2+}$
$L_{k,j}$	-	phänomenologischer Koeffizient der Komponente "k"
$m(H,Ca)$	-	Modellparameter, def. durch Gleichung 2.31
$m(Ca,Mg)$	-	Modellparameter, def. durch Gleichung 2.32
$[Me^{z+}]$	val/l	Metallionenkonzentration in der Lösung
q_i	val/kg	Beladung der Harzphase mit Ionen der Spezies "i"
q_{max}	val/kg	Austauscherkapazität

Q_{Ca}^H	-	Modellparameter, def. durch Gleichung 2.29
Q_{Mg}^{Ca}	-	Modellparameter, def. durch Gleichung 2.30
r	m	Radialkoordinate
r_o	m	Radius des Harzkorns
R	-	dimensionslose Radialkoordinate
R	J/mol K	universelle Gaskonstante
T	K	absolute Temperatur
V_L	l	Lösungsvolumen
x_i	-	Äquivalentkonzentration der Spezies "i" in der Lösung
y_i	-	Äquivalentkonzentration der Spezies "i" in der Harzphase
z_i	-	Wertigkeit der Komponente "i"

b) Griechische Buchstaben

$\beta_{f,i}$	m/sec	Stoffübergangskoeffizient der Komponente "i" im Film
μ_i	-	chemisches Potential der Komponente "i"
μ_i	-	elektrochemisches Potential der Komponente "i"
τ	-	dimensionslose Verweilzeit
ψ_o	V	Potential in der Oberflächenebene des Harzes
$\psi_{s,i}$	V	Potential in der Sternschicht "i"
σ_o	C/m ²	Flächenladungsdichte in der Oberfläche des Harzes
$\sigma_{s,i}$	C/m ²	Flächenladungsdichte in der Sternschicht "i"

c) Dimensionslose Kennzahlen

BI	-	BIOT-Zahl, def. durch Gleichung 3.34
----	---	--------------------------------------

d) Indices

- i - steht für die Ionensorte "i"
- j - steht für die Ionensorte "j"
- k - steht für die Ionensorte "k"
- o - definiert die Oberfläche bzw. den Anfangszustand
- s,i - definiert die Sternschicht "i"

9. Literaturverzeichnis

- /1/ HELFFERICH, F.:
Ionenaustauscher , Grundlagen Band 1
Weinheim , Verlag Chemie 1959
- /2/ OCKRENT, C. , BUTLER, J.A.V.:
Studies in Electrocapillarity Part 2
Selective Adsorption in Solutions Containing two Substances
J. Phys. Chem. 34 (1930) S. 2297-2306
- /3/ LANGMUIR, I.:
The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Gas,
Mica and Platinum
J. Amer. Chem. Soc. 40 (1918) S.1361-1403
- /4/ RADKE, C.J. , PRAUSNITZ, J.M.:
Thermodynamics of Multi-Solute Adsorption from Dilute
Liquid Solutions
Amer. Inst. Engng. J. 18 (1972a) Nr.4 S.761-768
- /5/ BALDAUF, G et al.
Berechnung des Sorptionsverhaltens von Gemischen
Vom Wasser 49 (1977) S.315-330
- /6/ FRITZ, W. , SCHLÜNDER, E.U.:
Simultaneous Adsorption Equilibria of Organic Solutes in
Dilute Aqueous Solutions on Activated Carbon
Chem. Engng. Sci. 29 (1974) S.1279-1282
- /7/ SONTHEIMER et al.:
Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung
ZfgW - Verlag , Frankfurt(M) , 1985
- /8/ DAVIS, J.A. , JAMES, R.O. , LECKIE, J.O.:
Surface Ionisation and Compexation at the Oxide/Water
Interface. Computation of Electrical Double Layer
Properties in Simple Elektrolytes.
Journal - Colloid Interface Science 63 1978 S. 480-499

- /9/ HORST, J. :
Untersuchungen zur Gleichgewichtslage der Sorption von
Metallionen an schwach sauren Ionenaustauscherharzen in Salz-
und kohlen säurehaltigen wäßrigen Lösungen
Dissertation , Universität Karlsruhe , in Vorbereitung 1987
- /10/ VISWANATHAN, S. , RAO, D.P. , KEKRE, S.Y. and GOPALA RAO, M. :
Ternary Ionic Diffusion in Ion-Exchange Resins
Ion Exchange in the Process Industries , (1970) S. 281-283
- /11/ SCHÖNAUER, W. , GLOTZ, G. , RAITH, K. :
SLxP Programme zur Lösung von nichtlinearen Systemen von
parabolischen Differentialgleichungen im Rechteckgebiet
Interner Bericht Nr. 22 des Rechenzentrums der
Universität Karlsruhe 1982
- /12/ HÖLL, W. :
Entwicklung und Grundlagen eines neuen Verfahrenskonzepts zur
Teilentsalzung von Wasser mit Ionenaustauschern unter
Verwendung von Kohlenstoffdioxid als Regenerierchemikalie
Habilitationsschrift, Universität Karlsruhe , (1985)
- /13/ MARTIN, H. :
Untersuchungen zur Kinetik der Teilentsalzung mit einer
Mischung aus schwach saurem und stark basischem
Austauschermaterial
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe , (1985)

10. Anhang

10.1 Verwendete Eingabegrößen zur Berechnung der Umsatz-Zeit Kurven

Zur Berechnung der Umsatz-Zeit Kurven in Kapitel 6 wurden die folgenden Parameter als Eingangsgrößen verwendet:

	CNP 80 Mg ²⁺ -Form	CNP 80 Ca ²⁺ -Form	
Austauscherkenngrößen :			
max. Kapazität val/kg	Q_{\max} :	4.277	4.988
Radius cm	r :	0.475	0.475
Harzmenge g	H_g :	30.276	30.168
ind. Diff.koeff. m ² /sec	D_H :	$6.0 \cdot 10^{-9}$	$5.0 \cdot 10^{-9}$
ind. Diff.koeff. m ² /sec	D_{Ca} :	$2.0 \cdot 10^{-10}$	$1.5 \cdot 10^{-10}$
ind. Diff.koeff. m ² /sec	D_{Mg} :	$2.0 \cdot 10^{-10}$	$1.5 \cdot 10^{-10}$
Gleichgewichtsparemeter :			
Konstante	$\log Q_{Ca}^H$:	5.950	5.950
Steigung	$m(H, Ca)$:	2.878	2.878
Konstante	$\log Q_{Mg}^{Ca}$:	0.540	0.540
Steigung	$m(Ca, Mg)$:	0.000	0.000
Rohwasserdaten :			
Konzentration mval/l	c_H :	10.000	10.000
Konzentration mval/l	c_{Ca} :	40.000	-----
Konzentration mval/l	c_{Mg} :	-----	40.000
Gesamtkonzentration mval/l	c_0 :	50.000	50.000
Hydrodynamische Größen :			
Biot - Zahl	Bi_H :	112.000	87.500
Biot - Zahl	Bi_{Ca} :	8.000	6.250

10.2 Programm zur Beschreibung der Austauschkinetik

```

C-----
C ***** PARAMETER LISTE FUER DIE BENUTZUNG DES PROGRAMMS SL1P1 *****
C-----
C*****
C NAME | TYP | E/A | BEDEUTUNG
C*****
C-----
C DTDR | DP | E/A | INKREMENT BEI DER BERECHNUNG DER AUSGABESTELLE
C-----
C DU | DP | -/A | KORREKTUR BEI NEWTON ITERATION UND GLOBALER
C | | | FEHLER DER LOESUNG DU(MV,MNX)
C-----
C DUT | DP | - | FEHLER DER T-ABLEITUNG DUT(MV,MNX)
C-----
C DUX | DP | - | FEHLER DER ERSTEN X-ABLEITUNG DUX(MV,MNX)
C-----
C DUXX | DP | - | FEHLER DER ZWEITEN X-ABLEITUNG DUXX(MV,MNX)
C-----
C DFGLT | DP | - | INTERNES FELD DFGLT(MV,MNX)
C-----
C DFGLTU | DP | - | INTERNES FELD DFGLTU(MV,MNX)
C-----
C DFGLTO | DP | - | INTERNES FELD DFGLTO(MV,MNX)
C-----
C DFGLX | DP | - | INTERNES FELD DFGLX(MV,MNX)
C-----
C DFXMAX | DP | - | INTERNES FELD DFXMAX(MV,MNX)
C-----
C E | DP | - | INTERNES FELD E(7,MV,MNX)
C-----
C F | DP | - | DEFENKT DER K-TEN DIFF.GLEICHUNG F(MV,MNX)
C-----
C FU | DP | E | JACOBI-MATRIX (DF/DU) WIRD IM UNTERPROGRAMM
C | | | BELEGT; FU(MV,MV,MNX)
C-----
C FUT | DP | E | JACOBI-MATRIX (DF/DUT) WIRD IM UNTERPROGRAMM
C | | | BELEGT; FU(MV,MV,MNX)
C-----
C FUX | DP | E | JACOBI-MATRIX (DF/DUX) WIRD IM UNTERPROGRAMM
C | | | BELEGT; FUX(MV,MV,MNX)
C-----
C FUXX | DP | E | JACOBI-MATRIX (DF/DUXX) WIRD IM UNTERPROGRAMM
C | | | BELEGT; FU(MV,MV,MNX)
C-----
C HANF | DP | E | SCHRITTWEITE IN ANFANGSWERTRICHTUNG T
C-----
C HMAX | DP | E | MAXIMAL ZULAESSIGE SCHRITTWEITE
C-----
C HMIN | DP | E | KLEINSTE ZULAESSIGE SCHRITTWEITE
C-----
C IERROR | I | E | STEUERUNG DES DISKRETISIERUNGSFEHLERS IN T-
C | | | RICHTUNG. BEI IERROR = 0 WIRD DER T-DISKRE-
C | | | TISIERUNGSFAKTOR MIT DEM AKTUELLEN X-FEHLER,
C | | | BEI IERROR ≠ 0 MIT DEM UEBER T GROESSTEN
C | | | AUFTRETENEN X-FEHLER GESTEUERT.
C-----

```

```

C IGLOB | I | E | IGLOB = 0 GLOBALER SCHAETZFEHLER WIRD BESTIMMT
C       |   |   | IGLOB =/ 0 SCHAETZFEHLER WIRD NICHT BESTIMMT
C -----
C IDOKU | I | E | STEUERPARAMETER FUER MELDUNGEN
C       |   |   | IDOKU = 0 NUR FEHLERMELDUNGEN WERDEN GEDRUCKT
C       |   |   | IDOKU > 0 ZUS. WERDEN LAUFSTATISTIK GEDRUCKT
C -----
C IOUT  | I | E/A | STEUERPARAMETER FUER AUSGABE
C -----
C ISTR  | I | E | STEUERPARAMETER FUER DIE BERECHNUNG DER NUME-
C       |   |   | RISCHEN ABLEITUNGEN UT,UX,UXX BEI DER AUSGABE
C       |   |   | ISTR = 1  UT WIRD BERECHNET
C       |   |   | ISTR = 2  UX UND UXX WERDEN BERECHNET
C       |   |   | ISTR = 3  UT,UX UND UXX WERDEN BERECHNET
C -----
C INTOK | I | A | TESTPARAMETER FUER DIE RECHNUNG
C       |   |   | INTOK = 0 INTEGRATIONSSCHRITT ERFOLGR. AUSGEF.
C       |   |   | INTOK = 1 LOK. FEHLER WIRD NICHT KLEIN GENUG
C       |   |   | INTOK = 2 NEWTON-ITERATION KONVERGIERT NICHT
C       |   |   | INTOK = 3 NEWTON-MATRIX SCHLECHT KONDITIONIERT
C -----
C LOUT  | I | E | LOGISCHE EINHEIT FUER WRITE-ANWEISUNG
C -----
C MOX   |   |   | BESCHRAENKUNG FUER NOX : MOX-4  6<= MOX <=14
C -----
C MV    | I | E | MAXIMALE ANZAHL DER DIFFERENTIALGLEICHUNGEN
C -----
C MNX   | I | E | MAX. ANZAHL VON STUETZSTELLEN IN X-RICHTUNG
C -----
C NV    | I | E | ANZAHL DER DIFFERENTIALGLEICHUNGEN DES SYSTEMS
C -----
C NX    | I | E | ANZAHL DER GITTERPUNKTE IN RANDWERTRICHTUNG
C -----
C NOX   | I | E | FEHLERORDNUNG IN X-RICHTUNG
C -----
C NA    | I | - | INTERNES HILFSFELD NA(MNX)
C -----
C NF    | I | - | INTERNES HILFSFELD NF(MNX)
C -----
C Q     | DP | - | NEWTON-ITERATIONSMATRIX Q(MV,MV,MOX,MNX)
C -----
C TOL   | DP | E | TOL GIBT AN, WIE GENAU LOESUNG BERECHNET WIRD
C -----
C TANF  | DP | E | BEGINN DES LOESUNGSINTERVALLS (T-RICHTUNG)
C -----
C TEND  | DP | E/A | ENDE DES LOESUNGSINTERVALLS (T-RICHTUNG)
C -----
C TAU   | DP | - | SCHAETZWERT FUER DEN DISKRETISIERUNGSFEHLER
C       |   |   | TAU(MV,MNX)
C -----
C U     | DP | E/A | U(K,I) LOESUNG DER K-TEN KOMPONENTE AN DER
C       |   |   | STELLE X(I)  U(MV,MNX)
C -----
C UT    | DP | -/A | UT(K,I) T-ABLEITUNG DER K-TEN KOMPONENTE AN
C       |   |   | DER STELLE X(I)  UT(MV,MNX)
C -----
C UX    | DP | -/A | UX(K,I) ERSTE X-ABLEITUNG DER K-TEN KOMPONENTE
C       |   |   | AN DER STELLE X(I)  UX(MV,MNX)

```

```

C-----
C UXX      | DP  | -/A | UXX(K,I) ZWEITE X-ABLEITUNG DER K-TEN KOM-
C          |     |     | PONENTE AN DER STELLE X(I)  UXX(MV,MNX)
C-----
C UH       | DP  | -   | INTERNES HILFSFELD ZUR SPEICHERUNG DER
C          |     |     | LOESUNG  UH(7,MV,MNX)
C-----
C UTFEST  | DP  | -   | INTERNES HILFSFELD  UTFEST(MV,MNX)
C-----
C X       | DP  | E   | FELD FUER X-STUETZSTELLEN  X(MNX)
C-----

```

```

C*****
C||| ##### PROGRAMM ZUR BERECHNUNG DER AUSTAUSCHKINETIK ##### |||
C*****

```

```

DOUBLE PRECISION X(41),U(2,41),UT(2,41),UX(2,41),UH(7,2,41),ZK(4),
* UTFEST(2,41),UXX(2,41),DU(2,41),DUT(2,41),DUX(2,41),DUXX(2,41),
* F(2,41),DFGLT(2,41),DFGLTU(2,41),DFGLTO(2,41),DFGLX(2,41),XK(4),
* DFXMAX(2,41),TAU(2,41),E(7,2,41),FU(2,2,41),FUT(2,2,41),YK(4),
* FUX(2,2,41),FUXX(2,2,41),Q(2,2,10,41),KOK(4),BEK(4),LK34,DIM3
DOUBLE PRECISION DTDR,TANF,TEND,HANF,HMAX,HMIN,A,MACHEP,EPS,COK,
* VLK,BIH,HGK,QMAXK,RK,DIM1,DIM2,DH,DCA,KOK1,KOK2,KOK3,LK12,LK23,
* EMF,CCA1,CMG1,CNA1,CCL,CGES,SUMK,PHK1,PHK2,CH1,CH2,PHZ,CCA2,CMG2
* ,CNA2,CCA,CMG,CNA,DMG,DIM4,DIM5,DIM6,DIM7,DIM8,DX,BICA
INTEGER IERROR,IGLOB,IDOKU,IOUT,ISTR,NV,NX,NOX,NA(41),NF(41),MV,
* MOX,MNX,INTOK,LOUT

```

```

DATA IERROR,IGLOB,IDOKU,IOUT,ISTR /0,0,1,0,0/
DATA LOUT,MNX,MV,MOX,NV,NX,NOX /6,41,2,10,2,41,6/

```

```

COMMON EPS
COMMON/A1/ QMAXK,BIH,BICA,DH,DCA,DMG
COMMON/B1/ VLK,HGK,COK,RK
COMMON/C1/ DX
COMMON/D1/ ZK
COMMON/E1/ KOK,BEK
COMMON/E2/ XK,YK
COMMON/F1/ K,LD,L
COMMON/G1/ LK12,LK23,LK34,KOK1,KOK2,KOK3
COMMON/H1/ DIM1,DIM2,DIM3,DIM4,DIM5,DIM6,DIM7,DIM8
COMMON/I1/ CCA1,CMG1,CNA1
COMMON/I2/ CCA2,CMG2,CNA2
COMMON/J1/ SUMK,PHK1,PHK2,CH1,CH2
COMMON/K1/ CCL

```

```

C ***** EINLESEN DER DATEN *****

```

```

READ(5,100) QMAXK,RK,DH,DCA,DMG
READ(5,101) COK,VLK,BIH,BICA,HGK
READ(5,101) LK12,LK23,LK34
READ(5,101) KOK1,KOK2,KOK3
READ(5,101) (ZK(I),I=1,4)
READ(5,101) CH,CCA,CMG,CNA,CCL

```

```

DIM1 = ZK(1)*DH-ZK(3)*DMG

```

```

DIM2 = ZK(2)*DCA-ZK(3)*DMG
DIM3 = ZK(1)*(DH-DMG)
DIM4 = ZK(1)*(DMG-DCA)
DIM5 = ZK(2)*(DCA-DMG)
DIM6 = ZK(2)*(DMG-DH)
DIM7 = DCA/DH
DIM8 = ZK(3)*DMG

C ***** BERECHNUNG DES GLEICHGEWICHTSZUSTANDS *****

EMF = CCA+CMG+CNA-CCL
CGES = 0.0

C *****
CALL KKGL(EMF,CGES,CCA,CMG,CNA,PHZ,CH)
C *****

CH1 = CH
CCA1 = CCA
CMG1 = CMG
CNA1 = CNA
PHK1 = PHZ

SUMK = CH+CCA+CMG+CNA

KOK(1) = CH1/SUMK
KOK(2) = CCA/SUMK
KOK(4) = CNA/SUMK
KOK(3) = 1.-KOK(1)-KOK(2)-KOK(4)
BEK(1) = 1.00000D-10
BEK(2) = 1.00000D-10
BEK(4) = 1.00000D-10
BEK(3) = 1.-BEK(1)-BEK(2)-BEK(4)

C *****
CALL GGWK(KOK,BEK,XK,YK)
C *****

CH = XK(1)*SUMK
CCA = XK(2)*SUMK
CMG = XK(3)*SUMK
CNA = XK(4)*SUMK

EMF = CCA+CMG+CNA-CCL

C *****
CALL KKGL(EMF,CGES,CCA,CMG,CNA,PHZ,CH)
C *****

CH2 = CH
CCA2 = CCA
CMG2 = CMG
CNA2 = CNA
PHK2 = PHZ

C ***** ANFANGSBEDINGUNGEN *****

K = 0

```

```

L = 1
LD = 25
EPS = MACHEP(A)
TANF = 0.D0
TEND = 6.00D-0
DTDR = (TEND-TANF)/10000.
HANF = 1.D-4
HMAX = 1.D-4
HMIN = 0.D-0
XAN = 0.D0
XEN = 1.D0
DX = (XEN - XAN)/(NX-1)
DO 10 I=1,NX
X(I) = (I-1)*DX
U(1,I) = BEK(1)
U(2,I) = BEK(2)
10 CONTINUE
TOL = 1.D-5

C *****
  CALL SL1P1(TOL, IERROR, IGLOB, IDOKU, IOUT, DTDR, ISTR, TANF, TEND,
*          HANF, HMAX, HMIN, NV, NX, NOX, NA, NF, X, UH, U, UT, UTFEST, UX,
*          UXX, DU, DUT, DUX, DUXX, F, DFGLT, DFGLTU, DFGLTO, DFGLX, DFXMAX,
*          TAU, E, FU, FUT, FUX, FUXX, Q, MV, MNX, MOX, INTOK, LOU)
C *****

100 FORMAT(2F10.5, 3D12.5)
101 FORMAT(5D12.5)
STOP
END

```

SUBROUTINE GGWK(XO,YO,XGL,YGL)

C ***** BERECHNUNG DER AQUIVALENTANTEILE IM GLEICHGEWICHT *****

DOUBLE PRECISION Y(8),YNEU(8),YGL(4),YO(4),XO(4),XGL(4),ZK(4),
 * B(8),WK(25),PS(8),P(8),FI(8,8),F(8)
 DOUBLE PRECISION LK12,LK23,LK34,KOK1,KOK2,KOK3,COK,VLK,HGK,
 * DONK,BIH,AZ,QMAXK,RK,DH,DCA,DMG,BICA
 INTEGER N,I,NN,IA,IB,MA,M,IJOB,K,L

DATA N,IA,MA,IB,M,IJOB,NN /8,8,1,8,1,0,4/

COMMON/A1/ QMAXK,BIH,BICA,DH,DCA,DMG
 COMMON/B1/ VLK,HGK,COK,RK
 COMMON/D1/ ZK
 COMMON/G1/ LK12,LK23,LK34,KOK1,KOK2,KOK3

AZ = 1.0
 DONK = 4.34294482D-01
 DO 1 I=1,NN
 K = NN + I
 Y(I) = YO(I)
 1 Y(K) = XO(I)
 GO TO 13
 12 CONTINUE
 DO 2 I=1,N
 2 Y(I) = YNEU(I)
 13 CONTINUE

C ***** LOESUNGSVEKTOR *****

F(1) = Y(1)+Y(2)+Y(3)+Y(4)-1.
 F(2) = LK12 + KOK1*(Y(2)+Y(3)+Y(4))- DLOG10((Y(1)*Y(6)*ZK(1)**2)
 +/(ZK(2)*Y(5)**2*Y(2)*COK))
 F(3) = LK23 + KOK2*(Y(3)+Y(4))- DLOG10((Y(2)*Y(7)*ZK(2))
 +/(ZK(3)*Y(3)*Y(6)))
 F(4) = LK34 + KOK3*(Y(4))- DLOG10((Y(3)*Y(8)**2*ZK(3)**2*COK)
 +/(ZK(4)**2*Y(4)*Y(7)))
 F(5) = Y(5)+Y(6)+Y(7)+Y(8)-1.
 F(6) = HGK*QMAXK*(YO(2)-Y(2))-VLK*COK*(Y(6)-XO(2))
 F(7) = HGK*QMAXK*(YO(3)-Y(3))-VLK*COK*(Y(7)-XO(3))
 F(8) = HGK*QMAXK*(YO(4)-Y(4))-VLK*COK*(Y(8)-XO(4))

C ***** PARTIELLE ABLEITUNG DER LOESUNGSVEKTOREN *****

DO 3 I=1,N
 DO 3 L=1,N
 3 FI(I,L) = 0.
 DO 4 I=1,NN
 4 FI(1,I) = Y(I)
 FI(2,1) = -DONK
 FI(2,2) = DONK + KOK1*Y(2)
 FI(2,3) = KOK1*Y(3)
 FI(2,4) = KOK1*Y(4)
 FI(2,5) = 2.*DONK
 FI(2,6) = -1.*DONK
 FI(3,2) = -DONK

```

FI(3,3) = DONK + KOK2*Y(3)
FI(3,4) = KOK2*Y(4)
FI(3,6) = 1.*DONK
FI(3,7) = -1.*DONK
FI(4,3) = -DONK
FI(4,4) = DONK + KOK3*Y(4)
FI(4,7) = 1.*DONK
FI(4,8) = -2.*DONK
FI(5,5) = Y(5)
FI(5,6) = Y(6)
FI(5,7) = Y(7)
FI(5,8) = Y(8)
FI(6,2) = -HGK*Y(2)*QMAXK
FI(6,6) = -VLK*Y(6)*COK
FI(7,3) = -HGK*Y(3)*QMAXK
FI(7,7) = -VLK*Y(7)*COK
FI(8,4) = -HGK*Y(4)*QMAXK
FI(8,8) = -VLK*Y(8)*COK

```

```

DO 5 I=1,N
5 B(I) = -F(I)

```

```

C *****
  CALL LEQIF(FI,IA,N,MA,B,IB,M,IJOB,WK,IER)
C *****

```

```

DO 6 I=1,N
6 P(I) = (1.+B(I))
DO 7 I=1,N
7 IF (P(I).LT.0.01) P(I) = 0.01
DO 8 I=1,N
8 PS(I) = 1.- P(I)
DO 9 I=1,N
9 YNEU(I) = Y(I)*P(I)**AZ
  IF (PS(1).LE.1.E-15.AND.PS(2).LE.1.E-15.AND.
+PS(3).LE.1.E-15.AND.PS(4).LE.1.E-15.AND.PS(5).LE.1.E-15.AND.PS(6)
+LE.1.E-15.AND.PS(7).LE.1.E-15.AND.PS(8).LE.1.E-15) GO TO 11
GO TO 12
11 CONTINUE
DO 10 I=1,NN
10 YGL(I) = YNEU(I)
DO 14 I=5,N,1
  L = I - 4
14 XGL(L) = YNEU(I)

RETURN
END

```

SUBROUTINE KKGL(EMF,CGES,CCA,CMG,CNA,PHZ,CH)

C ***** BERECHNUNG DES KALK-KOHLensaure GLEICHGEWICHTS *****

```
DOUBLE PRECISION K1S,K2S,KWS,MUEA,MUE,LFK1,LFK2,MUES,LFK0,
* CCL,PK1ST,PK2ST,PKWST,EMF,CGES,PHZ,CH,CHCO3R,CCO3R,
* COHR,ADM,EML,PHK,PSI1,CGESF,CCA,CMG,CNA
```

```
COMMON /K/ K1S,K2S,KWS
COMMON/K1/ CCL
```

CGESF = CGES

C *****

CALL CONST(PK1ST,PK2ST,PKWST)

C *****

```
MUES = EMF/2.+0.000001
MUE = DABS(MUES)
1 CONTINUE
MUEA = MUE
LFK1 = -1.*SQRT(MUEA)/(1+1.5*SQRT(MUEA))
LFK0 = 0.5*LFK1
K1S = DEXP(-(PK1ST+LFK1)*ALOG(10.))
LFK2 = 2.*LFK1
K2S = DEXP(-(PK2ST+LFK2)*ALOG(10.))
KWS = DEXP(-(PKWST+LFK1)*ALOG(10.))
EML = EMF
```

C ***** BERECHNUNG DES PH-WERTS DER LOESUNG *****

C *****

CALL PHW(EML,CGESF,LFK0,PHK)

C *****

```
CH = DEXP(-(PHK+LFK0)*ALOG(10.))
COHR = KWS/CH
PSI1 = 1.+K1S/CH+K1S*K2S/CH**2
CHCO3R= CGESF*K1S/(PSI1*CH)
CCO3R= CGESF*K1S*K2S/(PSI1*CH**2)
MUE = 0.5*(CH+COHR+CHCO3R+CCL+CNA+2.*(CMG+CCA+CCO3R))
ADM= DABS(MUEA-MUE)
IF (ADM.GT.0.0004) GO TO 1
PHZ = PHK
```

```
RETURN
END
```


SUBROUTINE PHW(EMS,CGESS,LFK4,PHF)

C ***** BERECHNUNG DES PH-WERTS DER LOESUNG *****

DOUBLE PRECISION K1S,K2S,KWS,LFK4,PHS,DPHF,FI,CHF,DEL,EMS,CGESS,
* PHF,DYPS,ADY
INTEGER VZDY,VZDYN

COMMON /K/ K1S,K2S,KWS

PHS = 5.0
DPHF = 0.1
VZDYN = -1
GO TO 2
1 CONTINUE
DPHF = -0.1*DPHF
2 CONTINUE
VZDY = VZDYN
PHS = PHS+DPHF
CHF = DEXP(-(PHS+LFK4)*ALOG(10.))
FI = (K1S*CHF+2.*K1S*K2S)/(CHF**2+K1S*CHF+K1S*K2S)
DEL = KWS/CHF-CHF
DYPS = DEL-(EMS-CGESS*FI)
ADY = DABS(DYPS)
IF (ADY.LE.1.00E-07) GO TO 3
VZDYN = IDINT(DYPS/ADY)
IF (VZDYN.EQ.VZDY) GO TO 2
GO TO 1
3 CONTINUE
PHF = PHS

RETURN
END

SUBROUTINE CONST(PK1S,PK2S,PKWS)

C ***** BERECHNUNG DER DISSOZIATIONSKONSTANTEN DES WASSERS *****

DOUBLE PRECISION THETA,TABS,PK1S,PK2S,PKWS

THETA = 20.
TABS =THETA+273.16
PK1S = 17052./TABS+215.21*DLOG10(TABS)-0.12675*TABS-545.56
PK2S = 2902.39/TABS-6.4980+0.02379*TABS
PKWS = +4471.33/TABS+0.017053*TABS-6.085

RETURN
END

SUBROUTINE GGWKAX(Y,X)

C ***** BERECHUNG DER RANDKONZENTRATION *****

```
DOUBLE PRECISION X(4),Y(4),B(4),WK(12),XNEU(4),PS(4),P(4),F(4),
* FI(4,4),ZK(4)
DOUBLE PRECISION LK12,LK23,LK34,KOK1,KOK2,KOK3,COK,VLK,HGK,RK,AZ,
* DONK,ZQ
INTEGER N,I,IA,MA,M,IB,IJOB
```

```
DATA N,IA,MA,IB,M,IJOB /4,4,1,4,1,0/
```

```
COMMON/B1/ VLK,HGK,COK,RK
COMMON/D1/ ZK
COMMON/G1/ LK12,LK23,LK34,KOK1,KOK2,KOK3
```

```
ZQ= 0.0D-0
AZ= 1.0D-0
DONK = 4.34294482D-01
DO 1 I=1,N
1 X(I) = Y(I)
GO TO 13
12 CONTINUE
ZQ = 0.
DO 2 I=1,N
2 X(I) = XNEU(I)
13 CONTINUE
DO 3 I=1,N
3 ZQ= ZQ+ X(I)
```

C ***** LOESUNGSVEKTOR *****

```
F(1) = ZQ-1.
F(2) = LK12 + KOK1*(Y(2)+Y(3)+Y(4)) -DLOG10((Y(1)*X(2)*ZK(1)**2)
+/(ZK(2)*Y(2)*X(1)**2*COK))
F(3) = LK23 + KOK2*(Y(3)+Y(4)) -DLOG10((Y(2)*X(3)*ZK(2))/
+(ZK(3)*Y(3)*X(2)))
F(4) = LK34 + KOK3*(Y(4)) -DLOG10((Y(3)*X(4)**2*ZK(3)*COK)/
+(ZK(4)**2*X(3)*Y(4)))
```

C ***** PARTIELLE ABLEITUNG DES LOESUNGSVEKTORS *****

```
DO 10 I=1,N
DO 10 L=1,N
10 FI(I,L) = 0.
DO 4 I=1,N
4 FI(1,I) = X(I)
FI(2,1) = 2.*DONK
FI(2,2) = -1.*DONK
FI(3,2) = 1.*DONK
FI(3,3) = -1.*DONK
FI(4,3) = 1.*DONK
FI(4,4) = -2.*DONK

DO 5 I=1,N
5 B(I) = -F(I)
```

```
C *****
  CALL LEQIF(FI,IA,N,MA,B,IB,M,IJOB,WK,IER)
C *****

  DO 6 I=1,N
  6 P(I) = (1.+B(I))
  DO 7 I=1,N
  7 IF (P(I).LT.0.01) P(I) = 0.01
  DO 8 I=1,N
  8 PS(I) = 1.- P(I)
  DO 9 I=1,N
  9 XNEU(I) = X(I)*P(I)**AZ
    IF (PS(1).LE.1.E-15.AND.PS(2).LE.1.E-15.AND.
+PS(3).LE.1.E-15.AND.PS(4).LE.1.E-15) GO TO 11
    GO TO 12
11 CONTINUE
  DO 14 I=1,N
14 X(I) = XNEU(I)

  RETURN
  END
```

SUBROUTINE GGWKAY(X,Y)

C ***** BERECHUNG DER GLEICHGEWICHTSBELADUNG AN JEDER STUETZSTELLE

```
DOUBLE PRECISION X(4),Y(4),B(4),WK(12),YNEU(4),PS(4),P(4),F(4),
* FI(4,4),ZK(4)
DOUBLE PRECISION LK12,LK23,LK34,KOK1,KOK2,KOK3,COK,VLK,HGK,RK,AZ,
* DONK,ZQ
INTEGER N,I,IA,MA,M,IB,IJOB
```

```
DATA N,IA,MA,IB,M,IJOB /4,4,1,4,1,0/
```

```
COMMON/B1/ VLK,HGK,COK,RK
COMMON/D1/ ZK
COMMON/G1/ LK12,LK23,LK34,KOK1,KOK2,KOK3
```

```
ZQ= 0.0D-0
AZ= 1.0D-0
DONK = 4.34294482D-01
```

```
DO 1 I=1,N
1 Y(I) = X(I)
GO TO 13
12 CONTINUE
ZQ = 0.
DO 2 I=1,N
2 Y(I) = YNEU(I)
13 CONTINUE
DO 3 I=1,N
3 ZQ= ZQ+ Y(I)
```

C ***** LOESUNGSVEKTOR *****

```
F(1) = ZQ-1.
F(2) = LK12 + KOK1*(Y(2)+Y(3)+Y(4)) -DLOG10((Y(1)*X(2)*ZK(1)**2)
+/(ZK(2)*Y(2)*COK*X(1)**2))
F(3) = LK23 + KOK2*(Y(3)+Y(4)) -DLOG10((Y(2)*X(3)*ZK(2))/
+(ZK(3)*Y(3)*X(2)))
F(4) = LK34 + KOK3*(Y(4)) -DLOG10((Y(3)*X(4)**2*COK*ZK(3))/
+(ZK(4)**2*X(3)*Y(4)))
```

C ***** PARTIELLE ABLEITUNG DES LOESUNGSVEKTORS *****

```
DO 10 I=1,N
DO 10 L=1,N
10 FI(I,L) = 0.
DO 4 I=1,N
4 FI(1,I) = Y(I)
FI(2,1) = -DONK
FI(2,2) = DONK + KOK1*Y(2)
FI(2,3) = KOK1*Y(3)
FI(2,4) = KOK1*Y(4)
FI(3,2) = -DONK
FI(3,3) = DONK + KOK2*Y(3)
FI(3,4) = KOK2*Y(4)
FI(4,3) = -DONK
FI(4,4) = DONK + KOK3*Y(4)
```

```

DO 5 I=1,N
5 B(I) = -F(I)

```

```

C *****
CALL LEQIF(FI,IA,N,MA,B,IB,M,IJOB,WK,IER)

```

```

C *****

```

```

DO 6 I=1,N
6 P(I) = (1.+B(I))
DO 7 I=1,N
7 IF (P(I).LT.0.01) P(I) = 0.01
DO 8 I=1,N
8 PS(I) = 1.- P(I)
DO 9 I=1,N
9 YNEU(I) = Y(I)*P(I)**AZ
IF (PS(1).LE.1.E-15.AND.PS(2).LE.1.E-15.AND.
+PS(3).LE.1.E-15.AND.PS(4).LE.1.E-15) GO TO 11
GO TO 12
11 CONTINUE
DO 14 I=1,N
14 Y(I) = YNEU(I)

```

```

RETURN
END

```

```

SUBROUTINE GLS1P(INTZ,MNX,MV,NX,I,T,X,U,UT,UX,UXX,F)

```

```

C ***** BERECHNUNG DES GLEICHUNGSSYSTEMS *****

```

```

DOUBLE PRECISION X(MNX),U(MV,MNX),UT(MV,MNX),UX(MV,MNX),
* UXX(MV,MNX),F(MV,MNX)
DOUBLE PRECISION R,T,DIM1,DIM2,DIM3,DIM4,DIM5,DIM6,DIM7,DIM8
INTEGER INTZ,MNX,MV,NX,I

```

```

COMMON/H1/ DIM1,DIM2,DIM3,DIM4,DIM5,DIM6,DIM7,DIM8

```

```

C ***** DIFF.GLEICHUNG FUER KATIONENAUSTAUSCHER *****

```

```

R = DIM1*U(1,I) + DIM2*U(2,I) + DIM8

```

```

F(1,I) =UT(1,I)-(DIM1/R**2)*((U(1,I)*(UX(1,I)+DIM2*UX(2,I)/DIM1)
* -R*UX(1,I)/DIM1)*(DIM3*UX(1,I)-DIM4*UX(2,I)))
* -(1./R)*((R-DIM3*U(1,I))*(UXX(1,I)+2./X(I)*UX(1,I))
* +DIM4*U(1,I)*(UXX(2,I)+2./X(I)*UX(2,I)))

```

```

F(2,I) =UT(2,I)-(DIM7*DIM1/R**2)*((U(2,I)*(UX(1,I)+DIM2*UX(2,I)/
* DIM1)-R*UX(2,I)/DIM1)*(DIM5*UX(2,I)-DIM6*UX(1,I)))
* -(DIM7/R)*((R-DIM5*U(2,I))*(UXX(2,I)+2./X(I)*UX(2,I))
* +DIM6*U(2,I)*(UXX(1,I)+2./X(I)*UX(1,I)))

```

```

RETURN
END

```

SUBROUTINE GLRW1P(INTZ,MNX,MV,NX,T,X,U,UT,UX,UXX,F)

C ***** RANDBEDINGUNGEN *****

DOUBLE PRECISION X(MNX),U(MV,MNX),UT(MV,MNX),UX(MV,MNX),YK(4),
 * UXX(MV,MNX),F(MV,MNX),BEK(4),KOKZ(4),KOK(4),BEKZ(4),XK(4)
 DOUBLE PRECISION SUH,SUMH,T,EPS,HGK,BIH,QMAXK,VLK,COK,DX,UH,
 * SUCA,SUMCA,UCA,XCA,XH,DH,DCA,DMG,BICA
 INTEGER INTZ,MNX,MV,NX,I,NB,NA

COMMON EPS
 COMMON/A1/ QMAXK,BIH,BICA,DH,DCA,DMG
 COMMON/B1/ VLK,HGK,COK,RK
 COMMON/C1/ DX
 COMMON/E1/ KOK,BEK
 COMMON/E2/ XK,YK

BEKZ(1) = U(1,NX)
 BEKZ(4) = BEK(4)
 BEKZ(2) = U(2,NX)
 BEKZ(3) = 1.-BEKZ(1)-BEKZ(2)-BEKZ(4)

SUH = 0.
 SUMH = 0.
 SUCA = 0.
 SUMCA = 0.

NA = NX - 1
 DO 80 I=2,NA,2
 SUH = SUH + X(I)**2*U(1,I)
 80 SUCA = SUCA + X(I)**2*U(2,I)

NB = NX - 2
 DO 90 I=3,NB,2
 SUMH = SUMH + X(I)**2*U(1,I)
 90 SUMCA = SUMCA + X(I)**2*U(2,I)

C ***** BERECHNUNG DES UMSATZBRUCHTEILS *****

UH = DX*(X(1)**2*U(1,1)+2.*SUMH+4.*SUH+X(NX)**2*U(1,NX))
 UCA= DX*(X(1)**2*U(2,1)+2.*SUMCA+4.*SUCA+X(NX)**2*U(2,NX))

XH = KOK(1)-QMAXK*HGK*(UH -BEK(1))/(COK*VLK)
 XCA= KOK(2)-QMAXK*HGK*(UCA-BEK(2))/(COK*VLK)

C ***** BERECHNUNG DER RANDKONZENTRATION *****

C *****

CALL GGWKAX(BEKZ,KOKZ)

C *****

F(1,1) = UX(1,1)
 F(2,1) = UX(2,1)
 F(1,NX)=UX(1,NX)-BIH*(XH-KOKZ(1))
 F(2,NX)=UX(2,NX)-BICA*(XCA-KOKZ(2))

RETURN
 END

SUBROUTINE JAC1P(INTZ,MNX,MV,NX,I,T,X,U,UT,UX,UXX,FU,FUT,FUX,FUXX)

C ***** PARTIELLE ABLEITUNG : JACOBIMATRIX *****

```

DOUBLE PRECISION X(MNX),U(MV,MNX),UT(MV,MNX),UX(MV,MNX),
*      UXX(MV,MNX),FU(MV,MV,MNX),FUT(MV,MV,MNX),FUX(MV,MV,MNX),
*      FUXX(MV,MV,MNX)
DOUBLE PRECISION R,T,DIM1,DIM2,DIM3,DIM4,DIM5,DIM6,DIM7,DIM8
INTEGER INTZ,MNX,MV,NX,I

COMMON/H1/ DIM1,DIM2,DIM3,DIM4,DIM5,DIM6,DIM7,DIM8

R = DIM1*U(1,I) +DIM2*U(2,I) + DIM8

FU(1,1,I)= (1./R**2)*(DIM1*(DIM3*UX(1,I)-DIM4*UX(2,I))*((UX(1,I)
*      +DIM2*UX(2,I)/DIM1)*(2.*DIM1*U(1,I)/R-1.)-UX(1,I))
*      +(R-DIM1*U(1,I))*(DIM3*(UXX(1,I)+2./X(I)*UX(1,I))
*      -DIM4*(UXX(2,I)+2./X(I)*UX(2,I))))
FU(1,2,I)= (DIM2/R**2)*((DIM3*UX(1,I)-DIM4*UX(2,I))*(2.*DIM1*
*      U(1,I)*(UX(1,I)+DIM2*UX(2,I)/DIM1)/R-UX(1,I))
*      +U(1,I)*(DIM4*(UXX(2,I)+2./X(I)*UX(2,I))
*      -DIM3*(UXX(1,I)+2./X(I)*U(1,I))))
FU(2,2,I)= (DIM7/R**2)*(DIM2*(DIM5*UX(2,I)-DIM6*UX(1,I))*((DIM1*
*      UX(1,I)/DIM2+UX(2,I))*(2.*DIM2*U(2,I)/R-1.)-UX(2,I))
*      +(R-DIM2*U(2,I))*(DIM5*(UXX(2,I)+2./X(I)*UX(2,I))
*      -DIM6*(UXX(1,I)+2./X(I)*UX(1,I))))
FU(2,1,I)= (DIM7*DIM1/R**2)*((DIM5*UX(2,I)-DIM6*UX(1,I))*(2.*DIM2*
*      U(2,I)*(DIM1*UX(1,I)/DIM2+UX(2,I))/R-UX(2,I))
*      +U(2,I)*(DIM6*(UXX(1,I)+2./X(I)*UX(1,I))
*      -DIM5*(UXX(2,I)+2./X(I)*UX(1,I))))

FUT(1,1,I)=1.D0
FUT(2,2,I)=1.D0

FUX(1,1,I)= (1./R**2)*((UX(2,I)*(U(1,I)*(DIM4*DIM1-DIM3*DIM2)-
*      R*DIM4))+2.*DIM3*UX(1,I)*(R-DIM1*U(1,I)))+
*      2.*(DIM3*U(1,I)/R-1.)/X(I)
FUX(1,2,I)= (1./R**2)*((UX(1,I)*(U(1,I)*(DIM1*DIM4-DIM3*DIM2)-
*      R*DIM4))+DIM2*DIM4*2.*U(1,I)*UX(2,I))-
*      2.*U(1,I)*DIM4/(R*X(I))
FUX(2,1,I)= (DIM7/R**2)*((UX(2,I)*(U(2,I)*(DIM2*DIM6-DIM1*DIM5)-
*      R*DIM6))+2.*DIM6*DIM1*U(2,I)*UX(1,I))-
*      DIM7*2.*U(2,I)*DIM6/(R*X(I))
FUX(2,2,I)= (DIM7/R**2)*((UX(1,I)*(U(2,I)*(DIM2*DIM6-DIM1*DIM5)-
*      R*DIM6))+2.*DIM5*UX(2,I)*(R-DIM2*U(2,I)))+
*      DIM7*2.*(DIM5*U(2,I)/R-1.)/X(I)

FUXX(1,1,I)= DIM3*U(1,I)/R-1.
FUXX(1,2,I)= -DIM4*U(1,I)/R
FUXX(2,1,I)= -DIM7*DIM6*U(2,I)/R
FUXX(2,2,I)= DIM7*(DIM5*U(2,I)/R-1.)

RETURN
END

```

```
SUBROUTINE JACRIP(INTZ,MNX,MV,NX,T,X,U,UT,UX,UXX,FU,FUT,FUX,FUXX)
```

```
C ***** PARTIELLE ABLEITUNG AM RAND : JACOBIMATRIX *****
```

```
DOUBLE PRECISION X(MNX),U(MV,MNX),UT(MV,MNX),UX(MV,MNX),KOKZ(4),
* UXX(MV,MNX),FU(MV,MV,MNX),FUT(MV,MV,MNX),FUX(MV,MV,MNX),BEK(4),
* FUXX(MV,MV,MNX),BIH,ALN,QMAXK,DH,DCA,AHCA,DMG,BEKZ(4),KOK(4)
DOUBLE PRECISION TH1,TH2,TH3,TH4,TH5,TH6,T,ACAMG,YK(4),XK(4),BICA
INTEGER INTZ,MNX,MV,NX,I
```

```
COMMON EPS
COMMON/A1/ QMAXK,BIH,BICA,DH,DCA,DMG
COMMON/E1/ KOK,BEK
COMMON/E2/ XK,YK
```

```
AHCA = 2.8507D-00
ACAMG = 0.0000D-00
ALN = 2.302585D-00
```

```
BEKZ(1) = U(1,NX)
BEKZ(2) = U(2,NX)
BEKZ(4) = BEK(4)
BEKZ(3) = 1.-BEKZ(1)-BEKZ(2)-BEKZ(4)
```

```
C *****
```

```
CALL GGWKAX(BEKZ,KOKZ)
```

```
C *****
```

```
TH1 = (AHCA*ALN*U(1,NX)*U(2,NX)+U(2,NX)+U(1,NX))
TH2 = KOKZ(1)*KOKZ(2)
TH3 = (2.*KOKZ(2)+KOKZ(1))*U(1,NX)*U(2,NX)
```

```
TH4 = (ACAMG*ALN*U(2,NX)*BEKZ(3)+U(2,NX)+BEKZ(3))
TH5 = KOKZ(2)*KOKZ(3)
TH6 = (KOKZ(2)+KOKZ(3))*BEKZ(3)*U(2,NX)
```

```
FU(1,1,NX) = BIH*TH1*TH2/TH3
FUX(1,1,1) = 1.D0
FUX(1,1,NX) = 1.D0
```

```
FU(2,2,NX) = BICA*TH4*TH5/TH6
FUX(2,2,1) = 1.D0
FUX(2,2,NX) = 1.D0
```

```
RETURN
END
```



```

SUBROUTINE OUTP1P(INTZ,T,TDR,IOUT,DTDR,NOT,H,X,U,UT,UX,UXX,DU,
*
NV,NX,MV,MNX,TEND)

```

```

C ***** AUSGABE DER ERGEBNISSE *****
C ***** BERECHNUNG DER LOESUNGSKONZENTRATION UND DES UMSATZES **

```

```

DOUBLE PRECISION X(MNX),U(MV,MNX),UT(MV,MNX),UX(MV,MNX),KOK(4),
* UXX(MV,MNX),DU(MV,MNX),BEK(4),YK(4),XK(4),ZK(4),PMG(1,41),TIME1
DOUBLE PRECISION T,TDR,DTDR,H,TEND,QMAXK,VLK,COK,RK,BIH,DH,DCA,
* LK12,LK23,LK34,KOK1,KOK2,KOK3,HGK,SUH,SUMH,XCA,UCA,DMG,DX,
* CH1,CH2,CCA1,CMG1,CNA1,CCA2,CMG2,CNA2,SUMK,PHK1,PHK2,BICA,
* CCA,CNA,CMG,EMF,CCL,CGES,UH,PHZ,XH,UMG,XMG,SUMCA,SUCA
INTEGER INTZ,IOUT,NV,NX,MV,MNX,NOT,MDR,INCR

```

```

COMMON/A1/ QMAXK,BIH,BICA,DH,DCA,DMG
COMMON/B1/ VLK,HGK,COK,RK
COMMON/C1/ DX
COMMON/E1/ KOK,BEK
COMMON/E2/ XK,YK
COMMON/F1/ K,LD,L
COMMON/D1/ ZK
COMMON/G1/ LK12,LK23,LK34,KOK1,KOK2,KOK3
COMMON/I1/ CCA1,CMG1,CNA1
COMMON/I2/ CCA2,CMG2,CNA2
COMMON/J1/ SUMK,PHK1,PHK2,CH1,CH2
COMMON/K1/ CCL

```

```

CGES = 0.0
MDR = 2
INCR = (NX-1)/10
IF (K.EQ.1) GO TO 1

```

```

C ***** UEBERSCHRIFTEN DER ERGEBNISSE *****

```

```

WRITE(6,200)
WRITE(6,201)
WRITE(6,202)
WRITE(6,203) QMAXK
WRITE(6,204) RK
WRITE(6,205) HGK
WRITE(6,206) VLK
WRITE(6,207) COK
WRITE(6,208) DH,DCA,DMG
WRITE(6,209) BIH,BICA
WRITE(6,213)
WRITE(6,215)
WRITE(6,210) LK12,LK23,LK34
WRITE(6,211) KOK1,KOK2,KOK3
WRITE(6,216)
WRITE(6,214)
WRITE(6,216)
WRITE(6,212) (ZK(I),I=1,4)
WRITE(6,298) PHK1
WRITE(6,300)
WRITE(6,215)
WRITE(6,308) CH1,CCA1,CMG1,CNA1
WRITE(6,301) (KOK(I),I=1,4)

```

```

WRITE(6,302) (BEK(I),I=1,4)
WRITE(6,299) PHK2
WRITE(6,303)
WRITE(6,215)
WRITE(6,308) CH2,CCA2,CMG2,CNA2
WRITE(6,304) (XK(I),I=1,4)
WRITE(6,305) (YK(I),I=1,4)
WRITE(6,307)
WRITE(6,217)
WRITE(6,306) (X(I),I=1,NX,INCR)

```

```

K = 1
1 CONTINUE

```

```

C ***** BERECHNUNG DES UMSATZBRUCHTEILS UND DER *****
C ***** DIMENSIONSLOSEN LOESUNGSKONZENTRATION *****

```

```

DO 70 I=1,NX
70 PMG(1,I) = 1.-U(1,I)-U(2,I)

```

```

SUH = 0.
SUCA = 0.
SUMH = 0.
SUMCA = 0.

```

```

NA = NX - 1
DO 80 I=2,NA,2
SUH = SUH + X(I)**2*U(1,I)
80 SUCA = SUCA + X(I)**2*U(2,I)

```

```

NB = NX - 2
DO 90 I=3,NB,2
SUMH = SUMH + X(I)**2*U(1,I)
90 SUMCA = SUMCA + X(I)**2*U(2,I)

```

```

UH= DX*(X(1)**2*U(1,1)+2.*SUMH+4.*SUH+X(NX)**2*U(1,NX))
UCA= DX*(X(1)**2*U(2,1)+2.*SUMCA+4.*SUCA+X(NX)**2*U(2,NX))
UMG=1.-UH-UCA

```

```

XH = KOK(1)-HGK*QMAXK*(UH-BEK(1))/(VLK*COK)
XCA= KOK(2)-HGK*QMAXK*(UCA-BEK(2))/(VLK*COK)
XMG= KOK(3)-HGK*QMAXK*(UMG-BEK(3))/(VLK*COK)

```

```

CCA = XCA*SUMK
CMG = XMG*SUMK
CNA = CNA1
EMF = CCA+CMG+CNA-CCL

```

```

C *****
C CALL KKGL(EMF,CGES,CCA,CMG,CNA,PHZ,CH)
C *****

```

```

TIME1 = T*RK**2/(DH*60.)

```

```

L = L+1
NDR = LD*MDR

```

C ***** ABFRAGE ZUM AUSDRUCKEN *****

```

IF (L.NE.NDR) GO TO 100
WRITE(6,395) T,TDR,H,INTZ,L,NOT
WRITE(6,400) UH,UCA,UMG,XH,XCA,XMG
WRITE(6,403) TIME1,PHZ
WRITE(6,401) (U(1,I),I=1,NX,INCR)
WRITE(6,402) (DU(1,I),I=1,NX,INCR)
WRITE(6,404)
WRITE(6,401) (U(2,I),I=1,NX,INCR)
WRITE(6,402) (DU(2,I),I=1,NX,INCR)
WRITE(6,405)
WRITE(6,406) (PMG(1,I),I=1,NX,INCR)

LD = LD + 25

200 FORMAT(1H1,'AUSTAUSCHKINETIK AM SCHWACH SAUREN KATIONENAUSTAUSCHER
+ CNP 80' /)
201 FORMAT(1H0,'ANNAHMEN : 1. FILM - UND KORNDIFFUSION GESCHWINDIGKEIT
+SBESTIMMEND' /12X,'2. AUSTAUSCHKINETIK MIT NERNST PLANCK BEZIEHUNGE
+N BERECHNET' /12X,'3. AUSTAUSCHKOERNER HOMOGEN UND KUGELFOERMIG' /12
+X,'4. QUELLUNG DES KORNS WIRD VERNACHLAESSIGT' //)
202 FORMAT(1H0,'AUSTAUSCHER : ',25X,'KATIONENAUSTAUSCHER CNP 80' /)
203 FORMAT(1H , 'KAPAZITAET : ',26X,'QMAXK      = ',E12.5,
+ ' VAL/KG' )
204 FORMAT(1H , 'KORNRADIUS : ',26X,'RK          = ',E12.5,
+ ' M ' )
205 FORMAT(1H , 'HARZMENGE : ',26X,'HGK          = ',E12.5,
+ ' KG ' )
206 FORMAT(1H0,'WASSERMENGE : ',25X,'VLK          = ',E12.5,
+ ' LITER ' )
207 FORMAT(1H , 'SUMME IONEN : ',25X,'COK          = ',E12.5,
+ ' VAL/L ' )
208 FORMAT(1H0,'DIFFUSIONSKOEFF. IM AUST. : ',11X,'DH          = ',E12.5,
+ ' M**2/SEC' /' DIFFUSIONSKOEFF. IM AUST. : ',11X,'DCA          = ',E12.5,
+ ' M**2/SEC' /' DIFFUSIONSKOEFF. IM AUST. : ',11X,'DMG          = ',E12.5,
+ ' M**2/SEC' )
209 FORMAT(1H , 'EFF. BIOT - ZAHL AM KORNR. : ',10X,'BI H+      = ',E12.5,
+ ' (---) ' /' EFF. BIOT - ZAHL AM KORNR. : ',10X,'BI CA2+    = ',E12.5,
+ ' (---) ' /)
210 FORMAT(1H0,'KONST. LK(I,L) = ',3E15.5)
211 FORMAT(1H , 'KONST. KON(I) = ',3E15.5, //)
212 FORMAT(1H0,'WERTIGK. Z(I) = ',4E15.5, /)
213 FORMAT(1H0,'KONSTANTEN ZUR BESCHREIBUNG DER GLEICHGEWICHTLAGE')
214 FORMAT(1H0,'MEHRKOM.SYSTEM : ',5X,'K. 1 = H+'
+ ,5X,'K.2 = CA2+',5X,'K.3 = MG2+',5X,'K. 4 = NA+' /)
215 FORMAT(' _____ ')
216 FORMAT(' *****
+*****')
217 FORMAT(' #####
+#####')
298 FORMAT(1H0,'PH-WERT IM ROHWASSER PH = ',F6.3, /)
299 FORMAT(1H0,'PH-WERT IMGLEICHGEWICHT PH = ',F6.3, /)
300 FORMAT(1H0,'AEQUIVALENTANTEILE DER KOMPONENTEN IN ROHWASSER :')
301 FORMAT(1H , 'KONZENTR. X(I) = ',4E15.5)
302 FORMAT(1H , 'BELADUNG Y(I) = ',4E15.5, /)
303 FORMAT(1H0,'AEQUIVALENTANTEILE DER KOMPONENTEN IM GLEICHGEWICHT')
304 FORMAT(1H , 'KONZENTR. X(I) = ',4E15.5)

```

```
305 FORMAT(1H , 'BELADUNG Y(I) =', 4E15.5, //)
306 FORMAT(1H0, 1X, 11D11.3/)
307 FORMAT(1H1, 'VERLAUF DER AUSTAUSCHKINETIK ALS FUNKTION DES DIMENSIO
+NSLOSEN ZEITPARAMETERS TAU'/)
308 FORMAT(1H0, 'KO. C(I) MVAL/L =', 4E15.5)
395 FORMAT(1H0, 'AKTUELLE ZEITSTELLE TRECH = ', E10.3, 3X, 'INTERPOLIERTE
+STELLE TDR = ', E10.3, 3X, 'SCHRITTWEITE IN X RICHT. H = ', E10.3, /' I
+TERATIONSSTELLE INTZ = ', I5, 7X, 'AUSGABE ZUM DRUCHEN L = '
+, I5, 7X, 'VERFAHRENSORDNUNG NOT = ', I2/)
400 FORMAT(1H , ' UH = ', E10.3, ' (-) UCA = ', E10.3, ' (-) UMG = ', E10.3,
+' (-) XH = ', E10.3, ' (-) XCA = ', E10.3, ' (-) XMG = ', E10.3, ' (-)')
401 FORMAT(1H0, 1X, 11D11.3)
402 FORMAT(1H , 1X, 11D11.3)
403 FORMAT(1H0, 'BELADUNGSPROFIL DES KATIONENAUSTAUSCHERS IN H FORM
+ TIME = ', E10.3, ' MIN. PH = ', F6.3)
404 FORMAT(1H0, 'BELADUNGSPROFIL DES KATIONENAUSTAUSCHERS IN CA FORM')
405 FORMAT(1H0, 'BELADUNGSPROFIL DES KATIONENAUSTAUSCHERS IN MG FORM')
406 FORMAT(1H , 1X, 11D11.3/)

100 RETURN
END
```