

VEB
Projektierung
Wasserwirtschaft

Berechnungen zum Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht

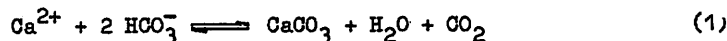
WAPRO
1.44.

Verbindlich ab 1. 7. 1969

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Allgemeines	1
2. Begriffsbestimmungen	2
3. Überprüfung von Wasseranalysen	4
4. Berechnung der zugehörigen freien Kohlensäure und des Gleichgewichts-pH-Wertes	4
5. Berechnungen bei der mechanischen Entsäuerung	5
6. Berechnungen bei der chemischen Entsäuerung	6
6.1. Vorgänge bei der chemischen Entsäuerung	6
6.2. Halbgrafisches Iterationsverfahren von Böhler	7
6.3. Berechnungsverfahren von Spindler	7
6.4. Berechnung der Chemikalienmengen	8

1. Allgemeines

Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht charakterisiert den Zustand eines Wassers, das nur so viel freie Kohlensäure enthält, daß die Konzentration der Hydrogenkarbonat-Ionen unverändert bleibt. Wasser, die weniger freie Kohlensäure enthalten, als dem Gleichgewicht entspricht, neigen zu Kalkabscheidungen:



Dabei bildet sich so lange das schwer lösliche CaCO_3 und freie Kohlensäure (CO_2) aus Ca-Hydrogenkarbonat, bis ein neuer Gleichgewichtszustand erreicht wird. Wasser mit mehr freier Kohlensäure, als dem Gleichgewicht entspricht, greifen Beton und metallische Werkstoffe an. Zu jedem Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht gehört ein bestimmter pH-Wert, der sog. Gleichgewichts-pH-Wert. Reine Mg- und Na-Hydrogenkarbonatlösungen benötigen keine freie Kohlensäure, um in Lösung zu bleiben.

Im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht befindliche Wässer mit einer Karbonathärte von mehr als 2 bis 4 °d, einer Ca-Härte von mehr als 2 bis 4 °d und einem Sauerstoffgehalt von mehr als 4 bis 6 mg/l bilden auf metallischen Rohrwandungen eine sog. Kalk-Rostschicht, sofern die Rohrleitung ständig durchströmt wird. Die korrosionshemmende Wirkung der Schutzschicht ist mit Unsicherheiten behaftet. Eine übertrieben genaue Einhaltung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes ist deshalb unnötig. Die überschüssige freie Kohlensäure im Reinwasser kann betragen:

$\text{KH} < 3 \text{ }^\circ\text{d}$	überschüssige $\text{CO}_2 \leq 2 \text{ mg/l}$
$\text{KH} = 3 \text{ bis } 6 \text{ }^\circ\text{d}$	überschüssige $\text{CO}_2 \leq 3 \text{ mg/l}$
$\text{KH} > 6 \text{ }^\circ\text{d}$	überschüssige $\text{CO}_2 \leq 4 \text{ mg/l}$

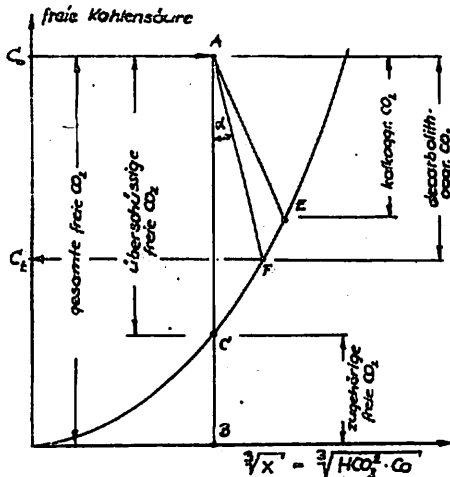
Fortsetzung Seite 2 bis 19

Bestätigt: 8. 5. 1969, Direktor, Halle (Saale)

2. Begriffsbestimmungen

Gesamte freie Kohlensäure C [mg/l]

Gesamte, im Wasser enthaltene freie Kohlensäure, die durch direkte Titration mit Natronlauge bis zum Titrationsendpunkt bei $\text{pH} = 8,35$ bestimmt werden kann. Dabei können Anteile an Natronlauge trotz Zugabe von Seignettesalz zur Umsetzung mit Fe-II-Verbindungen verbraucht werden und so einen erhöhten CO_2 -Gehalt vortäuschen. Die Gesetzmäßigkeiten sind bisher noch nicht erkannt worden. Bei der Titration von Modellösungen mit Fe-II-Sulfat hat sich eine Korrektur von $1 \text{ mg/l Fe}^{2+} \hat{=} 1 \text{ mg/l CO}_2$ als brauchbar herausgestellt [4,16]. Die "freie Kohlensäure" wird entsprechend ihres Vorliegens als gelöstes Gas im Wasser als mg/l CO_2 angegeben. Die gesamte freie CO_2 entspricht der Strecke AB in Bild 1.



Tafel 1 : Begriffserläuterungen

Korrigierte freie Kohlensäure

Titrierter Wert der freien Kohlensäure minus $1,0 \cdot \text{Fe}^{2+}$ - Berücksichtigung des Fe^{2+} -Anteiles.

Scheinbare freie Kohlensäure

Berücksichtigung des Fe^{2+} -Anteiles, scheinbare freie CO_2 $\text{mg/l} \hat{=} 1,0 \cdot \text{Fe}^{2+} \text{ mg/l}$.

Zugehörige freie Kohlensäure $C_{\text{zug.}}$ [mg/l]

Der Teil der gesamten freien Kohlensäure, der zum Inlösenhalten einer bestimmten Menge $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ notwendig ist. Strecke BC in Bild 1.

Überschüssige freie Kohlensäure

Differenz zwischen gesamter freier und zugehöriger freier Kohlensäure. Strecke AC in Bild 1.

Rostschutzverhindernde Kohlensäure

Überholter Ausdruck für überschüssige freie Kohlensäure.

Kalkaggressive Kohlensäure

Der Teil der überschüssigen freien Kohlensäure, der mit CaCO_3 bis zum Erreichen eines neuen Gleichgewichtszustandes entsprechend Gl. (1) reagiert. Strecke AE in Bild 1. Die direkte Bestimmung erfolgt mit dem sog. Heyer-Versuch [2] oder besser nach Hässelbarth [5].

"Decarbolithaggressive" Kohlensäure

Der Teil der überschüssigen freien Kohlensäure, der entsprechend Gl. (7) mit Decarbolith bis zum Erreichen eines neuen Gleichgewichtszustandes reagiert. Strecke AF in Bild 1. Analog dazu sind die Begriffe "Kalkhydrataggressive" oder "Natronlaugenaggressive" Kohlensäure möglich [1].

Aggressive Kohlensäure

Anteil der freien Kohlensäure eines Wassers, der nach dem Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht als nicht zugehörig und damit baustoffzerstörend zu bewerten ist. Nach TGL 92-025 erfolgt keine weitere Unterteilung.

Gebundene Kohlensäure

Überholter, historisch eingebürgertes Ausdruck für die in CO_3^{2-} oder HCO_3^- chemisch gebundene Kohlensäure. Es entspricht dabei $1^\circ\text{d} = 0,357 \text{ mval/l HCO}_3^-$ einem Gehalt von $7,85 \text{ mg/l gebundener CO}_2$.

Gesamthärte GH [$^\circ\text{d}$]

Summe der im Wasser vorhandenen Erdalkali-Ionen, besonders des Kalziums und Magnesiums. $1 \text{ mval Erdalkali-Ionen/l} = 2,8^\circ\text{d}$.

Gehalt an Hydrogenkarbonat- und Karbonat-Ionen HCO_3 [°d]
 Gehalt an HCO_3^- und CO_3^{2-} , die aus dem m-Wert berechnet werden können. Der m-Wert wird durch Titration mit n/10 Salzsäure bis zum Titrationsendpunkt bei pH = 4,5 bestimmt [2,3]. Bei Wässern mit $5,0 < \text{pH} < 8,3$ ist HCO_3 [°d] = $2,8 \cdot \text{m-Wert}$.

Karbonathärte KH [°d]
 Anteil der im Wasser gelösten Erdalkali-Ionen, der den gelösten Karbonaten und Hydrogenkarbonaten als zugehörig betrachtet wird. Bei Wässern ohne Na-Hydrogenkarbonat gilt HCO_3 [°d] $\hat{=}$ KH [°d].

Nichtkarbonathärte NKH [°d]
 Differenz zwischen Gesamthärte und Karbonathärte. Bei NaHCO_3 -haltigen Wässern ist die Nichtkarbonathärte gleich Null.

Kalziumhärte Ca [°d]
 Gehalt an Ca^{2+} , der durch direkte Titration mit Chelaplex III mit Murexid als Indikator bestimmt werden kann [6].

Magnesiumhärte Mg [°d]
 Gehalt an Mg^{2+} , der durch direkte Titration mit Chelaplex III mit Eriochromschwarz T als Indikator bestimmt werden kann [6].

Gleichgewichts-pH-Wert pH_{Gl}
 pH-Wert, der sich bei einem im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht befindlichen Wasser einstellt.

Langelier-Index J
 Differenz zwischen $\text{pH}_{\text{gemessen}}$ und pH_{Gl} . Wasser mit negativem J sind aggressiv, mit positiven J neigen zu Kalkabscheidungen.

Weiterhin verwendete Bezeichnungen

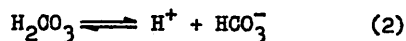
C_0	[mg/l]	freie Kohlensäure vor chemischer Entsäuerung
$C_{\text{zug.}(t)}$	[mg/l]	zugehörige freie Kohlensäure des chemisch entsäuerten Wassers
ΔC	[mg/l]	chemisch abgebundene CO_2 -Menge ($\Delta C = C_0 - C_{\text{zug.}(t)}$)
K		Tillmans'sche Temperaturkonstante
pK^*		Langelierkonstante
f_T		Korrekturfaktor in der korrigierten Tillmans'schen Formel, f_T berücksichtigt den Einfluß des Salzgehaltes
$\log f_L$		Korrekturfaktor in der Strohecker-Langelierschen Gleichung, $\log f_L$ berücksichtigt den Einfluß des Salzgehaltes
μ		Ionenstärke
$\mu_{2.1(0)}$		Ionenstärke der 2.1-Elektrolyte vor der Entsäuerung
$\mu_{2.1(t)}$		Ionenstärke der 2.1-Elektrolyte nach der Entsäuerung
ρ	[g/ml]	Dichte

Als Aggressivitätsmaße für ein Wasser können die überschüssige freie Kohlensäure, die kalkaggressive Kohlensäure und der Langelierindex verwendet werden [5]. Zwischen diesen 3 Größen bestehen keine einfachen Beziehungen. Gemeinsam ist ihnen nur der Wert Null im Fall des Gleichgewichtswassers.

Die überschüssige freie und die kalkaggressive Kohlensäure charakterisieren die Größen der Korrosion bei ausreichend langer Reaktionszeit, der Langelierindex dagegen die Angriffsgeschwindigkeit [12]. Zur Einschätzung der Betonaggressivität ist TGL 11357 und des Angriffes von Stahlbauteilen von außen ist TGL 11465 anzuwenden.

3. Überprüfung von Wasseranalysen

Zwischen pH, HCO_3^- , CO_2 , GH und Temperatur bestehen bei Wässern, die aggressiv wirken oder bei denen das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht gerade erreicht wird, Verknüpfungen durch das Dissoziationsgleichgewicht der Kohlensäure - 1. Dissoziationsstufe -



In der Regel sind in Grund- und Oberflächenwässern keine weiteren Säuren enthalten, die sich auf den pH-Wert auswirken. Die Angaben über den Einfluß des Gesamtsalzgehaltes sind in der Literatur z. T. widersprüchlich [5, 12, 17]. Bild 2 enthält brauchbare Mittelwerte für den Einfluß des Salzgehaltes - als Gesamthärte ausgedrückt -. Größere Abweichungen können bei sehr schwach gepufferten Wässern (geringe Karbonathärte) mit niedrigem pH-Wert auftreten. Aus den Analyseergebnissen gesamte freie CO_2 , HCO_3^- und GH kann der pH-Wert nach Bild 2 berechnet und mit dem gemessenen verglichen werden. Eine Fehlbestimmung des CO_2 -Gehaltes um $\pm 10\%$ -normaler Fehlerbereich bei weichen Wässern- verändert den pH-Wert nur um $\pm 0,05$ Einheiten. Die Berechnung des CO_2 -Gehaltes aus den Analyseergebnissen pH-Wert, HCO_3^- und GH kann nicht empfohlen werden, da z. Z. nicht von allen Labors eine Meßgenauigkeit von $\pm 0,1$ pH erreicht wird. Ein Meßfehler von $\pm 0,1$ pH führt zu einer scheinbaren Veränderung des CO_2 -Gehaltes von $\pm 25\%$. In Bild 2 ist bei Fe^{2+} -haltigen Wässern der Gehalt an korrigierter freier und nicht gesamter freier Kohlensäure einzusetzen. Der nach Bild 2 berechnete pH-Wert ist bei Abweichungen vom gemessenen pH-Wert der Bemessung von Aufbereitungsanlagen zugrunde zu legen - z. B. Enteisungsfilter - oder es werden im Extremfall neue, genauere Wasseranalysen notwendig. In Zweifelsfällen oder bei Wässern, die nicht mit Bild 2 eingeschätzt werden können, sind Konsultationen bei dem Institut für Wasserwirtschaft, der TU Dresden - Sektion Wasserwesen - oder dem VEB Projektierung Wasserwirtschaft, Außenstelle Dresden, zu empfehlen. Neben der Berechnung des pH-Wertes nach Bild 2 sind für alle Rohwässer noch C_{zug} und pH_{Gl} (siehe Abschnitt 4.) zu ermitteln. Eine Klarschätzung einer Analyse ohne Gleichgewichtsbetrachtungen kann zu Fehlwerten führen.

Berechnungsbeispiele siehe Bild 2.

Anwendungsbereich

- Überprüfung von Wasseranalysen - Berechnung des pH-Wertes aus den gemessenen Größen CO_2 , GH, HCO_3^- und Wassertemperatur-. Bild 2 ist anwendbar für Wasser mit $\text{KH} \leq 25$ °d, $\text{GH} \leq 60$ °d, $T = 5$ bis 20 °C, $\text{CO}_2 \leq 150$ mg/l, $5,8 < \text{pH} < 8,2$.
- Berechnung des pH-Wertes von mechanisch entsäuerten Wässern aus den Analyseergebnissen GH, HCO_3^- und T -Rohwasser- und dem über den Wirkungsgrad der Entsäuerungsanlage errechneten Wert CO_2 -Ablauf der Entsäuerungsanlage

4. Berechnung der zugehörigen freien Kohlensäure und des Gleichgewichts-pH-Wertes

Zur Berechnung der zugehörigen freien Kohlensäure und des Gleichgewichts-pH-Wertes des unbehandelten Wassers sind eine Reihe von Gleichungen entwickelt worden, die sich in ihrer Genauigkeit z. T. erheblich voneinander unterscheiden.

Nicht mehr anzuwenden ist die Tillmans'sche Kurve, z. B. noch in [2] enthalten und die nicht korrigierte Tillmans'sche Formel.

Korrigierte Tillmans'sche Formel (1963):

$$C_{\text{zug}} = \frac{K}{F_T} \cdot \text{HCO}_3^2 \cdot \text{Ca} \quad (3)$$

Anwendbar auf alle natürlichen Wässer mit $\text{pH} \leq 8,35$, da der Einfluß der Fremdelektrolyte, z. B. Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , erfaßt werden kann [5].

Korrigierte Strohecker-Langeliersche Gleichung (1956):

$$\text{pH}_{\text{Gl.}} = \text{pK}^* - \log \text{HCO}_3 - \log \text{Ca} + \log f_{\text{L}} \quad (4)$$

Anwendbar auf alle natürlichen Wässer, da der Einfluß der Fremdelektrolyte erfaßt werden kann [5].

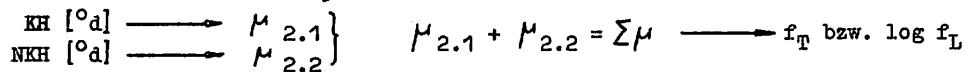
Gl. (4) gilt nur für $\text{pH} \leq 8,35$.

Nach der strengen Theorie [5] müssen die Korrekturfaktoren f_{T} und $\log f_{\text{L}}$ aus dem Gehalt an den einzelnen Anionen und Kationen über die Ionenstärke berechnet werden. Die Ionenstärke berücksichtigt sowohl die Konzentration als auch die Wertigkeit der einzelnen Ionen [5].

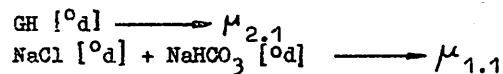
Man unterscheide 1.1-Elektrolyte - Anion und Kation einwertig, z. B. NaCl, NaHCO₃ - 2.1-Elektrolyte - Anion einwertig und Kation zweiwertig oder umgekehrt, z. B. CaCl₂, Na₂SO₄, Ca(HCO₃)₂ - und 2.2-Elektrolyte - Anion und Kation zweiwertig, z. B. CaSO₄ - Die Ionenstärke von 2.1-Elektrolyten wird als $\mu_{2.1}$, die von 2.2-Elektrolyten als $\mu_{2.2}$ gekennzeichnet.

Hinreichend genau ist die Berechnung der Ionenstärke in folgender Form :

a) Wässer mit wenig NaCl und NaHCO₃



b) Wässer mit einem Gehalt in °d an NaCl und NaHCO₃, der den Gehalt an Ca- und Mg-Ionen -Gesamthärte- in °d übersteigt.



$$\mu_{1.1} + \mu_{2.1} = \sum \mu \longrightarrow f_{\text{T}} \text{ oder } \log f_{\text{L}}$$

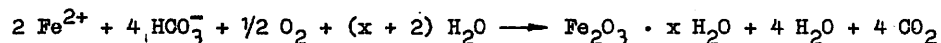
Dabei entsprechen 20,7 mg/l NaCl = 1 °d und 30 mg/l NaHCO₃ = 1 °d.

Die Zahlenwerte können Tabelle 1 bis 5 entnommen werden. Berechnungsbeispiele siehe Tabelle 7.

5. Berechnungen bei der mechanischen Entsäuerung

Bei der mechanischen Entsäuerung bleiben die Härteverhältnisse unverändert, lediglich der Gehalt an gesamter freier CO₂ nimmt ab. Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht ist durch mechanische Entsäuerung allein nur bei harter Wässern zu erreichen, weiche Wässer erfordern eine chemische Restentsäuerung.

Bei der mechanischen Entsäuerung muß der Anteil an Fe²⁺ berücksichtigt werden. Fe-II-Sulfat und Fe-II-Hydrogenkarbonat oxydieren bei Belüftung relativ langsam - Oxydationsgeschwindigkeit stark pH-abhängig - so daß das bei der Oxydation entstehende CO₂



nicht bei der mechanischen Entsäuerung ausgetrieben wird. Bei der Berechnung von mechanischen Entsäuerungsanlagen ist deshalb von der korrigierten freien Kohlensäure des Rohwassers auszugehen - Abzug von 1 mg/l CO₂ pro mg/l Fe²⁺, da sich die Wirkungsgradangaben für mechanische Entsäuerungsanlagen in der Literatur meist auf eisenfreie Wässer beziehen [14, 15]:

	CO ₂ -Verminderung
Pralltellerverdüsung	50 bis 70 %
Schlitzbodenkaskade - 5 Rinnen-	50 bis 60 %
Lochbodenkaskade - 8 Böden-	70 bis 85 %
Rohrgitterkaskade	50 bis 65 %
Inkaverfahren - Intensivbelüftung	75 bis 85 %

Bei eisenhaltigen Wässern ergeben sich geringere Wirkungsgrade bezogen auf den Abbau der gesamten freien Kohlensäure siehe Berechnungsbeispiel in Tabelle 7.

6. Berechnungen bei der chemischen Entsäuerung

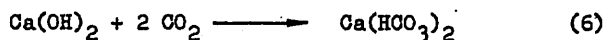
6.1. Vorgänge bei der chemischen Entsäuerung

Die Anwendung von Gl. (3) bereitet bei der chemischen Entsäuerung bisher Schwierigkeiten, da sich während des Entsäuerungsvorganges mehrere Faktoren der Gleichung ändern können.

Bei Anwendung von Natronlauge gilt die Reaktionsgleichung

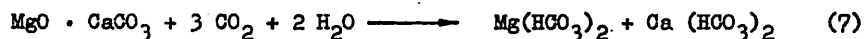


In Gl. (3) steigt HCO_3 an, während sich die gesamte freie Kohlensäure vermindert. Konstant bleibt f_T infolge unveränderter Gesamthärte. Bei Anwendung von Kalkhydrat gilt die Reaktionsgleichung:



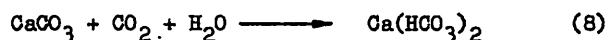
Damit wachsen in Gl. (3) sowohl HCO_3 -Gehalt und Ca-Härte als auch der Korrekturfaktor f_T , während die freie Kohlensäure abnimmt.

Bei Anwendung von Decarbolith gilt näherungsweise



Veränderungen von HCO_3 -Gehalt, Ca und f_T treten auch hier ein, ebenso sinkt die freie Kohlensäure.

Bei Anwendung von Marmorpulver - Bestimmung der kalkaggressiven CO_2 - gilt



Die Veränderungen der einzelnen Faktoren in Gl. (3) sind damit prinzipiell ähnlich wie bei Anwendung von Kalkhydrat und Decarbolith.

Allgemein läßt sich die Veränderung der einzelnen Komponenten mit Gl. (9) beschreiben.

$$c_{\text{zug.}(t)} = \frac{K}{f_T \cdot \mu_{2.1}(t)} \cdot (\text{HCO}_3 + a \cdot \Delta C)^2 \cdot (Ca + b \cdot \Delta C) \quad (9)$$

$$\mu_{2.1}(t) = \mu_{2.1}(o) + c \cdot \Delta C \quad (9a)$$

Die Zahlenwerte a, b und c können nachstehender Tabelle entnommen werden [8]:

Faktor	chemisches Entsäuerungsverfahren			
	CaCO_3	Ca(OH)_2	halbgebr. Dolomite	NaOH
a [°d/mg/l ΔCO_2]	0,127	0,0635	0,1	0,0635
b [°d/mg/l ΔCO_2]	0,127	0,0635	0,06	0
c [$\Delta \mu_{2.1}$ /mg/l ΔCO_2]	$0,068 \cdot 10^{-3}$	$0,034 \cdot 10^{-3}$	$0,053 \cdot 10^{-3}$	$0,011 \cdot 10^{-3}$

Berechnungsverfahren für die chemische Entsäuerung bei Verwendung der korrigierten Tillmans'schen Formel sind bisher von Art (grafisches Verfahren [12]), Hässelbarth (analytisches Näherungsverfahren [13]), Böhler (grafisches Näherungsverfahren [10]), Spindler (analytisches Iterationsverfahren [9]) und Böhler (halbgrafisches Iterationsverfahren [8]) aufgestellt worden. Im Werkstandard werden nur die für die Praxis zu

empfehlenden Verfahren aufgenommen.

6.2. Halbgrafisches Iterationsverfahren von Böhler [8]

In Anlehnung an das grafische Näherungsverfahren ist der gesuchte Wert C_t der Schnittpunkt der "Aufhärtungsgeraden" mit den Parabeln des Tillmans'schen Gesetzes (siehe Bild 1). Die Gleichung der Aufhärtungsgeraden lautet:

$$C_o - C_t = \cot \alpha \cdot (\sqrt[3]{x_t} - \sqrt[3]{x_o}) \quad (10)$$

Die korrigierte Tillmans'sche Gleichung läßt sich schreiben:

$$C_{\text{zug.}} = \frac{K}{f_T} \cdot \text{HCO}_3^2 \cdot Ca = \frac{K}{f_T} \cdot x = \frac{K}{f_T} \cdot (\sqrt[3]{x})^3 \quad (11)$$

Für die Praxis ausreichend genaue Werte $\cot \alpha$ enthält Bild 6. Es handelt sich um Näherungswerte, da $\cot \alpha$ nicht nur vom Entsäuerungsverfahren und dem Verhältnis Ca/HCO_3 des Rohwassers, sondern von den Beträgen Ca_o , $\text{HCO}_3(0)$ und $C_o - C_t$ abhängig ist. C_t wird durch Gleichsetzen der Gl. (10) und (11) gefunden.

$$\Omega \cdot \sqrt[3]{C_t} = \mathcal{X} - C_t \quad (12)$$

$$\Omega = \cot \alpha \cdot \sqrt[3]{f_T/K}$$

$$\mathcal{X} = \cot \alpha \cdot \sqrt[3]{x_o} + C_o$$

Die analytische Lösung von Gl. (12) ist umständlich. Die grafische Lösung enthält Bild 3. Das Verfahren ist ein Iterationsverfahren, weil sich die abgebundene CO_2 -Menge im Korrekturfaktor f_T auswirkt. Für die 1. Näherung sind Ω und \mathcal{X} aus den Rohwasserwerten zu berechnen. Lediglich Ω wird über f_T von der abgebundenen CO_2 -Menge beeinflusst. Deshalb führt bereits die 1. oder 2. Näherung zum gesuchten Ergebnis.

Anwendungsbereich:

a) Geeignet für alle natürlichen Wässer mit Temperaturen von 0 bis 50 °C, Gesamthärten bis zu 80 °d und CO_2 -Gehalten bis zu 200 mg/l. Bei Anwendung von Bild 3 liefert bereits die 1. oder 2. Näherung das gesuchte Ergebnis.

b) Bei einstufig chemisch zu entsäuernden Wässern mit

$$\begin{array}{ll} \text{HCO}_3 < 3 \text{ } ^\circ\text{d} & C_o > 40 \text{ mg/l} \\ \text{HCO}_3 = 3 \text{ bis } 6 \text{ } ^\circ\text{d} & C_o > 60 \text{ mg/l} \\ \text{HCO}_3 > 6 \text{ } ^\circ\text{d} & C_o > 100 \text{ mg/l} \end{array}$$

ist das Verfahren zu ungenau. Bei derartigen Sonderfällen sollte das Verfahren von Spindler angewandt werden (Abschnitt 6.3.).

c) Ungeeignet zur Bestimmung von $C_{\text{zug.}}$ des unbehandelten oder mechanisch entsäuerten Wassers - Ω und \mathcal{X} erhalten den unbestimmten Wert ∞ -. Die Berechnung erfolgt nach Abschnitt 4.

6.3. Berechnungsverfahren von Spindler [9]

Iterationsverfahren, welches auf Gl. (9) und (9a) unter Verwendung der Tabelle nach Abschnitt 6.1. aufbaut. Zunächst wird für das chemisch zu entsäuernde Wasser - Rohwasser oder mechanisch entsäuertes Wasser - die zugehörige freie Kohlensäure nach Gl. (3) berechnet. Mit einem geschätzten Wert ΔC - chemisch abzubindende CO_2 -Menge - ergibt sich ein "erstes" Reinwasser mit einem CO_2 -Gehalt von C_o als Ausgangswert $-\Delta C$, für das sich nach Gl. (9) die neue zugehörige freie Kohlensäure berechnen läßt. Man verändert ΔC so lange, bis $C_o - \sum \Delta C = C_{\text{zug.}}(t)$ ist.

Zweckmäßig ist die Berechnung in Tabellenform. Berechnungsbeispiel siehe Tabelle 7.

Anwendungsbereich:

a) Zu empfehlen bei einstufig chemisch zu entsäuernden Wässern mit

$$\begin{array}{ll} \text{HCO}_3 < 3 \text{ }^\circ\text{d} & \text{C}_0 > 40 \text{ mg/l} \\ \text{HCO}_3 = 3 \dots 6 \text{ }^\circ\text{d} & \text{C}_0 > 60 \text{ mg/l} \\ \text{HCO}_3 > 6 \text{ }^\circ\text{d} & \text{C}_0 > 100 \text{ mg/l} \end{array}$$

b) Als 1. Näherung ist das halbgrafische Iterationsverfahren (siehe Abschnitt 6.2.) zur Verringerung des Rechenaufwandes anzuwenden.

6.4. Berechnung der Chemikalienmengen

Die Chemikalienmengen ergeben sich aus der chemisch abzubindenden CO_2 -Menge $\Delta C = C_0 - C_t$. Der Wert C_t wird nach einem der Verfahren nach Abschnitt 6.2. oder 6.3. ermittelt.

Natronlauge

$$\text{Bedarf an NaOH} = 0,91 \cdot \Delta C \quad [\text{g/m}^3 \text{ in Schuppenform}]$$

$$\text{Bedarf an technischer Natronlauge mit einer Konzentration von } x \text{ Gewichts-\%} = \frac{31}{x \cdot \rho} \cdot \Delta C \quad [\text{ml techn. NaOH/m}^3]$$

In der Trinkwasseraufbereitung darf z. Z. nur Natronlauge nach dem Billitervverfahren eingesetzt werden. Produzent EKB Bitterfeld.

Kalkhydrat

$$\text{Bedarf an CaO} = 0,64 \cdot \Delta C \quad [\text{g/m}^3]$$

$$\text{Bedarf an technischen Kalkhydrat mit einer Konzentration an wirksamen CaO in } x \text{ Gew.-%} = \frac{64}{x} \cdot \Delta C \quad [\text{g/m}^3]$$

Decarbolith

$$\text{Bedarf an Decarbolith} = 1,5 \dots 2,0 \cdot \Delta C \quad [\text{g/m}^3]$$

-Erfahrungswert, der die Spülverluste berücksichtigt -

Hinweise

TGL 11357	6.62	Beton in aggressiven Wässern
TGL 11465	(6.67)	Stahl in Wässern und Erdstoffen
TGL 92-025	2.65	- Fachausdrücke und Begriffserklärungen -
WAPRO 1.43./3	11.69	Bauwerke für Kreuzungen mit Straßen- und Bahnanlagen, Grundsätze

- | | | |
|-----|---------|---|
| [1] | Reißig | Theorie des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts und Folgerungen für die Praxis
WWT 1968 S. 182 |
| [2] | Höll | Untersuchung, Beurteilung und Aufbereitung von Wasser
Verlag Walter de Gruyter & Co Berlin 1960 |
| [3] | - | Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung
Verlag Chemie GmbH Weinheim 1960 |
| [4] | Wiegleb | Beitrag zur Bestimmung der freien Kohlensäure
WWT 1967 S. 157 |

- [5] Hässelbarth Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht in natürlichen Wässern unter Berücksichtigung des Eigen- und Fremdelektrolyteinflusses
GWF 1963 S. 89
- [6] - Ausgewählte Methoden der Wasseruntersuchung
Akademie-Verlag GmbH Berlin 1965
- [7] Siegert Neue Betrachtungen zum Begriff des Gleichgewichtswassers
WWT 1965 S. 8
- [8] Böhler Zur praktischen Anwendung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes
WWT 1969 S. 61
- [9] Spindler Einflußgrößen bei der Bemessung von Entsäuerungsfiltern
Veröffentlichungen der Abt. Wasserchemie der TH Karlsruhe,
Heft 1/1966
- [10] Böhler Die Entsäuerung eisen- und manganfreier Wässer mit halbgebrannten Dolomiten
Dissertation TU Dresden 1965, WWT 1965 S. 226
- [11] Dahlke Korrosionen und Korrosionsschutz bei Wasserrohren
Wasser, Luft und Betrieb 1963 S. 620
- [12] Art Die Kohlensäure-Gleichgewichte in Theorie und Praxis
Vom Wasser 1961 S. 208
- [13] Hässelbarth Numerische Berechnungen der Entsäuerungsprozesse in der Wasseraufbereitung
GWF 1963 S. 506
- [14] Kättner Die mechanische Entsäuerung und Belüftung in der Wasseraufbereitung
WWT 1963 S. 124
- [15] Wingrich Offene Belüftung von Rohwasser
Forschungsbericht des WIZ Leipzig der VVB WAB Potsdam 1967
- [16] Zimmermann Untersuchung an Decarbolithfilteranlagen
Diplomarbeit TU Dresden 1964
- [17] - Überprüfung der Zusammenhänge zwischen pH, CO₂, KH und GH bei Wasseranalysen
VEB Projektierung Wasserwirtschaft, Außenstelle Dresden, 1969
unveröffentlicht

Dieser Werkstandard entstand aus dem Neuerervorschlag
V 19/29/68/IV/14 und ist gemäß § 20 GBl. II/99 vom Okt. 1967
zu behandeln.

Die Benutzung ist dem BfN im VEB Projektierung Wasserwirtschaft, Halle, Thälmannplatz, zu melden.

Tabelle 1: Ermittlung der Ionenstärke μ aus dem Salzgehalt des Wassers

$^{\circ}\text{d}$	$\mu_{1.1}$	$\mu_{2.1}$	$\mu_{2.2}$	$^{\circ}\text{d}$	$\mu_{1.1}$	$\mu_{2.1}$	$\mu_{2.2}$
0,5	$0,09 \cdot 10^{-3}$	$0,27 \cdot 10^{-3}$	$0,36 \cdot 10^{-3}$	26,0	$4,64 \cdot 10^{-3}$	$13,91 \cdot 10^{-3}$	$18,54 \cdot 10^{-3}$
1,0	0,18	0,53	0,71	27,0	4,81	14,44	19,26
1,5	0,27	0,80	1,07	28,0	4,99	14,98	19,97
2,0	0,36	1,07	1,43	29,0	5,17	15,51	20,68
2,5	0,45	1,34	1,78	30,0	5,35	16,05	21,40
3,0	0,53	1,60	2,14	31,0	5,53	16,58	22,11
3,5	0,62	1,87	2,50	32,0	5,71	17,12	22,82
4,0	0,71	2,14	2,85	33,0	5,88	17,65	23,54
4,5	0,80	2,41	3,21	34,0	6,06	18,19	24,25
5,0	$0,89 \cdot 10^{-3}$	$2,68 \cdot 10^{-3}$	$3,57 \cdot 10^{-3}$	35,0	$6,24 \cdot 10^{-3}$	$18,72 \cdot 10^{-3}$	$24,96 \cdot 10^{-3}$
5,5	0,98	2,94	3,92	36,0	6,42	19,26	25,68
6,0	1,07	3,21	4,28	37,0	6,60	19,79	26,39
6,5	1,16	3,48	4,64	38,0	6,78	20,33	27,10
7,0	1,25	3,74	4,99	39,0	6,95	20,86	27,82
7,5	1,34	4,01	5,35	40,0	7,13	21,40	28,53
8,0	1,43	4,28	5,70	41,0	7,31	21,93	29,24
8,5	1,52	4,54	6,06	42,0	7,49	22,47	29,96
9,0	1,61	4,82	6,42	43,0	7,67	23,00	30,67
9,5	1,70	5,08	6,78	44,0	7,85	23,54	31,38
10,0	$1,78 \cdot 10^{-3}$	$5,35 \cdot 10^{-3}$	$7,13 \cdot 10^{-3}$	45,0	$8,02 \cdot 10^{-3}$	$24,07 \cdot 10^{-3}$	$32,10 \cdot 10^{-3}$
11,0	1,96	5,88	7,84	46,0	8,20	24,61	32,81
12,0	2,14	6,42	8,56	47,0	8,38	25,14	33,52
13,0	2,32	6,95	9,27	48,0	8,56	25,68	34,24
14,0	2,50	7,49	9,98	49,0	8,74	26,21	34,95
15,0	2,67	8,02	10,70	50,0	8,92	26,75	35,66
16,0	2,85	8,56	11,41	51,0	9,09	27,28	36,37
17,0	3,03	9,09	12,12	52,0	9,27	27,81	37,09
18,0	3,21	9,63	12,84	53,0	9,45	28,34	37,80
19,0	3,39	10,16	13,55	54,0	9,63	28,89	38,51
20,0	3,56	10,67	14,26	55,0	9,81	29,42	39,22
21,0	3,74	11,23	14,98	56,0	9,98	29,96	39,93
22,0	3,92	11,77	15,69	57,0	10,16	30,49	40,65
23,0	4,10	12,30	16,40	58,0	10,34	31,03	41,36
24,0	4,28	12,84	17,12	59,0	10,52	31,56	42,07
25,0	$4,46 \cdot 10^{-3}$	$13,37 \cdot 10^{-3}$	$17,83 \cdot 10^{-3}$	60,0	$10,70 \cdot 10^{-3}$	$32,10 \cdot 10^{-3}$	$42,79 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 2: Ermittlung des Korrekturfaktors f_T aus der Ionenstärke μ

$\Sigma\mu$	f_T	$\Sigma\mu$	f_T
$0,50 \cdot 10^{-3}$	1,12	$18,0 \cdot 10^{-3}$	1,73
1,00	1,21	19,0	1,75
1,50	1,26	20,0	1,76
2,00	1,29	22,0	1,79
2,50	1,32	24,0	1,82
3,00	1,35	26,0	1,84
3,50	1,37	28,0	1,86
4,00	1,40	30,0	1,88
4,50	1,42	32,0	1,90
$5,00 \cdot 10^{-3}$	1,44	$34,0 \cdot 10^{-3}$	1,92
6,00	1,47	36,0	1,93
7,00	1,50	38,0	1,95
8,00	1,53	40,0	1,96
9,00	1,56	45,0	1,99
10,00	1,58	50,0	2,02
11,00	1,61	55,0	2,05
12,00	1,63	60,0	2,08
13,00	1,65	65,0	2,11
14,00	1,67	70,0	2,13
15,00	1,69	75,0	2,15
16,00	1,70	$80,0 \cdot 10^{-3}$	2,16
$17,00 \cdot 10^{-3}$	1,71		

Tabelle 3: Ermittlung des Korrekturfaktors $\lg f_L$ aus der Ionenstärke μ

$\Sigma\mu$	$\lg f_L$	$\Sigma\mu$	$\lg f_L$	$\Sigma\mu$	$\lg f_L$
$0,1 \cdot 10^{-3}$	0,02	$4,0 \cdot 10^{-3}$	0,12	$20 \cdot 10^{-3}$	0,19
0,5	0,05	5,0	0,13	30	0,21
1,0	0,07	6,0	0,13	40	0,22
1,5	0,08	8,0	0,15	60	0,23
2,0	0,09	10,0	0,16	80	0,24
$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,10	$15,0 \cdot 10^{-3}$	0,18	100	0,24

Tabelle 4: Ermittlung von K in Abhängigkeit von der Temperatur bei Angabe von Ca in °d und HCO₃ in °d

T [°C]	K	T [°C]	K	T [°C]	K
0	0,94·10 ⁻²	14	1,55·10 ⁻²	28	2,55·10 ⁻²
1	0,97	15	1,61	29	2,63
2	1,01	16	1,67	30	2,71
3	1,04	17	1,73	32	2,91
4	1,08	18	1,79	34	3,12
5	1,11	19	1,86	36	3,36
6	1,16	20	1,93	38	3,62
7	1,20	21	2,00	40	3,90
8	1,24	22	2,08	42	4,18
9	1,29	23	2,15	44	4,49
10	1,34	24	2,23	46	4,81
11	1,39	25	2,31	48	5,16
12	1,44	26	2,39	50	5,55·10 ⁻²
13	1,50·10 ⁻²	27	2,47·10 ⁻²		

Tabelle 5: Ermittlung von pK* in Abhängigkeit von der Temperatur bei Angabe von Ca in °d und HCO₃ in °d

T [°C]	pK*	T [°C]	pK*	T [°C]	pK*
0	9,81	11	9,51	22	9,25
1	9,78	12	9,49	23	9,23
2	9,75	13	9,46	24	9,21
3	9,73	14	9,44	25	9,19
4	9,70	15	9,41	30	9,10
5	9,67	16	9,39	35	9,00
6	9,64	17	9,37	40	8,90
7	9,62	18	9,34	45	8,82
8	9,59	19	9,32	50	8,74
9	9,57	20	9,30		
10	9,54	21	9,28		

Tabelle 6: Neigung der Aufhärtungsgeraden für halbgrafisches Iterationsverfahren
 -berechnet für $\Delta C = 30 \text{ mg/l}$, $\text{Ca}/\text{HCO}_3 = 0,5 \text{ bis } 5$ mit einem HCO_3 -Gehalt
 von $3 \text{ und } 10 \text{ }^\circ\text{d}$ -

Entsäuerungs- verfahren	$\text{Ca}_0/\text{HCO}_3(\text{o})$	$\sqrt[3]{x_t} - \sqrt[3]{x_0}$	$\cot \alpha = \frac{\Delta C}{\sqrt[3]{x_t} - \sqrt[3]{x_0}}$
Natronlauge	0,5 : 1	0,95	31,6
	1 : 1	1,23	24,4
	2 : 1	1,52	19,7
	3 : 1	1,74	17,2
	4 : 1	1,90	15,8
	5 : 1	2,05	14,6
Kalkhydrat	0,5 : 1	1,88	16,0
	1 : 1	1,915	15,75
	2 : 1	1,985	15,1
	3 : 1	2,10	14,3
	4 : 1	2,20	13,6
	5 : 1	2,30	13,0
Decarbolith	0,5 : 1	2,55	11,8
	1 : 1	2,59	11,6
	2 : 1	2,80	10,7
	3 : 1	2,99	10,0
	4 : 1	3,24	9,25
	5 : 1	3,41	8,80
Marmor - Berechnung der kalkaggressiven Kohlensäure -	0,5 : 1	3,92	7,65
	1 : 1	3,81	7,77
	2 : 1	3,96	7,57
	3 : 1	4,15	7,24
	4 : 1	4,34	6,91
	5 : 1	4,50	6,67

Zwischenwerte sind zu interpolieren.

Tabelle 7: Berechnungsbeispiele

Zu 4.: Berechnung von C_{zug} und pH_{Gl} .

Beispiel: Rohwasser: $\text{KH} = \text{HCO}_3 = 5 \text{ }^\circ\text{d}$, freie $\text{CO}_2 = 43 \text{ mg/l}$, $\text{Ca} = 15 \text{ }^\circ\text{d}$,
 $\text{pH} = 6,65$, $\text{Mg} = 10 \text{ }^\circ\text{d}$, $T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{NKH} = 20 \text{ }^\circ\text{d}$

$$\begin{aligned} \text{Aus Tafel 1: } \text{KH} = 5 \text{ }^\circ\text{d} &\longrightarrow \mu_{2.1} = 2,68 \cdot 10^{-3} \\ \text{NKH} = 20 \text{ }^\circ\text{d} &\longrightarrow \mu_{2.2} = 14,26 \cdot 10^{-3} \\ \Sigma \mu &= 16,94 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

Berechnung der zugehörigen freien Kohlensäure nach Gl. (3).

$$\text{Aus Tafel 2: } \Sigma \mu = 16,94 \cdot 10^{-3} \longrightarrow f_T = 1,71$$

$$\text{Aus Tafel 4: } T = 10 \text{ }^\circ\text{C} \longrightarrow K = 1,34 \cdot 10^{-2}$$

$$C_{\text{zug}} = \frac{K}{f_T} \cdot \text{KH}^2 \cdot \text{Ca} = \frac{1,34}{1,71 \cdot 100} \cdot 5^2 \cdot 15 = 2,9 \text{ mg/l}$$

Berechnung des Gleichgewichts-pH nach Gl. (4).

$$\text{Aus Tafel 3: } \Sigma \mu = 16,94 \cdot 10^{-3} \longrightarrow \log f_L = 0,18$$

$$\text{Aus Tafel 5: } T = 10 \text{ }^\circ\text{C} \longrightarrow \text{pK}^* = 9,54$$

$$\text{pH}_{\text{Gl}} = \text{pK}^* - \log \text{HCO}_3 - \log \text{Ca} + \log f_L$$

$$\text{pH}_{\text{Gl}} = 9,54 - 0,70 - 1,18 + 0,18 = 7,84$$

Einschätzung des Wassers:

$$\text{überschüssige freie CO}_2 \quad 43 - 2,9 = 40 \text{ mg/l}$$

$$\text{kalkaggressive CO}_2 \text{-nach Abschnitt 6.2} = 31 \text{ mg/l}$$

$$\text{Langelierindex } J = 6,65 - 7,84 = -1,20$$

Beispiel: Rohwasser: $\text{pH} = 7,05$, $\text{Ca} = 10 \text{ }^\circ\text{d}$, $\text{Mg} = 2 \text{ }^\circ\text{d}$, $\text{GH} = 12 \text{ }^\circ\text{d}$, $\text{KH} = 12 \text{ }^\circ\text{d}$,
 $C_o = 50 \text{ mg/l}$, $\text{NaHCO}_3 = 2 \text{ }^\circ\text{d}$, $\text{NaCl} = 56 \text{ }^\circ\text{d}$, $T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$,
 $\text{HCO}_3 = 12 + 2 = 14 \text{ }^\circ\text{d}$

$$\begin{aligned} \text{Aus Tafel 1: } \text{KH} = 12 \text{ }^\circ\text{d} &\longrightarrow \mu_{2.1} = 6,42 \cdot 10^{-3} \\ \text{NaCl} + \text{NaHCO}_3 = 58 \text{ }^\circ\text{d} &\longrightarrow \mu_{1.1} = 10,35 \cdot 10^{-3} \\ \Sigma \mu &= 16,77 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

Berechnung von C_{zug} .

$$\Sigma \mu = 16,77 \cdot 10^{-3} \longrightarrow f_T = 1,71$$

$$T = 10 \text{ }^\circ\text{C} \longrightarrow K = 1,34 \cdot 10^{-2}$$

$$C_{\text{zug}} = \frac{1,34}{1,71 \cdot 100} \cdot (12 + 2)^2 \cdot 10 = 15,4 \text{ mg/l}$$

Berechnung von pH_{Gl} .

$$\Sigma \mu = 16,77 \cdot 10^{-3} \longrightarrow \log f_L = 0,18$$

$$T = 10 \text{ }^\circ\text{C} \longrightarrow \text{pK}^* = 9,54$$

$$\text{pH}_{\text{Gl}} = 9,54 - 1,15 - 1,00 + 0,18 = 7,57$$

Einschätzung des Wassers:

$$\text{überschüssige freie CO}_2 \quad 50 - 14,4 = 34,6 \text{ mg/l}$$

$$\text{kalkaggressive CO}_2 \text{-nach Abschnitt 6.2} = 20 \text{ mg/l}$$

$$\text{Langelierindex } J = 7,05 - 7,57 = -0,52$$

Tabelle 7: 1. Fortsetzung

Zu 5.: Mechanische Entsäuerung

Beispiel: Anwendung einer Rohrgitterkaskade mit $\eta = 60\%$

$$\begin{aligned} \text{Rohwasser: } C_0 &= 80 \text{ mg/l, } Fe^{2+} = 11 \text{ mg/l, } Fe_{\text{ges.}} = 11 \text{ mg/l,} \\ KH &= HCO_3 = 2,5 \text{ }^\circ\text{d, } GH = 10 \text{ }^\circ\text{d, } T = 10 \text{ }^\circ\text{C, } pH = 6,15 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{gesamte freie } CO_2 \text{ im Rohwasser} &= 80 \text{ mg/l} \\ \text{scheinbare } CO_2 \text{ aus } Fe^{2+} \text{ } 11 \cdot 1,0 &= 11 \text{ mg/l} \\ \text{korrigierte freie } CO_2 \text{ } 80 - 11 &= 69 \text{ mg/l} \\ \text{Wirkungsgrad der Kaskade} &= 60\% \\ \text{korrig. freie } CO_2 \text{ nach Entsäuerung} & \\ \quad 0,40 \cdot 69 &= 27,5 \text{ mg/l} \\ \text{gesamte freie } CO_2 \text{ nach Entsäuerung} & \\ \quad - \quad 27,5 + 11 &= 38,5 \text{ mg/l} \\ \text{scheinbarer Wirkungsgrad} & \\ \quad (80 - 38,5) : 80 &= 53\% \\ \text{pH nach Entsäuerung aus Bild 2} &= 6,55 \end{aligned}$$

Zu 6.2.: halbgrafisches Iterationsverfahren nach Böhler [8]

Beispiel: Mechanisch entsäuertes Wasser mit $pH = 6,55$, $KH = 2,5 \text{ }^\circ\text{d}$, $Ca_0 = 7,0 \text{ }^\circ\text{d}$
 $NKH_0 = 7,5 \text{ }^\circ\text{d}$, $C_0 = 38,5 \text{ mg/l}$, $T = 14 \text{ }^\circ\text{C}$
 Entsäuerung mit Kalkhydrat

$$\begin{aligned} \text{1. Näherung: } KH_0 &= 2,5 \text{ }^\circ\text{d} \longrightarrow \mu_{2.1} = 1,34 \cdot 10^{-3} && \text{Tabelle 1} \\ NKH_0 &= 7,5 \text{ }^\circ\text{d} \longrightarrow \mu_{2.2} = 5,35 \cdot 10^{-3} && \text{Tabelle 1} \\ \Sigma \mu &= 6,69 \cdot 10^{-3} \longrightarrow f_T = 1,49 && \text{Tabelle 2} \\ Ca_0 / KH_0 &= 2,8 \text{ und Kalkhydrat} \longrightarrow \cot \alpha = 14,5 && \text{Tabelle 6} \\ T &= 14 \text{ }^\circ\text{C} \longrightarrow K = 1,55 \cdot 10^{-2} \\ \Omega &= 14,5 \cdot \sqrt[3]{1,49 \cdot 100 / 1,55} = 66,5 \\ \mathcal{X} &= 14,5 \cdot \sqrt[3]{2,5^2 \cdot 7,0} + 38,5 = 89,5 \\ C_t &= 2,2 \text{ mg/l} \quad \text{aus Bild 3} \\ \\ \text{2. Näherung: } KH_t &= 2,5 + 0,0635 \cdot (38,5 - 2,2) = 4,80 \text{ }^\circ\text{d} \longrightarrow \mu_{2.1} = 2,60 \cdot 10^{-3} \\ NKH_t &= 7,5 \text{ }^\circ\text{d} \longrightarrow \mu_{2.2} = 5,35 \cdot 10^{-3} \\ Ca_t &= 7,0 + 0,0635 \cdot (38,5 - 2,2) = 9,30 \text{ }^\circ\text{d} \\ \Sigma \mu &= 7,95 \cdot 10^{-3} \longrightarrow f_T = 1,53 \\ \Omega &= 14,5 \cdot \sqrt[3]{1,53 \cdot 100 / 1,55} = 67 \\ \mathcal{X} &= 89,5 \quad (\text{wie bei 1. Näherung}) \\ C_t &= 2,25 \text{ mg/l} \quad \text{aus Bild 3} \\ \\ \text{Berechnung des Gleichgewichts-pH-Wertes des chemisch entsäuerten} \\ \text{Wassers mit Gl. (4).} \\ \Sigma \mu &= 7,95 \cdot 10^{-3} \longrightarrow \log f_L = 0,15 \\ T &= 14 \text{ }^\circ\text{C} \longrightarrow pK^* = 9,44 \\ pH_{Gl.} &= 9,44 - 0,68 - 0,97 + 0,15 = 7,94 \end{aligned}$$

Tabelle 7: 2. Fortsetzung

Kontrolle mit Gl. (3)

$$C_{\text{zug.}} = \frac{1,55}{1,53 \cdot 100} \cdot 4,80^2 \cdot 9,30 = 2,2 \text{ mg/l}$$

Kontrolle mit Bild 2

$$\left. \begin{array}{l} C_t = 2,2 \text{ mg/l} \\ \text{KH}_t = 5,04 \text{ }^\circ\text{d} \end{array} \right\} \text{pH} = 7,9 \text{ bei } T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$$

Abweichung von $T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ wird vernachlässigt. Die Übereinstimmung ist sehr gut. Die 1. Näherung liefert bereits das genaue Ergebnis.

Beispiel: Rohwasser: $T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{KH}_0 = \text{HCO}_3 = 5 \text{ }^\circ\text{d}$, $\text{pH} = 6,65$, $C_0 = 43 \text{ mg/l}$, $\text{Ca}_0 = 15 \text{ }^\circ\text{d}$, $\text{NKH}_0 = 20 \text{ }^\circ\text{d}$, Entsäuerung mit Kalkhydrat

1. Näherung: $\text{KH}_0 = 5 \text{ }^\circ\text{d} \longrightarrow \mu_{2.1} = 2,68 \cdot 10^{-3}$
 $\text{NKH}_0 = 20 \text{ }^\circ\text{d} \longrightarrow \mu_{2.2} = 14,26 \cdot 10^{-3}$
 $\Sigma \mu = 16,94 \cdot 10^{-3} \longrightarrow f_T = 1,71$
 $\text{Ca}_0 / \text{HCO}_3(o) = 3 \text{ und Kalkhydrat} \longrightarrow \cot \alpha = 14,3$
 $T = 10 \text{ }^\circ\text{C} \longrightarrow K = 1,34 \cdot 10^{-2}$
 $\Omega = 14,3 \cdot \sqrt[3]{1,71 \cdot 100 / 1,34} = 72$
 $\mathcal{X} = 14,3 \cdot \sqrt[3]{5^2 \cdot 15} + 43 = 146$
 $C_t = 7,0 \text{ mg/l} \quad \text{- aus Bild 3 -}$

2. Näherung: $\text{KH}_t = 5 + 0,0635 \cdot (43 - 7,0) = 7,3 \text{ }^\circ\text{d} \longrightarrow \mu_{2.1} = 4,0 \cdot 10^{-3}$
 $\text{NKH}_t = 20 \text{ }^\circ\text{d} \longrightarrow \mu_{2.2} = 14,26 \cdot 10^{-3}$
 $\Sigma \mu = 18,3 \cdot 10^{-3} \longrightarrow f_T = 1,73$
 $\Omega = 14,3 \cdot \sqrt[3]{1,76 \cdot 100 / 1,34} = 72,5$
 $\mathcal{X} = 146 \quad (\text{wie bei 1. Näherung})$

Die Veränderung von Ω ist so gering, daß die Berechnung bereits mit der 1. Näherung beendet ist. Nach Spindler ergab sich ebenfalls $C_t = 7,0 \text{ mg/l}$ (siehe Abschnitt 6.3.).

Gleichgewichts-pH-Wert des entsäuerten Wassers:

$$\text{pH}_{\text{Gl.}} = 7,40 \text{ - nach Formel 4 -}$$

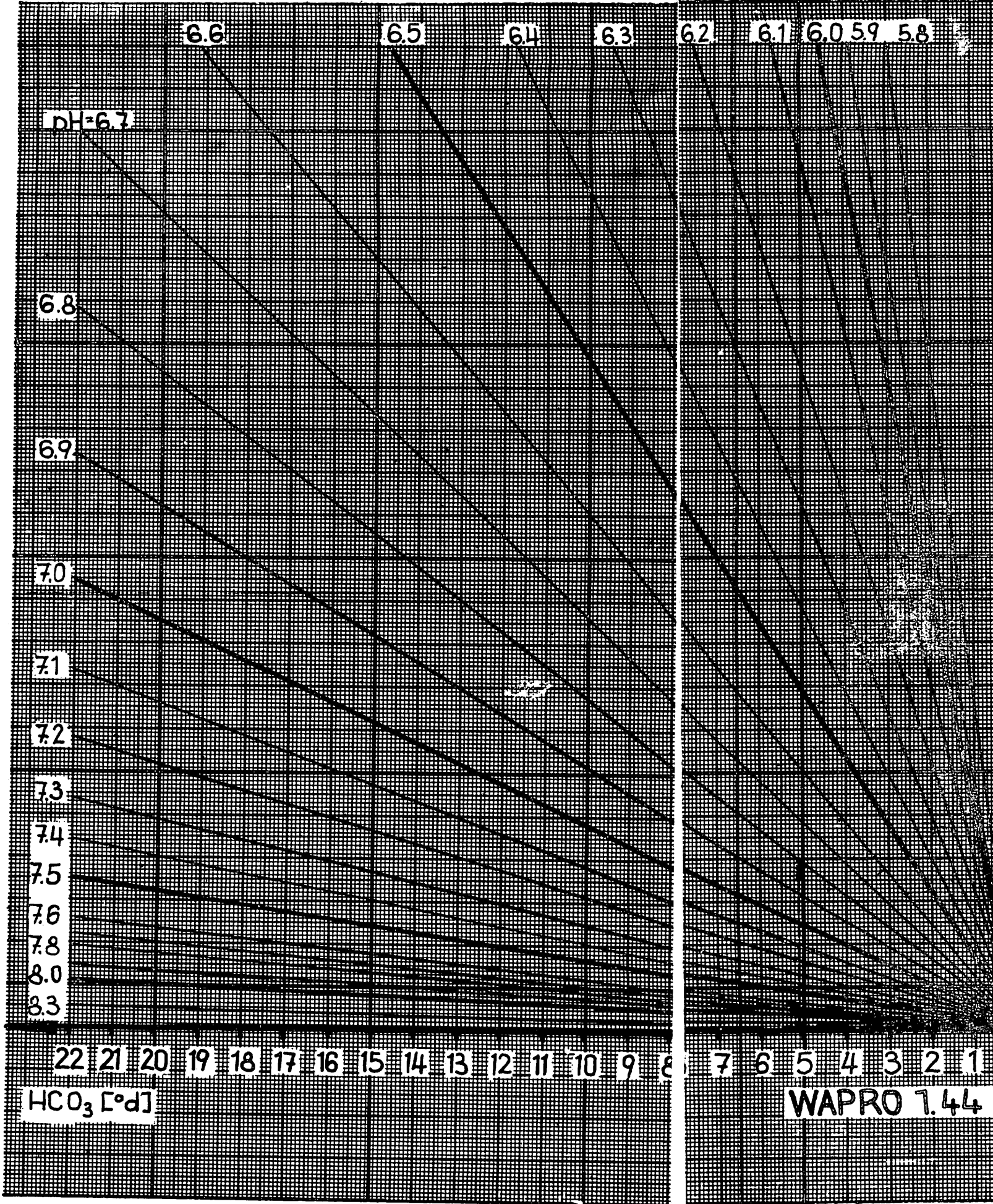
Zu 6.3.: Verfahren von Spindler

Beispiel: Rohwasser: $T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{KH}_0 = \text{HCO}_3 = 2,5 \text{ }^\circ\text{d}$, $\text{Ca} = 7,0 \text{ }^\circ\text{d}$, $\text{Mg} = 3,0 \text{ }^\circ\text{d}$, $\text{GH} = 10 \text{ }^\circ\text{d}$, $C_0 = 100 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 6,0$.
 Die 1. Näherung wurde nach Abschnitt 6.2. ermittelt mit $\Delta C = 90 \text{ mg/l}$ ($C_{\text{zug.}(t)} = 10,5$). Einstufige Entsäuerung mit Decarbolith.

Tabelle 7: 3. Fortsetzung

	Rohwasser $\Delta C = 0$	1. Reinwasser $\Delta C = 90$	2. Reinwasser $\Delta C = - 2,5$
K	$1,34 \cdot 10^{-2}$		
a	0,10		
b	0,06		
c	$0,053 \cdot 10^{-3}$		
$KH_t = KH_o + a \cdot \Delta C$	2,5	11,5	11,25
$Ca_t = Ca_o + b \cdot \Delta C$	7,0	12,4	12,25
$NKH_t = NKH_o$	7,5	7,5	7,5
$\mu_{2.1}(t) = \mu_{2.1(o)} + c \cdot \Delta C$	$1,34 \cdot 10^{-3}$	$6,20 \cdot 10^{-3}$	$6,00 \cdot 10^{-3}$
$\mu_{2.2}(t) = \mu_{2.2(o)}$	$5,35 \cdot 10^{-3}$	$5,35 \cdot 10^{-3}$	$5,35 \cdot 10^{-3}$
$\Sigma \mu$	$6,69 \cdot 10^{-3}$	$11,55 \cdot 10^{-3}$	$11,35 \cdot 10^{-3}$
f_T	1,49	1,62	1,62
$C_{zug.}(t) = \frac{K}{f_T} \cdot HCO_3^2(t) \cdot Ca_t$	0,4	13,5	12,8
$C_t = C_o - \Sigma \Delta C$	100	10	12,5

ausreichende Übereinstimmung, deshalb Abbruch der Berechnung



- Randbedingungen:
1. pH-Wert der zu überprüfendem Wasseranalyse zwischen 5.8 und 8.0
 2. Ausreichende Übereinstimmung bei $pH_{err} - pH_{gem} = +0.1$ bis -0.2 . Größere Abweichungen können bei Wässern mit $KH < 3^\circ d$ und $pH_{gem} < 6.3$ auftreten.
 3. Es ist mit der korrigierten freien Kohlensäure zu rechnen.

Beispiel:

$HCO_3 = KH = 5.1^\circ d$, $GH = 10^\circ d$, fr. $CO_2 = 40 mg/l$
 $Fe^{2+} = 5 mg/l$, korr. fr. $CO_2 = 35 mg/l$, $pH = 7.0$
 Aus Bild 2: $pH_{err} = 6.8$
 Analyseergebnis ist zu ungenau.

Wassertemperatur $10^\circ C$
 Umrechnung bei anderen Temperaturen
 $CO_2^{(T)} = \frac{K_1^{(10)}}{K_1^{(T)}} \cdot CO_2^{(10)}$

T [°C]	K ₁
5	$3.20 \cdot 10^{-7}$
10	$3.25 \cdot 10^{-7}$
15	$3.36 \cdot 10^{-7}$
20	$3.53 \cdot 10^{-7}$

korr. fr. CO_2 [mg/l]

WAPRO 1.44

Tafel 2

halbgrafisches Iterationsverfahren

nach Böhler

$$y = \Omega \cdot \sqrt{C_t} \text{ bzw. } \alpha \cdot C_t$$

$$\Omega = \cot d \cdot \sqrt[3]{fT/K}$$

$$\alpha = \cot d \cdot \sqrt[3]{x_0} + C_0$$

Anwendungsbereich:

1. pH-Werte des zu entsäuernden Wassers zwischen 5.0... 8.35

2. Chemisch zu entsäuernde Wasser

$$\text{HCO}_3^- < 3^\circ \text{d} \quad C_0 < 40 \text{ mg/l}$$

$$\text{HCO}_3^- = 3\text{--}6^\circ \text{d} \quad C_0 < 60 \text{ mg/l}$$

$$\text{HCO}_3^- > 6^\circ \text{d} \quad C_0 < 100 \text{ mg/l}$$

90
80
70
60
50
40
30
20
10

120
100
80
60
50
40
30
20
10

0.2 4 6 8 10 2 4 6 8 10 2 4 6 8 100 C_t [mg/l]

