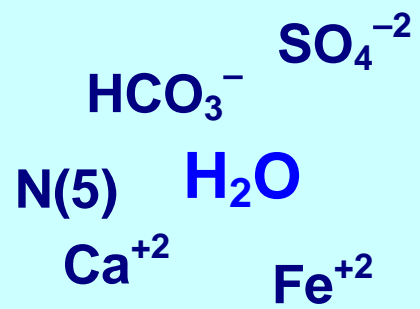


version 3.1



aquaC – aquatische Chemie

UIT GmbH Dresden, März 2004

BEDIENUNGSANLEITUNG

ZUM PROGRAMM

(VERSION 3.1)

aquaC – aquatische Chemie

H. Kalka, UIT GmbH, August 2003

Das Programm AQUAC simuliert chemische Reaktionen und Prozesse in wässrigen Lösungen: u. a. Ladungsbilanzierung und -anpassung, Speziierung, Komplexbildung, Redoxprozesse, Gleichgewichtseinstellung mit Fest- und Gasphasen, Fällung/Mitfällung sowie Adsorption. Für die Reaktionsthermodynamik wird als „Subroutine“ das international bewährte U.S.G.S.-Programm PHREEQC [PA99] verwendet.

Mit AQUAC lassen sich Wasseranalysen prüfen und beurteilen (Ionenbilanzfehler, Pufferkapazitäten, Calcitsättigung). Als eine Art „virtuelles Wasserlabor“ erlaubt es Chemikalien-Zugaben, Temperatur- und pH-Wert-Variationen sowie Mineralauflösungen – die Ergebnisse werden als Schema und/oder Grafik angezeigt (Titrationskurven).

Mit AQUAC kann aber auch eine Abfolge beliebig vieler Prozessstufen der Wassertechnologie (Wasserreinigung und Trinkwasseraufbereitung) simuliert werden: Mischen, Neutralisation, Entsäuerung, CO₂-Gas-Gleichgewicht. Dies schließt die Chemikaliendosierung und Reststoffbilanzierung ein.

Die Bedienung des Programms AQUAC ist einfach und erfolgt über eine grafische Oberfläche mit Online-Hilfe. Durch Optimierung der Software liegt die Rechenzeit pro Prozessschritt auf modernen PC's in der Größenordnung von 1 s. Damit kann eine Vielzahl von Aufgaben binnen kurzer Zeit gelöst werden; die Prozesssimulation wird so zum „täglichen Geschäft“ für Labors und Planungsbüros. Ein kleines Tutorium zur Wasserchemie dient dabei als Einstieg in diese Thematik.

Anwender: Das Programm AQUAC ist für einen breiten Nutzerkreis geeignet: Analytiklabors, Planungsbüros für Anlagen zur Wasserbehandlung, Betriebe von Wasserbehandlungsanlagen, Betriebe und Labors der Wasserwirtschaft, Hochschulen und Forschungseinrichtungen, Umweltämter und Behörden, Sanierungsbetriebe für Grund-, Gruben- und Oberflächenwässer u. a.

Systemvoraussetzungen:

- Intel Pentium oder analoger Prozessor
- Microsoft Windows 95/98 oder NT
- 10 MByte freier Festplattenspeicher
- 32 MByte Arbeitsspeicher
- VGA-Monitor oder Monitor mit höherer Auflösung

Kontakt: vertrieb@uit-gmbh.de Tel. 0351 8864682
 Zum Windkanal 21, 01109 Dresden
 www.aquac.de

GLIEDERUNG

1	EINLEITUNG.....	5
1.1	Grundoperationen	5
1.2	Wasserbehandlung und Verfahrenskombination	6
1.3	Modulare Programmstruktur (Input/Output)	7
1.4	Programminstallation.....	7
1.5	Online-Hilfe und Online-Manual.....	8
2	AQUACHEMISCHE PROZESSE UND PARAMETER.....	9
2.1	Elementspektrum und Speziierung	9
2.2	Haupt- und Nebenelement-Chemie.....	10
2.3	Gleichgewichtsprozesse versus Kinetik.....	11
2.4	Massenwirkungsgesetz und Gleichgewichtskonstante	11
2.5	Nichtideale Lösungen und Aktivitätsmodelle.....	12
2.6	Redoxreaktionen	13
2.7	Komplexbildung	14
2.8	Gleichgewicht mit Festphasen	15
2.9	Oberflächen-Adsorption (Mitfällungsmodelle)	16
2.10	Thermodynamische Basisdaten.....	17
3	PROGRAMMBEDIENUNG	18
3.1	Programmoptionen – das Hauptfenster.....	18
3.2	Optionen und Modellparameter	19
3.2.1	Einstellen des Parameters zum Ladungsausgleich.....	20
3.2.2	Auswahl der thermodynamischen Datenbank	20
3.2.3	Einstellen der Parameter für Stickstoffverbindungen.....	21
3.2.4	Ein-/Ausschalten des Dichteeffektes	22
3.2.5	Ein-/Ausschalten der Cyanid-Komplexe und -Phasen.....	22
3.2.6	Auswahl der Festphasen	23
3.2.7	Parameter für die Oberflächen-Adsorption.....	23
3.2.8	Elektrische Leitfähigkeit.....	24
3.3	Erstellen einer Startlösung (Inputwasser)	25
3.3.1	Die Startlösung	25
3.3.2	Eingabeschablone und Syntax-Regeln	26
3.3.3	Eingabeschablone und Maßeinheiten	27
3.3.4	Berechnung von DIC aus Pufferkapazitäten.....	28
3.3.5	Angaben zu den Festphasen	28
3.4	Chemisches Gleichgewicht	29
3.4.1	Gleichgewichtseinstellung mit Ladungsausgleich.....	29
3.4.2	Gleichgewichtsrechnung	30
3.4.3	Ergebnistabellen	32
3.5	Ladungsbalance und Ionenbilanzfehler	32
3.5.1	Ionenbilanzfehler und Ladungsausgleich	32
3.5.2	Analysedaten und thermodynamisches Gleichgewicht	33
3.6	Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht (Calcitsättigung).....	34
3.6.1	Bewertungstemperatur	34
3.6.2	Berechnung und Ergebnisanzeige	35
3.7	Pufferkapazitäten	36
3.8	Mineralauflösung	37
3.9	Mischen von Lösungen.....	38
3.10	Aufkonzentration (Evaporation) und Verdünnung	39

3.11	Wasserbehandlung und Reaktionen	40
3.11.1	Chemikalien-Zugabe	40
3.11.2	Neutralisation (pH-Anhebung).....	41
3.11.3	Mehrstufen-Neutralisation.....	43
3.11.4	Feststoff-Abtrennung	43
3.11.5	Ansäuerung (pH-Senkung).....	44
3.11.6	Gleichgewicht mit CO ₂ -Gasphase	44
3.11.7	Erwärmen und Abkühlen.....	45
3.11.8	Ergebnisdarstellung: Prozessschemata.....	45
3.11.9	Kombination von Prozessschritten	46
3.12	Trinkwasseraufbereitung (Entsäuerung).....	47
3.12.1	Austreiben mit Luft (offene Belüftung)	47
3.12.2	Einleitung von CO ₂	47
3.12.3	Dosierverfahren	48
3.12.4	Marmorentsäuerung (Kalksteininfiltration).....	48
3.13	Profile und Neutralisationskurven	48
3.13.1	pH-Profile (Säure-Base-Titrationskurven)	49
3.13.2	Reaktionen (Titration)	50
3.13.3	Schrittweise Temperatur-Erhöhung (T-Profile)	51
3.13.4	Schrittweise Aufkonzentration / Verdünnung	51
3.13.5	Ergebnisdarstellung: Diagramme	52
3.14	Verzeichnis- und Filestruktur.....	53
4	ANWENDUNGSBEISPIELE (TUTORIUM)	55
4.1	pH-Bestimmung und Gleichgewichtszusammensetzung.....	55
4.1.1	Salzlösungen.....	55
4.1.2	pH einer schwachen Säure	56
4.1.3	Regenwasser.....	56
4.1.4	Leitungswasser	57
4.1.5	Ammoniak in Gewässern	57
4.2	Ionenbilanzfehler und Ladungsausgleich	59
4.2.1	Haldensickerwasser	59
4.2.2	Ionenbilanzfehler mit und ohne AQUAC.....	60
4.3	Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht	61
4.3.1	Pristines Regenwasser	61
4.3.2	Sickerwasser (Bodenwasser).....	62
4.3.3	Kohlensäure versus Schwefelsäure	62
4.3.4	Auflösung von Calcit in reinem Wasser.....	64
4.3.5	Grund- und Sickerwasser	65
4.3.6	Auflösung von Calcit in natürlichen Systemen	65
4.3.7	Calcit-Auflösung durch Säuren (pH-Profile)	66
4.3.8	Aggressive Kohlensäure.....	68
4.3.9	Berechnung von DIC aus der Pufferkapazität	69
4.3.10	Calcitsättigung eines Wassers nach DIN-Vorschrift	69
4.4	Säuren und Basen	71
4.4.1	Äquivalenzpunkte.....	71
4.4.2	Alkalinitätsbestimmung durch Titrieren.....	71
4.4.3	Natronlauge im CO ₂ -Gas-Gleichgewicht	71
4.4.4	Pufferkapazitäten	72
	LITERATURVERZEICHNIS.....	73
	ANHANG A – ZUR MAßEINHEIT	74
	ANHANG B – TABELLE DER MOLMASSEN.....	75

ANHANG C – FESTPHASEN-LISTEN	76
ANHANG D – LISTE ZUR CHEMIKALIEN-ZUGABE	77
ANHANG E – CALCITSÄTTIGUNG NACH DIN	78
ANHANG F – CARBONAT-GLEICHGEWICHTE	79

Die Software und das Manual wurden sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autor und UIT GmbH für die Richtigkeit von Angaben, Anzeigen sowie eventuelle Druckfehler keine Haftung.

1 EINLEITUNG

Bis zum Ende des 18. Jh. sah man Wasser als *ein* Element an. Sogar James Watt, der Erfinder der Dampfmaschine, glaubte daran. Erst danach setzte sich allmählich die Vorstellung von des Wassers nichtelementarer Natur durch – als H_2O . Wasser zerlegt Stoffe in ihre „Einzelteile“ und verknüpft die Bausteine untereinander neu. Programme wie AQUAC machen es möglich, derartige Prozesse nachzubilden. Schon ein Dutzend Elemente erzeugen weit über 100 Ionen, Komplexe und Moleküle, deren mengenmäßige Verteilung stark von Temperatur, pH-Wert, Redoxpotential und anderen Milieuparametern abhängt. Mit diesem Wissen lassen sich Messdaten prüfen, Varianten simulieren und Vorhersagen treffen.

Das Programm AQUAC basiert auf Erfahrungen, die in zahlreichen UIT-Studien zur geochemischen und Verfahrensmodellierung gesammelt wurden. Seit vier Jahren wird AQUAC ebenfalls zur Planung und Optimierung von Wasserbehandlungsanlagen eingesetzt. Die vorliegende Version bietet dem Anwender ein umfangreiches Repertoire an hydrochemischen - und Wasserbehandlungsprozessen, wobei als chemischer Modellkern das international bewährte U.S.G.S.-Programm PHREEQC [PA99] eingesetzt wird, dessen Bedienung jedoch aufwendig ist und in der Regel Spezialisten vorbehalten bleibt.

Zwei Dinge waren es, die mit AQUAC zu verwirklichen im Vordergrund standen: Zum einen, ein robustes Werkzeug für den Praktiker zur schnellen Entscheidungsfindung zu schaffen – welches keine Vorkenntnisse abverlangt, zum anderen aber auch ein Modell zu liefern, das detaillierte aquachemische Untersuchungen erlaubt.

Das vorliegende Handbuch gliedert sich in drei Teile:

- Kapitel 2:** Aquachemische Prozesse und Parameter
- Kapitel 3:** Programmbedienung
- Kapitel 4:** Anwendungsbeispiele (Tutorium)

Für einen Neueinstieg sei direkt auf die Anwendungsbeispiele in Kap. 4 verwiesen.

Doch auch ohne die vorliegende Programmbeschreibung erhält man durch Menüführung einen Überblick zur Funktionsweise von AQUAC. Dazu starte man mit den voreingestellten Parametern (z. B. Startlösung „mineW“) alle angezeigten Prozessschritte: Ladungsbilanzierung, Mischen, Neutralisation etc. Die berechneten Lösungen können dabei übernommen und als Startlösung an den Anfang eines neuen Prozesses gesetzt werden. Bei diesem Vorgehen variiere man auch die Parameter im Optionsfenster.

1.1 Grundoperationen

Zu den Grundoperationen von AQUAC gehören die Prozesse:

- Ladungsbilanzierung (Bestimmung Ionenbilanzfehler)
- Ladungsausgleich durch pH- bzw. Elementanpassung
- pH-Bestimmung von Salzen, Basen, Säuren
- Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht (Calcitsättigung nach DIN 38404-C10R3)
- Berechnung Pufferkapazitäten
- Ionen-Speziiierung (durch Komplexbildung)
- Redoxreaktionen und Phasengleichgewichte (Auflösen/Ausfällen)
- Mischen und Verdünnen wässriger Lösungen
- Säure- und Basen-Titration auf vorgegebenen pH-Wert
- Reaktionen (Chemikalien-Zugabe, Neutralisation, Ansäuerung, Gleichgewicht mit CO_2 -Gasphase)

- Mineral-Auflösung und Sättigungsindizes
- Evaporation (Aufkonzentration durch Entzug von H_2O)
- Temperatur- und pH-Profile (Neutralisations- und Stabilitätskurven)
- Trinkwasseraufbereitung (Entsäuerung)
- Verfahrensmodellierung (Kombination beliebig vieler Wasserbehandlungsschritte)

Folgende Einstellungen und Optionen stehen dabei zur Verfügung:

- Erzeugung von Inputwässern (Startlösungen)
- Editieren vorhandener Lösungen
- pe-Wert-Fixierung (Einstellen Belüftungsgrad)
- Auswahl von Festphasen aus Vorgabelisten
- Auswahl thermodynamischer Datenbanken
- Auswahl des Adsorptionsmechanismus (Oberflächenkomplexbildung)

Die Parametereinstellung sowie die Erzeugung von Startlösungen erfolgt mittels Editier- und Dialogfeldern. Mit Hilfe der Ladungsbalance können Analysedaten auf Konsistenz geprüft und/oder anhand der exakten Berechnung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts Aussagen zur Calcitsättigung des Wassers getroffen werden (Kriterien der DIN 38404-C10R3 werden erfüllt, der Anwendungsbereich von AQUAC/PHREEQC ist aber größer).

Neben der pH-Bestimmung von Säuren, Basen und Salzlösungen (Chemikalien-Zugabe) wird auch der umgekehrte Weg beschritten: die Berechnung der Chemikaliendosierung aus der pH-Vorgabe (Neutralisieren, Ansäuern).

AQUAC behandelt wässrige Lösungen in ihrer allgemeinen Form als *Suspensionen*, welche neben der eigentlichen Lösung (gelöste Stoffe) auch Feststoffanteile (ungelöste Stoffe) enthalten.

1.2 Wasserbehandlung und Verfahrenskombination

Für verfahrensschemische Zwecke (Wassertechnologie, Wasserreinigung) können wässrige Lösungen mit Chemikalien behandelt werden: Zugabe, Neutralisation, Ansäuerung, Gleichgewicht mit CO_2 -Gasphase. Die Anzahl der Verfahrensschritte ist unbegrenzt und kann mit Mischungen externer Wässer kombiniert werden. Neben der chemischen Zusammensetzung der Prozesslösungen werden die anfallenden Feststoffe und der Chemikalienverbrauch ausgegeben (Zugabedosierung, Reststoffbilanzierung). Ein Beispiel ist in Abb. 1.1 gegeben.

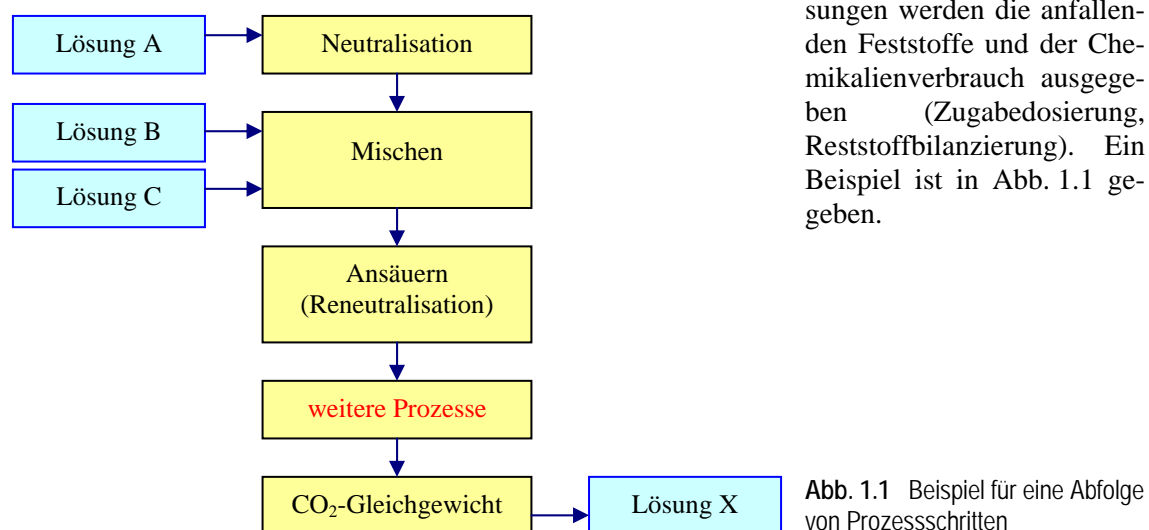


Abb. 1.1 Beispiel für eine Abfolge von Prozessschritten

Alle Zwischenergebnisse (Tabellen und Inputfiles) werden von AQUAC unter einer fortlaufenden Nummer im Dateinamen abgespeichert und stehen für weitergehende Untersuchungen bzw.

Präsentation zur Verfügung. (Die entsprechenden Dateinamen findet man in der unteren Fensterleiste der angezeigten Tabellen.)

1.3 Modulare Programmstruktur (Input/Output)

Die Programmstruktur von AQUAC ist in Abb. 1.2 schematisch angedeutet. Das Programm besteht aus unterschiedlichen Modulen: Teilmodell A, B, C, usw. Jedes Teilmodell wiederum nutzt PHREEQC als chemischen Modellkern. Die Anzahl der PHREEQC-Aufrufe ist bei mehrstufigen Prozessen nicht begrenzt.

Der Daten-Input von AQUAC umfasst drei Kategorien:

- Inputfile der Startlösung (pH, pe, Elementkonzentrationen)
- Parameter der Teilmodelle
- thermodynamische Basisdaten für PHREEQC (Gleichgewichtskonstanten, etc.)

Die Startlösungen befinden sich im Unterverzeichnis INP (Archiv); diese können neu erstellt, editiert oder berechnet werden. Die Parameter der Teilmodelle werden per Dialog vom Anwender eingegeben (Voreinstellungen in `ac.ini`). Die thermodynamischen Basisdaten für PHREEQC sind in Datenbanken zusammengefasst (ASCII-Files) und werden nicht verändert.

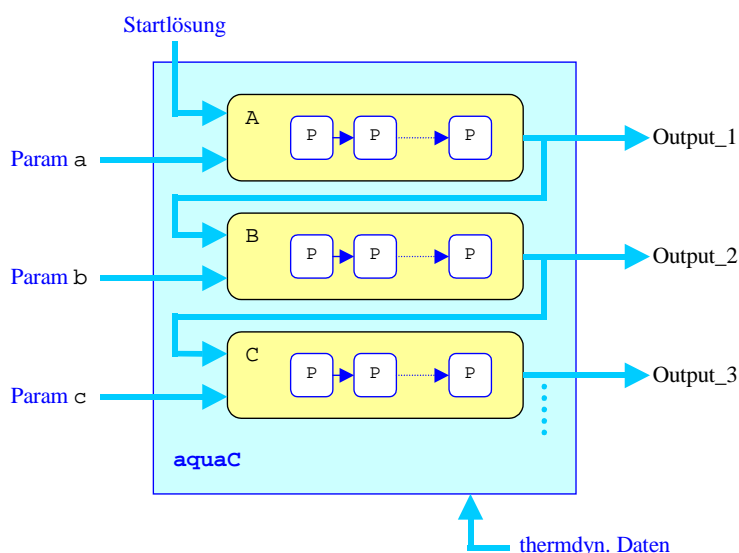


Abb. 1.2 Modulare Programmstruktur: AQUAC umfasst einzelne Teilmodelle A, B, C, ... welche PHREEQC (P) als „Unterprogramm“ mehrfach nutzen

Die Ergebnisse eines Teilmodells werden als Output ausgegeben bzw. an den Anfang eines neuen Prozesses gesetzt. Folgende Formen der Ergebnisdarstellung stehen dem Anwender in AQUAC zur Verfügung:

- Tabellen
- Prozessschemata
- Grafiken
- ASCII-Datenfiles

Für jeden Prozess werden ASCII-Tabellen zur Weiterverarbeitung – z. B. in Excel – angelegt. Außerdem können Schemata und Grafiken direkt von der Bedienoberfläche aus gedruckt werden. Für spezielle Untersuchungen lassen sich sowohl die vollständigen PHREEQC-Outputfiles als auch die PHREEQC-Inputfiles zur externen Weiterverwendung abrufen.

1.4 Programminstallation

Das Programm AQUAC umfasst neben der eigentlichen ausführbaren Datei `ac.exe` noch zahlreiche andere Dateien (DLL's, Packages, INI-Files, Thermodynamische Basisdaten etc.). Diese Dateien werden bei der Programminstallation von der CD beim Starten von `setup.exe` automatisch in ein Verzeichnis kopiert (Voreinstellung: `C:\PROGRAMME\AQUAC`). Die ausführbare Datei wird dabei in die WINDOWS-Programmleiste eingetragen. Zur Verzeichnis- und Filestruktur siehe Abschn. 3.14.

Damit die Bedienoberfläche von AQUAC auf dem Bildschirm nach der Installation genauso aussieht wie in den Abbildungen des vorliegenden Manuals, empfiehlt sich die Bildschirmeinstellung: „Kleine Schriftarten“.

Folgende Beispielwässer werden bei der Programminstallation ins Archiv (INP-Verzeichnis) eingetragen:

H2O	reines Wasser (H ₂ O bei 25 °C)
mineW	saures Bergbauwasser
halde	hochkontaminiertes Haldensickerwasser
GrundW	oberhessisches Grundwasser aus [Ma90]
BspC1 ... BspC5	5 Beispielwässer aus DIN 38404-C10R3 (Tabelle 6)
Cyanid	cyanidhaltiges Grundwasser

Die Startlösungen lassen sich im Archiv löschen bzw. umbenennen (Taste *Archiv*, rechte Maustaste anklicken).

1.5 Online-Hilfe und Online-Manual

Jedes Fenster besitzt eine Taste „?“, mit welcher man das zugehörige Hilfethema aufrufen kann. Per Mausklick auf die entsprechenden Stichwörter kann man anschließend zu anderen Themen wechseln. Die Hilfethemen lassen sich ausdrucken.

In der oberen Leiste eines Hilfefensters kann man zwischen „Inhalt“ und „Index“ wählen. Beim „Inhalt“ öffnet sich das Online-Manual (siehe Abb. 1.3). Beim „Index“ kann man nach Stichwörtern bzw. Themen gezielt suchen. Gibt man zum Beispiel das Wort „Leitfähigkeit“ ein, dann öffnet sich das entsprechende Hilfefenster mit den zugehörigen Erläuterungen.

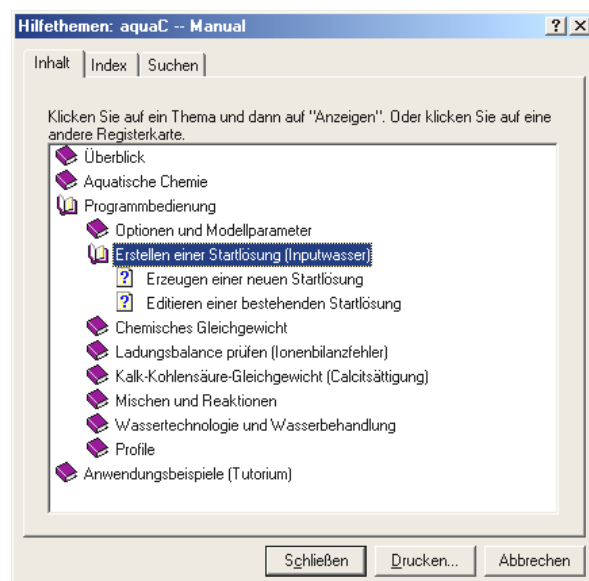


Abb. 1.3 Online-Manual von AQUAC

2 AQUACHEMISCHE PROZESSE UND PARAMETER

Die hydrochemischen Elementarprozesse in AQUAC werden mit Hilfe des U.S.G.S.-Programms PHREEQC [PA99] berechnet. Dazu gehören:

- Ladungsbilanzierung und pH-Anpassung
- Komplexbildung
- Gleichgewichtseinstellung mit Festphasen
- Gleichgewichtseinstellung mit Gasphasen (CO₂)
- Redoxreaktionen
- Mitfällung / Adsorption

unter Berücksichtigung der interionischen Wechselwirkungen (Aktivitätsmodelle). In diesem Kapitel werden die wichtigsten Modellparameter und aquatischen Prozesse in kurzen Zügen dargestellt. Für weitergehende Fragen seien die folgenden Lehrbüchern und Monographien zur aquatischen Chemie empfohlen:

[Si96]	L. Sigg und W. Stumm: Aquatische Chemie
[AP93]	C.A.J. Appelo and D. Postma: Geochemistry, Groundwater and Pollution
[MH93]	F.M.M. Morel, J.G. Hering: Principles and Applications of Aquatic Chemistry
[PA99]	David L. Parkhurst and C.A.J. Appelo: User's guide to PHREEQC (version 2)

[Den zuletzt genannten Report erhält man im Zusammenhang mit PHREEQC kostenfrei über die Internetadresse des U.S. Geological Survey: <http://water.usgs.gov/software>.]

2.1 Elementspektrum und Speziierung

Neben pH, pe und Temperatur T wird die wässrige Lösung durch die Konzentrationen der vorgegebenen Elemente definiert. In AQUAC stehen folgende chemischen „Elemente“ – in alphabetischer Reihenfolge – zur Auswahl:

Ag, Al, As, B, Ba, Br, C(-4), C(4), Ca, Cd, Cl, Cr, Cu, Cyanide, Hg, F, Fe, Fe(2), Fe(3), I, K, Li, Mg, Mn, N(-3), N(0), N(3), N(5), Na, Ni, O(0), P, Pb, S(-2), S(6), Si, Sr, U, Zn

Die Oxidationszahlen in den runden Klammern bezeichnen den Oxidationszustand (valence state). Typische Vertreter für Elemente in Oxidationsstufen sind:

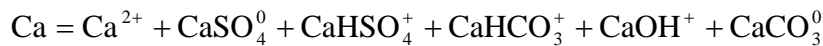
C(-4):	CH ₄	
C(4):	HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ⁻² , CO ₂	(DIC = Dissolved Inorganic Carbon)
S(-2):	H ₂ S, HS ⁻ , S ⁻²	
S(6):	SO ₄ ⁻²	(Sulfate)
N(-3):	NH ₄ ⁺ , NH ₃	(Ammonium)
N(0):	N ₂	
N(3):	NO ₂ ⁻	(Nitrite)
N(5):	NO ₃ ⁻	(Nitrate)

Dabei gilt, dass die Gesamtkonzentration eines Elementes immer die Summe aller auftretenden Oxidationszustände ist: z. B. Fe = Fe(2) + Fe(3).

[Der Umfang der Elementliste hängt von der thermodynamischen Datenbank ab und wird von wateq4f und minteq vollständig unterstützt. Bei „kleineren“ Datenbanken wie phreeqc reduziert das Programm automatisch die oben genannte Liste auf die zugelassenen Elemente. Die „Elemente“ Cr, Hg und Cyanide werden nur von der Datenbank „minteq.dat“ unterstützt.]

In der wässrigen Phase bilden sich aus dieser begrenzten Zahl an Elementen bis zu 200 Spezies (Ionen, Moleküle, Komplexe), deren mengenmäßige Verteilung durch die thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten – unter Einhaltung der Massen- und Ladungsbalance – eindeutig vorgegeben ist. Mathematisch wird dieses Problem auf polynomische Gleichungen abgebildet, die PHREEQC mittels der Newton-Raphson-Methode löst: Durch Probieren (Trial and Error) wird ein Näherungswert eingesetzt und durch sukzessive Iteration verbessert.

Beispiel zur Speziation: In natürlichen Wässern tritt das Element Ca in folgenden Formen auf:



Bei den meisten Analyseverfahren können diese Komplexe (Ionenpaare) jedoch nicht unterschieden werden; das Symbol „Ca“ stellt daher einen Summenparameter dar.

Während als Dateninput die Elementkonzentrationen c verwendet werden (Analysedaten), erfolgt die Gleichgewichtsberechnung mittels der Ionenaktivitäten a , die in das Massenwirkungsgesetz eingehen (siehe Abschn. 2.4). Ionenaktivitäten werden mit Aktivitätsmodellen berechnet (siehe dazu Abschn. 2.5). Zu den Maßeinheiten sei auf Anhang A verwiesen.

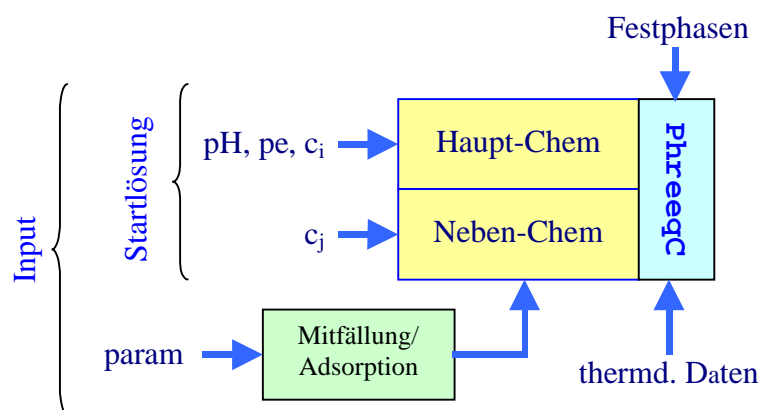
2.2 Haupt- und Nebenelement-Chemie

Bei der Modellierung ist es sinnvoll, zwischen der Haupt- und Nebenelement-Chemie zu unterscheiden. So wird das Verhalten der Neben- und Spurelemente durch das von den Hauptelementen gesteuerte chemische Milieu dominiert. Unter oxidierenden Bedingungen (hohes Redoxpotenzial) gilt beispielsweise:

„Hauptchemie“: Parameter: pH, pe, T
Elemente: Al, C(4), Ca, Cl, Fe(2), Fe(3), K, Mg, Na, S(6)

Im anderen Fall, unter reduzierenden Bedingungen (niedriges Redoxpotenzial) treten Elemente mit niedriger Oxidationszahl in den Vordergrund: C(-4), S(-2) etc.

Die Inputdaten für die Haupt- und Nebenelement-Chemie sind in Abb. 2.1 schematisch dargestellt. Die „Gesamtchemie“ basiert auf der thermodynamischen Datenbank (Gleichgewichtskonstanten, etc.). Die Werte für pH, pe und die Elementkonzentrationen werden aus dem Inputfile



der Startlösung eingelesen. Durch diese Daten und die Vorgabe der Festphasen zur Gleichgewichtseinstellung ist die Hauptchemie vollständig festgelegt.

Abb. 2.1 Inputdaten für die Haupt- und Nebenelement-Chemie

Zur realitätsnahen Beschreibung der Nebenelement-Chemie (Schwermetalle) sind Mitfällungs- bzw. Adsorptionsmodelle erforderlich, die zusätzliche Parameter enthalten. Der Einfluss dieser Prozesse auf die Hauptchemie ist dabei vernachlässigbar. Da es sich bei der (Schwer-) Metalladsorption um komplizierte Mechanismen handelt, die von zahlreichen äußeren Faktoren abhängen, gibt es kein Universalrezept zu deren Beschreibung. AQUAC bietet dazu verschiedene Modelle (siehe Abschn. 2.9), welche Trends bzw. obere/untere Schranken für den Konzentrationsverlauf zu

geben in der Lage sind. Genaue Zahlenwerte für die freien Parameter müssen allerdings an die konkreten Bedingungen – z. B. experimentelle Fällungskurven – angepasst werden. Als Hilfe bei dieser Modellkalibrierung empfiehlt sich das Modul „pH-Profil“.

2.3 Gleichgewichtsprozesse versus Kinetik

Bei einer chemischen Reaktion unterscheidet man zwischen:

- Reaktionsthermodynamik
- Reaktionskinetik

Die Thermodynamik bestimmt das Konzentrationsverhältnis der beteiligten Reaktionspartner im Gleichgewicht und damit, ob die Reaktion überhaupt möglich ist. Sie macht Aussagen zur *Richtung* und zum möglichen Ausmaß der chemischen Reaktion.

Die Kinetik beschreibt, nach welcher Zeitspanne das Gleichgewicht erreicht wird.

AQUAC beschreibt in erster Linie die Reaktionsthermodynamik (Gleichgewichtsprozesse) im aquatischen System und benutzt zur Lösung des entsprechenden Differentialgleichungssystems PHREEQC. Die Kinetik wird nur qualitativ erfasst, und zwar indem kinetisch stark gehemmte oder sehr langsam ablaufende Prozesse (Fällungsprozesse, Redoxreaktionen) durch Ein-/Aus-schalten der entsprechenden Phasen und Reaktionen berücksichtigt werden.

2.4 Massenwirkungsgesetz und Gleichgewichtskonstante

Der in AQUAC verwendete Modellkern PHREEQC berechnet chemische Gleichgewichtsprozesse. Chemisches Gleichgewicht in einem abgeschlossenen System bedeutet maximale thermodynamische Stabilität. Im Gleichgewicht gibt es keine chemische Energie, um die Massenverteilung zwischen den Ausgangsstoffen und Reaktionsprodukten zu verändern. Chemische Prozesse der Assoziation/Dissoziation, Auflösung/Fällung, Komplexbildung und Redoxreaktionen lassen sich formal schreiben als



mit A, B, C, D als den an der Reaktion beteiligten Ionen und a, b, c, d als stöchiometrische Koeffizienten (≥ 0). Im Gleichgewichtszustand gilt dann das *Massenwirkungsgesetz*

$$(2.2) \quad k = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

mit k als der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante. Gleichgewichtskonstanten sind stark temperaturabhängig; entsprechende Temperaturkorrekturen bei Abweichungen vom Bezugswert 25 °C werden in PHREEQC automatisch vorgenommen.

Die eckigen Klammern in der oberen Gleichung symbolisieren die Ionenaktivität. Diese ist nur im Idealfall einer unendlich verdünnten Lösung gleichzusetzen mit der analytisch gemessenen Konzentration; im allgemeinen Fall sind die Ionenaktivitäten stets kleiner als die Konzentrationen und werden mit Aktivitätsmodellen berechnet (siehe Abschn. 2.5).

Die Gleichgewichtskonstanten k in Form von log k-Werten sind Bestandteil der thermodynamischen Datenbibliothek (siehe Abschn. 2.10). Sie sind für jede Reaktions- bzw. Bildungsgleichung angegeben und variieren über mehrere Größenordnungen.

Die Gleichgewichtsthermodynamik kennt keinen Zeitparameter. Für langsame Prozesse, die während der betrachteten Zeitskala nicht zum Gleichgewicht gelangen, müssen daher anstelle

des Massenwirkungsgesetzes kinetische Gleichungen herangezogen werden, die auf Reaktionsraten beruhen. Kinetikprozesse sind allerdings nicht Gegenstand von AQUAC.

[In der Datenbank sind Reaktionsgleichungen und $\log k$ -Werte für alle Prozesse angegeben, unabhängig davon, ob es sich um kinetisch schnelle oder langsame Umwandlungen handelt. Die entsprechenden Voreinstellungen zur Berücksichtigung derartiger Effekte müssen daher stets vor Beginn einer PHREEQC-Rechnung vorgenommen werden. Im Fall der Fällungskinetik übernimmt AQUAC einen Teil der Entscheidungen, indem es dem Anwender eine Liste mit Festphasen vorgibt, die nur die Phasen enthält, welche vorrangig ausfallen (amorphe Phasen im Gegensatz zu kristallinen Phasen).]

2.5 Nichtideale Lösungen und Aktivitätsmodelle

Die Ionen unterliegen in einer Lösung ständig dem Einfluss des von allen anderen Ionen aufgebauten elektrischen Feldes. So müssen bei der Bildung einer Verbindung die Bindungspartner bei ihrer Annäherung zunächst die elektrostatische Anziehung der sie umgebenden entgegengesetzt geladenen Ionenwolke überwinden. Die dabei aufzubringende Energie geht vom Gewinn der freien Reaktionsenthalpie ab. Formal wird diese (nicht thermodynamisch bedingte) Verringerung der freien Reaktionsenthalpie durch eine Herabsetzung der thermodynamisch wirksamen Konzentrationen c ausgedrückt. Der Einfluss der Ionenwolke hängt ab von den Ionenladungen z_i und den molaren Konzentrationen m_i sämtlicher Ionen in der Lösung und wird durch die Ionenstärke ausgedrückt [mol kg^{-1}]:

$$(2.3) \quad I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i$$

In den Rechnungen wird daher nicht von den analytisch messbaren *Konzentrationen* c , sondern von den *Aktivitäten* a ausgegangen. Beide Größen sind durch den Aktivitätskoeffizienten $\gamma \leq 1$ miteinander verknüpft [mol kg^{-1}]:

$$(2.4) \quad a = \gamma c$$

Je größer die Zahl der in einer Lösung beteiligten Ionen ist, desto höher ist die Ionenstärke und desto mehr weicht der Aktivitätskoeffizient von seinem Idealwert 1 ab. Für stark verdünnte Lösungen ($I < 0,001 \text{ mol kg}^{-1}$) hat der Aktivitätskoeffizient den Wert nahezu 1; in diesem Fall sind Aktivität und Konzentration praktisch gleich. Für verdünnte Lösungen ($I < 0,3 \text{ mol kg}^{-1}$) gilt: Je höher die Konzentration aller Ionen in der Lösung ist, desto mehr sinkt der Aktivitätskoeffizient unter 1. In Lösungen mit $I > 0,3 \text{ mol kg}^{-1}$ gewinnen zunehmend ionenspezifische Parameter an Bedeutung, die das weitere Absinken von γ dämpfen, so dass zwischen $I = 0,5$ und $I = 0,7 \text{ mol kg}^{-1}$ annähernd konstante Werte erreicht werden.

Zur Vereinfachung ist es meist üblich, die Konzentration bzw. Aktivität durch runde bzw. eckige Klammern anzugeben, welche das chemische Symbol einschließen: $c_{\text{Ca}^{+2}} = (\text{Ca}^{+2})$ bzw. $a_{\text{Ca}^{+2}} = [\text{Ca}^{+2}]$.

Die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten basiert auf der theoretisch begründeten DEBYE-HÜCKEL-Gleichung, in der man die Ionen als starre Kugeln betrachtet, um die sich eine diffuse Ladungsverteilung mit einer entgegengesetzten Überschussladung zum betrachteten Ion bildet. Da eine Festlegung von Ionenradien – außer für einfache Metallionen – äußerst schwierig ist, wird meist ein vereinfachtes Modell, die *empirische* DAVIES-Gleichung verwendet:

$$(2.5) \quad \log \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 \cdot I \right)$$

Diese Gleichung ist in ihrer Struktur der DEBYE-HÜCKEL-Gleichung angelehnt, wobei allerdings anstelle der individuellen Ionenparameter *ein* temperaturabhängiger Parameter A tritt:

$$(2.6) \quad A = \frac{1.82 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^{-1/2}$$

Für $T = 298,15 \text{ K}$ und $\epsilon = 78,3$ folgt daraus $A \approx 0,5 (\text{mol/L})^{-1/2}$. Ferner wird der Einfluss des Dielektrikums durch den Zusatzterm $0,3 I$ ausgedrückt. Für neutrale Ionen ($z = 0$) reduziert sich diese Gleichung auf die SETCHENOW-Gleichung $\log \gamma_i = bI$, wobei in PHREEQC per Voreinstellung der Wert $b = 0,1$ verwendet wird.

Die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten erfolgt in PHREEQC entweder nach der DAVIES-Gleichung (Standardeinstellung) oder nach der DEBYE-HÜCKEL-Gleichung, welche den Ionenradius berücksichtigt. Die Auswahl des Aktivitätsmodells wird in der thermodynamischen Datenbank festgelegt.

Gegenüber der DEBYE-HÜCKEL-Gleichung, welche nur bis etwa $I = 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ gilt, besitzt die DAVIES-Gleichung einen größeren Anwendungsbereich, indem sie einen quasi-konstanten Wert für den Aktivitätskoeffizienten γ im Bereich $I = 0,3 \dots 0,7 \text{ mol kg}^{-1}$ liefert.

Die Berechnung der Ionenaktivität ist ein iterativer Prozess: Der Aktivitätskoeffizient wird aus der Ionenstärke I berechnet; die Ionenstärke ergibt sich aus der Speziesverteilung; die Speziesverteilung folgt wiederum aus dem Massenwirkungsgesetz, in das die Ionenaktivität und die Gleichgewichtskonstante $\log K$ eingehen.

2.6 Redoxreaktionen

Redoxreaktionen sind Prozesse, bei denen *Elektronen* ausgetauscht werden. Sie besitzen damit formale Ähnlichkeit mit Säure/Base-Reaktionen, bei denen Protonen ausgetauscht werden. Redoxreaktionen sind häufig langsam – in der Regel viel langsamer als Säure/Base-Reaktionen. Dementsprechend stellen sich die Gleichgewichte nicht immer ein. Redoxprozesse können allerdings durch Mikroorganismen „katalysiert“ und somit beschleunigt werden.

Analog zum pH-Wert wird der pe-Wert als ein Maß für die Intensität eines Redoxgleichgewichtes (negativer dekadischer Logarithmus der Elektronenbalance) definiert:

$$(2.7) \quad \text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad , \quad \text{pe} = -\log [\text{e}^-]$$

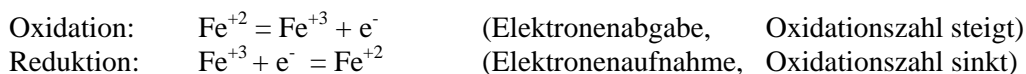
Genauso wie ein niedriger pH-Wert hohe H^+ -Aktivität und saure Bedingungen anzeigt, bedeutet ein niedriger pe-Wert eine hohe Elektronenaktivität und reduzierende Bedingungen. Zwischen dem gemessenen Redoxpotenzial [in V] und dem pe-Wert besteht die Beziehung:

$$(2.8) \quad \text{pe} = \frac{F}{\ln 10 \cdot RT} E_H = \frac{F}{2.303 \cdot RT} E_H$$

mit der FARADAY-Konstante $F = 96\,490 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ und der Gaskonstanten $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Für 25° C ($T = 298,15 \text{ K}$) folgt daraus die einfache Gleichung:

$$(2.9) \quad \text{pe} = E_H [\text{V}] / 0,059$$

An den Redoxprozessen nehmen alle die Elemente teil, die in mindestens zwei Oxidationsstufen auftreten, zum Beispiel $\text{Fe}(2)$ und $\text{Fe}(3)$. Dann gilt:



oder allgemein



mit k als zugehöriger Gleichgewichtskonstante. Eine einfache Umrechnung liefert für diese allgemeine Redoxgleichung die Beziehung

$$(2.11) \quad pe = \frac{1}{n} \left(\log k - \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \right)$$

Aus ihr folgt mit $\log k = 13,02$ für die Fe(3)-Reduktion bzw. Fe(2)-Oxidation die Gleichung

$$(2.12) \quad pe = 13,02 - \log \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}]}$$

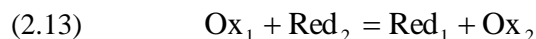
Der pe -Wert wird demnach durch das Aktivitätsverhältnis der Spezies bestimmt, zwischen denen der Elektronenaustausch stattfindet (Redoxpaar). Die Ionenaktivitäten $[\text{Fe}^{+2}]$ und $[\text{Fe}^{+3}]$ sind mit den messbaren Totalkonzentrationen über Komplex-, Hydrolyse- bzw. Bodenkörpergleichgewichte ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Fällung) verbunden.

Auch bei Berücksichtigung aller dieser Zusammenhänge stimmt der aus Analysedaten für Fe(2) und Fe(3) nach Gl. (2.12) berechnete Wert häufig nicht mit dem pe -Wert aus dem gemessenen Redoxpotenzial überein. Dafür gibt es verschiedene Ursachen:

- Die Geschwindigkeit der Fe(2)-Oxidation ist pH-abhängig. Im sauren Bereich ist die Reaktion kinetisch gehemmt; das Redoxgleichgewicht stellt sich erst nach Tagen ein.
- Bei $\text{pH} > 3$ beginnt die Ausfällung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Die sich damit bildenden Kolloide und Schwebeteilchen erhöhen den gemessenen Fe(3)-Wert. Erst eine Ultrafiltration ($\leq 10 \text{ nm}$) vermag die Feststoffteilchen von den gelösten Ionen und Molekülen, wie sie das Programm berechnet, zu trennen.
- Mit der bei einem pH-Anstieg rasch abnehmenden Konzentration des elektrochemisch aktiven Fe^{3+} durch Hydrolyse und Ausfällung sinkt auch die Geschwindigkeit des Elektronenaustausches dieses Redoxpaares an der Messelektrode. Infolgedessen beeinflussen und bestimmen andere Redoxprozesse mit geringerer Austauschstromdichte (Nitratreduktion, Sauerstoffreduktion) das Elektrodenpotenzial E_H .

Die wichtigsten Elemente, die an Redoxprozessen teilnehmen, sind C, O, N, S, Fe und Mn. Im Wesentlichen sind es die Elemente, die auch in der belebten Materie eine Hauptrolle spielen (bis auf P). Die Stoffwechselprozesse in lebenden Organismen sind – formal betrachtet – Redoxreaktionen.

Elektronen kommen in Lösungen *nicht* als reale Spezies vor. Darin unterscheiden sich Redoxprozesse von Säure/Base-Reaktionen, bei denen H^+ -Ionen in hydratisierter Form auftreten. Reaktionsgleichungen mit Elektronen – wie z. B. Gl. (2.10) – bezeichnet man deshalb als *Halbreaktionen*. Erst die Kombination zweier Halbreaktionen führt zur Eliminierung der Elektronen und liefert so die komplette Reaktionsgleichung:



Dabei werden n Elektronen von Red_2 auf Ox_1 übertragen.

2.7 Komplexbildung

Eine große Zahl der berechneten Spezies sind Komplexe. Das sind relativ stabile geladene bzw. neutrale Verbindungen, die sich aus einem zentralen komplexbildenden Ion (Metall) mit einer den äußeren Bedingungen entsprechenden Menge Liganden (OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- usw.) zusammensetzt. Beispiel: Al bildet mit dem Liganden OH^- u. a. folgende Komplexe:



Die Komplexbildung wird durch entsprechende $\log k$ -Werte in der Datenbank definiert.

Die Fähigkeit zur Komplexbildung ist eine generelle Eigenschaft der Metalle. Sie nimmt mit steigender Ladung des Zentralions zu und wird durch dessen Elektronenstruktur stark beeinflusst. Das betrifft besonders die Übergangselemente, deren unvollständig besetzte d- und/oder f-Orbitale die Ausbildung vielfältiger koordinativer Bindungen ermöglichen, wobei zahlreiche Spezies unterschiedlicher Stabilität entstehen.

Komplexverbindungen mit OH^- als Liganden, die sich durch Reaktion mit dem Lösungswasser bei pH-Zunahme bilden (Hydrolyse), sind die Vorprodukte der Metallhydroxide und -oxidhydrate, die bei 2wertig geladenen Metallen generell und bei Schwermetallen bereits bei 2wertigen Elementen schwerlöslich sind. Damit besitzt die Komplexbildung Einfluss auf die Mobilität von Metallionen. Die *Gesamtlöslichkeit* eines Metalls ist damit gegeben durch:

$$[\text{Me}]_{\text{gelöst}} = [\text{Me}^{n+}] + [\text{MeKomplexe}]$$

2.8 Gleichgewicht mit Festphasen

In diesem Abschnitt werden die Grundbeziehungen der Auflösung/Fällung von Festphasen behandelt. Bei einer Auflösungs/Fällungs-Reaktion vom Typ



mit A_aB_b als Festphase folgt aus dem Massenwirkungsgesetz Gl. (2.2) und der Konvention

$$(2.15) \quad [\text{A}_a\text{B}_b] = 1$$

die Beziehung

$$(2.16) \quad k = [\text{A}]^a[\text{B}]^b \Leftrightarrow \text{Aktivitäten im Gleichgewicht}$$

Die Gleichgewichtskonstanten sind in Form von $\log k$ -Werten in der thermodynamischen Datenbank für jede Phase angegeben. Darüber hinaus definiert man das Löslichkeitsprodukt (ion activity product)

$$(2.17) \quad \text{IAP} = [\text{A}]^a[\text{B}]^b \Leftrightarrow \text{Aktivitäten in der wässrigen Lösung}$$

Wird das Löslichkeitsprodukt IAP in einer Lösung unterschritten, so kann das entsprechende Mineral aufgelöst werden; wird das Löslichkeitsprodukt überschritten, ist eine Fällung möglich. Der Sättigungszustand einer Lösung gegenüber einem Mineral wird mit dem

$$(2.18) \quad \text{Sättigungsindex} \quad \text{SI} = \log \frac{\text{IAP}}{k}$$

beschrieben. Für $\text{SI} = 0$ befindet sich die Lösung im Gleichgewicht mit der Festphase; $\text{SI} < 0$ bedeutet Untersättigung, und $\text{SI} > 0$ bedeutet Übersättigung. Die Löslichkeit eines Stoffes wird beeinflusst einerseits durch die Anwesenheit anderer Ionen, da die Ionenstärke die Aktivität verringert (siehe Abschn. 2.5), und andererseits durch die Komplexbildung, welche die Konzentration an freien Metallionen verringert (siehe Abschn. 2.7).

Der Sättigungsindex sowie die Menge der ausgefallenen Festphasen wird als Funktion des pH-Werts und der Temperatur in AQUAC graphisch dargestellt (siehe pH-Profil, T-Profil, Reaktionen etc.).

Wegen der teilweise langsamen Kinetik der Auflösung/Fällung wird nicht in jedem Fall das Gleichgewicht erreicht. So ist bei mehreren möglichen Festphasen gleicher chemischer Zusammensetzung nur die Phase mit der geringsten Löslichkeit die stabilste. Obwohl die amorphen Phasen eine höhere Löslichkeit besitzen als die kristallinen Phasen gleicher Zusammensetzung,

fällt meist nicht die stabilste Phase, sondern die amorphe Phase als kinetisch günstigste Phase aus. Erst nach langen Zeiten wandelt sich in einem Alterungsprozess die amorphe Phase in eine stabile (kristalline) Phase um.

Die Fällungskinetik wird in den Rechnungen dadurch simuliert, dass man aus der gesamten Phasenliste der thermodynamischen Datenbank nur eine begrenzte Zahl von Festphasen auswählt und sie mit der Lösung ins Gleichgewicht bringt. Das sind diejenigen Festphasen, von denen man erwartet, dass sie zuerst ausfallen (meist amorphe Phasen). So empfiehlt es sich, für die Verfahrensmodellierung die Festphasen aus Tab. C1 in Anhang C einzubeziehen (siehe auch Abschn. 3.2.6).

2.9 Oberflächen-Adsorption (Mitfällungsmodelle)

Bei Fällungsreaktionen werden gelöste Stoffe, wie z. B. Schwermetalle, aus der Lösung *mitgefällt*; ihre Konzentration nimmt also ab, obwohl deren Löslichkeitsprodukt noch nicht überschritten worden ist. Dieses Phänomen wurde bei der Fällung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gut untersucht. Man stellte dabei fest, dass die Effekte der Mitfällung nur auf die Sorption der mitgefällten Stoffe an den bei der $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Fällung neu entstandenen Oberflächen zurückzuführen sind.

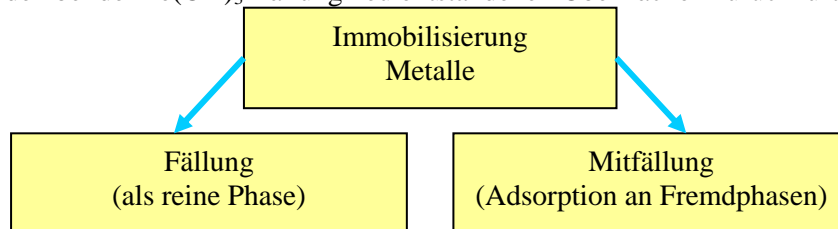


Abb. 2.2 Möglichkeiten der Metall-Immobilisierung in AQUAC

Mitfällungsreaktionen an den Oberflächen fester Phasen (Kolloi-

den) tragen daher zur Immobilisierung der Spurenelemente bei. Ein Metall kann demzufolge auf zweierlei Art aus der Lösung entfernt werden (siehe Abb. 2.2):

- (a) durch Fällung in Form einer „reinen“ Phase (Rechnung *ohne* Oberfl.-Adsorption)
- (b) durch Adsorption an Fremdphasen wie $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Rechnung *mit* Oberfl.-Adsorption)

Oftmals verwendet man in der Hydrochemie zur Beschreibung der Sorptionsprozesse so genannte K_d -Verteilungskoeffizienten bzw. empirischen Adsorptions-Isothermen (z. B. FREUNDLICH- oder LANGMUIR-Isothermen). Das vorliegende Modell hingegen beschreibt die Sorption als Oberflächen-Komplexbildung.

Hinter diesem Zugang verbirgt sich die Tatsache, dass die meisten in der Natur vorkommenden hydratisierten Feststoffe an ihrer Oberfläche funktionelle Gruppen wie z. B. $-\text{OH}$ oder $-\text{COOH}$ tragen. Diese Gruppen ermöglichen vielseitige Adsorptions-Reaktionen mit den gelösten Stoffen.

Die Bildung von Oberflächenladungskomplexen wird mit dem Doppelschicht-Modell von DZOMBAK und MOREL [Dz90] beschrieben. Danach werden die Metall-Ionen an die pH-abhängig mit elektrisch positiv und/oder negativ geladenen Atomgruppen besetzte Eisen(III)-(hydr)oxid-Oberfläche assoziiert. Die konditionalen Konstanten dieser Assoziations/Dissoziations-Reaktionen sind von der elektrischen Ladung an der Hydroxid-Oberfläche abhängig und werden über die Oberflächenladung berechnet.

Das vorliegende Adsorptionsmodell kennt zwei Arten von Oberflächengruppen: Plätze für die starke Adsorption (Hfo_s) und Plätze für die schwache Adsorption (Hfo_w); Hfo ist die Abkürzung für Hydrated ferric oxide. Beide Adsorptionsarten (master surface species) werden von den zu PHREEQC gehörenden Basisdaten unterstützt.

In dieser Notation lässt sich die Diskussion zu Abb. 2.2 wie folgt konkretisieren: ein Metall-Ion Me^{+2} kann bei entsprechenden pH-Bedingungen sowohl

als „reine“ Phase:	$\text{Me}(\text{OH})_2$
als auch als OF-Komplex	Hfo_sOMe^+ , Hfo_wOMe^+ , ...

aus der Lösung ausgeschieden werden:

2.10 Thermodynamische Basisdaten

Alle PHREEQC-Rechnungen basieren auf thermodynamischen Daten für jede einzelne Spezies; diese werden aus *Datenbanken* (ASCII-Files) eingelesen. Dazu gehören:

- die Reaktionskonstante bzw. Gleichgewichtskonstante ($\log k$) bei 25 °C
- die Reaktionsenthalpie des betreffenden Bildungsgleichgewichtes (ΔH) bei 25 °C
- die Koeffizienten zur Temperaturabhängigkeit von $\log k$
- die Koeffizienten zur Aktivitätsberechnung nach DEBYE-HÜCKEL

(Bis auf die Reaktionskonstante $\log k$ werden bei fehlenden Angaben automatisch Default-Werte herangezogen.) Diese Stoffdaten bestimmen die Bildung der chemischen Spezies eines Elementes, also die gesamte Speziesverteilung in der wässrigen Lösung. Entsprechende Daten und Konstanten gibt es auch für Phasen, Oberflächenkomplexe und Ionenaustauscher.

Zur Modellierung stehen in AQUAC folgende Datenbibliotheken zur Verfügung:

- `wateq4f.dat` (Voreinstellung)
- `minteq.dat`
- `phreeqc.dat`

Alle drei Files gehören zum Lieferumfang von PHREEQC. Man beachte jedoch, dass gegenwärtig eine Vielzahl von Datenbanken existiert. Grob gesprochen unterhält jede Einrichtung ihre „eigene“ Datenbank mit für spezielle Zwecke ausgerichteten Element- und Phasenlisten. Das „Editieren“ von Datenbanken durch Hinzufügen oder Verändern einzelner Phasen und/oder Parameter ist allerdings nicht unproblematisch. Das hat folgende Gründe:

Innerhalb einer Datenbank sind die einzelnen Parameter und Konstanten nicht unabhängig voneinander. Ähnlich wie bei der Aktivitätsberechnung hängen hier die thermodynamischen Parameter einer Spezies indirekt von den Parametern aller anderen Spezies ab, und in den meisten Fällen sind diese gegenseitigen Einflüsse nicht vernachlässigbar. Daher ist es nicht ohne weiteres möglich, *einzelne* Gleichgewichtskonstanten in der Datenbank auszutauschen oder durch Tabellen- bzw. Literaturwerte zu ersetzen. Ausnahmen sind lediglich dort erlaubt, wo die „Hauptchemie“, beispielsweise durch Hinzufügen einzelner Spuren- oder Nebenelemente, nicht oder nur äußerst gering beeinflusst wird.

Es gehört zur Modellphilosophie von AQUAC, dass die Basisdatenbank selbst *nicht* verändert wird. Alle zusätzlichen Phasen für „Nebenelemente“, die man zur Modellierung benötigt, aber in den Bibliotheken fehlen, schreibt das Programm als eine Art „Vorspann“ in den PHREEQC - Inputfile und definiert auf diese Weise die fehlenden Parameter.

3 PROGRAMMBEDIENUNG

3.1 Programmooptionen – das Hauptfenster

Die einzelnen Reaktions- und Prozessschritte sind im Hauptfenster von AQUAC dargestellt und werden direkt von dieser Oberfläche aus bedient (siehe Abb. 3.1). Es enthält Module für:

- | | |
|---|------------------------------------|
| • Ionenbilanzfehler | Taste <i>Ladungsbilanz</i> |
| • chemisches Gleichgewicht / Ladungsausgleich | Taste <i>Gleichgewicht</i> |
| • Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht | Taste <i>Kalk-Kohlensäure</i> |
| • Säure- und Basekapazitäten | Taste <i>Pufferkapazität</i> |
| • Chemikalien-Zugabe | Taste <i>Zugabe</i> |
| • Mineral-Auflösung | Taste <i>Mineral-Auflösung</i> |
| • Neutralisation | Taste <i>pH-Anhebung</i> |
| • Ansäuerung | Taste <i>pH-Senkung</i> |
| • Temperatur-Änderung (Erwärmen / Abkühlen) | Taste <i>Evapor. / Temp.</i> |
| • Aufkonzentration (Evaporation) und Verdünnung | Taste <i>Evapor. / Temp.</i> |
| • Gleichgewichtseinstellung mit CO ₂ -Gasphase | Taste <i>CO₂-Gas</i> |
| • Mischen mehrerer Lösungen | Taste <i>Mischen</i> |
| • pH-Profile (Neutralisationskurven) | Taste <i>pH-Wert</i> |
| • Temperaturprofile | Taste <i>Temperatur</i> |
| • mehrstufige Chemikalienzugabe (Titration) | Taste <i>Reaktionen</i> |
| • Trinkwasseraufbereitung (Entsäuerung) | Taste <i>Wasseraufbereitung</i> |
| • Abtrennung von Festphasen | Taste <i>Festphasen-Abtrennung</i> |

welche durch das Betätigen des entsprechenden Schalters aufgerufen werden. Nach Beendigung jedes einzelnen Prozessschrittes kehrt man wieder zum Hauptfenster zurück.

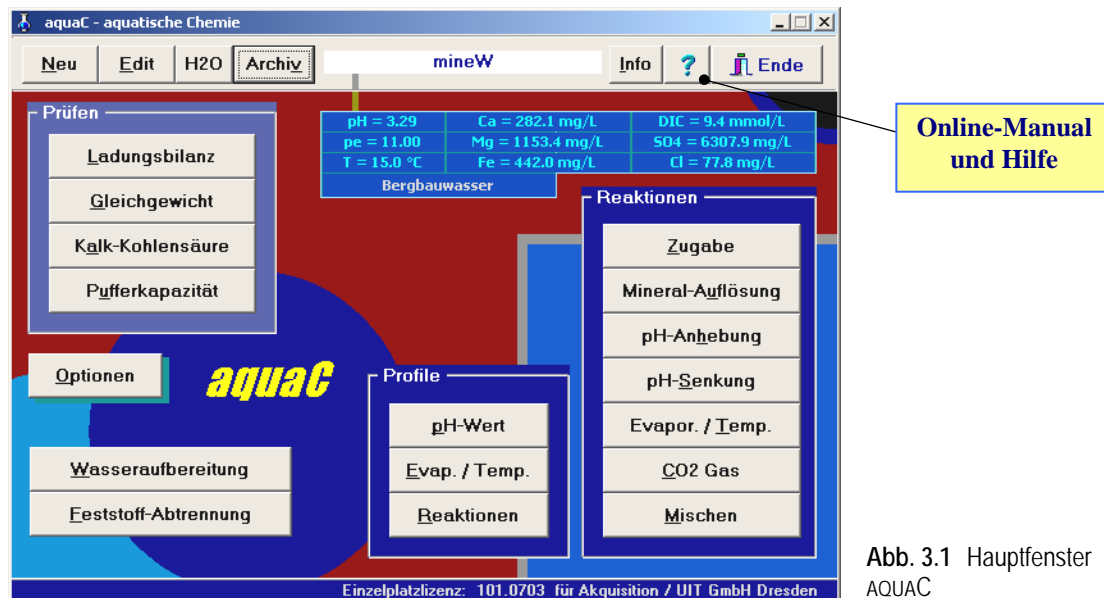


Abb. 3.1 Hauptfenster von AQUAC

Ferner gehören zum Hauptfenster die Schalter

- *Optionen* zur Einstellung der Modellparameter
- *Neu* zur Neuerstellung eines Inputwassers (Startlösung)
- *Edit* zum Editieren eines Inputwassers (Startlösung)

- *H2O* zum Erstellen des reinen Wassers „H2O“
- *Archiv* zur Auswahl des Inputwassers (Startlösung) aus dem Verzeichnis INP

Der Name des aktuellen Inputwassers – Startlösung für jede Simulation – wird in der oberen Leiste angezeigt (hier „mineW“ – mine water). Die darunter liegende Tabelle zeigt einige wichtige Parameter dieses Wassers. Das ASCII-File der Startlösung befindet sich im Archiv, d. h. im Inputverzeichnis INP (siehe dazu Abschn. 3.14). An seiner Stelle kann mit Hilfe des Editiermodules (Schalter *Neu* bzw. *Edit*) entweder ein neues File erzeugt oder aber ein anderes File aus dem INP-Verzeichnis zur Bearbeitung ins Hauptfenster übernommen werden (Schalter *Archiv*).

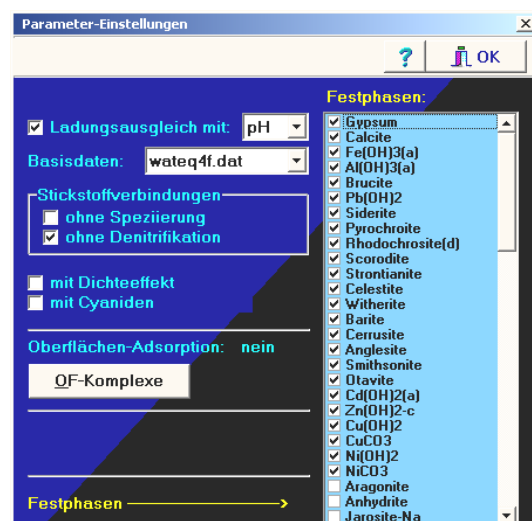
Im Hauptfenster (und allen anderen Fenstern) kann das Online-Manual bzw. die Online-Hilfe aufgerufen werden.

[Nach der Programminstallation stehen mehrere Beispielwässer im Archiv zur Verfügung. Die Anzahl der Inputwässer erhöht sich (a) durch Erzeugen neuer Files und (b) durch Übernahme von „Ergebnis-Lösungen“ aus Reaktionen.]

3.2 Optionen und Modellparameter

Die Modellparameter werden im Optionsfenster eingestellt (siehe Abb. 3.2). Zu den Einstellmöglichkeiten gehören:

- Einstellen des Parameters zum Ladungsausgleich
- Auswahl der thermodynamischen Datenbank
- Einstellung für Stickstoffverbindungen
- Ein-/Ausschalten des Dichteeffektes
- Ein-/Ausschalten der Cyanid-Komplexe und -Phasen
- Ein-/Ausschalten der Mitfällung (Adsorption)
- Auswahl der Festphasen zur Gleichgewichtseinstellung aus einer vorgegebenen Liste
- Einstellung der Parameter für die Oberflächen-Komplexbildung (Adsorption)



Phasen-Liste. Die Änderungen in der Phasen-Liste wirken sich unmittelbar auf die Rechnungen aus und gelten so lange, bis das Programm AQUAC beendet wird. Bei einem Neustart erscheint dann wieder die voreingestellte Phasen-Liste.

Mit der Taste *Save Phasen* lässt sich die geänderte Phasen-Liste dauerhaft speichern (überschreibt die Voreinstellungen in der Datei *phas.ini*).

Abb. 3.2 Optionsfenster zum Einstellen der Modellparameter

In den nun folgenden Abschnitten werden Erläuterungen zu den einzelnen Parametern und Einstellmöglichkeiten gegeben.

3.2.1 Einstellen des Parameters zum Ladungsausgleich

Unter realen Bedingungen muss die Summe aller Anionen und Kationen in einer wässrigen Lösung Null ergeben (Ladungsbalance, Elektroneutralität, Ionenbilanz). In der Praxis allerdings führen Analysefehler und nicht mitgemessene Spezies zu Abweichungen von der Ladungsbalance.

Durch Anpassung eines vorzugebenden Parameters kann die Ladungsbalance bis zu einer Genauigkeit von 10^{-14} bis 10^{-17} eq/L hergestellt werden. Die Auswahl des dazu erforderlichen *Bilanzparameters* erfolgt entweder durch:

1. Anklicken des Schalters *Optionen* zum Öffnen des „Optionsfensters“ in Abb. 3.2
2. Auswahl aus Liste „Ladungsausgleich mit“

oder durch:

1. Anklicken des Schalters *Gleichgewicht* im Hauptfenster zum Öffnen des Fensters „chemisches Gleichgewicht“
2. Auswahl aus Liste „Ladungsausgleich mit“

Folgende Bilanzparameter können dabei vorgegeben werden:

pH, S(6), C(4), Ca, Mg, Na, Cl, K, Al, Fe, Fe(2), Fe(3), Mn

Die Voreinstellung ist „pH“. Die Herstellung der Ladungsbalance erfolgt zu Beginn eines jeden Prozessschrittes (Mischen, Zugabe, Neutralisieren, Ansäuern, Gleichgewicht mit CO₂-Gasphase) sowie bei allen Profil-Rechnungen. Im Ergebnis einer Rechnung entsteht somit immer eine ladungsbilanzierte Lösung. Der Parameter, der angepasst wurde, wird in den Tabellenköpfen und Fensterleisten angezeigt (z. B. „Ladungsbalance: mit S(6)“).

Kein Ladungsausgleich. Mit Hilfe des Markierungsfeldes *Ladungsausgleich* im Fenster „Optionen“ lässt sich der Ladungsausgleich ein- oder ausschalten. Im ausgeschalteten Zustand erfolgen alle Rechnungen *ohne* Ladungsausgleich.

Fehlermeldung. Die Meldung „Keine Ladungsbilanz mit *Bilanzparameter* möglich“ tritt auf, wenn

- der gewählte Bilanzparameter in der Lösung selbst nicht auftritt (z. B. Vorgabe *Mn*, und *Mn* ist in der Lösung nicht vorhanden)
- der gewählte Bilanzparameter (Elementkonzentration) zu klein ist, um die Ladungsbalance herzustellen (keine numerische Lösung des DGL-Systems)

Hinweis. Die Ladungs- bzw. Ionenbilanz einer Wasseranalyse lässt sich mit dem Modul „Ladungsbilanz“ überprüfen (siehe Abschn. 3.5). Dabei kann auch getestet werden, inwiefern der gewählte Bilanzparameter sinnvoll ist. So liefert die Vorgabe von C(4) bei *sauren* Lösungen (Inputwasser „mineW“) in der Regel unrealistische Werte – siehe Beispiele in Abschn. 4.2.

[Man beachte: Bei Rechnung mit Oberflächenkomplexen kann die Abweichung von der Ladungsbalance Werte um ca. 10^{-8} eq/L annehmen.]

3.2.2 Auswahl der thermodynamischen Datenbank

Wie bereits in Abschn. 2.10 erwähnt, stehen zur Modellierung in AQUAC folgende Basisdatenbibliotheken zur Verfügung:

- wateq4f.dat (Voreinstellung)
- minteq.dat
- phreeqc.dat

Beim Umschalten von einer Datenbank auf eine andere übernimmt AQUAC die Aktualisierung der Element- und Phasenlisten, d. h., in den Listen treten am Ende nur *die* Spezies auf, die auch in der eingestellten Datenbank enthalten sind. Die eingestellte Datenbank wird im Kopf der Tabellen angezeigt.

Man beachte: Die Datenbanken unterscheiden sich voneinander nicht nur in ihrem Umfang sondern auch in der Namensgebung bei einzelnen Phasen. So trägt zum Beispiel die amorphe Phase $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in `wateq4f.dat` und `phreeqc.dat` den Namen „ $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ “, aber in `min-
teq.dat` den Namen „Ferrihydrite“. Das Programm AQUAC führt die Umbenennung in diesem Fall automatisch durch. Die Cyanid-Verbindungen sind *nur* in der Datenbank `min-
teq.dat` enthalten.

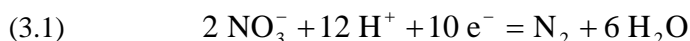
3.2.3 Einstellen der Parameter für Stickstoffverbindungen

Stickstoff tritt in mehreren Oxidationsstufen auf: N(5), N(3), N(0), N(-3). Diese Oxidationszustände sind über Redoxprozesse thermodynamisch miteinander verknüpft. In der Natur laufen die meisten Redoxreaktionen jedoch kinetisch gehemmt ab, so dass ihre Einbeziehung in die Gleichgewichtsrechnungen nicht immer gerechtfertigt ist. Dem Anwender stehen dazu folgende Schalter zur Verfügung (Markierungsfelder):

- ohne Speziierung: Ausschalten aller Stickstoffreaktionen (N-Speziierung), indem die N-Verbindungen nicht an der thermodynamischen Gleichgewichtsrechnung teilnehmen (kein Eingang in PHREEQC-Rechnungen)
- ohne Denitrifikation: Ausschalten der Denitrifikation (Nitratreduktion), um zu vermeiden, dass quasi alle N-Verbindungen zu N_2 umgewandelt werden

Beide Optionen sind nur dann von Bedeutung, wenn die Inputlösung mindestens eine Stickstoffverbindung enthält. Per Voreinstellung ist immer das Markierungsfeld „ohne Denitrifikation“ gesetzt (entspricht der Realität).

Das Ausschalten der Denitrifikation erfolgt im Programm dadurch, dass der kinetisch stark gehemmte Redoxprozess



außer Kraft gesetzt wird.

Wird das Markierungsfeld „ohne Speziierung“ gesetzt, dann bleiben die im Inputfile eingetragenen N-Verbindungen in den Gleichgewichtsrechnungen unverändert (die Option „ohne Denitrifikation“ hat in diesem Fall keine Bedeutung).

Tab. 3.1 N-Speziierung für die Inputlösung „mineW“ unter verschiedenen Optionen

		Input		ohne Speziierung		ohne Denitrifikation		mit Denitrifikation	
		mg/L	mmol/L	mg/L	mmol/L	mg/L	mmol/L	mg/L	mmol/L
N(-3)	NH_4^-	6,57	0,364	6,57	0,364	7,81	0,433		
N(0)	N_2							6,42	0,458
N(3)	NO_2^-					1,05	0,022		
N(5)	NO_3^-	5,85	0,094	5,85	0,094	0,17	0,003		

Tab. 3.1 zeigt am Beispiel der Inputlösung „mineW“ (mit $\text{N} = 0,458 \text{ mmol/L}$) den Einfluss der unterschiedlichen Optionen auf die N-Speziierung bei Gleichgewichtsrechnungen. Man erkennt, dass die Denitrifikation alle N-Verbindungen in N_2 umwandelt.

3.2.4 Ein-/Ausschalten des Dichteeffektes

Bei schwach konzentrierten Lösungen ist die Masseneinheit kg gleich der Volumeneinheit L ; ohne wesentliche Fehler ist der Bezug der Konzentration sowohl auf die Masse (mg/kg) als auch auf das Volumen (mg/L) möglich. In konzentrierten Lösungen entsprechen jedoch die Masse und damit die Masseneinheit kg nicht mehr dem Volumen und damit der Volumeneinheit L . Werden z. B. in 1 L Wasser 10 g Salz gelöst, ist zwar das Volumen nahezu unverändert, die Masse aber beträgt nun 1,010 kg. Deshalb werden die Konzentrationen von Wässern mit höheren Lösungsgehalten auf die Einheit kg (z. B. mg/kg oder ppm) bezogen. Der Umrechnungsfaktor zwischen den beiden Konzentrationen ist die Dichte ρ :

$$(3.2) \quad c [mg/L] = \rho \cdot c [mg/kg] \quad \text{bzw.} \quad c [mol/L] = \rho \cdot c [mol/kg]$$

PHREEQC rechnet intern in der Maßeinheit mol/kg (präziser: in mol/kgw – mol je kg Wasser). Deshalb erfolgt in AQUAC eine Konvertierung von der Maßeinheit der Inputlösung (z. B. mg/L) auf mol/kg . Folgende zwei Optionen stehen in AQUAC zur Verfügung:

ohne Dichteeffekt: Näherung $c [mg/L] = c [mg/kg]$ bzw. $c [mol/L] = c [mol/kg]$
mit Dichteeffekt: es gilt Gl. (3.2)

Berechnung der Dichte. Die Dichteberechnung für eine Lösung mit *beliebiger* Zusammensetzung ist wegen der volumenwirksamen Veränderungen in der Struktur des Wassers (Ionenhydratation) ein äußerst kompliziertes Problem, für das es keine exakte analytische Formel gibt. Die Dichte einer Lösung wird daher in AQUAC näherungsweise berechnet:

$$(3.3) \quad \rho = \rho_0(T) [1.0 + \beta \cdot TDS]$$

mit dem Parameter $\beta = 0.705 \cdot 10^{-6} (mg/L)^{-1}$ und

$$(3.4) \quad TDS = \text{Summe der Konzentration aller gelösten Stoffe}$$

Die Abkürzung TDS steht hier für „total dissolved solids“. Im Vorfaktor $\rho_0(T)$ steckt die gesamte Temperaturabhängigkeit.

Temperaturabhängigkeit. Die Dichte des Wassers hängt von der Temperatur und dem Druck ab; im Weiteren betrachten wir nur die Temperaturabhängigkeit. Reines Wasser besitzt ein Dichtemaximum von 1 kg/L bei 3,98 °C und 101,324 kPa. Oberhalb und unterhalb dieser Temperatur nimmt die Dichte ab:

$$(3.5) \quad \rho_0(T) = 999.84298 + (65.4891 T - 8.56272 T^2 + 0.059385 T^3) \cdot 10^{-3} \frac{kg}{m^3}$$

Diese Formel besitzt für den Temperaturbereich von 1 bis 20 °C eine Genauigkeit von etwa $2 \cdot 10^{-6}$.

3.2.5 Ein-/Ausschalten der Cyanid-Komplexe und -Phasen

Eine Rechnung mit allen Cyanid-Spezies und -Phasen ist nur dann möglich, wenn die Basisdatenbibliothek `minteq.dat` eingestellt wird (siehe Abschn. 3.2.2). Es stehen mehr als 60 Cyanid-Komplexe und 30 Cyanid-Phasen zur Verfügung.

Um einen Eindruck von der Vielfalt dieser Komplexe und Phasen zu erhalten, übernehme man aus dem Archiv die Startlösung „Cyanid“ und erstelle ein Temperatur-Profil (Taste *Temperatur*). In dem sich öffnenden Diagramm-Fenster setze man die Markierungsfelder „Spezies“ und

„SI“; die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Spezies kann man dann mit Hilfe der Listenfelder abrufen.

3.2.6 Auswahl der Festphasen

Die Auswahl der Festphasen erfolgt durch Anklicken der entsprechenden Phase aus dem Listenfeld in Abb. 3.2. In den Tabellen von Anhang C sind die in AQUAC verfügbaren Festphasen zusammengestellt. Dabei wird zwischen zwei Gruppen unterschieden:

Zur *ersten* Gruppe (Tab. C1) zählen alle die Festphasen, welche aus kinetischen Gründen in der Gleichgewichtslösung vorrangig ausfallen (amorphe Hydroxide, Carbonate und Sulfate); diese Phasen sind in AQUAC voreingestellt. In dieser Gruppe unberücksichtigt bleiben Phasen, die infolge eines langsamen Alterungsprozesses (Dehydratisierung) erst in „geologischen Zeitskalen“ sich bilden. Mit anderen Worten, diese Auswahl ist (bei der Verfahrensmodellierung) beabsichtigt, da nur die voreingestellten Phasen in die Rechnung und Restoffbilanzierung eingehen. Groben Fehlern durch Einstellung einer kinetisch ungünstigen Phase soll damit vorgebeugt werden.

Die *zweite* Gruppe (Tab. C2) enthält noch eine große Anzahl zusätzlicher Festphasen, die für weitergehende hydrochemische Untersuchungen von Bedeutung sind (u. a. für die Mineral-Auflösung).

Die im Optionsfenster angezeigte Phasenliste (siehe Abb. 3.2) enthält die *Namen* der Festphasen, unter welchen sie in der thermodynamischen Datenbank eingetragen sind. Zur Information erscheint die entsprechende chemische Formel in der linken unteren Fensterecke sobald ein Name mit der Maus angeklickt wird.

Bei den voreingestellten Festphasen sind die Markierungsfelder eingeschaltet. Nur diese Phasen gehen in die Rechnungen ein. Man kann die Liste nach Belieben modifizieren und mit der *OK*-Taste das Fenster verlassen. Die Einstellung bleibt bis zum Beenden des Programms AQUAC erhalten. Für den Fall, man will seine Listen-Einstellung dauerhaft speichern – also auch beim nächsten Programmstart wieder nutzen, dann klicke man auf die Taste *Save Phasen*. [Die Original-Einstellung findet man in Tab. C1 von Anhang C.]

3.2.7 Parameter für die Oberflächen-Adsorption

Mit der Taste *OF-Komplexe* öffnet sich das Eingabefenster für die Parameter der Oberflächen-Komplexbildung. Es stehen folgende Optionen zur Verfügung:

- OPT = 0: keine Oberflächen-Adsorption
- OPT = 1: Adsorption an vorgegebenen Oberflächen-Gruppen
- OPT = 2: Adsorption an ausgefallener Festphase

Die Option 0 ist voreingestellt (keine Adsorption). Während man in Option 1 die Anzahl der Sorptionsplätze direkt vorgeben muss, wird in Option 2 die Anzahl der Sorptionsplätze anhand der ausgefallenen Eisen(III)-Phase berechnet. Mit anderen Worten, eine Adsorption erfolgt bei Option 2 nur dann, wenn die entsprechende Phase auch ausfällt und damit eine Oberfläche bereitstellt.

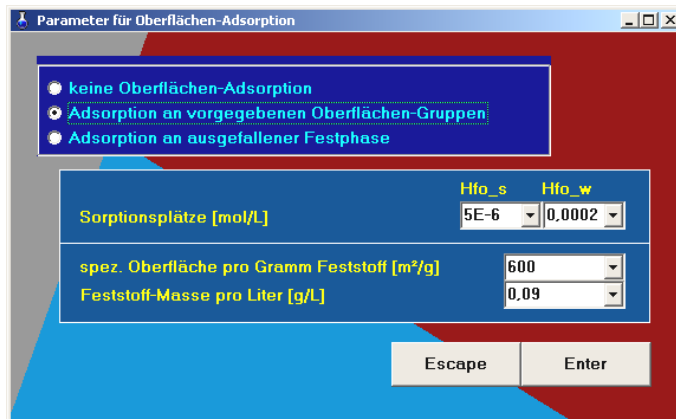
Die Parameter für Option 1 sind (siehe Abb. 3.3):

- Anzahl der Sorptionsplätze pro Liter [mol/L] (jeweils für Hfo_s und Hfo_w)
- spezifische Oberfläche pro Gramm Feststoff [m²/g]
- Feststoff-Masse pro Liter [g/L]

Man beachte: Die Multiplikation der letzten beiden Parameter ergibt die Adsorptions-Oberfläche pro Liter Lösung [m^2/L]; nur dieser eine Wert für die Oberfläche geht in die Rechnung ein, nicht aber die beiden Faktoren.

Die Parameter für Option 2 sind (siehe Abb. 3.4):

- Sorptionsplätze pro Mol ausgefallener Phase [mol/mol] (jeweils für Hfo_s und Hfo_w)
- spezifische Oberfläche pro Mol ausgefallener Phase [m^2/mol]
- Festphase (Auswahl einer Eisen(III)-Verbindung)



Anmerkung. Bei Rechnung mit Oberflächenkomplexen kann es zu Abweichungen bei der Ladungsbalance kommen, zum Beispiel sinkt die „Genauigkeit“ von 10^{-16} auf 10^{-8} eq – solche Werte sind tolerierbar.

Abb. 3.3 Fenster zur Konfiguration der Oberflächen-Komplexe (Option 1)

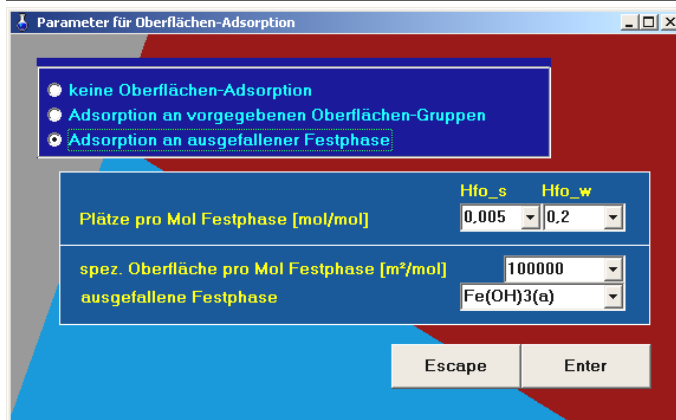


Abb. 3.4 Fenster zur Konfiguration der Oberflächen-Komplexe (Option 2)

3.2.8 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit bei 25 °C wird aus der Ionenstärke I näherungsweise wie folgt berechnet (Maßeinheit mS/m):

$$(3.6) \quad \kappa_{25} = I \cdot f_u \quad \text{mit} \quad f_u = 6\,200 \frac{\text{mS}/\text{m}}{\text{mol}/\text{L}}$$

(Diese Näherungsformel wird z. B. in der DIN 38404-C10R3 verwendet.) Die Ausgabe der elektrischen Leitfähigkeit κ_{25} und der Ionenstärke I aus Gl. (2.3) erfolgt im Ladungsbilanz-Fenster (Taste *Ladungsbilanz*). Die angezeigte Maßeinheit für κ_{25} ist $\mu\text{S}/\text{cm}$, wobei $1 \text{ mS}/\text{m} = 10 \mu\text{S}/\text{cm}$.

Die Angaben zur elektrischen Leitfähigkeit ($\text{LF} = \kappa_{25}$) und zum Ionenbilanzfehler ΔIB ergänzen sich, wenn es um die Interpretation von Messunsicherheiten geht. Dabei gilt:

$$\Delta IB = \text{Summe Kationen} \text{ minus } \text{Summe Anionen}$$

$$LF = \text{Summe Kationen} \text{ „plus“ } \text{Summe Anionen}$$

Während der Ionenbilanzfehler aber immer exakt den Wert Null annehmen muss, stellt die berechnete Leitfähigkeit eine Näherung dar.

Beispiel. Ein *negativer* Ionenbilanzfehler kann entweder durch zu wenige Kationen oder durch Anionen-Überschuss verursacht sein. Ist dabei die gemessene Leitfähigkeit kleiner als die berechnete, dann deutet das darauf hin, dass zu viele Anionen gemessen wurden (die Möglichkeit, dass zu wenige Kationen gemessen wurden, scheidet aus). Der Fehler wäre in diesem Beispiel beim Sulfat-, Carbonat- oder Chlorid-Wert zu suchen.

3.3 Erstellen einer Startlösung (Inputwasser)

3.3.1 Die Startlösung

Jeder wässrigen Lösung ist ein File zugeordnet (ASCII-Datei im Inputverzeichnis mit der Erweiterung `.sol`). Als Inputfile steht es am Anfang aller Berechnungen und wird daher auch als „Startlösung“ bezeichnet. Die jeweils aktuelle Startlösung wird in der oberen Leiste des Hauptfensters angezeigt. Startlösungen lassen sich mit der Taste *Archiv* aus dem Inputverzeichnis in das Hauptfenster übernehmen.

Eingabe von Analysedaten. Mit den Tasten *Neu* und *Edit* im Hauptfenster lassen sich neue Startlösungen erzeugen bzw. bestehende Lösungen editieren. Dazu öffnet sich ein Editierfenster (siehe Abb. 3.5), in welche die Parameter und Elementkonzentrationen einzutragen sind. Auch aus diesem Fenster heraus können andere Lösungen eingelesen (Taste *Archiv*) oder neu erstellt werden (Taste *Neu*).

Abb. 3.5
Editierfenster
zum Neu-
erstellen und
zum Editieren
einer Startlö-
sung

Mit dem Markierungsfeld *Mol* kann man alle Felder gleichzeitig auf Mol-Angaben umstellen; mit dem Markierungsfeld *OZ* kann man zwischen einer Namensangabe *mit* bzw. *ohne* Oxidationszahlen wählen (die Bezeichnung mit Oxidationszahlen entspricht der PHREEQC-Notation).

Die editierte Lösung lässt sich mit der Taste *Save* unter einem beliebigen Namen abspeichern. Die Taste *Festphasen* dient der Eingabe des Feststoffanteils bzw. der ungelösten Wasserinhaltsstoffe (siehe Abschn. 3.3.5).

Alle im Inputverzeichnis INP vorhandenen Lösungen können mit Hilfe der Eingabeschablone in Abb. 3.5 editiert werden (Auswahl erfolgt mit Schalter *Archiv*). Dazu zählen sowohl die bereits vorher erzeugten Files als auch die berechneten Lösungen.

Die Taste *Show* dient zur Anzeige der ASCII-Datei der vorliegenden Startlösung. [Die Syntax einer Startlösung entspricht der Syntax eines PHREEQC-Inputfiles; jede Startlösung kann demzufolge auch unabhängig von AQUAC für PHREEQC-Rechnungen verwendet werden.

Anmerkung. Die ASCII-Files von Lösungen, die im Ergebnis der Rechnung erzeugt werden, besitzen folgende Merkmale: Erstens sind es „korrekte“ PHREEQC-Inputfiles, die unabhängig von AQUAC für externe PHREEQC-Rechnungen benutzt werden können; zweitens ist die gewählte Maßeinheit immer mol/kgw; und drittens enthalten sie Informationen zu ungelösten Wasserinhaltsstoffen (Festphasen). Mit anderen Worten, die berechneten Lösungen stellen Suspensionen dar (wässrige Lösungen mit Feststoffanteil).

3.3.2 Eingabeschablone und Syntax-Regeln

Das Erstellen/Editieren einer Startlösung erfolgt mit Hilfe der Eingabeschablone in Abb. 3.5. Folgende Syntax-Regeln sind zu beachten:

1. Das mit der Taste *Neu* in der Schablone vorgegebene „leere“ File entspricht dem reinen Wasser (H₂O).
2. Nicht eingetragene Elementkonzentrationen bzw. solche mit dem Wert Null gehen in die Rechnung nicht ein.
3. Das Dezimaltrennzeichen in den Eingabefeldern ist ein *Komma* – kein Punkt (entspricht der WINDOWS-Voreinstellung für den deutschsprachigen Raum). Bei den numerischen Werten sind auch Exponentialdarstellungen zugelassen: z. B. 3,44E-07 oder 7,25e-6.
4. Die Maßeinheit kann für jede Elementkonzentration separat anhand des hellblauen Listfeldes ausgewählt werden. Zur Auswahl stehen:

g/L, mg/L, µg/L, mol/L, mmol/L, µmol/L

5. Beim Redoxpotenzial ist die pe-Eingabe mit der E_H-Eingabe gemäß Gl. (2.8) korreliert. Der letzte Wert hängt ebenfalls von der Temperatur ab.

In der Eingabeschablone sind immer nur diejenigen Elemente aktiviert, die auch von der zugrunde liegenden Datenbank unterstützt werden. So sind zum Beispiel die *Cyanide* (CN⁻) erst nach Umschalten auf die Datenbank „minteq.dat“ verfügbar. Das Gleiche gilt für die Metalle Hg und Cr.

Carbonate C(4). Der Summenparameter C(4) repräsentiert alle Verbindungen mit Kohlenstoff im Oxidationszustand 4, also $C(4) = HCO_3^- + CO_3^{2-} + CO_2 + \dots$. Es handelt es sich damit um den im Wasser gelösten anorganischen Kohlenstoff (DIC = Dissolved Inorganic Carbon bzw. in guter Näherung auch TIC = Total Inorganic Carbon). Da der DIC-Wert nicht bei allen Analysen direkt bestimmt wird, stehen noch zusätzliche Eingabemöglichkeiten zur Verfügung (indirekte Berechnung von DIC). Dabei kann man zwischen folgenden Optionen unterscheiden:

- Direktvorgabe von DIC
- Eingabe getrennt nach Carbonaten, Hydrogencarbonaten und gelöstem CO_2
- Eingabe von Pufferkapazitäten K_{S43} , K_{B43} und/oder K_{B82}

Die DIC-Berechnung aus den Pufferkapazitäten wird ausführlich in Abschn. 3.3.4 erläutert. Mit der Abkürzung „ CO_2 “ wird in AQUAC die zusammengesetzte Kohlensäure „ $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{CO}_3$ “ bezeichnet (siehe Anhang F).

Eisen. Beim Eisen kann zwischen der Eingabe von

- $\text{Fe}_{\text{gesamt}}$ oder
- $\text{Fe}(2)$ und $\text{Fe}(3)$

gewählt werden.

Redoxpotenzial. Angaben zum Redoxpotenzial (in mV oder als pe-Wert) sind möglich, wenn das zugehörige Markierungsfeld eingeschaltet wird. Werden keine Angaben gemacht, dann verwendet AQUAC die PHREEQC-Voreinstellung von $\text{pe} = 4,0$.

Bei Gleichgewichtseinstellungen bzw. bei Reaktionen wird das *Redoxpotenzial* durch folgende Regeln festgelegt:

1. bei Vorgabe eines Redoxpaares – zum Beispiel $\text{Fe}(2)$ und $\text{Fe}(3)$ – wird der pe-Wert aus dem Redoxpaar berechnet; der oben stehende pe-Wert wird ignoriert
2. bei Vorgabe des pe-Wertes und der Vorgabe von Fe_{ges} werden aus dem pe-Wert die Werte von $\text{Fe}(2)$ und $\text{Fe}(3)$ berechnet

Stickstoffverbindungen. Die wichtigsten anorganischen Stickstoffverbindungen sind folgenden Oxidationszuständen zugeordnet:

N(-3):	NH_4^+	(Ammonium)	molare Masse = 18,0387 g/mol
N(3):	NO_2^-	(Nitrit)	molare Masse = 46,0067 g/mol
N(5):	NO_3^-	(Nitrat)	molare Masse = 62,0067 g/mol

Liegen die einzugebenden Analysedaten als Ammoniumstickstoff, Nitritstickstoff oder Nitratstickstoff vor (alle mit molare Masse 14,0067 g/mol), so schalte man auf die Maßeinheit:

„mg N/L“ (anstelle von „mg/L“)

Phosphat. Neben der Angabe als Phosphat (PO_4) kann auch Phosphor eingegeben werden; im letzten Fall ist die Maßeinheit „mg P/L“ einzustellen.

3.3.3 Eingabeschablone und Maßeinheiten

Um die Massenkonzentrationen (g/L, mg/L, $\mu\text{g/L}$) deutlich von den Stoffmengenkonzentrationen (mol/L, mmol/L, $\mu\text{mol/L}$, wobei $1 \text{ mol/L} = 1 \text{ M}$) zu unterscheiden, erscheint bei den Letzteren der entsprechenden Zahlenwert auf gelbem Untergrund.

Das Markierungsfeld *Mol* in der oberen Fensterleiste von Abb. 3.5 erlaubt ein schnelles Umschalten zwischen Gramm- und Mol-Angaben.

Man beachte: Alle internen Rechnungen erfolgen in Mol-Einheiten als der fundamentalen chemischen Stoffmengeneinheit. Die Eingabeschablone stellt lediglich ein Werkzeug dar, um die Massen- in die Stoffmengenkonzentration zu konvertieren. Die Umrechnung erfolgt anhand der molaren Massen in Anhang B.

Bei den Stickstoffverbindungen wird zwischen Ammonium und Ammoniumstickstoff, Nitrit und Nitritstickstoff sowie Nitrat und Nitratstickstoff unterschieden. Die Unterscheidung erfolgt über die eingestellte Maßeinheit „mg/L“ bzw. „mg N/L“:

Nitrat	mg/L	oder	Nitratstickstoff	mg N/L
--------	------	------	------------------	--------

Nitrit	mg/L	oder	Nitritstickstoff	mg N/L
Ammonium	mg/L	oder	Ammoniumstickstoff	mg N/L

Eine ähnliche Konvention gilt auch für die Unterscheidung zwischen Phosphat und Phosphor:

Phosphat	mg/L	oder	Phosphor	mg P/L
----------	------	------	----------	--------

3.3.4 Berechnung von DIC aus Pufferkapazitäten

Der anorganisch gelöste Kohlenstoff (DIC-Wert) ist als C(4) eine wichtige Inputgröße für AQUAC und PHREEQC. In der Praxis wird der DIC-Wert aber nicht direkt gemessen, sondern indirekt bestimmt: entweder aus der Differenz von totalem Kohlenstoff zum organischen Kohlenstoff oder aus den Pufferkapazitäten mittels spezieller Rechenverfahren. Im Folgenden betrachten wir den letzten Fall, der auch weitaus häufiger auftritt.

Aufgrund des komplexen hydrochemischen Systems ist die „mathematische Transformation“ zwischen der Messgröße Pufferkapazität (Säure- und/oder Basekapazität) und dem DIC-Wert keineswegs trivial. Alle Rechenverfahren sind Näherungsverfahren, deren Anwendungsbereich beschränkt ist. Auch AQUAC bietet nur ein Näherungsverfahren, wobei allerdings alle „Vorzüge“ von PHREEQC ausgenutzt werden (quasi unbeschränktes Element- und Phasenspektrum mit Speziierung, Komplexbildung, Aktivitätsmodellen und Redoxreaktionen). Zwei Arten von Näherungen sind mit AQUAC dabei möglich:

1. Näherung. Die Pufferkapazitäten (KS43, KB43 und/oder KB82) werden direkt in die Eingabeschablone (siehe Abb. 3.5) eingetragen. Der DIC-Wert ist dann gegeben durch:

$$(3.7) \quad \text{DIC} \approx K_{S43} + K_{B43} + K_{B82} \quad (\text{in mmol/L})$$

Im Verlauf der weiteren Rechnungen erfolgt automatisch (im Zuge der Gleichgewichtseinstellung) die Speziesverteilung für CO_2 , HCO_3^- und CO_3^{2-} . Für viele Fälle ist das bereits eine sehr gute Näherung.

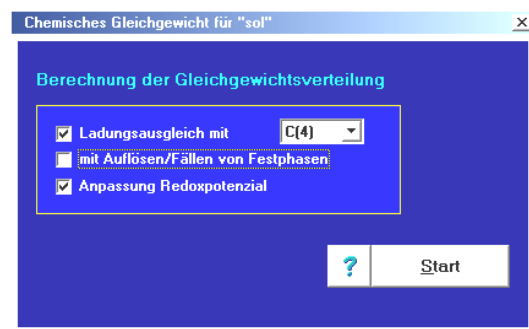


Abb. 3.6 Einstellung zur DIC-Anpassung

2. Näherung. Die Genauigkeit des Rechenverfahrens lässt sich noch weiter erhöhen, wenn nach Eingabe der Pufferkapazitäten ein Ladungsausgleich mit C(4) erfolgt. Dazu sind folgende Schritte notwendig:

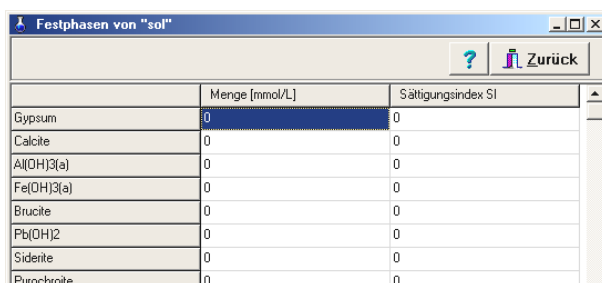
1. Eingabe der Pufferkapazitäten wie bei Näherung 1
2. Im Hauptfenster Taste *Gleichgewicht*; Einstellungen: Ladungsausgleich mit C(4), Markierungsfeld „Auflösen/Fällen von Festphasen“ ausschalten (siehe Abb. 3.6)
3. *Start*-Taste drücken und die berechnete Lösung im Archiv abspeichern

Bevor man allerdings das 2. Näherungsverfahren anwendet, sollte sichergestellt werden, dass alle anderen Elementkonzentrationen korrekt gemessen wurden (nach Schritt 2.1 prüfen, ob Ionenbilanzfehler klein ist). Das ist darum wichtig, da falsche oder ungenaue Elementkonzentrationen den DIC-Wert verfälschen können – und am Ende eine zwar hydrochemisch korrekte Lösung entsteht, die aber mit der realen Lösung nichts mehr zu tun hat.

3.3.5 Angaben zu den Festphasen

Jede Lösung wird in AQUAC als Suspension behandelt, das heißt, dass neben den *gelösten* Wasserinhaltsstoffen auch die *ungelösten* Wasserinhaltsstoffe betrachtet werden. Letztere können mit Hilfe der Schablone in Abb. 3.7 eingetragen werden. Dabei können eingegeben werden:

- Feststoffmenge Menge [mmol/L] (Vorgabe = 0)
- Sättigungsindex SI (Vorgabe = 0)



	Menge [mmol/L]	Sättigungsindex SI
Gypsum	0	0
Calcite	0	0
Al(OH)3(a)	0	0
Fe(OH)3(a)	0	0
Brucite	0	0
Pb(OH)2	0	0
Siderite	0	0
Pyrochroite	0	0

Die Anzahl und Art der Festphasen wird dabei im Optionsfenster (siehe Abschn. 3.2.6) festgelegt. Die Festphasenliste enthält alle diejenigen Festphasen, welche in den Rechnungen mit der Lösung ins Gleichgewicht gebracht werden.

Abb. 3.7 Editierfenster für Festphasen (Teilausschnitt)

Mit Angaben zum Sättigungsindex (positiv oder negativ) lassen sich wässrige Lösungen mit Über- oder Untersättigung generieren.

3.4 Chemisches Gleichgewicht

Mit der Taste *Gleichgewicht* im Hauptfenster wird für jede Startlösung der chemische Gleichgewichtszustand berechnet. Er umfasst:

- die vollständige Speziierung (Komplexbildung)
- den Ladungsausgleich
- die Gleichgewichtseinstellung mit den Festphasen
- die Redoxprozesse

3.4.1 Gleichgewichtseinstellung mit Ladungsausgleich

Nach Anklicken der Taste *Gleichgewicht* öffnet sich das Fenster in Abb. 3.8. Die Einstellungen entsprechen dem Standardfall, so dass man die Gleichgewichtsrechnung in der Regel sofort mit der *Start*-Taste beginnen kann.

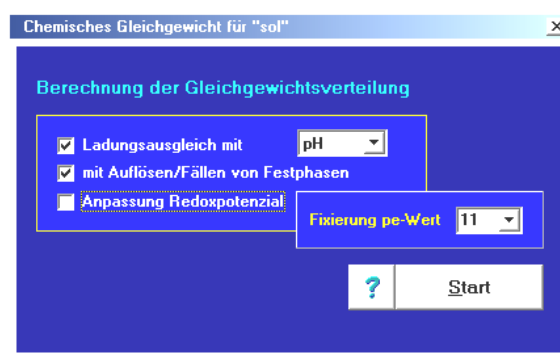


Abb. 3.8 Fenster zur Berechnung des chemischen Gleichgewichts

Für spezielle Fragestellungen sind im Fenster der Abb. 3.8 auch andere Einstellungen möglich. Dazu gehören die Markierungsfelder:

- „Ladungsausgleich mit *Parameter*“
- „mit Auflösen/Fällen von Festphasen“
- „Anpassung Redoxpotenzial“

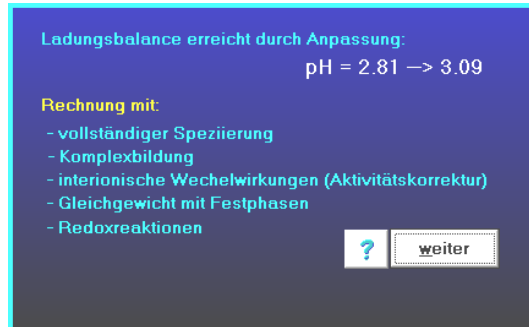
Mit den ersten beiden Schaltern kann man den Ladungsausgleich und die Einstellung des Gleichgewichtes mit Festphasen an- bzw. ausschalten. Für den Ladungsausgleich stehen im Listenfeld zusätzlich zum pH-Wert auch andere Elemente zur Verfügung (siehe Abschn. 3.2.1).

Ist das dritte Markierungsfeld gesetzt, dann wird das Redoxpotenzial für den Gleichgewichtszustand berechnet; im anderen Fall wird das Redoxpotenzial auf den vorgegebenen pe-Wert eingestellt (zu diesem Zweck wird dem System O_2 zu- bzw. abgeführt, die entsprechende O_2 -Menge wird im Ergebnisfenster angezeigt).

3.4.2 Gleichgewichtsrechnung

Nach Abschluss der Gleichgewichtsrechnung öffnet sich das Fenster in Abb. 3.9 (Beispielwasser „halde“). Es zeigt an, wie sich der Bilanzparameter beim Ladungsausgleich ändert. Mit der Taste *weiter* gelangt man schließlich zu einer Übersicht mit Ergebnistabellen.

Abb. 3.9 Erstes Ergebnisfenster nach erfolgter Gleichgewichtsrechnung



In der Übersicht (siehe Abb. 3.10) sind Eingangslösung (Inputwasser bzw. Startlösung) und Gleichgewichtslösung einander gegenübergestellt. Sie unterscheiden sich sowohl im Bilanzierungsparameter – wie zum Beispiel „pH“ – als auch in anderen Größen. Diese Abweichungen haben mehrere Ursachen; einige davon sind:

1. das Ausfallen von Festphasen bei Übersättigung, d. h. bei $SI > 0$ (Die entsprechende Feststoffmenge wird in der Tabelle *Phasen* angezeigt. Der Fällungsprozess senkt die Konzentration bei den Elementen, welche in den ausgefallenen Stoffen vorliegen.)
2. die Berücksichtigung der *Redoxreaktionen* (Sie führt in der Regel zu Änderungen bei der Speziesverteilung der Elemente, die in mehreren Oxidationsstufen auftreten, z. B. bei N)
3. die Gleichgewichtsverteilung der Carbonatspezies CO_2 , HCO_3^- und CO_3^{2-} (in diesem Beispiel nicht vorhanden)

chem. Gleichgewicht (Inputfile = halde)

Print alle Daten ☐ OZ ☐ Mol ? Zurück

chem. Gleichgewicht	
Eingangslösung:	Gleichgewichtslösung:
pH 2.81	pH 3.09
Fe 1347	Fe 1225 mg/L
NH4 15.2	NH4 7.96 mg/L
NO2 0.00	NO2 18.0 mg/L
NO3 11.0	NO3 11.7 mg/L
SO4 16065.	SO4 16065. mg/L
Ba 0.0080	Ba 0.0056 mg/L
Mg 1952	Mg 1952 mg/L
Fe(OH)3(a) 0.00	Fe(OH)3(a) 0.23403 kg/m³
Barite 0.00	Barite 4.03e-06 kg/m³
Gypsum 0.00	Gypsum 0.00000 kg/m³
Calcite 0.00	Calcite 0.00000 kg/m³
Andere 0.00	Andere 0.00000 kg/m³
Gesamt 0.00	Gesamt 0.23404 kg/m³

2.19 mmol ausgefallen
0.02 µmol ausgefallen
0.00 µmol ausgefallen
0.00 µmol ausgefallen

Viele dieser Änderungen kann man schon aus der Übersicht in Abb. 3.10 entnehmen. Alle weiteren Parameter und Konzentrationen findet man nach Klicken auf die Taste *alle Daten* in den Ergebnistabellen (siehe Abb. 3.11).

Abb. 3.10 Übersichtsschema zur Gleichgewichtsrechnung

Das Übersichtsfenster enthält im oberen Teil die gelösten Stoffe und im unteren Teil die ungelösten Stoffe bzw. Festphasen. Im allgemeinen Fall kann auch die Eingangslösung ungelöste Stoffe enthalten. Ist das der Fall, dann können diese unter bestimmten Bedingungen auch aufgelöst werden. Im vorlie-

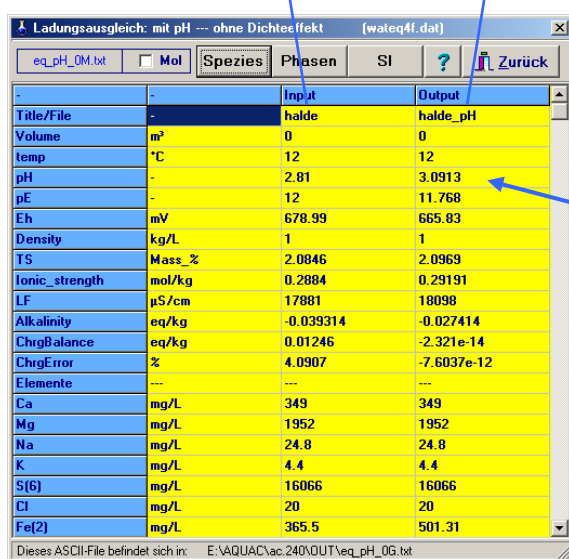
genden Beispiel enthält die Eingangslösung keine Festphasen; sie ist allerdings gegenüber der amorphen Eisen-Phase $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sowie an Barit (BaSO_4) übersättigt, so dass diese beiden Phasen ausfallen.

Mit dem Markierungsfeld *Mol* in der oberen Fensterleiste kann zwischen Mol- und Gramm-Angaben umschalten. mit dem Markierungsfeld *OZ* kann man zwischen einer Namensangabe mit bzw. ohne Oxidationszahlen wählen (die Bezeichnung mit Oxidationszahlen entspricht der PHREEQC-Notation).

Bei der Rückkehr zum Hauptfenster (Taste *Zurück*) erscheint die Meldung zum Abspeichern der Gleichgewichtslösung. Dazu wird ein Name vorgeschlagen, bei dem der Bilanzparameter (hier „pH“) an den Namen der Eingangslösung angehängt wird (z. B. „halde_pH“).

Startlösung

Lösung im Gleichgewicht



	Input	Output
Title/File	halde	halde_pH
Volume	0	0
temp	12	12
pH	2.81	3.0913
pE	12	11.768
Eh	678.99	665.83
Density	1	1
TS	2.0846	2.0969
Ionic_strength	0.2884	0.29191
LF	17881	18098
Alkalinity	-0.039314	-0.027414
ChrgBalance	0.01246	-2.321e-14
ChrgError	4.0907	-7.6037e-12
Elemente	---	---
Ca	349	349
Mg	1952	1952
Na	24.8	24.8
K	4.4	4.4
S(6)	16066	16066
Cl	20	20
Fe(2)	365.5	501.31

Bilanzparameter

Numerische Probleme. In der Regel erfolgt die Gleichgewichtsrechnung in 1 bis 2 Sekunden. Numerische Probleme treten nur dann auf, wenn ein unzulässiger Bilanzierungsparameter ausgewählt wird. In diesen Fällen erscheint eine Fehlermeldung (siehe Abschn. 3.2.1). Die Rechnung wird damit abgebrochen, und es werden keine Ergebnisse angezeigt. Dem Anwender wird empfohlen, die Ladungsbalance durch Anpassen eines anderen Elementes zu wiederholen (fast immer geeignet ist der pH-Wert).

Abb. 3.11 Ergebnistabelle nach Gleichgewichtseinstellung der Lösung „halde“ – Ladungsausgleich mit pH

Berechnete Prozesslösungen. Die mit AQUAC berechneten Lösungen sind nach jedem Prozessschritt bereits im chemischen Gleichgewicht und im Zustand des Ladungsausgleiches. (Das lässt sich leicht nachprüfen: man übernehme z. B. die Lösung nach der Prozessstufe „Neutralisation“ ins Hauptfenster, danach Taste *Ladungsbilanz*). Editierte Lösungen hingegen, die aus Analysen stammen, sind in der Regel *nicht* ladungsbilanziert. Mögliche Ursachen dafür liegen in der Fehlertoleranz der gemessenen Parameter bzw. in dem meist nicht vollständigen Elementspektrum.

3.4.3 Ergebnistabellen

Nach jeder Rechnung werden die Ergebnisse in Tabellenform ausgegeben (Taste *alle Daten*). Es stehen insgesamt vier Tabellen mit folgenden Informationen zur Auswahl:

Tabelle 1 zu den allgemeinen Parametern (siehe Abb. 3.11):

- Titel/File-Name
- Temperatur, pH, pe und Eh
- Dichte (nur bei Option „Rechnung mit Dichteeffekt“, sonst immer 1 kg/L)
- TDS (total dissolved solids) in mg/kgw = ppm
- Ionenstärke in mol/kg
- elektrische Leitfähigkeit in $\mu\text{S}/\text{cm}$
- Alkalinität in eq/kg
- Ladungsbalance in eq/kg (= Summe Kationen – Summe Anionen)
- Ionenbilanzfehler in %
- sowie die Konzentration aller Elemente (Summenparameter) in mg/L

Tabelle 2 zu den einzelnen Spezies (Ionen, Moleküle, Komplexe) in mol/kg

Tabelle 3 zu den *ausgefallenen* Festphasen

Tabelle 4 zu den Sättigungsindizes SI

Tabelle 5 zu den Oberflächen-Komplexen (Hfo-Spezies)

Die letzten vier Tabellen werden mit der Taste *Spezies*, *Phasen*, *SI* und *Adsorp* aufgerufen. In den Tabellen kann zwischen Mol- und Gram-Angaben umgeschaltet werden. Da die Gesamtzahl der Ionen nach der Speziierung sehr groß werden kann (etwa 200 bis 300), zeigt die *Spezies*-Tabelle nur die wichtigsten Ionen und Komplexe aus dieser Gesamtheit.

In der unteren Fensterleiste wird der Verzeichnispfad des im Tabellenfenster dargestellten ASCII-Files angezeigt. Das File kann z. B. mit Excel eingelesen und auf diese Weise in Dokumente eingefügt werden.

Für Zusatzinformationen (Ionenaktivitäten, vollständige Speziierung, Sättigungsindizes) wird in das Unterverzeichnis PHR der vollständige PHREEQC-Outputfile kopiert. Dieser trägt den Namen `chrg.out` und kann gemeinsam mit dem zugehörigen PHREEQC-Inputfile `chrg.inp` eingesehen werden.

3.5 Ladungsbalance und Ionenbilanzfehler

Im Hauptfenster steht mit der Taste *Ladungsbilanz* ein Modul zur Verfügung, mit dem jede vorgegebene Lösung hinsichtlich der Ionenbilanz geprüft und anschließend durch Anpassen eines Parameters (pH oder Elementkonzentration) ausgeglichen werden kann.

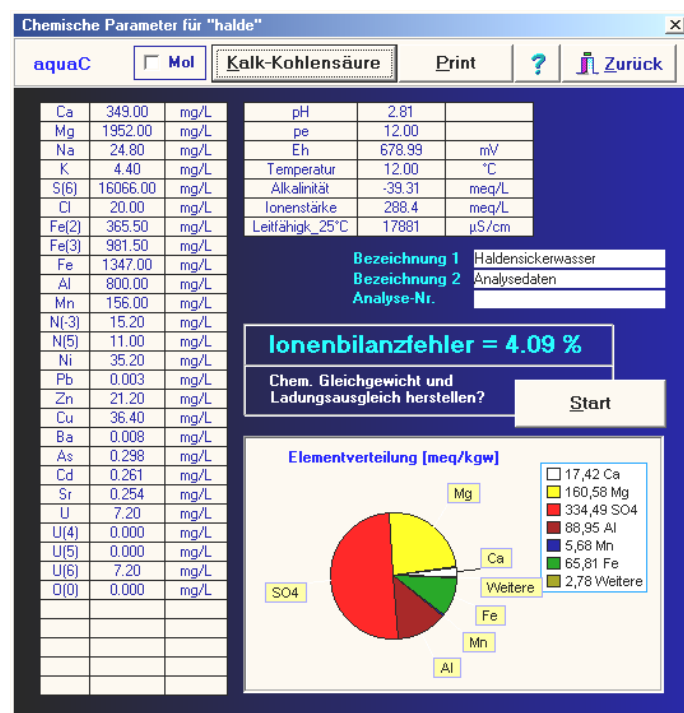
3.5.1 Ionenbilanzfehler und Ladungsausgleich

Die Prüfung der *Ladungsbilanz* erfolgt unter Berücksichtigung der Komplexbildungen (Speziierung) mit Hilfe von PHREEQC 2.2. Der Ionenbilanzfehler ΔIB wird aus den Summen der Äquivalenzkonzentrationen der Kationen und der Anionen wie folgt berechnet:

$$(3.8) \quad \Delta\text{IB} = \frac{\sum \text{Kat}(\text{eq}) - \left| \sum \text{An}(\text{eq}) \right|}{\sum \text{Kat}(\text{eq}) + \left| \sum \text{An}(\text{eq}) \right|} \cdot 100 \%$$

Abb. 3.12 zeigt das Ergebnisfenster. Man beachte: Bei dieser Rechnung erfolgt nur die Speziierung und Komplexbildung; es erfolgen *keine* Reaktionen, *keine* Redoxprozesse und *keine* Gleichgewichtseinstellung mit Festphasen.

Mit dem Markierungsfeld *Mol* in der oberen Leiste kann zwischen mmol- und mg-Angaben umgeschaltet werden.



Beispiele zur Ladungsbilanz und zum Ionenbilanzfehler werden in Abschn. 4.2 behandelt.

Bei Abweichungen vom Idealwert $\Delta IB = 0$ kann mit der *Start*-Taste den Ladungsausgleich durch Anpassen eines Parameters (pH oder Elementkonzentration) herstellen. Der Ladungsausgleich *und* das Einstellen des chemischen Gleichgewichts erfolgen dabei parallel – mehr dazu in Abschn. 3.5.2.

Abb. 3.12 Fenster zur Anzeige des Ionenbilanzfehlers und anderer Parameter

3.5.2 Analysedaten und thermodynamisches Gleichgewicht

In AQUAC wird zwischen den Schritten „Ladungsbilanz prüfen“ und „Ladungsausgleich herstellen“ unterschieden (siehe Abb. 3.13).

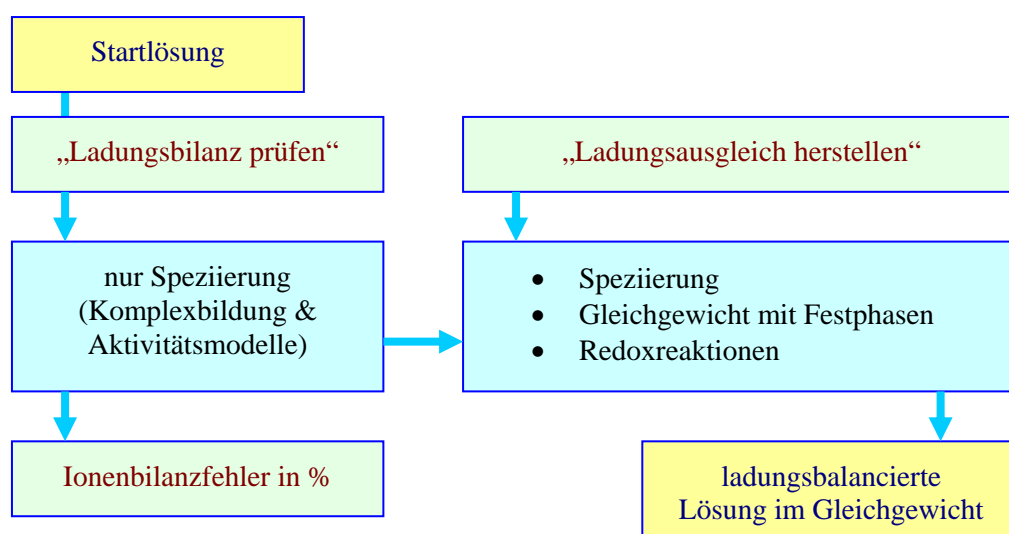


Abb. 3.13 Teilschritte „Ladungsbilanz prüfen“ und „Ladungsausgleich herstellen“

Im ersten Teilschritt „Ladungsbilanz prüfen“ (Taste *Ladungsbilanz*) wird mit Hilfe von PHREEQC lediglich die Speziierung unter Berücksichtigung der Komplexbildung und der inter-ionischen Wechselwirkungen (Aktivitätsmodelle) durchgeführt. Als Ergebnis wird der Ionenbilanzfehler gemäß Gl. (3.8) ausgegeben.

Erst im zweiten Teilschritt „Ladungsausgleich herstellen“ (Taste *Gleichgewicht* oder Taste *Start* in Abb. 3.12) erfolgt neben dem Ladungsausgleich auch die Gleichgewichtseinstellung mit den Festphasen sowie die Einbeziehung der Redoxreaktionen (siehe Abschn. 3.4.2). Auf diese Weise werden beim Überschreiten des Löslichkeitsprodukts Festphasen ausgefällt (Ausgabe in Tabelle *Phasen*). Gleichzeitig kommt es in Abhängigkeit vom Redoxpotenzial zu einer möglichen Änderung in der Speziesverteilung bei Elementen mit mehreren Oxidationsstufen (z. B. Fe und N).

Der Vergleich der Startlösung (Analysedaten einer Wasserprobe) mit der Gleichgewichtslösung liefert somit Hinweise zur Abweichung der Wasserprobe vom thermodynamischen Gleichgewicht. Die Abweichung von der Gleichgewichtseinstellung mit der CO₂-Gasphase bei Vorgabe eines bestimmten Partialdrucks kann mit Hilfe des Moduls „CO₂-Gleichgewicht“ in Abschn. 3.11.6 berechnet werden.

Während im Labor meist nur Elementkonzentrationen als „Summenparameter“ bestimmt werden, kann man nun aus den Tabellen (Taste *alle Daten*, Taste *Spezies*) die berechnete Verteilung der einzelnen Ionen und Komplexe entnehmen.

3.6 Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht (Calcitsättigung)

Das Modul zur Berechnung der Calcitsättigung wird mit der Taste *Kalk-Kohlensäure* im Hauptfenster aufgerufen. Die Rechnung erfüllt die Kriterien der DIN 38404-C10R3 (April 1995); der Anwendungsbereich von AQUAC bzw. PHREEQC ist aber größer.

Bei der AQUAC-Rechnung wird von der vollständigen Speziierung und Komplexbildung ausgegangen, die auf thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten beruht. Die DIN-Vorschrift basiert dagegen auf Näherungsformeln, welche *nur* den Komplexeinfluss von Mg und SO₄ erfassen. Darüber hinaus werden mit AQUAC einerseits Redoxprozesse und andererseits mehrere Festphasen berücksichtigt.

3.6.1 Bewertungstemperatur

Ausgehend von einer Lösung mit der Temperatur T wird für eine vorzugebende Bewertungstemperatur T_b die Calcitsättigung bestimmt. Die Taste *Kalk-Kohlensäure* im Hauptfenster öffnet die dazu erforderliche Eingabemaske in Abb. 3.14. Als Vorgabewert erscheint die Temperatur der Startlösung (in diesem Beispiel 20 °C). Das Programm passt während der Rechnung den pH-Wert an die Bewertungstemperatur an (der pH-Wert fällt mit steigender Temperatur). Die Berechnung beginnt mit der *Start*-Taste.

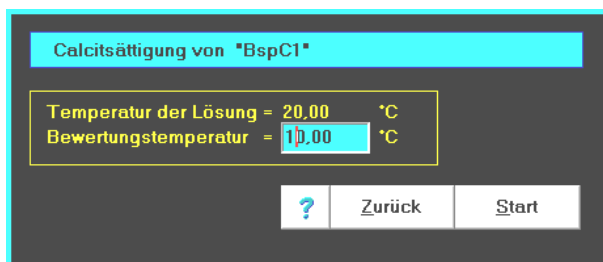


Abb. 3.14 Eingabe der Bewertungstemperatur T_b

3.6.2 Berechnung und Ergebnisanzeige

Während der Berechnung werden mehrere PHREEQC-Rechnungen ausgeführt: 1. Ladungsausgleich, 2. pH-Anpassung an Bewertungstemperatur, 3. Calcitsättigung mit Calcit, 4. Calcitsättigung durch CO₂-Austausch. Nach ca. 1 Sekunde erscheint das Ergebnisfenster in Abb. 3.15.

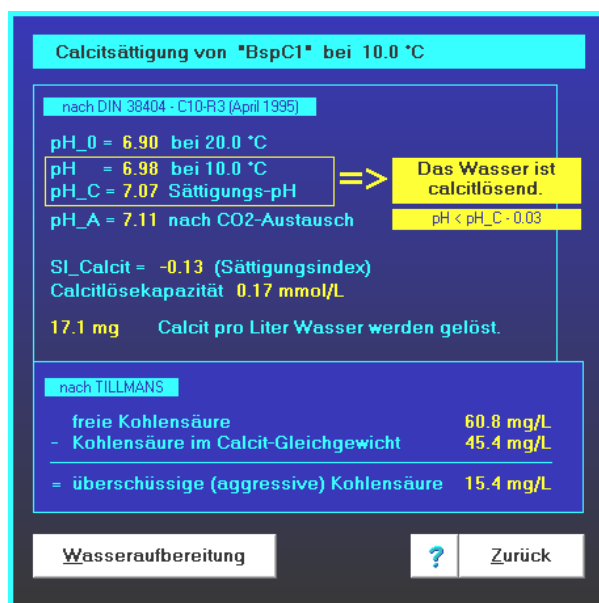


Abb. 3.15 Ergebnisdarstellung zur Calcitsättigung

Folgende Größen werden angezeigt:

pH ₀	–	pH-Wert des Wassers bei der Ausgangstemperatur T
pH	–	pH-Wert des Wassers bei der Bewertungstemperatur T _b
pH _C	–	Sättigungs-pH-Wert bei Calcitsättigung mit Calcit
pH _A	–	Sättigungs-pH-Wert nach Austausch von CO ₂
SI	–	Sättigungsindex von Calcit
D	–	Calcitlöse- bzw. abscheidekapazität in mmol/L
m	–	Menge an Calcit in mg, die entweder gelöst oder abgeschieden wird

Bis auf pH₀ beziehen sich alle Größen auf die Bewertungstemperatur T_b. Das Entscheidungskriterium wird aus pH und pH_C berechnet; es lautet:

$pH < pH_C - a_3$	\Rightarrow	Das Wasser ist calcitlösend.
$pH = pH_C \pm a_3$	\Rightarrow	Das Wasser ist calcitgesättigt.
$pH > pH_C + a_3$	\Rightarrow	Das Wasser ist calcitabscheidend.

Der Parameter $a_3 = 0,03$ repräsentiert die Grenzabweichung nach der oberen DIN-Vorschrift. Ein Vergleich mit den Berechnungsbeispielen aus der DIN-Vorschrift ist in Anhang E gegeben; diese werden von AQUAC reproduziert. Zu den Beispielrechnungen siehe auch 4.3.10.

Mit der Taste *Wasseraufbereitung* lässt sich das Calcitgleichgewicht durch sogenannte Entsäuerungsverfahren herstellen (siehe Abschn. 3.12).

Aggressive Kohlensäure. Im Ergebnisfenster werden ebenfalls Aussagen zur „Aggressivität des Wassers“ nach TILLMANS und HEUBLEIN (1912) gemacht. Die „überschüssige“ (aggressive) bzw. die „unterschüssige“ Kohlensäure (CO₂-Defizit) ergeben sich aus der Differenz zwischen dem Gehalt an freiem CO₂ und der Gleichgewichts-CO₂-Konzentration. Den Gleichgewichts-CO₂-Wert bezeichnet man als „zugehöriges CO₂“ (= freies CO₂ im Zustand der Calcitsättigung).

3.7 Pufferkapazitäten

Die Säuren-Neutralisationskapazität ANC (Acid Neutralizing Capacity) und die Basen-Neutralisationskapazität BNC (Base Neutralizing Capacity) sind in allen wässrigen Lösungen wertvolle Kapazitätsfaktoren, die meist experimentell leicht messbar sind (Titration). Als sogenannte konservative Parameter sind sie unabhängig von Ionenstärke, Druck und Temperatur.

Neben Alkalinität (ANC) und Acidität (BNC) unterscheidet man folgende Parameter:

Säurekapazität K_{S43} (m-Wert)	(Titration mit 0,1 normaler HCl bis pH = 4,3)
Basekapazität K_{B43}	(Titration mit 0,1 normaler NaOH bis pH = 4,3)
Basekapazität K_{B82} (negativer p-Wert)	(Titration mit 0,1 normaler NaOH bis pH = 8,2)

Diese Parameter beschreiben das Pufferungsverhalten der Lösung, d. h. wie stark die Lösung auf pH-Änderungen durch Zugabe von Säuren (K_{S43}) und Laugen (K_{B43} , K_{B82}) reagiert.

Die Pufferkapazitäten lassen sich mit AQUAC direkt berechnen (Taste *Pufferkapazität*). Die Ergebnisse werden in Abb. 3.16 angezeigt. [In Abschn. 4.4.4 wird an einem Beispiel die Vorgehensweise demonstriert, nach der die einzelnen Rechnungen ablaufen.]

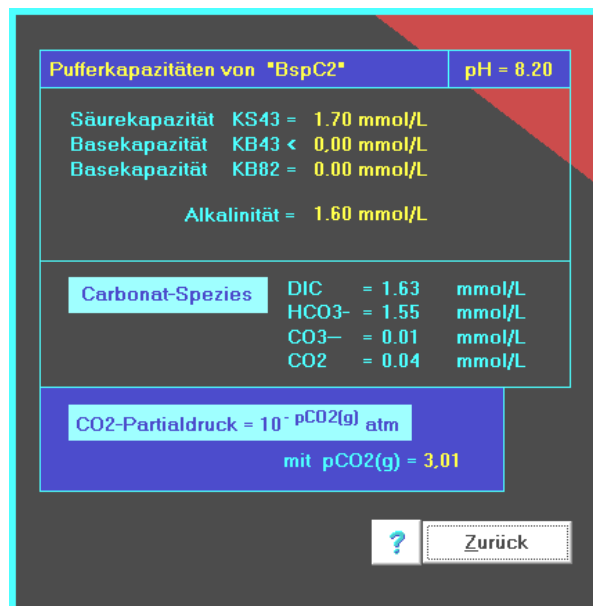


Abb. 3.16 Anzeige der berechneten Pufferkapazitäten

Anmerkung: Im Gegensatz zu AQUAC wird in der Praxis oft folgende Näherung verwendet (Konzentrationsangaben in mmol/L):

$$K_{S43} \approx [HCO_3^-] \quad \text{und} \quad K_{B82} \approx [CO_2]$$

Bei hochkontaminierten Wässern (wie den Beispielwässern „halde“ und „mineW“) treten allerdings erhebliche Abweichungen von dieser Faustregel auf.

Carbonat-Spezies. Zur Information werden in dem Ergebnissenfenster auch die Konzentration von DIC (= C(4)-Wert) sowie von den Ionen HCO_3^- , CO_3^{2-} und vom gelösten CO_2 angegeben. Dabei gilt:

$$(3.9) \quad DIC = C(4) \geq HCO_3^- + CO_3^{2-} + CO_2$$

Das Gleichheitszeichen gilt nur dann, wenn keine weiteren Carbonat-Komplexe auftreten (z. B. $CaCO_3$, $CaHCO_3^+$, $MgCO_3$, $MgHCO_3^+$ usw.). In der Regel ist der Anteil dieser Carbonat-Komplexe am DIC sehr gering.

CO₂-Partialdruck. Aus der Carbonat-Spezifizierung lässt sich der CO₂-Partialdruck in atm berechnen, mit dem sich das Wasser im Gleichgewicht befindet. Die Ergebnisse werden in Anlehnung an die Definition des pH-Wertes als $pCO_2(g)$ angegeben:

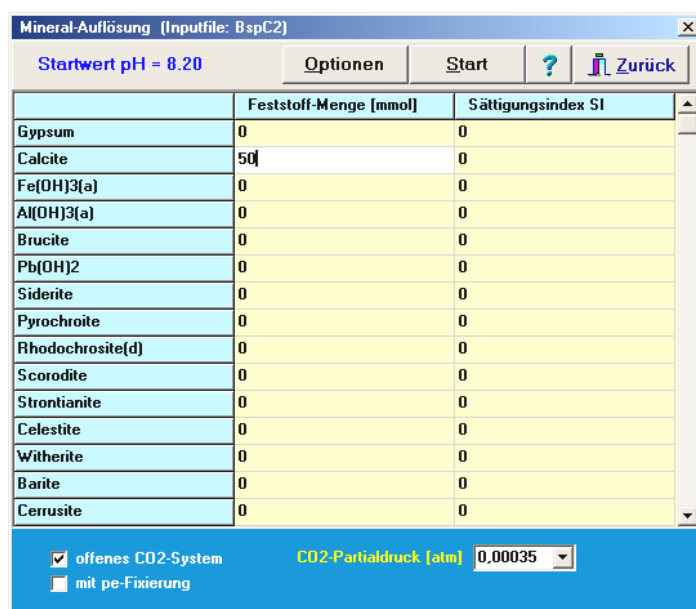
$$(3.10) \quad \text{CO}_2\text{-Partialdruck in atm} = 10^{-\text{pCO}_2(\text{g})}$$

Der Partialdruck der Atmosphäre beträgt für CO_2 etwa 0,0003 atm, also $\text{pCO}_2(\text{g}) = 3,5$. Der CO_2 -Partialdruck für Grund- und Sickerwässer ist in der Regel höher: $\text{pCO}_2(\text{g}) \leq 3,5$.

3.8 Mineralauflösung

Das Programm AQUAC verwaltet eine große Anzahl von Festphasen (Mineralen) – siehe Tabellen in Anhang C. Jede Festphase kann man im Listenfeld des Optionsfensters (Taste *Optionen*) per Mausklick in die Rechnungen einbeziehen bzw. entfernen. Am Ende können nur diejenigen Phasen *ausfallen* oder *aufgelöst* werden, welche in dieser Liste aktiviert sind.

Als zweite Voraussetzung für die Mineralauflösung muss für die Festphase, die sich auflösen soll, eine Anfangsmenge (Mineralvorrat) vorgegeben werden. Das ist die Menge an Festphase in mmol, die maximal aufgelöst werden kann. Die tatsächlich aufgelöste Menge ist in der Regel



	Feststoff-Menge [mmol]	Sättigungsindex SI
Gypsum	0	0
Calcite	50	0
Fe(OH)3(a)	0	0
Al(OH)3(a)	0	0
Brucite	0	0
Pb(OH)2	0	0
Siderite	0	0
Pyrochroite	0	0
Rhodochrosite(d)	0	0
Scorodite	0	0
Strontianite	0	0
Celestite	0	0
Witherite	0	0
Barite	0	0
Cerrusite	0	0

☒ offenes CO₂-System CO₂-Partialdruck [atm] 0,00035
☐ mit pe-Fixierung

gering (meist im μmol -Bereich); sie wird im Programm durch die chemische Thermodynamik bestimmt (Gleichgewichtskonstante bzw. $\log k$ -Wert der einzelnen Festphase) und hängt vom pH-Wert, dem Redoxpotential sowie den anderen Wasserinhaltsstoffen ab. Befindet sich die Lösung gegenüber einem Mineral schon im übersättigten Zustand ($\text{SI} \geq 0$), dann wird dieses Mineral nicht aufgelöst – im Gegenteil, es kommt zur Ausfällung.

Abb. 3.17 Eingabefenster für die Mineral-Auflösung

Mit der Taste *Mineral-Auflösung* gelangt man zum Eingabefenster für den Mineralvorrat (Feststoffmenge in Abb. 3.17); die Maßeinheit ist mmol. In die Liste kann die Stoffmenge für ein, zwei oder mehr Festphasen eingetragen werden.

Die Anzahl und Art der Festphasen, die im Eingabefenster der Abb. 3.17 erscheinen, lässt sich mit Hilfe der Taste *Optionen* festlegen (siehe Abschn. 3.2.6).

Mit dem Markierungsfeld „offenes CO₂-System“ lassen sich Mineral-Auflösungen in natürlichen Systemen simulieren, bei denen ein vorzugebender CO₂-Partialdruck herrscht (siehe Beispiel in Abschn. 4.3.4). Mit dem Markierungsfeld „mit pe-Fixierung“ wird während der Rechnung das Redoxpotential konstant gehalten (der entsprechende pe-Wert, der konstant zu halten ist, muss vorgegeben werden). Dem System wird dabei O₂ zu- bzw. abgeführt; die entsprechende O₂-Menge wird im Ergebnisfenster angezeigt.

Die Berechnung der Mineral-Auflösung beginnt mit der Taste *Start*. Hierbei handelt es sich um eine Gleichgewichtsrechnung für das System „Lösung + Festphase“; zur Ergebnisdarstellung siehe daher Abschn. 3.4. Einfache Rechenbeispiele sind in Kapitel 4 angegeben.

Um den Zustand der Sättigung für eine Festphase zu erreichen (also $\text{SI} = 0$), ist es gleichbedeutend, ob man 1 000 mmol, 3 000 mmol oder 10 000 mmol an Mineralvorrat vorgibt. In allen

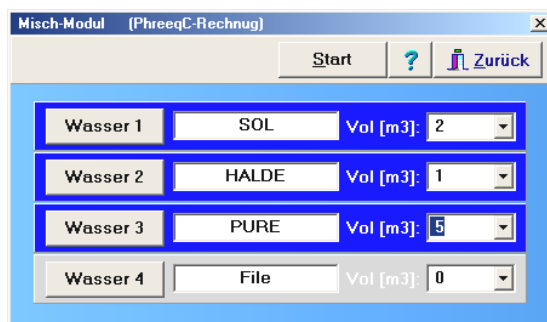
diesen Fällen wird gemäß der chemischen Thermodynamik immer die gleiche Feststoffmenge $m_{\text{sätt}}$ aufgelöst, unabhängig vom Vorrat (vorausgesetzt, der Vorrat ist größer als $m_{\text{sätt}}$).

Sättigungsindizes. Die Mineralmenge, die aufgelöst wird bzw. ausfällt, hängt maßgeblich von den Gleichgewichtskonstanten (log k-Werte) ab, die im thermodynamischen Basisdatenfile für jedes Mineral angegeben sind. Doch auch ohne die log k-Werte zu ändern, kann die Fällungs- bzw. Auflösungs- menge eines Minerals beeinflusst werden, nämlich durch die Vorgabe der Sättigungsindizes (rechte Spalte in Abb. 3.17). Auf diese Weise lässt sich beispielsweise ein an Calcit oder an Gips übersättigtes Wasser generieren (z. B. Vorgabe von SI = 0,1 anstelle von SI = 0).

Anmerkung. Der Mineralvorrat lässt sich bereits beim Editieren einer Lösung eintragen (Taste *Edit* → Taste *Festphasen*). Das Eingabefenster in Abb. 3.7 entspricht dabei dem Eingabefenster in Abb. 3.17. Die Berechnung für das System „Lösung + Festphase“ erfolgt anschließend mit der Taste *Gleichgewicht* im Hauptfenster.

3.9 Mischen von Lösungen

Das Programm erlaubt, Mischlösungen aus mehreren Wässern zu erzeugen (Taste *Mischen*). Durch Klicken auf die Taste *Wasser 1* bis *Wasser 4* lassen sich Lösungen aus dem Archiv in das Misch-Modul einlesen. Das Mischungsverhältnis wird aus den Angaben zum *Volumen* in [m³] bestimmt. Die Abb. 3.18 zeigt das Dialogfenster zum Mischmodul. In diesem Beispiel wurden drei Komponentenwässer vorgegeben.



Formal können in diesem Fenster maximal 4 Lösungen gemischt werden, doch durch Abspeichern der berechneten Mischlösung und ihre Wiederverwendung als Komponente in einer nachfolgenden Mischung ist die Anzahl der Mischpartner quasi unbegrenzt.

Abb. 3.18 Mischmodul: Beispiel für das Mischen von drei Lösungen

Wird nur *ein* Wasser „gemischt“, dann entspricht das einer Gleichgewichtseinstellung mit Ladungsausgleich (siehe Abschn. 3.4).

Die berechneten Ergebnisse werden in Tabellenform ausgegeben (siehe Abb. 3.19). Die Tabellenstruktur wurde bereits in Abschn. 3.4.3 erläutert. Im Tabellenkopf erscheinen zusätzlich An-

Tabelle der Spezies (Ionen, Moleküle, Komplexe)

</

gaben zu den Volumina der einzelnen Mischwässer (Zeile *Volume*) sowie zu den Mischungsverhältnissen (Zeile *Vol Fraction*).

Das Mischmodul behandelt die Inputwässer in allgemeiner Form als *Suspensionen* und mischt sowohl die gelösten als auch ungelösten Wasserinhaltsstoffe. (Suspensionen können zum Beispiel bei der Neutralisierung entstehen, wenn man keine Fest-Flüssig-Trennung vornimmt.)

Eine Sonderform des Mischens ist das *Verdünnen*. Dazu wähle man als erste Komponente die zu verdünnende Lösung und als zweite Komponente das „reine“ Wasser *H₂O* aus dem Archiv.

Am Ende jeder Rechnung werden für Zusatzinformationen der vollständige PHREEQC-Output als `mix_*.out` und der PHREEQC-Input als `mix_*.inp` in das Unterverzeichnis PHR geschrieben.

Abb. 3.19 Ergebnistabellen zur Mischungsrechnung

3.10 Aufkonzentration (Evaporation) und Verdünnung

Durch Entzug oder durch Zugabe von *H₂O* lässt sich jede wässrige Lösung entweder aufkonzentrieren oder verdünnen. Zum Erzeugen einer aufkonzentrierten bzw. verdünnten Lösung steht das Konfigurationsfenster in Abb. 3.20 zur Verfügung (Taste *Evapor. / Temp.* im Reaktions-Block des Hauptfensters). In diesem Fenster stehen drei Optionen zur Verfügung:

- keine Verdünnung / keine Aufkonzentration (nur Temperatur-Änderung)
- Aufkonzentration (Evaporation)
- Verdünnung

Die erste Option dient *nur* zur Temperatur-Erhöhung bzw. -Senkung (Erwärmen oder Abkühlen). Die beiden letzten Optionen lassen sich mit einer Temperatur-Änderung kombinieren.

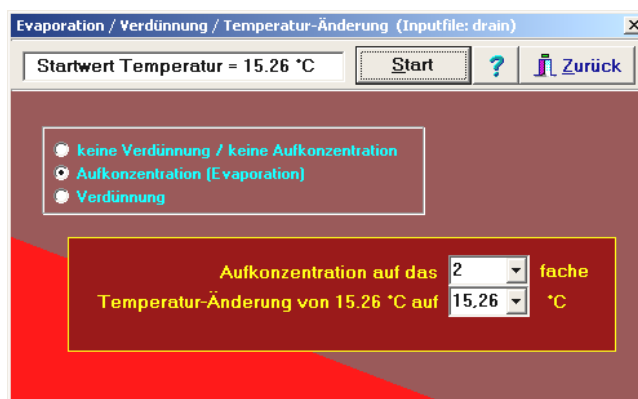


Abb. 3.20 Konfigurationsfenster für Temperatur-Änderungen, Aufkonzentration und Verdünnung

Aufkonzentration. Zur Erzeugung der aufkonzentrierten Lösung ist der dimensionslose Faktor

$$(3.11) \quad f = V_0 / V \quad (f > 1)$$

vorzugeben, wobei *V₀* das Ausgangsvolumen (1 Liter Lösung) und *V* das Endvolumen bezeichnen. 1 Liter Wasser enthält *n_w* = 55,5 mol *H₂O*; bei der Aufkonzentration wird der Lösung davon die Menge $(f - 1)/f \cdot n_w$ an *H₂O* entzogen. Der Entzug von *H₂O* tritt beispielsweise in der Natur bei Verdunstungsprozessen auf (Evaporation).

Verdünnung. Zur Erzeugung der verdünnten Lösung ist das Verhältnis 1 : *f* für die Mischung mit destilliertem Wasser einzugeben, wobei *f* > 1. Während die Ausgangslösung pro Liter *n_w* = 55,5 mol *H₂O* enthält, besitzt die Endlösung eine um den Betrag $(f - 1)/f \cdot n_w$ erhöhte *H₂O*-Menge.

Funktionelle Abhängigkeiten. Um die Beschaffenheitsänderungen (z. B. die SI-Entwicklung bei den reaktiven Phasen) während eines Verdunstungs- oder Verdünnungsprozesses als Funktion des schrittweisen *H₂O*-Entzugs bzw. der schrittweisen *H₂O*-Zugabe zu studieren, steht ein spezielles Tool zur Verfügung (siehe Abschn. 3.13.4).

3.11 Wasserbehandlung und Reaktionen

Zur Wasserbehandlung (Verfahrensmodellierung) gehören folgende Prozesse:

- | | |
|---|-----------------------------------|
| • Chemikalien-Zugabe | Taste <i>Zugabe</i> |
| • Neutralisation | Taste <i>pH-Anhebung</i> |
| • Ansäuerung | Taste <i>pH-Senkung</i> |
| • Feststoff-Abtrennung | Taste <i>Feststoff-Abtrennung</i> |
| • Gleichgewicht mit CO ₂ -Gasphase | Taste <i>CO₂-Gas</i> |
| • Erwärmen / Abkühlen | Taste <i>Evapor. / Temp.</i> |
| • Mischen von Lösungen | Taste <i>Mischen</i> |

Diese Prozesse sind im Hauptfenster unter der Überschrift „Reaktionen“ zusammengefasst. Zu jedem Prozess gehört ein Konfigurationsfenster. Nach Abschluss der Rechnung werden die Ergebnisse in einem Prozessschema angezeigt (siehe Abschn. 3.11.8). Die Rechenzeit liegt in der Größenordnung von 1 Sekunde.

Die Verfahren der Trinkwasseraufbereitung (Entsäuerung) werden gesondert in Abschn. 3.12 behandelt.

Alle Wässer (Prozesslösungen) werden als Suspensionen behandelt, die sich aus zwei Teilen zusammensetzen: (a) dem gelösten Stoffanteil (Moleküle, Ionen, Komplexe) und (b) den Kolloiden und Schwebeteilchen (ausgefallener Feststoffanteil).

Der Unterschied zwischen den Prozessen „Chemikalien-Zugabe“ einerseits und den Prozessen „pH-Anhebung“ und „pH-Senkung“ andererseits liegt in der Aufgabenstellung:

Chemikalien-Zugabe:	Vorgabe: Stoffmenge	⇒	Berechnung: pH-Wert
pH-Anhebung/pH-Senkung:	Vorgabe: pH-Wert	⇒	Berechnung: Stoffmenge

Die Prozesse pH-Anhebung (Neutralisieren) und pH-Senkung „Ansäuern“ können für die Base- und Säure-*Titration* auf einen vorgegebenen pH-Wert eingesetzt werden.

3.11.1 Chemikalien-Zugabe

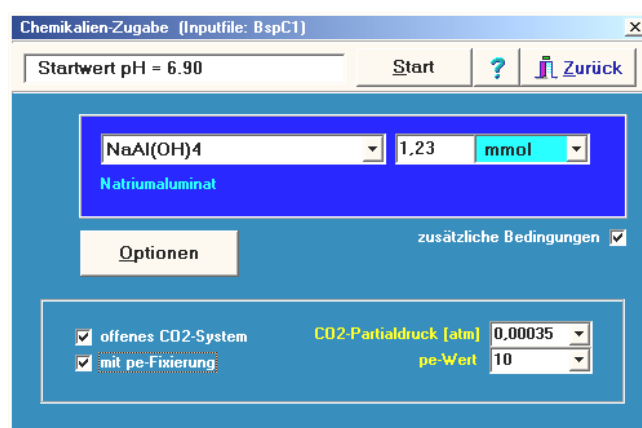
Das Konfigurationsfenster für die Chemikalien-Zugabe ist in Abb. 3.21 dargestellt. Über das Listenfeld wird die entsprechende Verbindung bzw. Chemikalie ausgewählt. Bei den Maßeinheiten kann zwischen mmol/L und mg/L gewählt werden. Mit der *Start*-Taste beginnt die Rechnung.

Die Chemikalien-Zugabe dient u. a. zur Ermittlung des pH-Wertes von Säuren, Basen und Salzlösungen. In diesem Fall muss reines bzw. destilliertes Wasser als Startlösung genommen werden (Startlösung „H₂O“ aus Archiv). Mehrere Berechnungsbeispiele sind in Kap. 4 gegeben.

Insgesamt stehen in AQUAC über 100 Verbindungen und Chemikalien zur Verfügung (siehe Tabelle in Anhang D). Diese Anzahl erhöht sich um einige Cyanid-Verbindungen, wenn im Optionsfenster das Markierungsfeld *mit Cyaniden* eingeschaltet wird.

Mit dem Markierungsfeld „zusätzliche Bedingungen“ können dem System zwei Bedingungen aufgeprägt werden:

- | | |
|---|--|
| • offenes CO ₂ -System | ⇒ Vorgabe des CO ₂ -Druckes |
| • mit pe-Fixierung (= offenes O ₂ -System) | ⇒ Vorgabe des pe-Wertes |



Bei kleinen und negativen pe-Werten wird dem System O_2 entzogen, bei großen pe-Werten wird O_2 zugeführt. Die entsprechenden Mengen werden im Ergebnisfenster angezeigt.

Abb. 3.21 Fenster zur Konfiguration der Chemikalien-Zugabe

3.11.2 Neutralisation (pH-Anhebung)

Die Neutralisation bzw. pH-Anhebung nimmt eine zentrale Stellung bei der Wasserbehandlung (Wasserreinigung) ein. Das Programm AQUAC bietet dazu die Teilmodelle:

- (a) einstufige Neutralisation,
- (b) mehrstufige Neutralisation (siehe Abschn. 3.11.3)

Das herkömmliche Neutralisationsverfahren ist als *einstufiger* Prozess lediglich ein Spezialfall der mehrstufigen Neutralisation. Das *mehrstufige* Neutralisationsmodell kann u. a. auch eingesetzt werden, um das HDS-Verfahren zu simulieren (HDS – „High Dense Sludge“ bezeichnet eine Kalkmilchneutralisation mit Schlammrezyklierung).

Das Neutralisationsmodell wird aus dem Hauptfenster durch Anklicken der Taste *pH-Anhebung* aufgerufen. Es verfügt über folgende Optionen:

- Neutralisation und Fällung (in beliebig vielen Stufen) durch Zugabe von

$Al_2O_3(CaO)_3$	Tri-Calciumaluminat	$KMnO_4$	Kaliumpermanganat
$CaOAl_2O_3$	Calciumaluminat	$CaCO_3Mg$	halbgebrannter Dolomit
$Ca(OH)_2$	Kalkmilch	$CaMg(CO_3)_2$	Dolomit
$CaCO_3$	Kalk	CaO	Branntkalk
$Ca(HCO_3)_2$	Calciumhydrogencarbonat	$CaOMgO$	gebrannter Dolomit
$NaOH$	Natronlauge	$MgCO_3$	Magnesiumcarbonat
KOH	Kalilauge	$NaAl(OH)_4$	Natriumaluminat
Na_2CO_3	Soda	$NaAlO$	Natriumaluminat
K_2CO_3	Pottasche	$NaHCO_3$	Natriumhydrogencarbonat

der entsprechende Chemikalienverbrauch wird berechnet und angezeigt

- Einstellung oxidierender Bedingungen durch pe-Vorgabe (Belüftungsgrad)
- unterdrückte Rücklösung von ausgefallenen Feststoffen (HDS-Effekt)
- Mitfällungsprozesse durch Oberflächenkomplexbildung *oder* effektive Phasen

Erst die Nachbildung der Neutralisation als Mehrstufenprozess (stufenweise Anhebung des pH-Wertes) erlaubt die Simulation der unterdrückten Rücklösung von ausgefallenen Feststoffen. Die Mehrstufen-Neutralisation wird in Abschn. 3.11.3 erläutert.

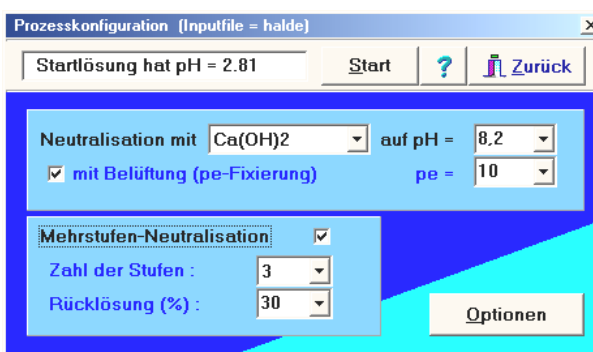


Abb. 3.22 Fenster zur Konfiguration der (mehrstufigen) Neutralisation

Das Fenster zur Konfiguration der (mehrstufigen) Neutralisation ist in Abb. 3.22 dargestellt. Es enthält folgende Einstellungsmöglichkeiten (von oben nach unten):

- Einstellung des Neutralisationsmittels: Ca(OH)_2 , CaCO_3 , NaOH , KOH , Na_2CO_3 etc.
- End-pH-Wert
- Markierungsfeld für Belüftung mit den beiden Zuständen:
 - ohne Belüftung (ohne pe-Wert-Fixierung)
 - mit Belüftung (mit pe-Wert-Fixierung)
- im Zustand „mit Belüftung“: Einstellung des zu fixierenden pe-Wertes
- Markierungsfeld für Mehrstufen-Neutralisation mit den beiden Zuständen:
 - einstufig (gewöhnliche Neutralisation)
 - mehrstufig (HDS-Effekt)
- im Zustand „Mehrstufen-Neutralisation“ müssen folgende Parameter eingestellt werden:
 - Anzahl der Neutralisationsstufen
 - Rücklösungsgrad in %
- Einstellung des Wirkungsgrades der Fest/Flüssig-Trennung (Vorgabe = 1,00)

Zum Belüftungsgrad: Der Belüftungsgrad wird durch Vorgabe des pe-Wertes eingestellt (Voreinstellung: $\text{pe} = 10$). Zwischen pe-Wert und Redoxpotenzial E_H besteht dabei die einfache Beziehung nach Gl. (2.8). Durch die pe-Fixierung wird dem System ein oxidierendes Milieu „aufgezwungen“, welches durch Sauerstoffzufuhr aus der Umgebung aufrechterhalten wird. Der O_2 -Verbrauch wird im Ergebnisfenster angezeigt.

In der oberen Fensterleiste wird der pH-Wert der Startlösung angezeigt. Bei der Neutralisation sollte der einzugebende End-pH-Wert stets größer als der angezeigte pH sein. Das Programm berechnet aber auch die umgekehrte Situation (pH-Senkung), indem es der Lösung das entsprechende „Neutralisationsmittel“ – falls genügend davon in der Lösung vorhanden ist – entzieht. Die berechnete Zugabemenge ist dann negativ.

Am Ende einer Rechnung werden alle Informationen zum chemischen Prozess in Tabellen zusammengefasst, die direkt von der Bedienoberfläche aufgerufen werden können. Dazu gehören die Elementkonzentrationen [mg/L], der Chemikalienverbrauch an Neutralisationsmittel und O_2 , die Mengen an ausgefallenem Feststoff sowie die Ionenkonzentrationen [mmol/kg].

3.11.3 Mehrstufen-Neutralisation

Wird bei der Neutralisation die Anzahl der Stufen größer als 1 gewählt, dann erfolgt eine *schrittweise* Anhebung des pH-Wertes von pH_0 bis pH_End. So gilt bei n Stufen:

$$\begin{aligned} \text{pH}_0 &\Rightarrow \text{pH}_1 = \text{pH}_0 + \text{pH_Bin} \\ \text{pH}_1 &\Rightarrow \text{pH}_2 = \text{pH}_1 + \text{pH_Bin} \\ \text{pH}_2 &\Rightarrow \text{pH}_3 = \text{pH}_2 + \text{pH_Bin} \\ &\vdots \\ \text{pH}_{n-1} &\Rightarrow \text{pH_End} \end{aligned}$$

wobei die Differenz zwischen zwei pH-Werten konstant gehalten wird, nämlich

$$\text{pH_Bin} = (\text{pH_End} - \text{pH}_0) / n$$

Vorgegeben werden:

$$\begin{aligned} \text{pH_End} \\ n = \text{Zahl der Stufen} \end{aligned}$$

Bei der Mehrstufen-Neutralisation kann man den Rücklösungsgrad (%) der bei sukzessiver pH-Anhebung bereits ausgefällten Bodenkörper einstellen (bei Vorgabe einer Stufe hat die Rücklösung keinen Effekt). Eine Rücklösung von 100 % entspricht dabei dem Fall, der praktisch nicht auftritt, da durch die Ausdehnung der Feststoffteilchen die Rücklösung meist gehemmt ist. Der andere Grenzfall von 0 % bedeutet *keine* Rücklösung. Die Vorgabe 100 % entspricht einer Gleichgewichtseinstellung mit dem gesamten, in der jeweiligen Prozessstufe vorliegenden, Bodenkörper.

3.11.4 Feststoff-Abtrennung

Bei der Neutralisation werden in der Regel Feststoffe ausgefällt. Die so entstandene Lösung enthält neben den gelösten Wasserinhaltsstoffen daher auch Feststoffanteile (Mineralphasen), die beim Ansäuern oder mischen mit sauren Wässern sich wieder zurücklösen können.

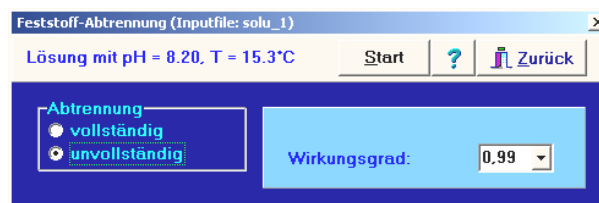


Abb. 3.23 Fenster zur Konfiguration der Feststoff-Abtrennung

In der Praxis wird der bei der Neutralisation anfallende Feststoff (Schlamm) von der Lösung (Klare) getrennt. Dieses „mechanische Verfahren“ lässt sich mit AQUAC simulieren (Taste *Feststoff-Abtrennung*). Abb. 3.23 zeigt das entsprechende Konfigurationsfenster.

Für diese Abtrennung muss der Wirkungsgrad zwischen 0 und 1 vorgegeben werden. Wirkungsgrad 1,00 bedeutet vollständige Trennung; Wirkungsgrad 0,00 bedeutet keine Trennung. Bis auf den Spezialfall „Wirkungsgrad = 1“ für die vollständige Abtrennung erhält man als Ergebnis eine Suspension bestehend aus der eigentlichen Lösung und einem Feststoffanteil.

Die Ergebnisse werden unmittelbar nach Drücken der *Start*-Taste angezeigt. Besitzt die Eingangslösung keinen Feststoffanteil, so erfolgt die Meldung: „Diese Lösung enthält keine Festphasen“; eine Feststoff-Abtrennung ist in diesem Fall nicht möglich.

3.11.5 Ansäuerung (pH-Senkung)

Mit dem Modul „Ansäuern“ (Hauptfenster → Taste *pH-Senkung*) kann der pH-Wert gesenkt werden. Die Ansäuerung bzw. Titration auf einen vorgegebenen pH-Wert erfolgt durch Zugabe einer der folgenden Chemikalien (Ansäuerungsmittel):

H ₂ SO ₄	(Schwefelsäure)	HCl	(Salzsäure)
HNO ₃	(Salpetersäure)	HClO	(Unterchlorige Säure)
H ₃ PO ₄	(Phosphorsäure)	HClO ₃	(Chlorsäure)
H ₂ CO ₃	(Kohlensäure)	HClO ₄	(Perchlorsäure)
FeCl ₃	(Eisen(III)chlorid)	H ₃ BO ₃	(Borsäure)
CO ₂	(Kohlendioxid)	HBr	(Bromwasserstoffsäure)

Das Fenster zur Konfiguration der Ansäuerung ist in Abb. 3.24 dargestellt. Es enthält zwei Eingabefelder: das Listenfeld zur Auswahl des Ansäuerungsmittels und das Feld zur Eingabe des End-pH-Wertes.

In der oberen Fensterleiste wird der pH-Wert der Startlösung angezeigt. Bei der Ansäuerung sollte der einzugebende End-pH-Wert stets kleiner als der angezeigte pH sein. Das Programm berechnet aber auch die umgekehrte Situation (pH-Anhebung), indem es der Lösung das entsprechende „Ansäuerungsmittel“ – falls in der Startlösung davon ausreichend vorhanden ist – entzieht. Die berechnete Zugabemenge ist dann negativ.

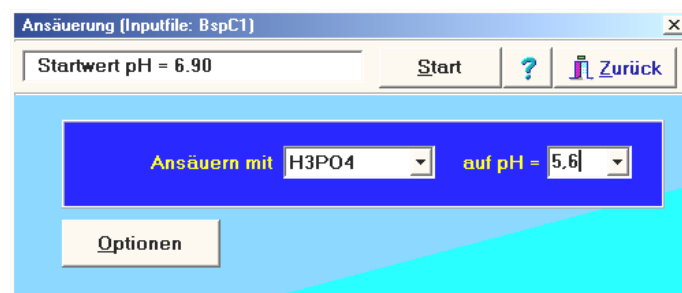


Abb. 3.24 Fenster zur Konfiguration der Ansäuerung (pH-Senkung)

Das Modul „Ansäuern“ kann neben der Verfahrensmodellierung (Rückführung einer überneutralisierten Lösung auf neutrale pH) auch zur Erzeugung einer Startlösung für pH-Profile (Neutralisationskurven) mit einem möglichst niedrigem pH-Wert genutzt werden.

3.11.6 Gleichgewicht mit CO₂-Gasphase

Zur Einstellung des Gleichgewichtes der Lösung mit der Gasphase CO₂ steht das Modul in Abb. 3.25 zur Verfügung (Hauptfenster → Taste *CO₂*). Als einziger Parameter muss der CO₂-Partialdruck in atm eingegeben werden. Der Vorgabewert 0,00035 atm gilt für die Atmosphäre unter Normalbedingungen (entspricht etwa 0,03 Vol%). Mit dem hellblauen Listenfeld kann zwischen den Maßeinheiten „atm“ und „Vol%“ gewählt werden.

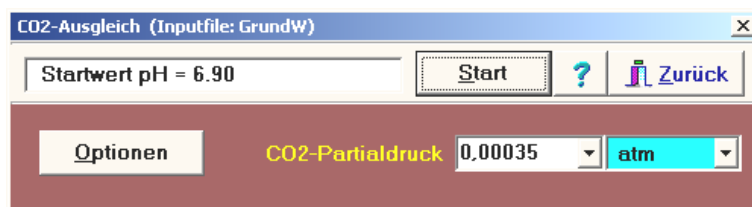


Abb. 3.25 Konfigurationsfenster: CO₂-Gas-Gleichgewicht

3.11.7 Erwärmen und Abkühlen

Die Temperatur-Änderung durch Erwärmen oder Abkühlen einer wässrigen Lösung ist mit Beschaffenheitsänderungen (pH, Redoxpotenzial, Sättigungsindizes etc.) verbunden, da alle thermodynamischen Größen (z.B. $\log k$ -Werte) T-abhängig sind. Mit AQUAC lassen sich Temperatur-Änderungen in wässrigen Lösungen simulieren. Das entsprechende Konfigurationsfenster öffnet sich beim Klicken auf die Taste *Evapor. /Temp.* im Reaktions-Block des Hauptfensters. Es ist das gleiche Fenster, welches zum Aufkonzentrieren und Verdünnen von Lösungen benutzt wird (siehe Abb. 3.20). Im Konfigurationsfenster ist für die Temperatur-Änderungen die oberste Option „keine Verdünnung / keine Aufkonzentration“ zu markieren.

In dem Eingabefeld für die Endtemperatur wird per Voreinstellung zunächst die Temperatur der Ausgangslösung angezeigt, diese gilt es zu ändern (zu erhöhen oder zu erniedrigen). Ändert man diesen Wert nicht, dann erfolgt keine Temperatur-Änderung (das Programm berechnet dann nur den chemischen Gleichgewichtszustand der Ausgangslösung bei gleicher Temperatur).

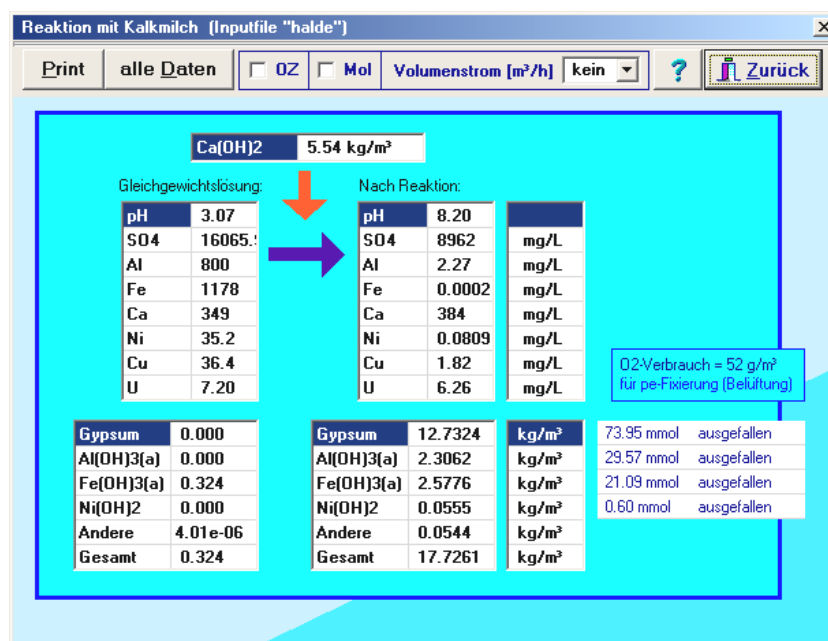
T-Profile. Um die Beschaffenheitsänderungen (z. B. die SI-Entwicklung bei reaktiven Mineralen) während einer schrittweisen Temperatur-Erhöhung zu studieren, steht ein spezielles Tool zur Verfügung (siehe Abschn. 3.13.3).

3.11.8 Ergebnisdarstellung: Prozessschemata

Die Ergebnisse der Reaktionen (Chemikalien-Zugabe, Neutralisation, Ansäuern, CO_2 -Gas-Gleichgewicht, Feststoff-Abtrennung) werden als ein vereinfachtes Prozessschema angezeigt. Das Prozessschema zur (mehrstufigen) Neutralisation ist stellvertretend für alle anderen Schemata in Abb. 3.26 dargestellt.

Im Prozessschema werden dargestellt:

- Menge der zugegebenen Chemikalie (Chemikalienverbrauch)
- pH und Elementkonzentrationen der Startlösung und der Lösung nach dem jeweiligen Prozessschritt
- Reststoffmengen (ausgefallene Feststoffe wie Gips, Calcit, Brucite, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ u. a. sowie Gesamtstoffmenge)
- Sauerstoffverbrauch bei pe-Fixierung (Belüftung)



Alle weiteren Daten zur Beschaffenheit der berechneten Lösung (Prozesslösung) werden beim Anklicken der Taste *alle Daten* in Tabellenform angezeigt (siehe Abb. 3.27).

Abb. 3.26 Prozessschema zur Neutralisation

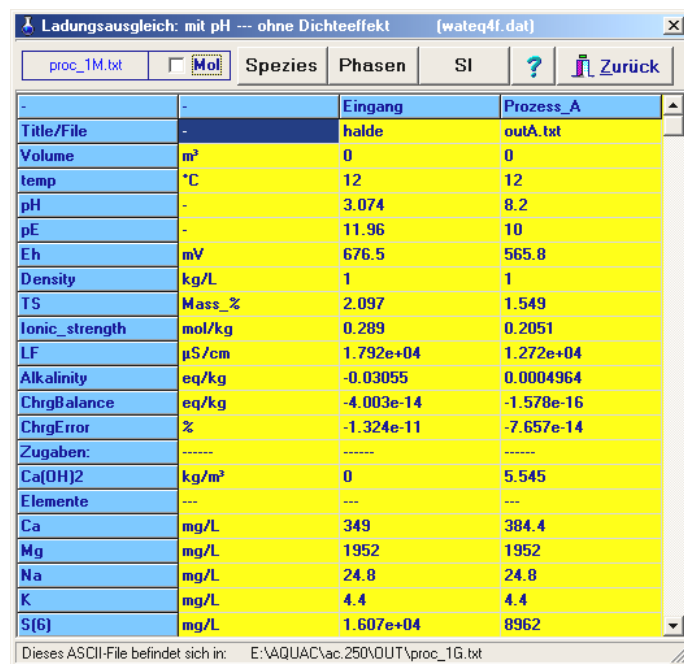
Mit der Taste *Zurück* gelangt man wieder zum Hauptfenster. Dabei kann die berechnete Prozesslösung im Archiv (INP-Verzeichnis) abgespeichert und so an den Anfang eines weiteren Prozessschrittes gesetzt werden.

Bei Angabe des Volumenstroms [m^3/h] im entsprechenden Eingabefeld auf der oberen Fensterleiste werden anstelle der Konzentrationen in mg/L bzw. kg/m^3 die *Last* bzw. *Fracht* in kg/h angezeigt.

Die Markierungsfelder *Mol* und *OZ* dienen dem Umschalten auf Mol-Angaben bzw. der Anzeige des Oxidationszustandes.

Jedes Schema lässt sich mit der *Print*-Taste ausdrucken.

Tabellen. Vom Prozessschema gelangt man mittels der Taste *alle Daten* direkt zu den Ergebnistabellen. Als Beispiel zeigt Abb. 3.27 die Tabelle zur Neutralisation. Der Verzeichnispfad des entsprechenden ASCII-Files wird in der unteren Fensterleiste angezeigt. Zur Struktur dieser Tabelle siehe Abschn. 3.4.3.



Title/File	Unit	Eingang	Prozess_A
Volume	m^3	0	0
temp	$^{\circ}\text{C}$	12	12
pH	-	3.074	8.2
pE	-	11.96	10
Eh	mV	676.5	565.8
Density	kg/L	1	1
TS	Mass_%	2.097	1.549
Ionic_strength	mol/kg	0.289	0.2051
LF	$\mu\text{S/cm}$	$1.792\text{e}+04$	$1.272\text{e}+04$
Alkalinity	eq/kg	-0.03055	0.0004964
ChrgBalance	eq/kg	$-4.003\text{e}-14$	$-1.578\text{e}-16$
ChrgError	%	$-1.324\text{e}-11$	$-7.657\text{e}-14$
Zugaben:	-----	-----	-----
Ca(OH) ₂	kg/m^3	0	5.545
Elemente	---	---	---
Ca	mg/L	349	384.4
Mg	mg/L	1952	1952
Na	mg/L	24.8	24.8
K	mg/L	4.4	4.4
S(6)	mg/L	$1.607\text{e}+04$	8962

Dieses ASCII-File befindet sich in: E:\AQUAC\vac.250\OUT\proc_1G.txt

Abb. 3.27 Ergebnistabelle zur Wasserbehandlung (hier Neutralisation)

3.11.9 Kombination von Prozessschritten

Das Programm erlaubt komplexe Prozessabläufe durch Kombination von Teilprozessen aufzubauen. Ein Beispiel dazu wurde in Abb. 1.1 von Abschn. 1.2 gegeben. Das Aneinanderreihen von Prozessen ist einfach zu handhaben: nach jedem erfolgten Prozessschritt muss man die Lösung übernehmen. Diese wird unter einer laufenden Nummer im Dateinamen abgespeichert und gleichzeitig ins Hauptfenster zur Weiterbearbeitung übertragen. Ebenso werden alle Zwischenergebnisse in Tabellenform (ASCII-Files) im OUT-Verzeichnis abgelegt.

Das Programm AQUAC führt die Namensvergabe (Nummerierung) bei den Tabellen-Dateien selbständig aus. Zu beachten ist nur, dass bei jedem Neustart von AQUAC das Output-Verzeichnis OUT aufgeräumt wird, das heißt, alle alten Tabellen-Dateien werden gelöscht! (Die Lösungen im Archiv werden nicht gelöscht.)

3.12 Trinkwasseraufbereitung (Entsäuerung)

Bei der Trinkwasseraufbereitung stehen folgende Verfahren zur Auswahl:

- Entfernung von CO_2 durch Austreiben mit Luft (offene Belüftung)
- Einleitung von CO_2
- Dosierverfahren (Zugabe alkalischer Chemikalien)
- Marmorentsäuerung (Kalksteininfiltration)

Das Ziel bei diesen Verfahren besteht darin, Wasser in den Zustand der Calcitsättigung zu überführen. Das erste Verfahren wird auch als „mechanische Entsäuerung“ bezeichnet.

Nach der Berechnung werden die Ergebnisse in Form eines Übersichtschemas wie in Abb. 3.27 angezeigt. Kinetik-Effekte bei der Calcit-Fällung bzw. –Auflösung werden nicht betrachtet; das Programm berechnet wässrige Lösungen, die sich stets im chemischen Gleichgewichtszustand befinden (unabhängig davon, wie schnell der Prozess bis zur Gleichgewichtseinstellung abläuft).

Die Ergebnisse veranschaulichen, wie sich der Chemismus im Wasser nach den einzelnen Aufbereitungsprozessen verändert. Die Betriebsmittelmengen werden berechnet.

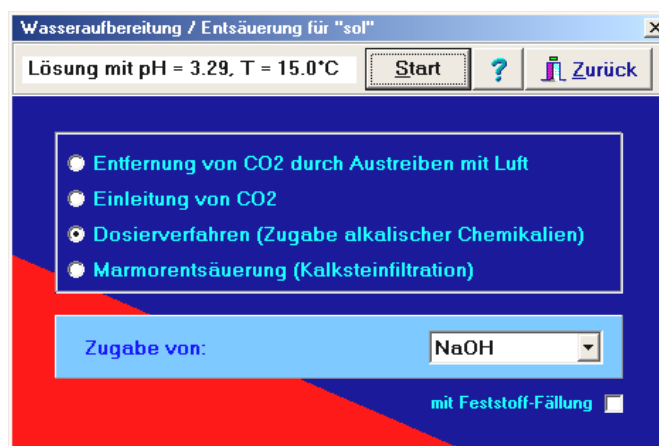


Abb. 3.28 Verfahrensauswahl bei der Trinkwasseraufbereitung

3.12.1 Austreiben mit Luft (offene Belüftung)

Bei dem „mechanischen“ Entsäuerungsverfahren durch offene Belüftung kommt es auf Grund des intensiven Kontakts des zu behandelnden Wassers mit der Luft zu einem Stoffaustausch zwischen beiden Phasen. Dabei wird das im Wasser gelöste CO_2 ausgetragen.

Bei der Berechnung wird das System „Wasser + CO_2 -Gas“ in den chemischen Gleichgewichtszustand gebracht (CO_2 -Partialdruck der Luft = 0,00035 atm). Beim Einstellen der Option „Austreiben mit Luft“ in Abb. 3.28 öffnet sich ein Eingabefenster, in das man auch einen erhöhten CO_2 -Partialdruck eintragen kann. Die Rechnungen verlaufen vollkommen analog zu dem Verfahren in Abschn. 3.11.6.

Im Konfigurationsfenster der Abb. 3.28 kann die Ausfällung von Festphasen (wie z. B. Calcit) ein- bzw. ausgeschaltet werden.

3.12.2 Einleitung von CO_2

Wasser mit positivem Calcit-Sättigungsindex (calcitabscheidende Wasser) werden durch CO_2 -Einleitung in den Zustand der Calcitsättigung gebracht. Um dieses Verfahren mit AQUAC zu simulieren, erfolgt eine Gleichgewichtsrechnung für das System „Wasser + CO_2 -Gas“, bei dem der CO_2 -Partialdruck direkt berechnet wird. Das Ergebnis wird im Übersichtsschema angezeigt.

Beispiel. Für die Behandlung des calcitabscheidenden Wassers „BspC3“ wird ein CO_2 -Partialdruck von 0,003 036 atm (= 8,7fache Wert des CO_2 -Drucks unter Normalbedingungen) berech-

net, der zur Einstellung der Calcitsättigung erforderlich ist. Dass der Sättigungszustand damit tatsächlich erreicht wurde, lässt sich anhand des SI-Wertes für Calcit leicht nachprüfen (Taste *alle Daten*, Taste *SI*). Zum gleichen Ergebnis würde man gelangen, wenn man in Abb. 3.28 die Option „Austreiben mit Luft“ wählt und den erhöhten CO₂-Partialdruck von 0,003 036 atm direkt vorgibt.

3.12.3 Dosiervverfahren

Beim Dosiervverfahren werden *calcitlösende* Wässer durch Zugabe alkalischer Chemikalien in den Zustand der Calcitsättigung gebracht. Folgende Chemikalien stehen dafür in AQUAC zur Verfügung:

- | | |
|-------------------------|---------------------------------|
| • Kalkmilch | Ca(OH) ₂ |
| • Natronlauge | NaOH |
| • Soda | Na ₂ CO ₃ |
| • NaAl(OH) ₄ | Natriumaluminat |

Die Zugabemenge wird im Übersichtsschema angezeigt. Bei Wässern, die sich schon im Zustand der Calcitsättigung befinden, ist die Zugabemenge Null; bei calcitabscheidenden Wässern ist diese negativ.

Mit dem Markierungsfeld „mit Feststoff-Fällung“ lässt sich das Ausfällen anderer Festphasen ein- bzw. ausschalten. Unabhängig von dieser Einstellung fällt Calcit nicht aus (da ja der Zustand der Calcitsättigung vorliegt).

3.12.4 Marmorentsäuerung (Kalksteinfiltration)

Bei der sogenannten Marmorentsäuerung werden *calcitlösende* Wässer mit Kalksteinmaterialien (hier Calcit) in Kontakt gebracht. Diese Wässer reagieren mit CaCO₃ unter Bildung von Ca(HCO₃)₂. Dabei wird die Kohlensäure unter Zunahme der Ca- und HCO₃-Konzentration abgebunden. Die aufgelöste Calcit-Menge wird nach der Rechnung im Übersichtsschema ausgegeben. Das erzeugte Wasser befindet sich exakt im Zustand der Calcitsättigung.

Mit dem Markierungsfeld „mit Feststoff-Fällung“ lässt sich das Ausfällen anderer Festphasen ein- bzw. ausschalten.

Anmerkung. Diese Behandlung stellt für weiche Wässer ein problemloses Verfahren der Trinkwasseraufbereitung dar. Das liegt daran, dass weiche Wässer aus Gegenden mit kalkarmen geologischen Formationen entstammen und daher bei der „Marmorentsäuerung“ lediglich die bei kalkreichen Untergrundverhältnissen ablaufenden Vorgänge nachgeahmt werden.

Wendet man diese Berechnungsmethode auf calcitabscheidende Wässer an, dann kommt es anstelle einer Calcit-Auflösung erwartungsgemäß zu einer Calcit-Fällung.

3.13 Profile und Neutralisationskurven

Unter dem Begriff „Profile“ sind alle Rechnungen zusammengefasst, bei denen durch schrittweise Änderung eines Parameters funktionale Abhängigkeiten in Form von Kurven und Diagramme erzeugt werden. Folgende Möglichkeiten stehen zur Verfügung:

- | | |
|--------------|--|
| „pH-Profil“ | schrittweise Anhebung des pH-Wertes (Neutralisationskurven) |
| „Reaktionen“ | Titration („Kinetik 0. Ordnung“) |
| „Evapor.“ | Aufkonzentration durch schrittweisen Entzug von H ₂ O |
| „T-Profil“ | Erwärmung durch schrittweise Temperatur-Anhebung |

Dabei wird der Modellkern PHREEQC je nach Vorgabe der Schrittzahl beliebig oft aufgerufen. (Die letzten beiden Abhängigkeiten sind in einem Modul „Evapor. / Temp.“ zusammengefasst.)

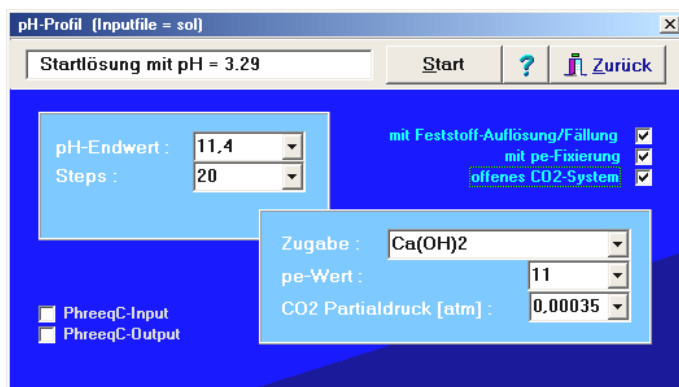
3.13.1 pH-Profil (Säure-Base-Titrationskurven)

Mit der Option „pH-Profil“ (Hauptfenster → Taste *pH-Wert*) lassen sich Fällungs- bzw. Neutralisationskurven berechnen und grafisch darstellen. In Abb. 3.29 ist das Fenster zur Konfiguration der pH-Profile dargestellt. In der oberen Leiste wird der pH-Wert der Startlösung, pH_0 angezeigt. Vom Anwender müssen angegeben werden:

- Endwert: pH_End
- Schritte (Steps): n
- Zugabe: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , NaOH, Na_2SO_4 , KOH, H_2SO_4 , HCl, HNO_3
- pe-Wert: (nur beim gesetzten Markierungsfeld „mit pe-Fixierung“)

Die *pH-Anhebung* kann auf zweierlei Art erfolgen:

- (a) durch Zugabe des Neutralisationsmittels $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , NaOH, KOH, Na_2CO_3 oder
- (b) durch Entzug von H_2SO_4 , HCl, HNO_3 , H_3PO_4 , H_2CO_3 .



Im Fall (b) wird der Startlösung in jedem Schritt Säure entzogen (negative Zugabe) – vorausgesetzt, die Startlösung enthält ausreichend Sulfat, Chlorid, Nitrat, Phosphat oder Kohlensäure.

Abb. 3.29 Fenster zur Konfiguration der pH-Profile

Markierungsfelder:

mit Feststoff-Auflösung/Fällung Gleichgewichtseinstellung mit Festphasen führt zur Auflösung bzw. Fällung; andernfalls *keine* Auflösung/Fällung (nur Anzeige der Sättigungsindizes)

pe-Fixierung hält konstanten pe-Wert durch O_2 -Austausch. Nur wenn dieses Feld gesetzt ist, kann der zu fixierende pe-Wert auch vorgegeben werden; andernfalls wird der pe-Wert aus dem Redoxgleichgewicht berechnet und variiert als Funktion des pH.

offenes CO_2 -System durch CO_2 -Austausch wird der CO_2 -Partialdruck konstant gehalten. Nur wenn dieses Feld gesetzt ist, kann der CO_2 -Partialdruck eingetragen werden

PhreeqC-Input die PHREEQC-Inputdateien werden in das Verzeichnis PHR mit dem Namen tmp_*.inp kopiert.

PhreeqC-Output die PHREEQC-Outputdateien werden in das Verzeichnis PHR mit dem Namen tmp_*.out kopiert

Beim Drücken auf die *Start*-Taste beginnt die Berechnung der schrittweisen pH-Anhebung, jeweils ausgehend vom Wert pH_0:

$$\begin{aligned} \text{pH}_0 &\rightarrow \text{pH}_1 = \text{pH}_0 + \text{pH_Bin} \\ \text{pH}_0 &\rightarrow \text{pH}_2 = \text{pH}_1 + \text{pH_Bin} \end{aligned}$$

$\text{pH}_0 \rightarrow \text{pH}_3 = \text{pH}_2 + \text{pH}_{\text{Bin}}$
 \vdots
 $\text{pH}_0 \rightarrow \text{pH}_{\text{End}}$

wobei der pH_{Bin} aus der vorgegebenen Schrittzahl (Steps) n berechnet wird:

$$\text{pH}_{\text{Bin}} = (\text{pH}_{\text{End}} - \text{pH}_0)/n$$

Über den Fortgang der Rechnungen informiert das weiße Feld in der oberen Leiste des Konfigurationsfensters (siehe Abb. 3.29), indem es pH und pe des jeweils abgeschlossenen Schrittes zeigt. Nach Abschluss der Rechnung öffnet sich ein Grafikfenster (siehe Abschn. 3.13.5).

Um das pH -Profil einer *neutralen* oder *alkalischen* Lösung zu erzeugen, kann folgendermaßen vorgegangen werden:

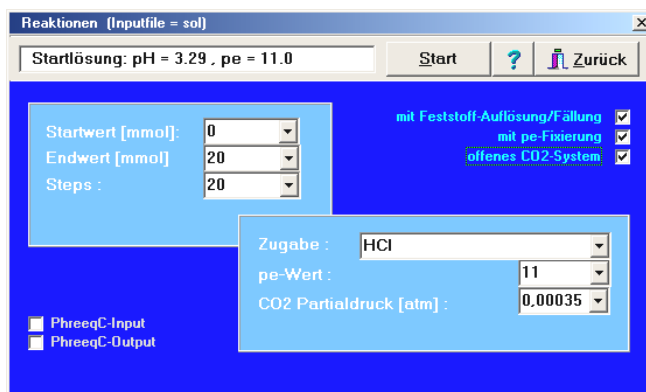
1. Die Lösung wird mit dem Modul *Ansäuern* (Taste *pH-Senkung*, siehe Abschn. 3.11.5) durch Zugabe von H_2SO_4 auf einen möglichst kleinen pH gebracht und anschließend durch das Speichern ins Hauptfenster übertragen.
2. Die übernommene Lösung wird im Modul *pH-Profil* durch Zugabe von H_2SO_4 bearbeitet.

3.13.2 Reaktionen (Titration)

Mit dem Modul „Reaktionen“ (Hauptfenster \rightarrow Taste *Reaktionen*) lassen sich Chemikalien in mehreren Schritten zugeben. Die Chemikalien-Liste ist im Anhang D angegeben. Abb. 3.30 zeigt das Konfigurationsfenster, in welches folgende Daten eingetragen werden:

- | | |
|--------------------|----------------------------------|
| • Zugabe | Name der Chemikalie |
| • Startwert [mmol] | Stoffmenge (in der Regel 0 mmol) |
| • Endwert [mmol] | Stoffmenge |
| • Steps | Zahl der Schritte |

Pro Schritt wird dem System eine konstante Stoffmenge von $\Delta n = (\text{Endwert} - \text{Startwert})/\text{Steps}$ zugegeben. (Die Zugabe einer konstanten Stoffmenge entspricht einer „Kinetik 0. Ordnung“.)



Zur Bedeutung der einzelnen Markierungsfelder siehe Abschn. 3.13.1.

Abb. 3.30 Konfigurationsfenster für Titration

Die Rechnung beginnt beim Anklicken der *Start*-Taste. Die Darstellung der Ergebnisse ist analog zu den pH -Profilen (Grafikfenster, Tabellen). Es stehen ebenfalls die Optionsschalter zur Ausgabe der PHREEQC-Input/Output-Dateien zur Verfügung.

3.13.3 Schrittweise Temperatur-Erhöhung (T-Profile)

Abb. 3.31 zeigt das Fenster zur Konfiguration der Temperatur-Profile (Hauptfenster → Taste *Evapor. / Temp.* im Profil-Block). Das Konfigurationsfenster dient gleichzeitig für die Verdunstungs- und Verdünnungsprozesse (siehe Abschn. 3.13.4). Um Temperatur-Abhängigkeiten *ohne* Verdünnung/Aufkonzentration zu studieren, muss die oberste Zeile im Optionsfeld aktiviert werden. Danach sind einzutragen:

- Anfangstemperatur [°C]
- Endtemperatur [°C]
- Schrittzahl

Die Rechnung beginnt beim Anklicken der *Start*-Taste. Die Darstellung der Ergebnisse ist analog zu den pH-Profilen (Grafikfenster, Tabellen).

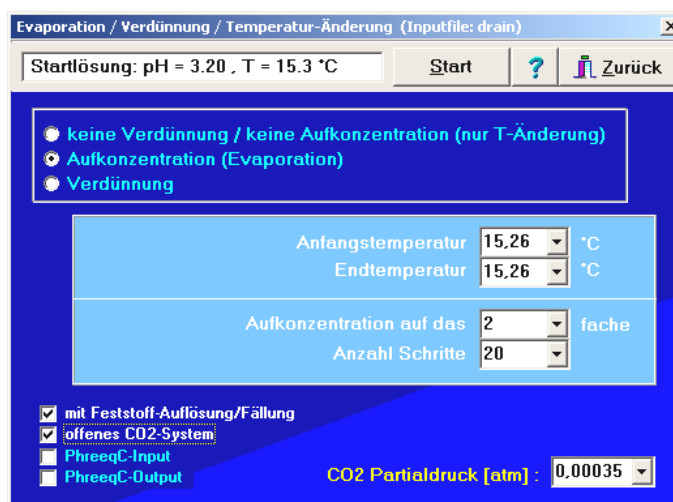


Abb. 3.31 Fenster zur Konfiguration der Temperatur-Profile

Mit dem Markierungsfeld „offenes CO₂-System“ wird die Lösung mit einem vorzugebenen CO₂-Partialdruck ins Gleichgewicht gebracht (Eingabefeld rechts unten).

Mit dem Markierungsfeld „mit Feststoff-Auflösung/Fällung“ kann das Gleichgewicht mit Festphasen ein- bzw. ausgeschaltet werden.

3.13.4 Schrittweise Aufkonzentration / Verdünnung

Um die Beschaffenheitsänderungen (z. B. die SI-Entwicklung bei reaktiven Mineralen) während eines Verdunstungs- oder Verdünnungsprozesses als Funktion des schrittweisen H₂O-Entzugs bzw. der schrittweisen H₂O-Zugabe zu studieren, ist im Hauptfenster die Taste *Evapor. / Temp.* im Profil-Block anzuklicken. Es öffnet sich das Konfigurationsfenster in Abb. 3.31.

Vorgegeben sind das Konzentrationsverhältnis des Endzustandes (siehe Abschn. 3.10) sowie die Anzahl der Schritte. Optional kann bei diesem Prozess auch die Temperatur schrittweise geändert werden (voreingestellt ist *keine* Temperatur-Änderung).

Die Rechnung beginnt beim Anklicken der *Start*-Taste. Die Darstellung der Ergebnisse ist analog zu den pH-Profilen (Grafikfenster, Tabellen).

Mit dem Markierungsfeld „offenes CO₂-System“ wird die Lösung mit einem vorzugebenen CO₂-Partialdruck ins Gleichgewicht gebracht.

Mit dem Markierungsfeld „mit Feststoff-Auflösung/Fällung“ kann das Gleichgewicht mit Festphasen ein- bzw. ausgeschaltet werden.

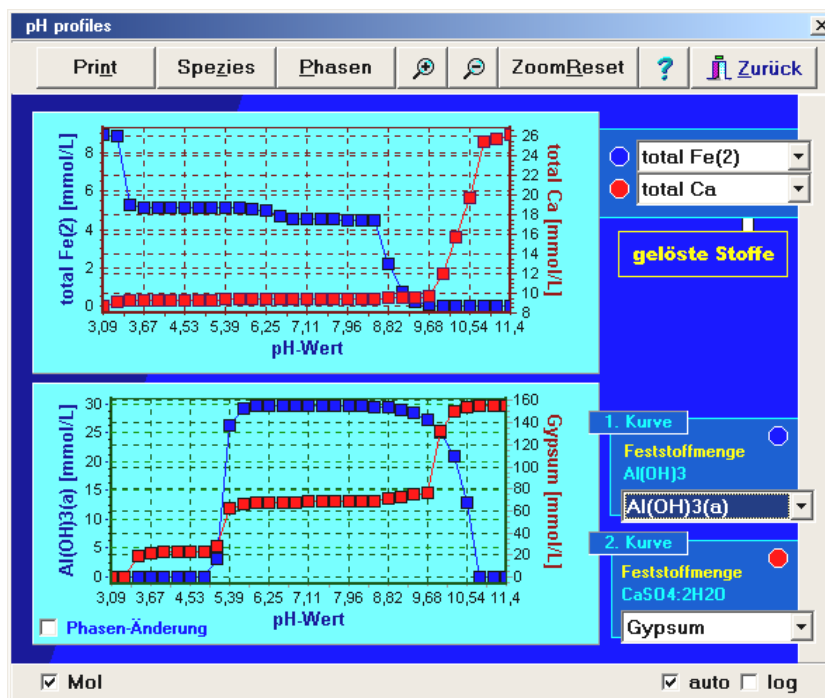
3.13.5 Ergebnisdarstellung: Diagramme

Nach Abschluss einer Profil-Rechnung öffnet sich ein Grafikfenster mit zwei Diagrammen (siehe Abb. 3.32):

oberes Diagramm: gelöste Wasserinhaltsstoffe (Konzentrationen, pH- und pe-Wert)
 unteres Diagramm: Festphasen (ausgefallene Menge, Sättigungsindizes)

Über jeweils ein Listenfeld neben dem Diagramm können die Festphasen und gelösten Spezies ausgewählt und angezeigt werden. Ferner werden angezeigt:

- pH- und pe-Wert (oberes Listenfeld)
- Zugabemenge in kg/m^3 (unteres Listenfeld)



Bei den Festphasen kann neben der Stoffmenge auch die Differenz zu der Feststoffmenge in der Startlösung angezeigt werden (Markierungsfeld *Phasenänderung*).

Abb. 3.32 Beispiele zur grafischen Darstellung bei pH-Profilen

Obere Tasten:

Print öffnet die zu druckende Seite (siehe Abb. 3.33). Diese Seite kann danach entweder ausgedruckt oder als Datei abgespeichert werden (Erweiterung *.grp bedeutet QuickReport). Bereits vorher abgespeicherte Seiten können ebenfalls geöffnet und ausgedruckt werden.

Species Alle Angaben zum unteren Diagramm erscheinen in Tabellenform. Diese Angaben stehen als ASCII-Textdatei für weitere Excel-Anwendungen zur Verfügung.

Phasen Alle Angaben zum oberen Diagramm erscheinen in Tabellenform. Diese Angaben stehen als ASCII-Textdatei für weitere Excel-Anwendungen zur Verfügung.

+ vergrößert beide Diagrammausschnitte (Zoom)

– verkleinert beide Diagrammausschnitte (Zoom)

ZoomReset Rückkehr zur Originalgröße.

Untere Markierungsfelder:

Log schaltet um zwischen logarithmischer und linearer Skalierung

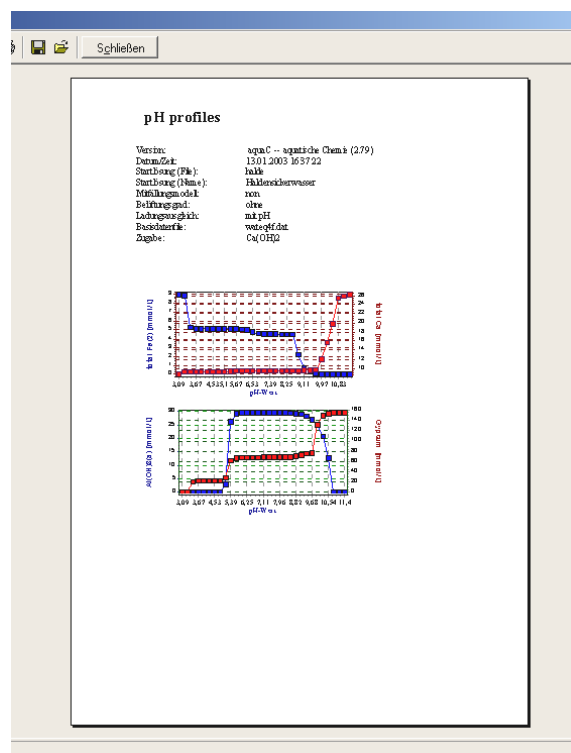


Abb. 3.33 Druckvorschau

3.14 Verzeichnis- und Filestruktur

Bei der Installation wird per Voreinstellung folgende Verzeichnisstruktur angelegt (Hauptverzeichnis kann vom Anwender geändert werden):

Hauptverzeichnis	C:\PROGRAMME\AQUAC	
mit folgenden Unterverzeichnissen	Inputverzeichnis (Archiv)	INP
	Outputverzeichnis	OUT
	Zusatzverzeichnis	PHR

Die Anwendung wird durch Aufruf von `ac.exe` im Hauptverzeichnis gestartet. Im Hauptverzeichnis befinden sich u. a. die thermodynamischen Basisdatenfiles (`minteq.dat`, `phreeqc.dat`, `wateq4f.dat`) sowie die ini-Dateien (`ac.ini`, `elem.ini`, `ions.ini`, `phas.ini`, `cyaI.ini`, `cayP.ini` – eine Änderung der ini-Dateien kann vorgenommen werden, erfolgt aber auf eigene Gefahr). Die Dateien im Arbeitsverzeichnis werden direkt von der Bedienoberfläche aus verwaltet, so dass der Anwender keinen unmittelbaren Kontakt zu ihnen hat.

Für den Anwender von Interesse sind das Inputverzeichnis INP und das Outputverzeichnis OUT. Das INP-Verzeichnis wird (zusammen mit allen Beispieldateien) beim ersten Programmstart angelegt; es enthält die ASCII-Files der so genannten Inputwässer (Startlösungen mit Angaben zu Temperatur, pH, pe, Elementkonzentrationen). Diese Files werden direkt von der Bedienoberfläche aus erzeugt (editiert) bzw. sind Ergebnis eines vorangegangenen Prozessschrittes. Im Archiv können die Startlösungen umbenannt bzw. gelöscht werden (Taste *Archiv*, Klick auf rechte Maustaste).

Das Outputverzeichnis enthält ASCII-Files zu den Rechenergebnissen, welche in der Anwendung entweder in Tabellenform oder als Grafik dargestellt werden. Diese Dateien stehen dem

Anwender zur Weiterverarbeitung z. B. in EXCEL zur Verfügung. Man beachte: Bei jedem Programmstart werden alle vorhandenen Dateien mit der Erweiterung *.txt gelöscht.

Die ASCII-Tabellen im Outputverzeichnis erscheinen jeweils doppelt: einmal mit der Maßeinheit *mg/L* und zum anderen mit der Maßeinheit *mmol/kg*. Im ersten Fall enthält der Filename vor dem Punkt ein G, im zweiten Fall ein M (z. B. proc_2G.txt und proc_2M.txt).

Das Zusatzverzeichnis PHR enthält Kopien der PHREEQC-Input und -Outputfiles mit den Erweiterungen *.inp bzw. *.out.

4 ANWENDUNGSBEISPIELE (TUTORIUM)

Viele der folgenden Beispiele sind Lehrbüchern der aquatischen Chemie entnommen [Si96, MH93]. Mit AQUAC können nun diese Aufgaben durch iterative Lösung des zugrunde liegenden Differentialgleichungssystems (mit beliebig vielen Komponenten) nachgerechnet und variiert werden.

Die Ergebnisse werden in Sekundenschnelle als Zahlen, Tabellen, Schemata oder Diagramme ausgegeben und regen so zum „Spielen“ mit der aquatischen Chemie an.

4.1 pH-Bestimmung und Gleichgewichtszusammensetzung

4.1.1 Salzlösungen

Aufgabe 1. Welches ist der pH-Wert einer 10^{-3} molaren NH_4Cl -Lösung, zu der 0,2 mmol NH_3 pro Liter zugegeben wurden?

Die Aufgabe wird in zwei Schritten gelöst:

Schritt 1 – Erzeugen einer 10^{-3} molaren NH_4Cl -Lösung

1. Taste *H2O* für die Erstellung des reinen Wassers (bei $T = 25\text{ °C}$)
2. Taste *Zugabe*; Auswahl der Verbindung „ NH_4Cl “ aus dem Listenfeld und Eingabe von 1 mmol/L (= 1 mM; zu den Maßeinheiten siehe Anhang A)
3. Taste *Start*; es öffnet sich ein Übersichtsschema zu der abgelaufenen Reaktion. Man erkennt die pH-Änderung von 7,00 auf 6,13
4. Verlassen des Fensters mit *Zurück*-Taste, dabei die erzeugte NH_4Cl -Lösung ins Archiv unter „solu_1“ übernehmen

Die erzeugte NH_4Cl -Lösung mit dem Namen „solu_1“ wird als aktuelle Lösung im Hauptfenster angezeigt. Sie steht damit allen weiteren Prozessen zur Verfügung.

Schritt 2 – NH_3 -Zugabe

1. Taste *Zugabe*; Auswahl der Verbindung „ NH_3 “ aus dem Listenfeld und Eingabe von 0,2 mmol
2. Taste *Start*; das Schema zeigt die pH-Änderung von 6,13 auf 8,55 (Mit dem Markierungsfeld *Mol* kann man auf Mol-Angaben umschalten.)

Damit ist die Aufgabe gelöst: der pH-Wert der gesuchten Lösung beträgt 8,55. Beim Verlassen des Ergebnisfensters kann die erzeugte Lösung unter dem Namen „solu_2“ im Archiv abgelegt werden.

Nach den Gesetzen der Thermodynamik ist das Ergebnis unabhängig von der Reihenfolge der beiden Teilschritte. Man prüfe es nach, indem man wieder mit dem reinen Wasser *H2O* beginnt. Die pH-Entwicklung lautet dann: $7,00 \rightarrow 9,71 \rightarrow 8,55$.

Aufgabe 2. Wie lautet der pH einer Lösung mit folgenden drei Komponenten: $\text{CO}_2 = 0,1\text{ mM}$, $\text{NaOH} = 0,03\text{ mM}$ und $\text{NaCl} = 1,0\text{ mM}$ bei $T = 25\text{ °C}$?

Schritt 1 – Erzeugen der Startlösung „Bsp2“

1. Taste *Neu*; Umschalten des Editierfensters auf Mol-Eingabe mit dem Markierungsfeld *Mol*
2. Eingabe von $\text{CO}_2 = 0,1\text{ mmol/L}$
3. Startlösung mit *Save*-Taste unter dem Namen „Bsp2“ speichern. Mit *Zurück*-Taste zum Hauptfenster zurückkehren

Schritt 2 – Zugaben von NaCl und NaOH mit Hilfe der *Zugabe*-Taste im Hauptfenster analog dem Beispiel 1.

Wurden alle Schritte korrekt ausgeführt, dann erhält man für die vorgegebene Salzlösung das Ergebnis $\text{pH} = 5,99$.

4.1.2 pH einer schwachen Säure

Die Borsäure H_3BO_3 ist ein typischer Repräsentant einer schwachen Säure, d. h., nur ein Bruchteil dieser Säure protolysiert in Borat H_2BO_3^- . Gesucht wird der pH-Wert einer Lösung mit $5 \cdot 10^{-4}$ M Borsäure.

Die Vorgehensweise ist einfach:

1. Taste *H2O* für die Erstellung des reinen Wassers *H2O* (bei $T = 25^\circ\text{C}$)
2. Taste *Zugabe*; Auswahl von „ H_3BO_3 “ und Eingabe von 0,5 mmol
3. Taste *Start*

Im Ergebnisfenster liest man direkt den pH-Wert von 6,26 ab. Wie man der Speziesverteilung entnimmt (Taste *alle Daten* → *Spezies*), protolysiert nur der Tausendste Teil der Borsäure: $\text{H}_3\text{BO}_3 = 0,4995$ mM, $\text{H}_2\text{BO}_3^- = 0,0005$ mM.

4.1.3 Regenwasser

Die Zusammensetzung eines sauren Regenwassers wird durch die Auflösung folgender Komponenten bestimmt ($1 \text{ mM} = 1 \text{ mmol/L}$):

0,02 mM HNO_3
 0,03 mM H_2SO_4
 0,01 mM HCl
 0,02 mM NH_3

In erster Näherung werden die Carbonatspezies hier vernachlässigt. Gesucht wird der resultierende pH-Wert.

Das Problem wird ähnlich wie in Aufgabe 1 aus Abschn. 4.1.1 gelöst. Ausgehend vom destillierten Wasser *H2O* gibt man die einzelnen Komponenten nacheinander zu. Man erhält dabei folgende pH-Entwicklung (bei $T = 25^\circ\text{C}$):

$\text{pH} = 7,00 \rightarrow 4,70 \rightarrow 4,10 \rightarrow 4,05 \rightarrow 4,09$

Der Einfluss der starken Säuren wird durch das Ammoniak NH_3 ein wenig kompensiert. Die berechnete Gleichgewichtsverteilung der N-Spezies lautet dabei (letztes Schema-Fenster: Taste *alle Daten*, Taste *Spezies*):

NH_4^+	= 0,0140	mM
NH_3	= $9,8 \cdot 10^{-8}$	mM
NH_4SO_4^-	= $5,1 \cdot 10^{-6}$	mM
NO_2^-	= 0,0238	mM
NO_3^-	= 0,0021	mM

Regenwasser *ohne* Säuren und Basen, welches im Gleichgewicht mit dem CO_2 der Atmosphäre steht, bezeichnet man als „pristines Regenwasser“. Dieses Regenwasser wird im Zusammenhang mit dem Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht in Abschn. 4.3.1 untersucht.

4.1.4 Leitungswasser

Gesucht wird die ungefähre Gleichgewichtszusammensetzung und die Alkalinität eines Leitungswassers mit den Parametern:

pH	=	7,5	
T	=	5 °C	
DIC	=	2,6 mM	(gelöster anorganischer Kohlenstoff)

Trotz der unvollständigen Angaben lassen sich dennoch Aussagen zu diesem Wasser machen. Zum Ladungsausgleich wird noch Ca als Kation mit etwa 2 mM hinzugenommen (der exakte Ca-Wert wird während der Rechnung ermittelt).

Schritt 1 – Erzeugen der Startlösung „Lw“

1. Taste *Neu*; Umschalten des Editierfensters auf Mol-Eingabe mit dem Markierungsfeld *Mol*
2. Eingabe von T = 5 °C, pH = 7,5 und Ca = 2 mM; Eingabe von DIC = 2,6 mM
3. Bei Bedarf Eingabe eines Kommentars oder Titels unter *Bezeichnung 1* (z. B. „Leitungswasser“)
4. Startlösung mit *Save*-Taste unter dem Namen „Lw“ speichern. Mit *Zurück*-Taste zum Hauptfenster zurückkehren

Schritt 2 – Berechnung des chemischen Gleichgewichts

1. Taste *Gleichgewicht* und Auswahl des Parameters Ca zum Ladungsausgleich
2. *Start*-Taste. Die Ladungsbalance wurde hergestellt durch Anpassen des Ca-Wertes von 80,16 mg/L (= 2 mM) auf 47,61 mg/L
3. Mit der Taste *weiter* gelangt man zum Übersichtsschema. Die Taste *alle Daten* öffnet ein Tabellenfenster, in welchem man die Angabe zur Alkalinität findet:

Alkalinity	=	2,38	meq/L
------------	---	------	-------

Zur Speziesverteilung gelangt man mit der Taste *Spezies* (*Mol*-Umschalter):

CO_3^{2-}	=	0,0025	mM
HCO_3^-	=	2,349	mM
CO_2	=	0,229	mM

Wie man leicht erkennt, entspricht der Wert von HCO_3^- in etwa der Alkalinität. Bei der Rückkehr zum Hauptfenster kann die ladungsbilanzierte Lösung unter dem Namen „Lw_Ca“ ins Archiv übernommen werden.

4.1.5 Ammoniak in Gewässern

Freies Ammoniak (NH_3) ist eine toxische Spezies für Fische. In Gewässern wird üblicherweise die Summe $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$ als Ammonium oder Ammoniumstickstoff analytisch bestimmt. Folgende Parameter sind vorgegeben:

pH	=	8,5	
T	=	15 °C	
$\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$	=	0,03 mM	[entspricht dem Summenparameter N(-3)]

Gesucht ist der NH_3 -Wert.

Die Aufgabe wird wie folgt gelöst. Zunächst ist der vorgegebene Parametersatz bezüglich der Ionenbilanz unvollständig. Als Anion werden deshalb 0,03 mM HCO_3^- hinzugefügt. Den exakten HCO_3^- -Wert berechnet das Programm selbständig. Zur Vorgehensweise:

Schritt 1 – Erzeugen der Startlösung „NH3“

1. Taste *Neu*; Umschalten des Editierfensters auf Mol-Eingabe mit dem Markierungsfeld *Mol*
2. Eingabe von $T = 15\text{ °C}$, $\text{pH} = 8,5$, „Ammonium“ = $\text{N}(-3) = 0,03\text{ mM}$ und $\text{HCO}_3^- = 0,03\text{ mM}$
3. Startlösung mit *Save*-Taste unter dem Namen „NH3“ speichern. Mit *Zurück*-Taste zum Hauptfenster zurückkehren

Schritt 2 – Berechnung des chemischen Gleichgewichts

1. Taste *Gleichgewicht* und Auswahl des Parameters C(4) zum Ladungsausgleich
2. *Start*-Taste. Die Ladungsbalance wurde hergestellt durch Erniedrigen des C(4)-Wertes von 0,36 mg/L auf 0,31 mg/L
3. Die Taste *weiter* führt zur Übersicht und den Ergebnistabellen

In der Spezies-Tabelle (Taste *alle Daten*, Taste *Spezies*) findet man die gesuchte NH_3 -Konzentration: $2,4 \cdot 10^{-3}\text{ mM}$. Die ladungsbilanzierte Lösung kann unter dem Namen „NH3_C(4)“ im Archiv abgelegt werden.

Graphische Darstellung von pH-Profilen

Die NH_3 -Konzentration als Funktion des pH-Wertes (siehe Abb. 4.1) erzeugt man wie folgt:

Schritt 1 – Ansäuern der Startlösung „NH3“ auf $\text{pH} = 7,0$

1. Übernahme der Startlösung „NH3“ oder „NH3_C(4)“ aus dem Archiv ins Hauptfenster
2. Taste *pH-Senkung*; Auswahl des Ansäuerungsmittels „ H_2CO_3 “ im Listenfeld; Einstellen des pH-Wertes auf 7,0
3. Taste *Start*; es öffnet sich ein Ergebnisschema. Rückkehr und Übernahme der erzeugten Lösung unter „NH3s“

Schritt 2 – Erstellen des pH-Profiles von $\text{pH} = 7,0$ bis 9,4 in 30 Schritten durch „Entzug“ von H_2CO_3

1. Taste *pH-Wert* im Hauptfenster; es öffnet sich das Konfigurationsfenster
2. Einstellen der Parameter: pH-Endwert = 9,4; Steps = 30; Zugabe = „ H_2CO_3 “. Das Markierungsfeld *pe-Fixierung* soll ausgeschaltet bleiben
3. Klicken auf *Start*-Taste. Nach Abschluss der Rechnung öffnet sich ein Fenster mit zwei Diagrammen. Das obere der beiden Diagramme zeigt die gelösten Stoffe, die man durch Anklicken der Listenfelder auswählen kann, z. B. die Spezies NH_4^+ und NH_3 .

Das Ergebnis ist in Abb. 4.1 dargestellt. Man erkennt deutlich den Anstieg des für die Fische toxischen NH_3 bei einer pH-Erhöhung (rote Kurve). Die Summe aus NH_3 und NH_4^+ bleibt dabei konstant.

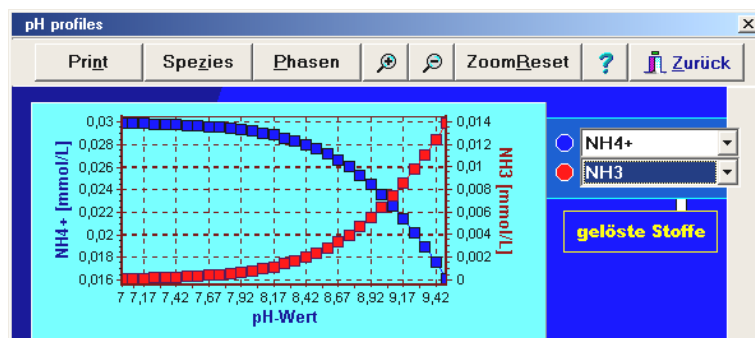


Abb. 4.1 NH_3 - und NH_4^+ -Konzentrationen als Funktion des pH (bei $T = 15\text{ °C}$)

4.2 Ionenbilanzfehler und Ladungsausgleich

4.2.1 Haldensickerwasser

Das Beispielwasser „halde“ im Archiv repräsentiert die Wasseranalyse für ein extrem belastetes Haldensickerwasser. Mit der *Archiv*-Taste übernehme man die Startlösung „halde“ ins Hauptfenster. Durch Klicken auf die Taste *Ladungsbilanz* wird sofort der Ionenbilanzfehler angezeigt:

Ionenbilanzfehler = 4,09 %

Ist der Ionenbilanzfehler positiv (negativ), dann liegen Kationen (Anionen) im Überschuss vor. Die Ergebnisse werden als Meldung wie in Abb. 4.2 angegeben.

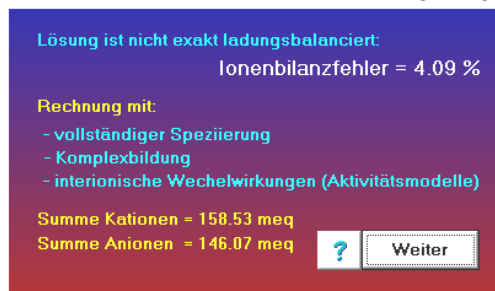


Abb. 4.2 Information zum Ionenbilanzfehler

Die angezeigte Summe der Kationen und die der Anionen ist das Ergebnis der vollständigen Spezierung und Komplexbildung (mit Berücksichtigung der Carbonatgleichgewichte).

Die *Weiter*-Taste führt zu einer Zusammenstellung der wichtigsten chemischen Parameter. Diese Lösung befindet sich aber noch *nicht* im chemischen Gleichgewicht und ist auch *nicht* ladungsbilanziert.

Mit der *Start*-Taste lässt sich das chemische Gleichgewicht (Festphasen, Redoxreaktionen) sowie der Ladungsausgleich herstellen. Per Voreinstellung erfolgt der Ladungsausgleich über den pH-Wert; im Listenfeld kann man aber auch andere Parameter dazu festlegen. Im vorliegenden Fall des stark sauren Wassers eignet sich der Sulfatwert „S(6)“ als Bilanzparameter. Nach Starten der Rechnung erhält man die Meldung

Ladungsbalance erreicht durch Anpassung
S(6) = 16 066,00 → 16 674,26 mg/L.

Mit der *Weiter*-Taste gelangt man zu einer Gegenüberstellung von Ausgangslösung und Gleichgewichtslösung. Neben der Sulfat-Änderung (Bilanzparameter) erkennt man auch eine „Umlagerung“ bei den Stickstoff-Verbindungen (Redoxreaktionen). Bei den Festphasen fällt eine vernachlässigbar geringe Menge an Barite aus (0,02 µmol/L).

Die Übersicht zeigt nur eine Teilmenge aller Daten – hauptsächlich diejenigen, die sich ändern. Eine Zusammenstellung aller Daten findet man in den Ergebnistabellen (Taste *alle Daten*). Dazu gehören auch die vier Tabellen:

„Spezies“	Ionen, Moleküle, Komplexe
„Phasen“	ausgefallene Festphasen
„SI“	Sättigungsindizes
„Adsorp“	Oberflächenkomplexe(Adsorption)

Die Sättigungsindizes zeigen an, ob die Lösung bezüglich der Festphase untersättigt ($SI < 0$), übersättigt ($SI > 0$) oder im Gleichgewicht steht ($SI = 0$). In übersättigten Lösungen wird die Festphase ausgefällt (in diesem Beispiel die Festphase „Barite“). Die Menge der ausgefallenen Festphasen wird in der *Phasen*-Tabelle angezeigt.

Anmerkung. In der unteren Bildleiste der Tabellen-Fenster erscheint der Verzeichnispfad des entsprechenden ASCII-Files (Text-Datei).

Mit der Taste *Zurück* verlässt man die Ergebnisdarstellung, wobei man die ladungsbilanzierte Lösung bei Bedarf speichern kann. (Der Bilanzparameter wird dabei an den Namen der Startlösung angehängt, z. B. „halde_S(6)“.)

Aus dem Ladungsbalance-Fenster kann eine erneute Gleichgewichtsrechnung mit einem anderen Parameter erfolgen. Wählt man allerdings „C(4)“ zum Ladungsausgleich, dann erscheint die Meldung „Kein Ladungsausgleich mit C(4) möglich“. Das darf nicht verwundern, da in sauren Wässern C(4) hauptsächlich als *ungeladenes* CO₂ vorliegt und somit den Ladungsüberschuss nicht kompensieren kann.

4.2.2 Ionenbilanzfehler mit und ohne AQUAC

Das folgende Beispiel zeigt den prinzipiellen Unterschied zwischen einer Überprüfung der Ionenbilanz (a) nach der „klassischen Methode“ und (b) mit AQUAC. Nur im letzten Fall werden die Carbonatgleichgewichte exakt berücksichtigt.

Kationen	mg/L	meq/L	Anionen	mg/L	meq/L
Na	3,9	0,17	Chlorid	3,0	0,08
K	0,3	0,01	Sulfat	6,2	0,13
Ca	16,4	0,82	Nitratstickstoff [mg N/L]	1,0	0,07
Mg	10,6	0,87	Hydrogencarbonat	96,4	1,58
Summe		1,87	Summe		1,87

Tab. 4.1 Analysedaten für ein Grundwasser mit pH = 7 und T = 14 °C

Gegeben sei ein Grundwassers mit pH = 7, T = 14 °C und der Zusammensetzung laut Tab. 4.1.

(a) **Rechnung nach der „klassischen Methode“.** Der Ionenbilanzfehler für das Grundwasser aus Tab. 4.1 liefert nach Gl. (3.8) den Idealwert Null:

$$\Delta_{IB} = \frac{\sum \text{Kat}(\text{eq}) - \left| \sum \text{An}(\text{eq}) \right|}{\sum \text{Kat}(\text{eq}) + \left| \sum \text{An}(\text{eq}) \right|} \cdot 100 \% = \frac{1,87 - 1,87}{1,87 + 1,87} \cdot 100 \% = 0 \%$$

Der Einfluss der Ionen H⁺ und OH⁻ kann hierbei vernachlässigt werden (bei pH = 7 gilt exakt H⁺ = OH⁻).

Tab. 4.2 Berechnete Speziesverteilung für das Beispiel „GW“ aus Tab. 4.1

Spezies	mmol/L	meq/L
Ca ⁺²	0,4020	0,8040
CaHCO ₃ ⁺	0,0042	0,0042
CaSO ₄	0,0028	
CaCO ₃	0,0002	
K ⁺	0,0077	0,0077
Mg ⁺²	0,4281	0,8562
MgHCO ₃ ⁺	0,0049	0,0049
MgSO ₄	0,0029	
MgCO ₃	0,0001	
Na ⁺	0,1695	0,1695
NaHCO ₃	0,0001	
HCO ₃ ⁻	1,2526	1,2526
CO ₂	0,3172	
CO ₃ ⁻²	0,0005	0,0010
Cl ⁻	0,0846	0,0846
SO ₄ ⁻²	0,0589	0,1178
NO ₃ ⁻	0,0726	0,0726
NaSO ₄ ⁻	0,0004	0,0004

(b) **Rechnung mit AQUAC.** Zum Erzeugen der Lösung „GW“ (Grundwasser) klickt man auf die Taste *Neu*. Danach können die einzelnen Konzentrationen, der pH-Wert und die Temperatur aus Tab. 4.1 eingetragen werden. Anschließend wird die Lösung unter dem Namen „GW“ mit der *Save*-Taste gespeichert. Bevor man das Editierfenster verlässt, kann man zum Test das Markierungsfeld *Mol* anschalten; alle Angaben erscheinen dann in mmol/L bzw. µmol/L.

Nach Rückkehr zum Hauptfenster wird die Ionenbilanz mit Hilfe der Taste *Ladungsbilanz* geprüft. Das Ergebnis lautet

$$\Delta_{IB} = 9,46 \%$$

Summe Kationen = 1,847 meq

Summe Anionen = 1,528 meq

Die Summe der Kationen und Anionen lässt sich aus Tab. 4.2 nachrechnen. Die große Abweichung und der damit verbundene Ionenbilanzfehler wird durch die Carbonat-Komponenten HCO_3^- , CO_3^{2-} und CO_2 verursacht (siehe Tab. 4.2), deren Verteilungsverhältnis durch die Thermodynamik vorgegeben ist. So muss unter den vorliegenden Bedingungen neben Hydrogencarbonat auch noch im Wasser gelöstes CO_2 – als ladungsneutrale Spezies – enthalten sein. Eine Angabe zum CO_2 fehlt aber bei den oberen Analysedaten; in diesem Sinne sind die Daten unvollständig.

4.3 Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht

Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht bestimmt die Zusammensetzung vieler natürlicher Gewässer, andererseits hat es Konsequenzen für die Wassertechnologie (aggressive Kohlensäure, Rohrverkalkung etc.). Diesem Thema widmen sich daher viele Lehrwerke der aquatischen Chemie. Eine gute und ausgewogene Einführung findet man u. a. in [Kö01], Kapitel 7.

4.3.1 Pristines Regenwasser

Der Begriff „pristines Regenwasser“ steht für ein Regenwasser in reiner Atmosphäre, in welcher die Beschaffenheit allein durch das Gleichgewicht mit dem CO_2 der Atmosphäre bestimmt wird (keine zusätzliche Säure oder Base):

pristines Regenwasser = aqua Dest. + $\text{CO}_2(\text{g})$

Damit handelt es sich um ein *offenes* System. Der CO_2 -Partialdruck in der Atmosphäre beträgt 0,00035 atm ($\approx 3 \cdot 10^{-2}$ Vol%).

Vorgehensweise:

1. Taste *H2O* zur Erstellung des reinen Wassers *H2O* (bei $T = 25^\circ\text{C}$)
2. Taste *CO2-Gas* (Gleichgewicht mit CO_2 -Gasphase)
3. Einstellen des CO_2 -Partialdruckes (in diesem Fall ist der Wert 0,00035 atm voreingestellt)
4. *Start*-Taste; es öffnet sich ein Schema mit den wichtigsten Angaben zur Startlösung und zur berechneten Lösung
5. Mit der Taste *alle Daten* gelangt man zu den Ergebnistabellen (Elemente, Spezies, Festphasen, Sättigungsindizes)

Aus den Ergebnistabellen entnimmt man folgende Angaben zum pristinen Regenwasser bei $T = 25^\circ\text{C}$:

pH = 5,64
 $\text{CO}_3^{2-} = 4,71 \cdot 10^{-8}$ mM
 $\text{HCO}_3^- = 2,30 \cdot 10^{-3}$ mM
 $\text{CO}_2 = 1,19 \cdot 10^{-2}$ mM

Dieses Wasser ist schwach sauer; es treten nur die gelösten Spezies H^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , CO_2 und OH^- auf.

Anmerkung: Um das im Wasser gelöste CO_2 vom ungelösten CO_2 -Gas zu unterscheiden, verwendet man oft die Bezeichnungen $\text{CO}_2(\text{aq})$ und $\text{CO}_2(\text{g})$. Des Weiteren wird mit der Abkürzung „ CO_2 “ in AQUAC immer die zusammengesetzte Kohlensäure „ $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{CO}_3$ “ bezeichnet (siehe Anhang F).

Temperaturabhängigkeit. Die obere Berechnung lässt sich für beliebige Temperaturen wiederholen. Um das gesamte Temperaturverhalten jedoch in Form eines *Diagramms* zu erhalten,

verfügt AQUAC über die Option „Temperatur-Profil“. Den Ausgangspunkt bildet wiederum das reine Wasser „H₂O“. Die Vorgehensweise ist:

1. Taste *Evapor. / Temp.* im Hauptfenster (Profil-Gruppe); es öffnet sich das Konfigurationsfenster
2. die oberste Option („keine Verdünnung / keine Aufkonzentration“) markieren
3. Eingabe der Anfangs- und Endtemperatur (von 5 °C bis 40 °C) sowie der Schrittzahl 35
4. Anklicken des Markierungsfeldes *offenes CO₂-System*, es erscheint ein Eingabefeld für den CO₂-Partialdruck (Eingabe 0,00035 atm)
5. Starten der Rechnung mit der *Start*-Taste

Nach Abschluss der Rechnung werden die Ergebnisse als Kurven in zwei Diagrammen dargestellt. Das obere Diagramm zeigt die gelösten Stoffe (Elemente und Spezies) sowie den pH- und pe-Wert. Das untere Diagramm dient zur Darstellung der Festphasen – in diesem Fall sind keine vorhanden.

Abb. 4.3 zeigt im oberen Diagramm, wie sich der pH-Wert und die CO₂-Löslichkeit mit steigender Temperatur verhalten. Deutlich ist das Absinken des CO₂-Gehalts von 0,022 auf 0,008 mM zu erkennen (rote Kurve).

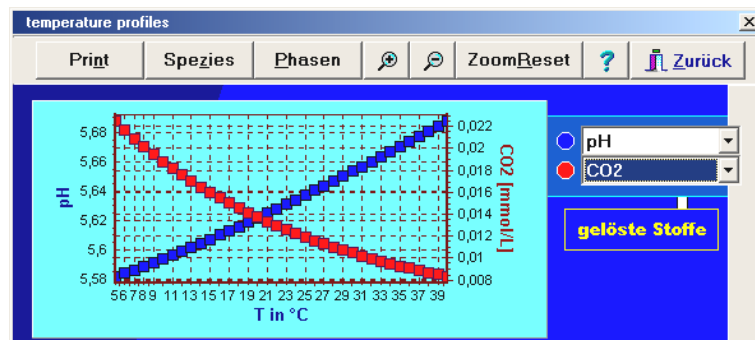


Abb. 4.3 Temperaturabhängigkeit von pH und CO₂(aq) im offenen System „H₂O + CO₂(g)“

Die numerischen Daten zu den Diagrammen sind in Tabellen zusammengefasst, welche man mit den Tasten *Spezies* und *Phasen* aufrufen kann. In der unteren Leiste der Tabellenfenster ist der Verzeichnispfad angegeben, in dem sich der entsprechende Text-File (Name temp*.txt) befindet. Dieser kann zum Beispiel in Excel eingelesen und zur Erzeugung von Diagrammen genutzt werden. Jedes Fenster besitzt einen „Mol“-Umschalter zum Wechseln der Maßeinheit.

4.3.2 Sickerwasser (Bodenwasser)

Das Sickerwasser in der ungesättigten Bodenzone wird durch das Gleichgewicht mit der Bodenluft geprägt. Die Bodenluft weicht in ihrer Zusammensetzung stark von der freien Atmosphäre ab, insbesondere enthält sie als Folge biologischer Aktivität mehr CO₂ und weniger O₂.

		Sickerwasser	Sickerwasser	Regenwasser
pCO ₂	atm	0,035	0,0035	0,00035
pH		4,64	5,14	5,64
CO ₃ ⁻²	mM	4,8 · 10 ⁻⁸	4,8 · 10 ⁻⁸	4,7 · 10 ⁻⁸
HCO ₃ ⁻	mM	0,0232	0,0073	0,0023
CO ₂ (aq)	mM	1,192	0,1192	0,0119

Tab. 4.3 pH-Wert und Carbonat-Spezies bei unterschiedlichem CO₂-Partialdruck

Die Aufgabe besteht in der Berechnung des pH-Wertes eines Sickerwassers bei einem 10- und 100-fach höherem CO₂-Partialdruck gegenüber der freien Atmosphäre. Die Vorgehensweise ähnelt derjenigen in Abschn. 4.3.1. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.3 zusammengefasst; zum Vergleich wurde auch die Zusammensetzung des pristinen Regenwassers mit angegeben.

4.3.3 Kohlensäure versus Schwefelsäure

Man betrachte die beiden Reaktionen:



welche rein formal eine gewisse Ähnlichkeit besitzen. Dennoch ist das Verhalten der Kohlensäure grundverschieden von dem der Schwefelsäure. In Anlehnung an das Beispiel aus [Kö01] soll nun untersucht werden, welche Komponenten entstehen, wenn man zum einen 1 mmol CO_2 und zum anderen 1 mmol SO_3 in Wasser auflöst.

Die Vorgehensweise ist einfach:

1. Taste *H2O* zum Erstellen des reinen Wassers „H2O“ (bei $T = 25^\circ\text{C}$)
2. Taste *Zugabe*; Auswahl „CO2“ und Eingabe von 1 mmol/L
3. Taste *Start*

Die Ergebnisse entnimmt man direkt aus den Tabellen (Taste *alle Daten* → *Spezies*, auf *Mol*-Anzeige umschalten). Mit der „Spezies“ CO_2 in den Tabellen ist die zusammengesetzte Kohlensäure „ $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{CO}_3$ “ gemeint (siehe Anhang F). Die Verwendung der zusammengesetzten Kohlensäure anstelle der „wahren“ Kohlensäure H_2CO_3 ist in der aquatischen Chemie allgemein üblich [Si96]. Die Rechnung liefert dafür den Wert „ $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$ “ = 0,979 mM. (Zusatzinformation: Von dieser Menge liegt fast alles als gelöstes CO_2 -Gas vor; der H_2CO_3 -Anteil beträgt nur 0,3 % bei 25°C).

Bei der Rückkehr zum Hauptfenster speichere man die erzeugte Kohlensäure-Lösung unter dem Namen „ H_2CO_3 “. Die Vorgehensweise wiederholt man anschließend für die Schwefelsäure. Aus der Speziesverteilung erkennt man, dass die Gesamtmenge von 1 mmol sich vollständig auf die beiden Spezies SO_4^{2-} und HSO_4^- aufteilen. Mit anderen Worten, die Anteile von SO_3 und undissoziierter H_2SO_4 sind praktisch Null (H_2SO_4 ist eine starke Säure).

Kohlensäure		Schwefelsäure	
pH	4,68	pH	2,75
CO_3^{2-}	$4,8 \cdot 10^{-8}$ mM	SO_4^{2-}	0,873 mM
HCO_3^-	0,021 mM	HSO_4^-	0,127 mM
H_2CO_3	0,003 mM	H_2SO_4	0
CO_2	0,976 mM	SO_3	0

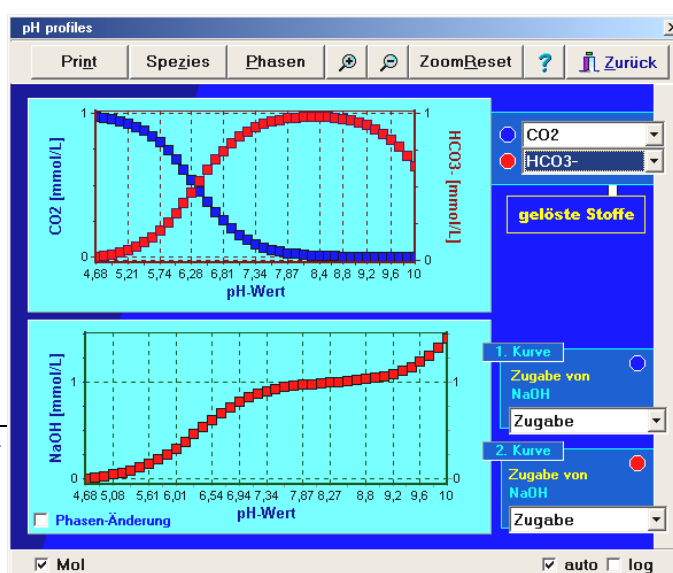
Tab. 4.4 Vergleich Kohlensäure- und Schwefelsäure-System

Alle Ergebnisse sind in Tab. 4.4 zusammengestellt; die großen Unterschiede zwischen beiden Säuren sind bemerkenswert. Jede Reaktion mit

den Anionen des Kohlensäure-Systems läuft vor dem Hintergrund eines riesigen Reservoirs an gelöstem CO_2 ab. Das hat enorme Konsequenzen für den Chemismus im Wasser. Dazu findet man in [Kö01] folgendes Zitat:

Gibt man in ein CO_2 -haltiges Wasser einen Tropfen NaOH, so wird eine Folge mehrerer Reaktionen ausgelöst, die sich in einer Art Domino-Effekt über alle Komponenten des anorganischen Kohlenstoffs ausbreiten: H^+ -Ionen werden neutralisiert, neue H^+ -Ionen werden nachgeliefert, indem H_2CO_3 dissoziiert, und neues H_2CO_3 wird nachgeliefert, indem ein Teil des CO_2 gemäß Gl. (4.1) mit Wasser reagiert. Diese Reaktionen kommen zum Stillstand, wenn sich ein neues Gleichgewicht eingestellt hat. CO_2 ist das letzte Glied in dieser Kette, es wird nicht nachgeliefert. Die Folge dieses Prozesses besteht also im Wesentlichen darin, dass nachher weniger CO_2 vorhanden ist als vorher.

Setzt man die NaOH-Zugabe weiter fort, so wird ein Punkt erreicht, an dem das CO_2 (fast) vollständig auf-



gebraucht ist. Um diesen Sachverhalt zu illustrieren, titriere man das oben erzeugte Kohlensäure-System „H₂CO₃“ mit NaOH bis pH = 10 (Taste *pH-Profil*, steps = 40). Die Ergebnisse sind in Abb. 4.4 dargestellt. Zu Beginn liegt der gesamte anorganische Kohlenstoff zu 98 % in Form von CO₂ vor. Dieser wird nun sukzessiv in HCO₃⁻ umgewandelt, bis bei pH = 8,2 fast alles nur noch als HCO₃⁻ vorliegt. Oberhalb von pH = 8,2 wird HCO₃⁻ in CO₃⁻² umgewandelt (lässt sich ebenfalls im Grafikenster veranschaulichen). Der pH = 8,2 spielt dabei eine Schlüsselrolle bei den Pufferkapazitäten: die Zugabemenge an NaOH in mmol (= Basekapazität K_{B82}) ist ein Maß für den im Wasser gelösten CO₂-Vorrat (siehe Abschn. 3.7 und Abschn. 4.4.4)

Abb. 4.4 Titration mit NaOH

4.3.4 Auflösung von Calcit in reinem Wasser

Folgende Varianten werden untersucht:

- (a) Auflösung von Calcit in reinem Wasser: aqua Dest + Calcit
- (b) Auflösung von Calcit im offenen System: aqua Dest + Calcit + CO₂-Gleichgewicht

(a) Auflösung von Calcit in reinem Wasser

1. Taste *H2O* zum Erstellen des reinen Wassers „H₂O“
2. Taste *Mineral-Auflösung*; Eingabe der Feststoffmenge 50 mmol bei Calcite; Markierungsfeld „offenes CO₂-System“ bleibt ausgeschaltet
3. *Start*-Taste

Im Zuge der Gleichgewichtseinstellung wird die Festphase *Calcite* aufgelöst. Folgende Ergebnisse werden angezeigt (T = 25 °C):

pH:	7,00	⇒	9,91
Ca:	0	⇒	0,1227 mM = 4,92 mg/L
DIC:	0	⇒	0,1227 mM = 1,47 mg C/L

Anmerkung: In der oberen Tabellenleiste kann man zwischen den Maßeinheiten mmol/L und mg/L umschalten (Markierungsfeld *Mol*). In den Ergebnistabellen (Taste *alle Daten*) sind die Angaben mit höherer Genauigkeit angegeben (mehr Nachkommastellen).

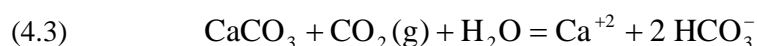
Es lösen sich demnach 0,1227 mmol CaCO₃ (= 12,3 mg) pro Liter Wasser bei T = 25 °C. Die Angaben zur Feststoffmenge kann man auch aus der Phasen-Tabelle (Taste *alle Daten*, Taste *Phasen*) entnehmen:

CaCO ₃ :	50,00	⇒	49,88 mmol/L
---------------------	-------	---	--------------

Die gesamte Speziesverteilung nach der Calcit-Auflösung ist aufgelistet in Tab. 4.5, Spalte „ohne CO₂(g)“.

(b) Auflösung von Calcit im offenen System

Die Auflösung von Kalk (Calcite: CaCO₃) im *offenen* System lässt sich mit folgender Bruttoformel ausdrücken:



Im Folgenden wird die Zusammensetzung des Wassers nach der Calcit-Auflösung bei einem CO₂-Partialdruck von 0,00035 atm ($\approx 3 \cdot 10^{-2}$ Vol%) berechnet. Die Vorgehensweise ist ähnlich wie bei der Variante (a):

1. Taste *H2O* zum Erstellen des reinen Wassers „H2O“
2. Taste *Mineral-Auflösung*; Eingabe der Feststoffmenge 50 mmol bei Calcite; Markierungsfeld „offenes CO₂-System“ einschalten
3. Einstellen des CO₂-Partialdruckes (in diesem Fall ist der Wert 0.00035 atm voreingestellt)
4. *Start*-Taste

Wie ein Vergleich mit dem oberen Beispiel zeigt, wird durch den Einfluss des CO₂ in der Atmosphäre etwa die 4fache Menge an Calcit gelöst:

pH	=	8,25	
Ca	=	0,510 mM	= 20,46 mg/L
aufgelöstes Calcit	=	0,510 mM	= 51,50 mg/L

Das alkalische Wasser wird durch den CO₂-Eintrag von pH = 9,91 auf 8,25 „angesäuert“. Tab. 4.5 zeigt die Speziesverteilung. Mit CaCO₃⁰ ist hier die *gelöste* Spezies in Form eines Komplexes bezeichnet; diese Größe wird allein durch das Löslichkeitsprodukt bestimmt und besitzt daher in beiden Fällen den gleichen Wert.

		ohne CO ₂ (g)	mit CO ₂ (g)
pH		9,91	8,25
Ca ⁺²	mM	0,1169	0,4996
CaCO ₃ ⁰	mM	0,0055	0,0055
CaHCO ₃ ⁺	mM	1,13 · 10 ⁻⁴	0,0053
CaOH ⁺	mM	1,47 · 10 ⁻⁴	1,30 · 10 ⁻⁵
CO ₃ ⁻²	mM	0,034	0,009
HCO ₃ ⁻	mM	0,083	0,984
CO ₂ (aq)	mM	2,25 · 10 ⁻⁵	0,0119

Tab. 4.5 Speziesverteilung nach Calcit-Auflösung *ohne* und *mit* CO₂-Gas-Gleichgewicht bei T = 25 °C

Die Temperaturabhängigkeit der Calcit-Auflösung kann man mit der Option „Temperatur-Profil“ für beide Varianten grafisch darstellen.

Anmerkung: Den Ausgangspunkt der Rechnungen bildete destilliertes Wasser mit „50 mmol“ Calcit. Die Ergebnisse sind unabhängig von der gewählten Ausgangsmenge an Feststoff, es ist also gleich, ob 100, 200 oder 1 000 mmol zu Beginn vorgegeben werden.

4.3.5 Grund- und Sickerwasser

Die Auflösung des Calcits steigt mit dem CO₂-Partialdruck. Dieses Phänomen tritt in Grund- und Sickerwässern auf, da die Bodenluft einen um 1 bis 2 Zehnerpotenzen höheren CO₂-Partialdruck aufweist. Wiederholt man die Rechnungen aus Abschn. 4.3.4 für die Variante (b), dann erhält man folgende Ergebnisse bei T = 25 °C:

CO ₂ (g) = 0,00035 atm:	pH = 8,25	Ca = 0,500 mM
CO ₂ (g) = 0,0035 atm:	pH = 7,59	Ca = 1,131 mM
CO ₂ (g) = 0,035 atm:	pH = 6,94	Ca = 2,598 mM

Die hier berechneten pH-Werte sind mit den Ergebnissen aus Tab. 4.3 zu vergleichen. Man erkennt, dass die Calcit-Auflösung zu einer deutlichen pH-Anhebung (Neutralisation) führt.

4.3.6 Auflösung von Calcit in natürlichen Systemen

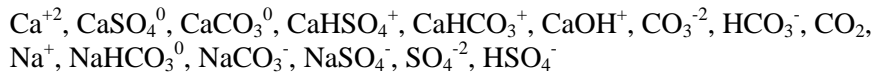
In natürlichen Wässern sind neben C und Ca noch weitere Spezies gelöst (erhöhte Salinität bzw. Mineralisation). Diese beeinflussen das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht. Man betrachte dazu das einfache Beispiel:

aqua Dest + 2 mM Na₂SO₄ + Calcit

Den Ausgangspunkt bildet das reine Wasser „H2O“; dieses wird mit der *H2O*-Taste ins Hauptfenster gerufen. Über die Chemikalien-Zugabe (*Zugabe*-Taste) kann man nun 2 mM Na₂SO₄

zugeben; die berechnete Salzlösung ist zu übernehmen. Anschließend wird vermittle der Taste *Mineral-Auflösung* ein Vorrat an Calcit hinzugefügt (z. B. 50 mmol). Nach Drücken der *Start*-Taste werden die Ergebnisse angezeigt. Man erkennt, dass gegenüber dem reinen Wasser jetzt mehr Calcit gelöst wurde (zusätzlich noch 0,03 mmol/L).

In den Tabellen (Taste *alle Daten*) sind sämtliche Informationen zum Prozess zusammengefasst. So findet man unter *Spezies* auch eine Vielzahl an gelösten Spezies:



Gegenüber der Calcit-Auflösung in reinem Wasser hat sich durch das Vorhandensein der zusätzlichen Salze die Auflösungs menge wie folgt erhöht:

Ca	=	6,25 mg/L	(in reinem Wasser: 4,92 mg/L)
aufgelöstes CaCO_3	=	0,156 mmol	(in reinem Wasser: 0,123 mmol)

[Die molare Masse von Calcit ist 100,09 g/mol.]

Die Ursachen für die erhöhte Auflösung sind einerseits die Bildung von zusätzlichen Komplexen und andererseits die veränderte Ionenstärke in der Lösung. Der letztgenannte Effekt wird durch Aktivitätsmodelle berücksichtigt (siehe Abschn. 2.5).

4.3.7 Calcit-Auflösung durch Säuren (pH-Profil)

Den Ausgangspunkt bildet das *geschlossene* System bei $T = 25\text{ °C}$:

„c1“ = aqua Dest + 50 mM Calcit-Vorrat

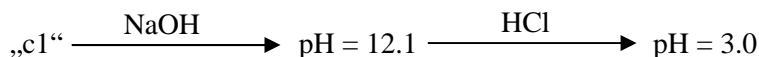
Die Aufgabe besteht nun darin, die pH-Abhängigkeit der einzelnen Carbonat- und Ca-Spezies zu veranschaulichen.

Lösung mit Feststoffanteil. Die Lösung „c1“, welche über einen Feststoffanteil verfügt (Mineralvorrat), wird wie folgt erstellt:

1. Taste *Neu*. Die „leere Eingabeschablone“ repräsentiert reines Wasser bei $T = 25\text{ °C}$
2. Taste *Festphasen*; Eingabe der Feststoffmenge 50 mmol bei Calcite; Rückkehr mit Taste *Zurück*; Bestätigung der Frage „Daten übernehmen?“ mit Ja
3. Im Editierfenster kann man zur eigenen Information den Kommentar „ $\text{H}_2\text{O} + \text{Calcite}$ “ in das *Bezeichnung_1*-Feld eintragen
4. Taste *Save* und Angabe des Namens „c1“ für die neuerstellte Startlösung; Taste *Zurück*

Die Startlösung „c1“ steht somit im Archiv für weitere Anwendungen zur Verfügung.

Um die pH-Abhängigkeit in einem möglichst großen pH-Bereich zu untersuchen, wird dem System eine Base (NaOH) zur pH-Anhebung und eine Säure (HCl) zur pH-Senkung zugeführt:



Die so erzeugte Lösung dient dann zur Erstellung eines pH-Profils. Die Vorgehensweise gliedert sich in drei Teilschritte.

Schritt 1 – Neutralisieren mit NaOH

1. *Archiv*-Taste zum Öffnen der Startlösung „c1“ (falls noch nicht im Hauptfenster angezeigt)
2. Taste *pH-Anhebung*, es öffnet sich das Konfigurationsfenster
3. Einstellungen: Neutralisationsmittel NaOH und $\text{pH} = 12,1$; das Markierungsfeld „mit Belüftung“ soll ausgeschaltet bleiben

4. *Start*-Taste; die Ergebnisse werden im Schema angezeigt (siehe Abb. 4.5, vollständige Informationen unter *alle Daten*); Rückkehr mit *Zurück*-Taste zum Hauptfenster, wobei die berechnete Lösung unter dem Namen „solu_1“ gespeichert wird
5. Es erscheint die Meldung „Feststoff abtrennen?“, daraufhin Taste *Nein* klicken

Anmerkung: Die im Archiv abgelegten Dateien lassen sich löschen oder umbenennen. Dazu klickt man auf die Taste *Archiv* und drückt die rechte Maus-Taste an der entsprechenden Inputlösung.

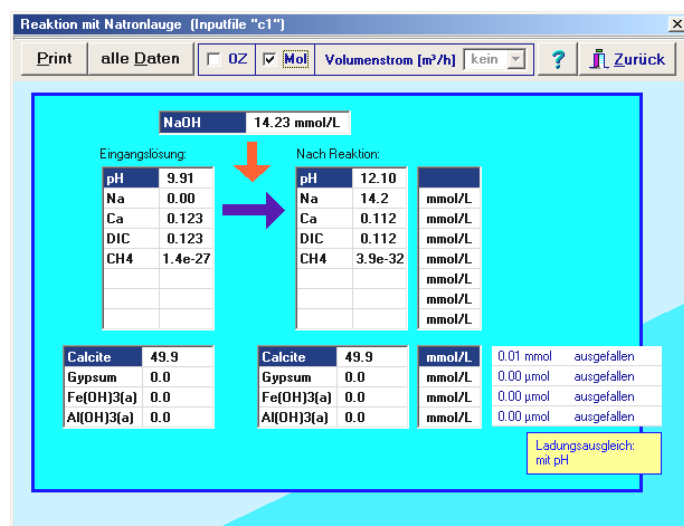


Abb. 4.5 Ergebnisdarstellung zur Neutralisation

Schritt 2 – Ansäuern mit HCl

1. Die im ersten Teilschritt erzeugte Lösung „solu_1“ mit pH = 12,1 befindet sich in der oberen Anzeige des Hauptfensters (wenn nicht, dann Übernahme mit *Archiv*-Taste)
2. Taste *pH-Senkung*, es öffnet sich das Konfigurationsfenster
3. Einstellungen: Ansäuerungsmittel HCl und pH = 3,0
4. *Start*-Taste; die Ergebnisse werden im Schema angezeigt (vollständige Informationen unter *alle Daten*); Rückkehr mit *Zurück*-Taste zum Hauptfenster, wobei die berechnete Lösung unter dem Namen „solu_2“ ins Archiv abgelegt wird

Die erzeugte Lösung „solu_2“ enthält neben den Carbonat und Ca-Spezies jetzt auch die Elemente Na und Cl. Im Folgenden soll nun dem System die Säure HCl schrittweise entzogen werden, so dass dabei der pH-Wert von 3 auf 12 ansteigt. Zwei Fälle werden dabei unterschieden:

- Fall 3a: mit Auflösung/Fällung von Festphasen
 Fall 3b: ohne Auflösung/Fällung von Festphasen

Im letzten Fall wird also eine Übersättigung zugelassen, ohne dass Calcit ausfällt (der Sättigungsindex kann damit Werte größer Null annehmen: SI > 0). Dieser Fall wird nun betrachtet.

Schritt 3 – pH-Profil ohne Auflösung/Fällung von Festphasen

1. Die erzeugte Lösung „solu_2“ mit pH = 3,0 befindet sich in der oberen Anzeige des Hauptfensters (wenn nicht, Übernahme mit *Archiv*-Taste)
2. Taste *pH-Wert*, es öffnet sich das Konfigurationsfenster
3. Einstellungen: End-pH = 12,0, Steps = 50, Zugabe = HCl; Markierungsfeld *mit Feststoff-Auflösung/Fällung* ausschalten
4. Taste *Start*; die Ergebnisse werden als Diagramme ausgegeben

Das obere Diagramm zeigt die pH-Abhängigkeit der Spezies HCO_3^- und $\text{CO}_2(\text{aq})$. Im unteren Diagramm von Abb. 4.6 ist der Sättigungsindex von Calcit dargestellt (blaue Kurve). Überschreitet der CaCO_3 -Sättigungsindex den Null-Wert, dann befindet sich die Lösung im übersätt-

tigten Zustand. [Calcit würde im Fall 3a bei $\text{pH} > 5,7$ ausfallen und sich im Asymptotischen der Feststoffmenge von etwa 50 mmol Calcit (Ausgangswerte von Lösung „c1“) nähern.]

Das untere Diagramm zeigt ebenfalls die Zugabemenge von HCl. Da bei einer pH-Anhebung dem System HCl entzogen wird, ist die Zugabemenge hier negativ.

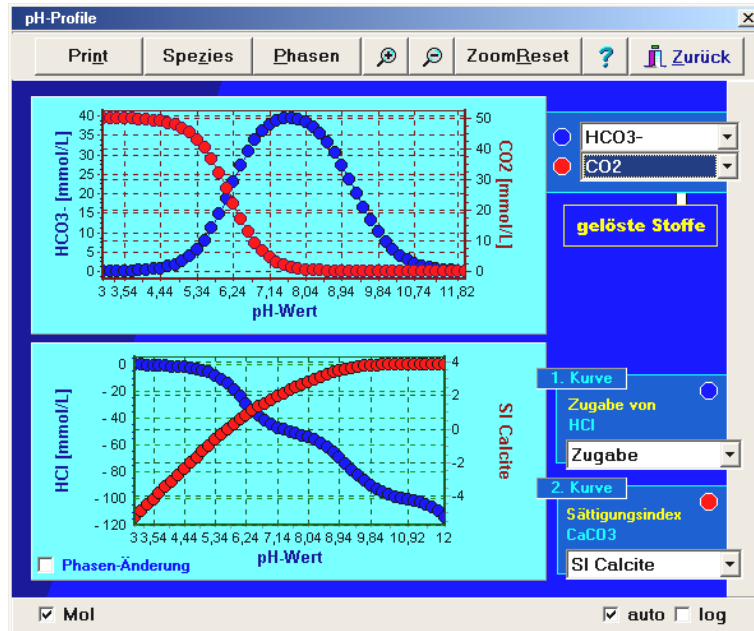


Abb. 4.6 pH-Profile für ein stark kalkhaltiges Wasser [Rechnung ohne Calcit-Fällung]

4.3.8 Aggressive Kohlensäure

Für ein oberhessisches Grundwasser [Ma90] wird der Anteil an aggressiver Kohlensäure berechnet. Dieses Grundwasser mit der Zusammensetzung nach Tab. 4.6 ist als Beispielwasser „GrundW“ im Archiv vorhanden. Ebenfalls gesucht ist die Menge an Calcit, die dieses Wasser aufzulösen vermag.

Vorgehensweise:

1. Taste *Archiv* zum Übernehmen der Lösung „GrundW“ ins Hauptfenster
2. Taste *Kalk-Kohlensäure* (mit Bewertungstemperatur = Temperatur der Lösung)
3. *Start*-Taste

	mg/L	mmol/L
Ca	84,3	2,1033
Na	8,26	0,3593
K	1,17	0,0299
Mg	25,5	1,0485
Mn	0,03	0,0005
Fe(2)	0,24	0,0043
NH ₄ ⁺	0,12	0,0066
Cl	12,8	0,3610
NO ₃ ⁻	2,61	0,0421
SO ₄ ⁻²	22,2	0,2311
HPO ₄ ⁻²	0,02	0,0002
HCO ₃ ⁻	357,5	5,8588
CO ₂	77,3	1,7564

Tab. 4.6 Elementzusammensetzung des Grundwassers „GrundW“ ($\text{pH} = 6,9$ und $T = 11,5^\circ\text{C}$)

Bei dieser Rechnung erfolgt „automatisch“ der Ladungsausgleich über den C(4)-Wert. Als Ergebnis liest man ab, dass das Grundwasser 41,2 mg/L an überschüssigem (aggressiven) CO₂ verfügt. Nach TILLMANS versteht man darunter die Differenz zwischen dem Gehalt an freiem Kohlendioxid von 80,7 mg/L und dem CO₂-Wert im Zustand der Calcitsättigung von 39,5 mg/L. (Der Zustand der Calcitsättigung wird durch CO₂-Austausch erreicht.)

Man beachte, dass der Gleichgewichtswert nicht – wie in der Praxis meist üblich – über Näherungsformeln, sondern durch Lösen des zugrunde liegenden Differentialgleichungssystems (PHREEQC) unter Berücksichtigung aller gelösten Wasserinhaltsstoffe exakt berechnet wird.

Als Maß der Aggressivität dient weiterhin:

- der Sättigungsindex $SI = -0,31$ gegenüber Calcit (hier: Untersättigung)
- die Calcitmenge pro Liter, welches das Wasser aufzulösen vermag (hier: 45,4 mg)

Anmerkung. Der Unterschied zwischen dem CO_2 -Eingabewert von 77,3 mg/L und dem berechneten Wert von 80,7 mg/L resultiert aus der Gleichgewichtseinstellung, bei welcher die Carbonatspezies umverteilt werden.

4.3.9 Berechnung von DIC aus der Pufferkapazität

Die Berechnung des gelösten anorganischen Kohlenstoffs (DIC-Wert bzw. $C(4)$) aus den Pufferkapazitäten ist bereits ausführlich in Abschn. 3.3.4 erläutert. Im Folgenden sei die Vorgehensweise an einem konkreten Beispiel erläutert.

pH		6,90
T	°C	20,0
K_{S43}	mM	5,35
K_{B82}	mM	1,46
Ca	mM	3,50
Mg	mM	0,75
Na	mM	2,05
K	mM	0,15
Cl	mM	2,50
NO_3	mM	0,50
SO_4	mM	1,20

Tab. 4.7 Beispielwasser Nr. 1 aus der DIN 38404-C10-Vorschrift

Dazu ist das Wasser aus Tab. 4.7 als Lösung „B1“ mit Hilfe des Editierfensters zu erstellen (Taste *Neu*). Vor der Eingabe der Elementkonzentrationen empfiehlt es sich die Maßeinheit auf Mol-Angaben umzustellen (Markierungsfeld *Mol*). Anstelle eines DIC-Wertes werden die Pufferkapazitäten K_{S43} und K_{B82} in die entsprechenden Felder eingetragen. Danach erscheint im DIC-Fenster die Anzeige: 6,81 mM (= 5,35 mM + 1,46 mM). Dieser Wert entspricht der sogenannten 1. Näherung in Abschn. 3.3.4.

Beim Verlassen des Editierfensters wird die Lösung unter dem Namen „B1“ abgespeichert. Nun erfolgt die DIC-Berechnung in der 2. Näherung (verbesserte Näherung):

1. Taste *Gleichgewicht*; Einstellungen: Ladungsausgleich mit $C(4)$; Ausschalten der Festphasen (verhindert Calcitfällung)
2. Taste *Start*, Taste *weiter*; das Ergebnisfenster zeigt nach Umschalten auf *Mol*-Angaben den berechneten DIC-Wert (auch in Tabelle *alle Daten*):
 1. Näherung: DIC = 6,81 mmol/L (Startlösung)
 2. Näherung: DIC = 6,6745 mmol/L

Dieser Wert stimmt mit dem nach der DIN 38404-C10-Vorschrift berechneten Wert von 6,68 mol/L sehr gut überein.

4.3.10 Calcitsättigung eines Wassers nach DIN-Vorschrift

Die Vorschrift DIN 38404-C10R3 (Tabelle 6) enthält fünf Beispiele zur Calcitsättigung, die im Folgendem nachgerechnet werden. Die Zusammensetzung dieser Wässer ist in Tab. 4.8 angegeben; alle Beispielwässer sind im Archiv unter den Namen BspC1, BspC2, BspC3, BspC4 und BspC5 vorgegeben.

	Bsp1	Bsp2	Bsp3	Bsp4	Bsp5
pH ₀	6,90	8,20	7,90	8,40	8,90
T °C	20,0	15,0	20,0	17,0	20,0
T _b °C	10,0	11,0	5,5	12,0	10,0
DIC mM	6,680	1,661	2,456	0,941	0,329
Ca mM	3,50	1,24	1,22	0,57	0,30
Mg mM	0,75	0,41	0,35	0,10	0,15
Na mM	2,05	0,90	0,15	0,21	0,30
K mM	0,15	0,07	0,05	0,02	0,05
Cl mM	2,50	0,90	0,16	0,34	0,30
NO ₃ mM	0,50	0,55	0,07	0,08	0,20
SO ₄ mM	1,20	0,58	0,35	0,10	0,20

Tab. 4.8 Beispielwässer aus Tab. 6 der DIN 38404-C10-Vorschrift

T_b symbolisiert hier die Bewertungstemperatur; mit pH₀ ist der pH-Wert bei der Messtemperatur T bezeichnet. Zum Veranschaulichen öffne man das Beispielwasser „BspC1“ im Editor (Tas-

te *Archiv*, Taste *Edit*). Mit dem Markierungsfeld *Mol* schalte man auf Mol-Angaben um. Hier ist der DIC-Wert angegeben; man kann den DIC-Wert aber auch aus den Pufferkapazitäten berechnen (siehe Abschn. 4.3.9).

Die Vorgehensweise zur Berechnung der Calcitsättigung bei der Bewertungstemperatur t_b ist einfach: Übernahme des Beispielwassers mit *Archiv*-Taste ins Hauptfenster, danach Taste *Kalk-Kohlensäure* und Bewertungstemperatur eintragen. Die Ergebnisse erscheinen in Form der Abb. 3.15. Im Anhang E sind alle Rechnungsergebnisse zusammengestellt.

Schritt-für-Schritt-Vorgehensweise

Die hier per Tastendruck angezeigten Ergebnisse folgen aus einer Gleichgewichtsrechnung für das System „Beispielwasser + Calcit“. Um die Angaben für das Beispielwasser „BspC2“ in Abb. 3.15 besser zu verstehen, soll die Vorgehensweise im Einzelnen demonstriert werden. Folgende zwei Schritte sind dazu notwendig:

1. pH-Anpassung an vorgegebene Bewertungstemperatur: BspC2 ⇒ B1
2. Erzeugen des Systems „B2 = B1 + Calcit“

zu 1: Das Beispielwasser „BspC2“ besitzt die Temperatur 15 °C und muss daher erst auf die Bewertungstemperatur T_b = 11 °C gebracht werden. Um bei diesem Prozess mögliche Calcit-Fällungen von vorn herein auszuschalten, wird die Festphase Calcit im Optionsfenster (Taste *Optionen*) deaktiviert. Die Temperaturänderung soll durch eine pH-Anpassung ausgeglichen werden, daher ist im Optionsfenster zu prüfen, ob im Feld „Ladungsausgleich mit“ der Parameter *pH* eingestellt ist. Nachdem diese Optionen eingestellt wurden, erfolgt der erste Berechnungsschritt mit der Taste *Evapor./Temp.* (im Feld *Reaktionen*). Im Konfigurationsfenster ist dazu die Option „keine Verdünnung / keine Aufkonzentration“ einzustellen und die Temperatur 11 °C einzugeben; danach *Start*-Taste. Die Ergebnistabelle zeigt die pH-Änderung von 8,20 auf 8,23. Beim Schließen des Fensters die Lösung unter dem Namen „B1“ abspeichern. Nach Abschluss der Rechnung im Optionsfenster die Festphase *Calcit* wieder einschalten.

zu 2: Taste *Mineral-Auflösung* im Hauptfenster; Eingabe der Feststoffmenge 10 mmol bei Calcit: Taste *Start*. Die Anzeige liefert die pH-Änderung: pH = 8,23 → 7,98 sowie die information, dass 0,03 mmol Calcit ausgefallen sind. Zusätzliche Angaben bzw. Angaben mit höherer Genauigkeit findet man in den Ergebnistabellen (Taste *alle Daten*):

Tabelle Phasen: ausgefallenes Calcit = (10,0286–10,000) mM = 0,0286 mM = 2,9 mg/L

Tabelle SI: SI_Calcit der Eingangslösung = 0,264 (übersättigt)

Bei der Rückkehr zum Hauptfenster übernehme man die erzeugte Gleichgewichtslösung unter dem Namen „B2“ ins Archiv.

Abschließend kann man sich davon überzeugen, dass die erstellte Gleichgewichtslösung „B2“ tatsächlich im Zustand der Calcitsättigung ist (Taste *Kalk-Kohlensäure*). Dieses Wasser mit SI = 0 bezeichnet man auch als „indifferentes Wasser“.

4.4 Säuren und Basen

4.4.1 Äquivalenzpunkte

Aufgabe. Man bestimme die Äquivalenzpunkte jeweils einer 10^{-3} molaren H_2CO_3 -, NaHCO_3 - und Na_2CO_3 -Lösung.

Vorgehensweise: In allen drei Fällen startet man mit reinem Wasser (Lösung „H₂O“) und gibt die entsprechende Verbindung (H_2CO_3 , NaHCO_3 , Na_2CO_3) mit dem Zugabe-Modul hinzu (Taste *Zugabe*). Die Ergebnisse entnimmt man dem Schema bzw. den Ergebnistabellen:

Ergebnisse für $T = 25\text{ °C}$:

1 mM H_2CO_3 -Lösung:	pH = 4,68
1 mM NaHCO_3 -Lösung:	pH = 8,27
1 mM Na_2CO_3 -Lösung:	pH = 10,52

Anstelle von H_2CO_3 kann man im ersten Fall auch CO_2 zugeben.

4.4.2 Alkalinitätsbestimmung durch Titrieren

Die Alkalinität als Maß für die Fähigkeit zur Säureneutralisation wird näherungsweise durch Titration mit HCl bis pH = 4,3 (Umschlagpunkt Methylorange) gemessen.

Aufgabe. Titration des Beispielwassers „GrundW“ zur näherungsweisen Bestimmung der Alkalinität.

Diese Aufgabe wird wie folgt gelöst:

1. Taste *Archiv* zur Übernahme der Beispiellösung „GrundW“ ins Hauptfenster
2. Die Titration erfolgt mit Taste *pH-Senkung*, Einstellen „HCl“ und pH-Wert „4,3“
3. *Start*-Taste; es öffnet sich das Übersichtsschema. Umschalten auf Mol-Angaben (Markierungsfeld in oberer Leiste). Die Zugabemenge beträgt:

$$5,82\text{ mmol HCl} \Rightarrow \text{Alkalinität} \approx 5,82\text{ mmol/L}$$

Anmerkung. In AQUAC bzw. PHREEQC wird die Alkalinität auch direkt (ohne Titration) berechnet. Dazu öffne man mit der Taste *alle Daten* die Ergebnistabellen. Der Wert für die Alkalinität ist in der *ersten* Spalte angegeben (eq/kg $\approx 10^3$ mM). Für das Eingangswasser liest man ab: 5,80 mM.

Konservativer Parameter. Die Alkalinität als konservativer Parameter ändert sich bei CO_2 -Zugabe nicht, obwohl alle anderen Parameter wie pH und C(4) sich verändern. Das lässt sich anhand der Startlösung „GrundW“ und der Chemikalien-Zugabe (Taste *Zugabe*) demonstrieren. Aus den Ergebnistabellen (Taste *alle Daten*) folgt:

Zugabe: 1 mmol CO_2	\Rightarrow	Alk = 5,82 eq/L	pH = 6,72	C(4) = 8,61 mmol/L
Zugabe: 10 mmol CO_2	\Rightarrow	Alk = 5,82 eq/L	pH = 6,09	C(4) = 17,6 mmol/L
Zugabe: 100 mmol CO_2	\Rightarrow	Alk = 5,82 eq/L	pH = 5,16	C(4) = 107,6 mmol/L

4.4.3 Natronlauge im CO_2 -Gas-Gleichgewicht

Aufgabe. Wie groß ist der pH-Wert einer 20 mM NaOH-Lösung, die einige Zeit an der Luft gestanden hat? Beim Kontakt mit der Luft kommt es dabei zu einer Gleichgewichtseinstellung mit dem CO_2 -Gas.

Die Aufgabe wird wie folgt gelöst:

1. Erzeugen der Natronlauge aus destilliertem Wasser (Startlösung „H₂O“) durch Zugabe von 20 mmol NaOH (Taste *Zugabe*)
2. Das Ergebnisfenster zeigt den pH-Wert der „CO₂-freien“ Natronlauge: pH = 12,24; Übernahme der Lösung ins Hauptfenster
3. Einstellen des CO₂-Gas-Gleichgewichts (Taste *CO₂-Gas*) bei einem Partialdruck von 0,00035 atm. Ablesen des pH-Wertes: 9,37

Antwort: Der pH-Wert der Natronlauge beträgt aufgrund der CO₂-Aufnahme pH = 9,37.

4.4.4 Pufferkapazitäten

Die Pufferkapazitäten lassen sich mit AQUAC direkt berechnen (Taste *Pufferkapazität*, siehe Abschn. 3.7). An dieser Stelle soll demonstriert werden, wie diese Ergebnisse im Einzelnen zu Stande kommen.

Aufgabe. Wie groß sind die Pufferkapazitäten K_{B82} und K_{S43} des Beispielwassers „BspC4“ aus Tab. 4.7?

Die Berechnung von K_{B82} erfolgt durch:

1. Auswahl der Startlösung „BspC4“ aus Archiv (Taste *Archiv*)
2. Calcit-Gleichgewichtseinstellung ausschalten: Taste *Option*, Markierungsfeld „Calcite“ in der Festphasenliste ausschalten (kein Abspeichern mit *Save Phasen*, sondern mit Taste *OK* zurück)
3. Taste *pH-Anhebung*; Einstellen von „NaOH“ und pH = 8,2; Taste *Start*
4. Im Schema auf Mol-Angaben umschalten (Markierungsfeld *Mol* in oberer Leiste); für die NaOH-Zugabe erscheint der negative Wert -0,01 mmol/L; das Ergebnis lautet damit $K_{B82} = -0,01$ mmol/L

Die Berechnung von K_{S43} erfolgt durch:

1. Rückkehr zum Hauptfenster
2. Taste *pH-Senkung*; Einstellen von „HCl“ und pH = 4,3; Taste *Start*
3. Im Schema auf Mol-Angaben umschalten; für die HCl-Zugabe erscheint der Wert 1,00 mmol/L (genauer 0,9958 mM, siehe Ergebnistabelle – Taste *alle Daten*); das Ergebnis lautet also $K_{S43} = 0,99$ mmol/L

[Zum Abschluss stelle man die Standardeinstellung bei den Festphasen wieder her: Taste *Optionen*, „Calcite“ zuschalten.]

LITERATURVERZEICHNIS

- [AP93] Appelo, C.A.J., D. Postma: Geochemistry, Groundwater and Pollution, A. A. Balkema, Rotterdam 1993
- [BN91] Ball, J.W. and Nordstrom, D.K., WATEQ4F – User's manual with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters, U.S.G.S. Open-File Report 90-129, 185 p, 1991.
- [Br95] Bruno, J. J. de Pablo, L. Daro, E. Figuerola: Experimental study and modeling of the $U(VI)Fe(OH)_3$ surface precipitation/coprecipitation equilibria, *Geochem. Cosmochem. Acta* 59 (20) 4113-4129 (1995)
- [Dz90] Dzombak, D.A., F.M.M. Morel: Surface Complexation modeling – Hydrous Ferric Oxide, Wiley-Interscience, New York, 1990
- [DS98] Domenico, A.P., F.W. Schwartz: Physical and Chemical Hydrogeology, John Wiley & Sons, Inc., New York 1998
- [Ha91] Hartinger, L.: Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik für die metallverarbeitende Industrie, Carl Hanser Verlag, München Wien 1991
- [KM99] Kalka, H., R. Münze: Geochemische Flutungsmodellierung der Uranbergwerke Ronneburg und Königstein, Studien im Auftrag der WISMUT GmbH 1998-2000
- [Kö01] Kölle, W.: Wasseranalysen – richtig beurteilt, Wiley-VCH Weinheim 2001
- [Ma90] Matthes, G.: Die Beschaffenheit des Grundwassers, Lehrbuch der Hydrologie, Band 2, Gebrüder Borntraeger, Berlin – Stuttgart, 1990
- [MH93] Morel F.M.M., J.G. Hering: Principles and Applications of Aquatic Chemistry, John Wiley & Sons, New York 1993
- [Mo95] Morrison, S.J., R.R. Spangler, V.S. Tripathi: Adsorption of amorphous ferric oxyhydroxide at high concentration of dissolved carbon(IV) and sulfur(VI), *J. Contamin. Hydrology* 17 (1995) 333-346
- [PA99] Parkhurst, David L., C.A.J. Appelo: User's guide to PhreeqC (version 2) – a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, Water-Resources Investigation Report 99-4259, Denver, Colorado 1999
- [Si96] Sigg L., W. Stumm: Aquatische Chemie, vdf Hochschulverlag, Zürich 1996
- [Vo90] Voigt, H.-J.: Hydrogeochemie, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1990

ANHANG A – ZUR MABEINHEIT

Zu den chemischen Grundeinheiten gehören:

Masse	m	in kg, g, mg,
Stoffmenge	n	in mol, mmol,
Volumen	V	in m ³ , L (Liter)

Die Konzentrationen c (gelöste Stoff- pro Wassermenge) von Lösungen werden in verschiedenen Einheiten angegeben:

Massenkonzentration (g/L):	Masse des gelösten Stoffes je Liter Lösung
Molarität (1 M = 1 mol/L):	Mol je Liter Gesamtvolumen
Molalität (1 m = 1 mol/kg):	Mol je Liter Lösungsmittel (hier Wasser)
Äquivalentkonzentration (eq/L, eq/kg):	Molarität bzw. Molalität dividiert durch Wertigkeit (früher als val/L bezeichnet); 1 eq entspricht dabei der Ladung von 1 mol Elektronen: 1 eq = 96 500 C
Masseprozent (M%):	Menge des gelösten Stoffes in Gramm pro 100 g Lösung (nicht Lösungsmittel)
Volumenprozent (Vol%):	Volumenteile des gelösten Stoffes in 100 Volumenteilen Lösung

Zur Umrechnung zwischen Massen- und Stoffmengenkonzentration (Molarität) werden im Programm die Molmassen aus Anhang B verwendet.

Wichtig ist die Unterscheidung zwischen Molalität und Molarität. Während die Molalität von Druck und Temperatur unabhängig ist und daher vorrangig in der Thermodynamik Verwendung findet (auch in PHREEQC), dominiert die Molarität als Messgröße in der Analytik. Mittels der Dichte ρ in kg/L lassen sich beide Größen ineinander umformen:

$$(A.1) \quad [\text{mol/L}] = \rho \cdot [\text{mol/kg}].$$

Die Transformation zwischen Stoffmengenkonzentration und Massenkonzentration erfolgt dabei mittels der Molmasse:

$$(A.2) \quad [\text{g/L}] = \text{Molmasse} \cdot [\text{mol/L}]$$

Bei den Massen wird unterschieden zwischen

$$\begin{aligned} \text{Masse des Wassers (water)} & \quad m_w \\ \text{Masse der Lösung (solution)} & \quad m_s = m_w + \sum_i m_i \end{aligned}$$

mit m_i als Masse der gelösten Spezies. Die Dichte in Gl. (A.1) ist damit gegeben durch $\rho = m_s/V$. Um Konzentrationsangaben genauer zu charakterisieren, schreibt man mitunter auch *mol/kgw* für Mol pro Kilogramm Wasser und *mol/kgs* für Mol pro Kilogramm Lösung.

ANHANG B – TABELLE DER MOLMASSEN

Zur Umrechnung zwischen Massen- und Stoffmengenkonzentration in den Eingabeschablonen werden folgende Umrechnungsfaktoren (Molmassen) verwendet.

	Molmasse [g/mol]	Bemerkungen
Ca	40,08	
Mg	24,312	
K	39,102	
Na	22,9898	
Al	26,9815	
Mn	54,938	
Fe(2)	55,847	
Fe(3)	55,847	
Cl	35,453	
P	30,9738	
F	18,9984	
O	15,9994	in Form von O(0)
Ni	58,71	
Zn	65,37	
Cu	63,547	
Cd	112,4	
Sr	87,62	
As	74,9216	
Ba	137,34	
Pb	207,19	
U	238,029	
Ag	107,868	
Si	28,0843	
B	10,81	
Li	6,939	
Br	79,904	
I	126,9044	
Cr(3)	51,996	nur in "minteq.dat"
Cr(6)	51,996	nur in "minteq.dat"
Hg	200,59	nur in "minteq.dat"
HCO ₃	61,0191	
CO ₃	60,0111	
CO ₂	44,0111	
CN	26,018	Cyanide, nur in "minteq.dat"
C(4)	12,0111	als C
C(-4)	16,042	als CH ₄
S(6)	96,0616	als SO ₄
S(-2)	32,064	als S
N(5)	62,0049	als NO ₃
N(3)	46,0055	als NO ₂
N(0)	14,0067	als N
N(-3)	18,0387	als NH ₄

Bei den anorganischen Stickstoffverbindungen kann anstelle von Ammonium auch *Ammoniumstickstoff*, anstelle von Nitrit auch *Nitritstickstoff* und anstelle von Nitrat auch *Nitratstickstoff* als Parameter eingegeben werden. In der Eingabetabelle muss dazu nur die Maßeinheit eingestellt werden: „mg/L“ oder „mg N/L“ (siehe Abschn. 3.3.2).

ANHANG C – FESTPHASEN-LISTEN

Tab. C1 Voreingestellte Phasen

Name	Formel	Name	Formel
Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Barite	BaSO_4
Calcite	CaCO_3	Cerrusite	PbCO_3
$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{a})$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Anglesite	PbSO_4
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Smithsonite	ZnCO_3
Brucite	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Otavite	CdCO_3
$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$\text{Cd}(\text{OH})_2$
Siderite	FeCO_3	$\text{Zn}(\text{OH})_2\text{-c}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$
Pyrochroite	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$
Rhodochrosite(d)	MnCO_3	CuCO_3	CuCO_3
Scorodite	$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$
Strontianite	SrCO_3	NiCO_3	NiCO_3
Celestite	SrSO_4	Schoepite	$\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Witherite	BaCO_3		

Tab. C2 Weitere Festphasen

Name	Formel	Name	Formel
Aragonite	CaCO_3	Albite	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Anhydrit	CaSO_4	Greenalite	$\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Montmorillonite-Ca	$\text{Ca}_{0,165}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Magnesite	MgCO_3	Illite	$\text{K}_{0,6}\text{Mg}_{0,25}\text{Al}_{2,3}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Goethite	FeOOH	$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{A})$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$
Hematite	Fe_2O_3	$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{C})$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$
Magnetite	Fe_3O_4	$\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{C})$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$
Pyrite	FeS_2	Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
$\text{FeS}(\text{ppt})$	FeS	Epsomite	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Mackinawite	FeS	Sylvin	KCl
Greigite	Fe_3S_4	Halite	NaCl
Jarosite-Na	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Thenardite	Na_2SO_4
Jarosite-K	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Mirabilite	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Gibbsite	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Natron	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Diaspore	AlOOH	Flourite	CaF_2
Boehmite	AlOOH	Melanthalite	CuCl_2
Pyrolusite	MnO_2	Hydroxyapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$
Birnessite	MnO_2	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{w}$	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{MnS}(\text{Green})$	MnS	$\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$
Chalcocite	Cu_2S	PbHPO_4	PbHPO_4
Covellite	CuS	Hxypyromorphite	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$
Chalcocopyrite	CuFeS_2	Clpyromorphite	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
Cuprosferrite	CuFeO_2	$\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{ZnS}(\text{a})$	ZnS	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{w}$	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Sphalerite	ZnS	$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 6\text{w}$	$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Wurtzite	ZnS	$\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Greenockite	CdS	$\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Galena	PbS	$\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$	$\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$
Millerite	NiS	$\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2,5\text{w}$	$\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$
Acanthite	Ag_2S	$\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$	$\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$
Orpiment	As_2S_3	Ettringite	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH}) \cdot 26\text{H}_2\text{O}$
Realgar	AsS	$\text{Fe}_3\text{SO}_4(\text{OH})_7$	$\text{Fe}_3\text{SO}_4(\text{OH})_7$
Arsenotite	As_2O_3	FeSO_4OH	FeSO_4OH
Claudeteite	As_2O_3	Schwertmannite	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{5,9}(\text{SO}_4)_{1,05}$
Sulfur	S	Hydrophilite	CaCl_2
Quartz	SiO_2	Bischofite	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Chalcedony	SiO_2	Uraninite(c)	UO_2
Silikagel	SiO_2	$\text{UO}_2(\text{a})$	UO_2
$\text{SiO}_2(\text{a})$	SiO_2	$\text{U}_3\text{O}_8(\text{c})$	U_3O_8
Kmica	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$\text{U}_4\text{O}_9(\text{c})$	U_4O_9
Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Uranophane	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2$
Halloysite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Coffinite	USiO_4
Talc	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Metastudite	$\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Adularia	KAlSi_3O_8	Uranylphosphate	$(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2$
Alunite	$\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Uranylphosphate:4w	$(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Anmerkung. Die Festphasen mit Cr sind nur in der Datenbank „minteq.dat“ vorhanden.

ANHANG D – LISTE ZUR CHEMIKALIEN-ZUGABE

AlCl ₃	Aluminiumchlorid	H ₃ BO ₃	Borsäure
Al ₂ (SO ₄) ₃	Aluminiumsulfat	H ₃ PO ₄	Phosphorsäure
Al ₂ O ₃ (CaO) ₃	Tri-Calciumaluminat	H ₄ SiO ₄	Orthokieselsäure
BaCl ₂	Bariumchlorid	HgCl ₂	Quecksilberchlorid
Ba(NO ₃) ₂	Bariumnitrat	KAl(SO ₄) ₂	Alaun
BaS	Bariumsulfid	KBr	Kaliumbromid
BaSO ₄	Bariumsulfat	KCl	Sylvin
CaCl ₂	Calciumchlorid	K ₂ CO ₃	Pottasche
CaCO ₃	Kalk	KMnO ₄	Kaliumpermanganat
CaCO ₃ MgO	Halbgebrannter Dolomit	KNO ₃	Salpeter
Ca(HCO ₃) ₂	Calciumhydrogencarbonat	KOH	Kalilauge
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	Calciumhydrogenphosphat	K ₂ SO ₄	Kaliumsulfat
CaMg(CO ₃) ₂	Dolomit	MgCl ₂	Magnesiumchlorid
Ca(NO ₃) ₂	Kalksalpeter	MgCO ₃	Magnesiumcarbonat
CaO	Brantkalk	MgSO ₄	Magnesiumsulfat
CaOAl ₂ O ₃	Calciumaluminat	MnSO ₄	Mangansulfat
CaOCl ₂	Chlorkalk	NaAl(OH) ₄	Natriumaluminat
Ca(OH) ₂	Kalkmilch	NaAlO ₂	Natriumaluminat
CaOMgO	gebrannter Dolomit	NaCl	Kochsalz
Ca ₃ (PO ₄) ₂	Calciumphosphat	NaClO	Natriumhypochlorit
CaSO ₄	Calciumsulfat	NaClO ₂	Natriumchlorit
CdCl ₂	Cadmiumchlorid	NaClO ₃	Natriumchlorat
CdSO ₄	Cadmiumsulfat	NaF	Natriumfluorid
CH ₂ O	“1/6 Glucose”	NaHCO ₃	Natriumhydrogencarbonat
CH ₄	Methan	NaHS	Natriumhydrogensulfid
C ₆ H ₅ OH	Phenol	NaHSO ₄	Natriumbisulfat
Cl ₂	Chlor	NaNO ₃	Natronsalpeter
CO	Kohlenstoffmonoxid	NaOH	Natronlauge
CO ₂	Kohlenstoffdioxid	Na ₂ CO ₃	Soda
Cr ₂ (SO ₄) ₃	Chrom(III)sulfat	Na ₂ S	Natriumsulfid
CuSO ₄	Kupfersulfat	Na ₂ S ₂ O ₃	Fixiersalz
FeCl ₂	Eisen(II)chlorid	Na ₂ S ₂ O ₈	Natriumperoxodisulfat
FeCl ₃	Eisen(III)chlorid	Na ₂ SO ₃	Natriumsulfit
Fe(OH) ₃	Eisen(III)hydroxid	Na ₂ SO ₄	Glaubersalz
FeS ₂	Pyrite	Na ₂ SiF ₆	Natriumfluorosilikat
FeSO ₄	Eisen(II)sulfat	Na ₄ SiO ₄	Natriumsilikat
Fe(SO ₄) ₃	Eisen(III)sulfat	NH ₂ Cl	Chloramin
Fe ₃ SO ₄ (OH) ₇	Fe ₃ SO ₄ (OH) ₇	NH ₃	Ammoniak
H ₂	Wasserstoff	NH ₄ Cl	salmiac
H ₂ O	Wasser	NH ₄ NO ₃	Ammoniumnitrat
HBr	Bromwasserstoffsäure	NiCl ₂	Nickelchlorid
HCl	Salzsäure	NiSO ₄	Nickelsulfat
HClO	Unterchlorige Säure	NO	Stickstoffmonoxid
HClO ₃	Chlorsäure	NO ₂	Stickstoffdioxid
HClO ₄	Perchlorsäure	N ₂ O	Distickstoffmonoxid
H ₂ CO ₃	Kohlensäure	N ₂ O ₃	Stickstofftrioxid
HgCl ₂	Quecksilberchlorid	N ₂ O ₅	Stickstoffpentoxid
HNO ₂	Salpetrigsäure	O ₂	Sauerstoff
HNO ₃	Salpetersäure	O ₃	Ozon
H ₂ N ₂ O ₂	Untersalpetrige Säure	SO ₂	Schwefeldioxid
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid	SO ₃	Schwefeltrioxid
HPO ₃	Metaphosphorsäure	SrSO ₄	Strontiumsulfat
H ₂ S	Schwefelwasserstoff	UO ₂ SO ₄	UO ₂ SO ₄
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure	ZnCl ₂	Zinkchlorid
H ₃ AsO ₄	Arsensäure	ZnSO ₄	Zinksulfat

H ₂ CN	Blausäure	KCN	Cyankali
K ₃ Fe(CN) ₃	Rotes Blutlaugensalz	NaCN	Natriumcyanid
K ₄ Fe(CN) ₆	Gelbes Blutlaugensalz	NH ₄ CN	Ammoniumcyanid

ANHANG E – CALCITSÄTTIGUNG NACH DIN

Tab. C1 zeigt den Vergleich mit den Berechnungsbeispielen aus Tabelle 6 der DIN 38404-C10R3 (April 1995). Die Ausgangsdaten sind in Tab. 4.8 des vorliegenden Handbuchs gegeben.

Tab. C1 Vergleich mit Ergebnissen der DIN-Vorschrift

	Beispiel 1		Beispiel 2		Beispiel 3		Beispiel 4		Beispiel 5	
	DIN	aquaC	DIN	aquaC	DIN	aquaC	DIN	aquaC	DIN	aquaC
pH	6,98	6,98	8,25	8,25	8,05	8,05	8,47	8,46	9,08	9,08
pH_C	7,07	7,07	8,00	7,98	7,90	7,89	8,46	8,45	9,22	9,22
SI	-0,15	-0,13	0,27	0,28	0,17	0,18	0,01	0,01	-0,15	-0,15
D [mmol]	0,20	0,17	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03	0,00	0,00	0,01	0,01
Zustand	lösend	lösend	absch.	absch.	absch.	absch.	gesätt.	gesätt.	lösend	lösend

Die Abkürzungen bedeuten:

pH	–	pH-Wert des Wassers bei der Bewertungstemperatur t_b (pH_{tb})
pH_C	–	pH-Wert bei Calcitsättigung mit Calcit (pH_{Ctb})
SI	–	Sättigungsindex von Calcit
D	–	Calcitlöse- bzw. -abscheidekapazität in mmol/L (D_{tb})

In der unteren Zeile von Tab. C1 ist der Zustand des Wassers angegeben (calcitlösend, calcitgesättigt bzw. calcitabscheidend).

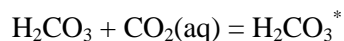
Die Übereinstimmung mit den DIN-Vorgaben ist damit nachgewiesen. Man beachte aber, dass der Anwendungsbereich von AQUAC bzw. PHREEQC über den des Rechenverfahrens nach der DIN-Vorschrift hinausgeht:

Bei der Rechnung mit AQUAC wird von einer vollständigen Spezierung und Komplexbildung ausgegangen, die auf thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten beruht. Die DIN-Vorschrift basiert dagegen auf Näherungsformeln, welche *nur* den Komplexeinfluss von Mg und SO_4 erfassen. Mit AQUAC werden außerdem Redoxprozesse und andere Phasengleichgewichte berücksichtigt.

Zum Nachrechnen befinden sich die Beispielwässer im Archiv (INP-Verzeichnis) unter den Namen BspC1, BspC2, BspC3, BspC4 und BspC5 (siehe auch Abschn. 4.3.10).

ANHANG F – CARBONAT-GLEICHGEWICHTE

Zum Kohlensäure-System gehören die Komponenten: gelöstes $\text{CO}_2(\text{aq})$, H_2CO_3 , HCO_3^- und CO_3^{2-} . Es ist allerdings schwierig, zwischen $\text{CO}_2(\text{aq})$ und H_2CO_3 zu unterscheiden, so dass in der aquatischen Chemie meist die analytische Summe [Si96]



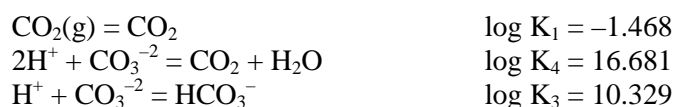
als *eine* Komponente betrachte wird. Im Unterschied zu H_2CO_3^* ist die „wahre“ Kohlensäure H_2CO_3 ist eine viel stärkere Säure, da nur etwa 0,3 % des gelösten CO_2 in Form von H_2CO_3 vorliegt (bei $T = 25^\circ\text{C}$). Unter Verwendung der „zusammengesetzten“ Säure besteht das Kohlensäure-System nur noch aus 3 Komponenten:



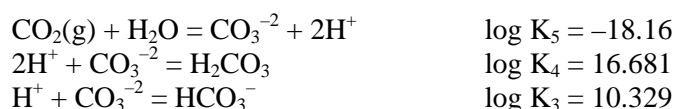
Ausgehend vom gasförmigen $\text{CO}_2(\text{g})$ wird die Gleichgewichtsverteilung in der Lösung durch folgende drei Reaktionen bestimmt [Si96]:



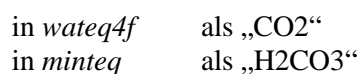
Es gilt nun diese Beziehungen mit den Angaben in den thermodynamischen Datenbanken zu vergleichen. So findet man folgende Gleichungen in der Datenbank *wateq4f*:



und in der Datenbank *minteq*:



Aus dem Vergleich der Gleichgewichtskonstanten ($\log K$ -Werte) geht hervor, dass beide Datenbanken die „zusammengesetzte“ Kohlensäure verwenden – allerdings mit unterschiedlichen Bezeichnungen (species):



Zwischen den einzelnen Gleichgewichtskonstanten bestehen dabei die mathematischen Beziehungen:

$$\begin{array}{ll} \log K_4 = \log K_2 + \log K_3 & \text{bzw. } K_4 = K_2 \cdot K_3 \\ \log K_5 = \log K_1 - \log K_2 - \log K_3 & \text{bzw. } K_5 = K_1 / (K_2 \cdot K_3) \end{array}$$

welche direkt aus der Stöchiometrie der Reaktionsgleichungen und dem Massenwirkungsgesetz folgen.

In AQUAC wird die zusammengesetzte Kohlensäure H_2CO_3^* (in Anlehnung an *wateq4f*) einheitlich mit dem Namen „ CO_2 “ bzw. „ $\text{CO}_2(\text{aq})$ “ abgekürzt.