

VEB Projektierung  
WasserwirtschaftW a s s e r a u f b e r e i t u n g  
Physikalische Entsäuerung und Belüftung  
GrundlagenWAPRO  
1.34.

Blatt 1

Verbindlich ab 1. 4. 1970

Dieser Standard gilt für die Bemessung und Projektierung von Anlagen zur physikalischen Entsäuerung und Belüftung bei der Aufbereitung von Trink- und Betriebswasser.

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Aufgabenabgrenzung und Begriffsbestimmung	1
2. Theoretische Grundlagen des Gasaustausches	2
2.1. Allgemeines	2
2.2. Löslichkeit von Gasen im Wasser	2
2.3. Diffusion von Gasen in und aus dem Wasser	2
3. Bemessungsverfahren	4
3.1. Desorption von Kohlendioxyd	4
3.2. Absorption von Sauerstoff	4
3.3. Desorption von Schwefelwasserstoff, Geruchs- und Geschmacksstoffen	5
4. Hinweise zur Kohlendioxydbestimmung in eisenhaltigen Wässern	5

## 1. Aufgabenabgrenzung und Begriffsbestimmung

Unter "Belüftung" im Sinne dieses Werkstandards werden Verfahren und Anlagen verstanden, bei denen das aufzubereitende Wasser mit Luft zum Zwecke des Gasaustausches zwischen beiden Medien in Berührung gebracht wird.

Die Belüftung erfolgt durch die Verteilung des Wassers in der Luft (Verdüsung, Kaskaden) oder Verteilung von Luft im Wasser (Intensivbelüftung, Druckbelüftung).

Der Gasaustausch erstreckt sich insbesondere auf

- Desorption von Kohlendioxyd zur Entsäuerung,
- Absorption von Sauerstoff zur Oxydation von Eisen, Mangan und organischen Verbindungen sowie zur Schutzschichtbildung,
- Desorption von Geruchs- und Geschmacksstoffen, insbesondere Schwefelwasserstoff.

Fortsetzung Seite 2 bis 6

Bestätigt: 20. 12. 1969 Direktor, Halle(Saale)

Die verwendeten Formelzeichen bedeuten:

- $\alpha$  Bunsenscher Absorptionskoeffizient auf den Normzustand des Gases bezogen (0 °C, 760 Torr Partialdruck) Volumenkonzentration siehe Tabelle 1
- $\frac{\partial m}{\partial t}$  diffundierende Gasmenge pro Zeiteinheit  $[\frac{g}{h}]$
- $\frac{\partial c}{\partial l}$  Konzentrationsgefälle, als Konzentration des diffundierenden Gases pro Längeneinheit der Diffusionsstrecke  $[\frac{g}{cm^3} \cdot cm]$
- $C_A$  Kohlendioxyd-Konzentration im Ablauf der Belüftungsanlage  $[\frac{mg}{l}]$
- $C_O$  Kohlendioxyd-Konzentration im Zulauf der Belüftungsanlage  $[\frac{mg}{l}]$
- $C_L$  Konzentration des Gases im Gasgemisch (Luft)  $[\text{Volumenkonzentration}]$
- $C_S$  Sättigungskonzentration des Gases  $[\text{Volumenkonzentration}]$
- E Entsäuerungseffekt  $[\%]$
- F Querschnittfläche für die Diffusion  $[\text{cm}^2]$
- $K_d$  Diffusionskoeffizient  $cm^2/h$
- $k_1$  temperaturabhängige Entsäuerungskonstante für die einzelnen Belüftungsverfahren und -konstruktionen bei gegebener spezifischer Belastung. Die Konstante enthält die anlagenspezifischen Einflußfaktoren Zeit, Grenzfläche/Volumen, Grenzflächen-erneuerung (siehe WAPRO 1.34, Blatt 2, Tabelle 2).
- $k_2$  Konstante für alle übrigen Einflußfaktoren wie Wasserbeschaffenheit, Partialdruck des auszutauschenden Gases. Diese Einflußfaktoren sind unvollständig und zum Teil nur qualitativ bekannt. Sofern keine störenden Wasserinhaltsstoffe enthalten sind, die den Diffusionswiderstand erhöhen und der  $CO_2$ -Partildruck  $p_p \leq 0,15 \% \cdot 760 \text{ Torr}$  ist, kann  $k_2 = 1,0$  gesetzt werden. Im Zweifelsfall ist  $k_2$  bzw.  $k_1 \cdot k_2$  durch Versuche zu bestimmen.
- $p_p$  Partialdruck des Gases  $[\text{Torr}]$
- p Gesamtdruck  $[\text{Torr}]$
- $p_d$  Dampfdruck des Wassers  $[\text{Torr}]$ , siehe Tabelle 1

## 2. Theoretische Grundlagen des Gasaustausches

### 2.1. Allgemeines

Der Gasaustausch zwischen Luft und Wasser erfolgt auf Grund des natürlichen Konzentrationsgefälles der einzelnen Gase zwischen den beiden Medien durch Diffusion nach dem Fick'schen Gesetz. Der Gasaustausch wird begrenzt durch die Löslichkeit der Gase im Wasser entsprechend dem Henry-Dalton'schen Gesetz.

In Belüftungsanlagen werden diese natürlichen Vorgänge durch Schaffung günstiger Voraussetzungen beschleunigt und intensiviert.

### 2.2. Löslichkeit von Gasen im Wasser

Für die Löslichkeit von Gasen, die mit dem Wasser nicht chemisch reagieren, gilt bei Drücken um 1 atm das Gesetz von Henry und Dalton:

$$C_s = \frac{\alpha}{760} \cdot p_p \quad (1)$$

Das Henry-Dalton'sche Gesetz gilt exakt für Sauerstoff in chemisch reinem Wasser. Der bei Oxydationsvorgängen in verunreinigten Wässern gebundene Sauerstoff ist in der Sättigungskonzentration nicht enthalten.

Kohlendioxyd  $\text{CO}_2$  reagiert mit Wasser zu  $< 0,1\%$  zu Kohlensäure  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , was in der Praxis vernachlässigt werden kann.

Schwefelwasserstoff  $\text{H}_2\text{S}$  entweicht infolge größerer Löslichkeit langsamer als Kohlendioxyd. Steigt der pH-Wert infolge  $\text{CO}_2$ -Desorption, so verschiebt sich die  $\text{H}_2\text{S}$ -Ionisation in Richtung  $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{HS}^- + \text{S}^{2-}$ . Außerdem reagiert Schwefelwasserstoff bei der Belüftung mit dem Luftsauerstoff  $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$ . Das Henry-Dalton'sche Gesetz gilt somit für Schwefelwasserstoff nicht exakt.

Mit steigendem Salzgehalt nimmt die Gaslöslichkeit geringfügig ab. Bei Süßwasser ist der Einfluß unbedeutend (je 100 mg/l Chloride etwa 0,01 mg/l  $\text{O}_2$ ). [2]

Atmosphärische Luft enthält:	rund 21 %	Sauerstoff $\text{O}_2$
in ländlichen Gegenden	etwa 0,03 %	Kohlendioxyd $\text{CO}_2$
in Industriegebieten	bis 0,06 %	Kohlendioxyd $\text{CO}_2$
in natürlich belüfteten Verdünnungsanlagen	etwa 0,15 %	Kohlendioxyd $\text{CO}_2$
wie vor bei schlechter Belüftung	0,3 - 0,5 %	Kohlendioxyd $\text{CO}_2$

In Belüftungsanlagen kann angenommen werden, daß die Luft mit Wasser gesättigt ist. Der Luftdruck ist somit gleich dem gemessenen Gesamtdruck abzüglich dem Sättigungsdampfdruck.

Beispiel:

Gegeben: Wassertemperatur  $25^\circ\text{C}$ , Luft mit 21 % Sauerstoff und 760 Torr Gesamtdruck

Gesucht: Sättigungskonzentration des Sauerstoffes

Lösung: Partialdruck des Sauerstoffes  $p_p = G_L (\Sigma p - p_d)$

$$p_p = 0,21 (760 - 23,76)$$

$$p_p = 154,6 \text{ Torr}$$

$$\text{Sättigungskonzentration } C_s = \frac{\alpha}{760} \cdot p_p$$

$$C_s = \frac{0,0283}{760} \cdot 154,6$$

$$C_s = 0,00575$$

$$C_s \hat{=} 5,75 \text{ ml/l im Normalzustand}$$

$$C_s \hat{=} 5,75 \text{ ml/l} \cdot 1,429 \text{ mg/ml} = 8,2 \text{ mg/l}$$

### 2.3. Diffusion von Gasen in und aus dem Wasser

Entsprechend dem Konzentrationsgefälle diffundieren Gase zwischen Wasser und Luft in beiden Richtungen und streben einem Konzentrations-Gleichgewicht zwischen beiden Medien zu. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist nach dem Fick'schen Gesetz [2]:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = k_d \cdot F \frac{\partial c}{\partial l} \quad (3)$$

Der Diffusionskoeffizient  $k_d$  stellt einen Widerstand dar. Er ist abhängig vom Lösungsmittel (Wasserbeschaffenheit), zu lösenden Gas und von der Temperatur. Außerdem bilden sich mit der Zeit an den Grenzflächen der beiden Medien Luft und Wasser Filme aus, in denen die Moleküle geordnet sind und nicht mehr wie im Medium selbst der freien Bewegung unterliegen. Dadurch wird der Diffusionswiderstand erhöht.

## 3. Bemessungsverfahren

## 3.1. Desorption von Kohlendioxyd

Aus den unter 2.2. und 2.3. genannten Gesetzmäßigkeiten sind die Einflußfaktoren auf den Gasaustausch erkennbar (Tabelle 2). Zahlenmäßig sind sie jedoch nur in geringem Umfang belegt. Sie können deshalb bei der praktischen Bemessung von Anlagen nur summarisch erfaßt werden. Dies geschieht für die Kohlendioxyd-Desorption nach Kittner [4]:

$$C_A = \frac{C_0}{k_1 \cdot k_2} \quad (4)$$

Gemäß Gleichung (4) ist der prozentuale Entsäuerungseffekt unabhängig von der  $CO_2$ -Konzentration im Zulauf der Belüftungsanlage. Als Gültigkeitsgrenze für Gleichung (4) gilt bis zur genaueren Ermittlung vorerst  $C_A \approx 10 \text{ mg/l}$ .

Mit der physikalischen Entsäuerung wird in der Regel nicht das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht erreicht, so daß oft der physikalischen Entsäuerung eine chemische Restentsäuerung nachzuordnen ist. Es muß jedoch auch damit gerechnet werden, daß bei sehr intensiver Belüftung der  $CO_2$ -Gehalt des Wassers bis unterhalb des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes sinken kann und es zur Entkarbonisierung des Wassers kommt (Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht siehe WAPRO 1.44.).

Zwischen Gleichung (4) und dem prozentualen Entsäuerungseffekt bestehen folgende Beziehungen:

$$E = 100 \frac{C_0 - C_A}{C_0} = 100 - \frac{100}{k_1 \cdot k_2} \quad (5)$$

$$k_1 \cdot k_2 = \frac{C_0}{C_A} = \frac{100}{100 - E} \quad (6)$$

Der Einfluß der Konstanten  $k_2$  in Gleichung (4) auf den Entsäuerungseffekt  $E$  liegt in der Größenordnung  $\Delta E = -20\%$  bis  $+5\%$ .

## 3.2. Absorption von Sauerstoff

Die zu absorbierende Sauerstoffmenge richtet sich nach

- dem Sauerstoffgehalt des Rohwassers
- dem Sauerstoffverbrauch zur Oxydation von Wasserinhaltsstoffen
- dem gewünschten Sauerstoffgehalt im Reinwasser.

Der Sauerstoffverbrauch zur Oxydation von Wasserinhaltsstoffen ist stöchiometrisch aus den Reaktionsgleichungen oder, wenn diese nicht bekannt sind, experimentell zu ermitteln. Es ist zu berücksichtigen, daß die Oxydationsvorgänge in der in der Aufbereitungsanlage zur Verfügung stehende Zeit nur dann vollständig verlaufen, wenn ein gewisser Sauerstoffüberschuß vorhanden ist. Für die Filtration von zweiwertigem Eisen siehe hierzu WAB 0014, für die anderen, noch nicht allgemein erforschten Fälle sind ggf. Versuche durchzuführen.

Im Reinwasser ist zur Bildung einer Kalkrostschuttschicht in Kaltwasserleitungen ein Sauerstoffgehalt  $\approx 4 \text{ mg/l}$  erwünscht.

Sauerstoffgehalte  $> 5 \text{ mg/l}$  sind wegen der Korrosionsgefahr besonders in Warmwasseranlagen nachteilig.

Für viele Oxydationsvorgänge im Wasser sind längere Zeiten oder höhere pH-Werte erforderlich, als in den Belüftungsanlagen vorhanden, so daß der Absorptionsvorgang nicht wesentlich durch die chemische Bindung von Sauerstoff beeinflusst wird. Dadurch wird die mögliche Sauerstoff-Absorption durch die Sättigungskonzentration in reinem Wasser begrenzt.

Die zu erwartende Sauerstoff-Absorption von Wässern, die nicht mit den Wasserinhaltsstoffen während der Belüftung chemisch reagieren, ist für die verschiedenen Verfahren zur Konstruktion aus WAPRO 1.34., Blatt 2 und 3, zu entnehmen.

### 3.3. Desorption von Schwefelwasserstoff, Geruchs- und Geschmacksstoffen

Schwefelwasserstoff ist im Wasser leichter löslich als Kohlendioxyd (siehe Tabelle 1) und entweicht dementsprechend langsamer. Bemessungsgleichungen für die  $H_2S$ -Desorption in Belüftungsanlagen liegen nicht vor. Die praktischen Betriebsergebnisse der Belüftungsanlagen beweisen jedoch, daß mit Ausnahme der Druckbelüftungen im allgemeinen eine ausreichende  $H_2S$ -Austreibung erfolgt.

Die meisten anderen Geruchs- und Geschmacksstoffe sind durch Belüftung nicht oder nur in geringem Umfang zu entfernen, da entweder deren Siedepunkt zu hoch ( $> 0^\circ C$ ) oder die Löslichkeit zu groß ist.

Durch die Sauerstoffaufnahme bei der Belüftung werden jedoch zum Teil günstige chemische Veränderungen durch Oxydation dieser Inhaltsstoffe erreicht. Exakte Aussagen können nur durch Versuche erreicht werden.

### 4. Hinweise zur Kohlendioxydbestimmung in eisenhaltigen Wässern

Der physikalischen Entsäuerung nach Gleichung (4) ist das gesamte freie Kohlendioxyd, d. h. die sogenannte überschüssige und die zugehörige Kohlensäure, zugänglich.

Bei der Oxydation von zweiwertigem Eisen werden stöchiometrisch 1,57 mg  $CO_2$  je 1 mg  $Fe^{++}$  freigesetzt. Dieser Vorgang ist stark pH-Wert- und zeitabhängig. Bei den in WAPRO 1.34., Blatt 2, beschriebenen Belüftungsverfahren ist mit Ausnahme der zweistufigen Intensivbelüftung die Reaktionszeit so kurz, daß noch keine oder nur eine geringfügige Oxydation von  $Fe^{++}$  zu  $Fe^{+++}$  während der Belüftung erfolgt. Das durch  $Fe^{++}$ -Oxydation in der weiteren Aufbereitung frei werdende  $CO_2$  muß deshalb zur Sicherheit bei der Bemessung der chemischen Restentsäuerung voll berücksichtigt werden.

Die Bestimmung des freien Kohlendioxyds im Wasser ist z. Z. nicht standardisiert. Allgemein üblich ist die Titration mit Natronlauge. Dabei wird der pH-Wert auf 8,35 erhöht und trotz Zugabe von Seignettesalz  $Fe^{++}$  zu  $Fe^{+++}$  oxydiert. Das hierbei frei werdende  $CO_2$  wird mit als freies Kohlendioxyd in der Analyse erfaßt. Der Analysenfehler beträgt maximal  $\Delta CO_2 = 1,57$  mg je 1 mg  $Fe^{++}$  (bei vollständiger  $Fe^{++}$ -Oxydation ohne sonstige Veränderungen in der Wasserprobe). Als Mittelwert ist in WAPRO 1.44.  $\Delta CO_2 = 1,0$  mg je 1 mg  $Fe^{++}$  angegeben. Dieser Korrekturwert zur  $CO_2$ -Bestimmung wird bis zum Vorliegen exakterer Analysemethoden als Orientierungswert zur Anwendung empfohlen.

Beispiel: laut Wasseranalyse freies  $CO_2 = 35$  mg/l,  $Fe^{++} = 15$  mg/l  
 tatsächliches freies  $CO_2 = 35$  mg/l -  $15 \cdot 1$  mg/l = 20 mg/l

#### Hinweise

WAB 0014: Wasserversorgung; Enteisenungsfilter, Bemessung.

VVB Wasserversorgung und Abwasserbehandlung

WAPRO 1.44.: Berechnungen zum Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht.

VEB Projektierung Wasserwirtschaft, Mai 1968

WAPRO 1.40.: Chemische Entsäuerung

VEB Projektierung Wasserwirtschaft, in Vorbereitung

- [1] D'Ans, J. und Lax, E.: Taschenbuch für Chemiker und Physiker  
 Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag 1949, S. 965 - 970
- [2] Fair, G. M., und Geyer, J. C.: Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung.  
 Berlin: VEB Verlag Technik und München: Verlag H. Oldenbourg 1958, S. 452 - 459
- [3] Haney, P. D.: Theoretical Principles of Aeration (Theoretische Grundlagen der Belüftung). Jour. AWWA 46 (1954) 4, S. 353 bis 376
- [4] Kittner, H.: Die mechanische Entsäuerung und Belüftung. Dresden: Forschungsbericht der Technischen Universität Dresden, Institut für Boden- und Wasserwirtschaft, 1963
- [5] Wiegand, K.: Beitrag zur Bestimmung der freien Kohlensäure.  
 WWT 17 (1967) 5, S. 157 bis 160

Tabelle 1: Berechnungswerte für die Löslichkeit von Gasen im Wasser [1]

Wasser- temperatur [°C]	Dampf- druck [Torr]	Bunsen'scher Absorptionskoeffizient $\alpha$ für chemisch reines Wasser [Volumenkonzentration unter Normbedingung]			
		Luft <sup>1)</sup>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
0	4,58	0,0288	0,0489	1,713	4,69
5	6,54		0,0429	1,424	
10	9,21	0,0226	0,0380	1,194	3,52
15	12,79		0,0342	1,019	
20	17,54	0,0187	0,0310	0,878	2,67
25	23,76		0,0283	0,759	
30	31,83	0,0161	0,0261	0,665	
Dichte im Normal- zustand [mg/ml]		1,293	1,429	1,977	1,523

<sup>1)</sup> Bei 21 % O<sub>2</sub> und 79 % N<sub>2</sub>

Tabelle 2: Einflußfaktoren auf den Gasaustausch (+ positiv, - negativ)

Einflußfaktor	Wirkungsweise	Einfluß auf den Gasaus- tausch bei zunehmenden Werten	
		Absorption	Desorption
		O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
Temperatur des Wassers	Sättigungskonzentration sinkt, Diffusionswiderstand sinkt	-	+
		+	+
Partialdruck des Gases	Sättigungskonzentration steigt direkt proportional	+	-
Zeit	Diffusionsmenge nähert sich der Sättigungskonzentration	+	+
Grenzfläche Luft/Wasser	Diffusionsmenge steigt direkt proportional	+	+
Grenzflächenwechsel	Diffusionswiderstand sinkt	+	+
Konzentrationsgefälle	Diffusionsgeschwindigkeit steigt direkt proportional	+	+
Salzgehalt des Wassers	Sättigungskonzentration sinkt gering	(-)	(-)
Detergentien organische Säuren	Diffusionswiderstand steigt	-	-