

Kohlensäure

Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht

Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht ist von rein technischer Bedeutung. Die Aufnahme von Kohlendioxid aus der Atmosphäre erfolgt durch Niederschlagswasser und bei der Passage durch den Boden und den Austausch mit der Bodenluft.

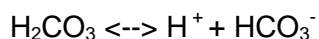
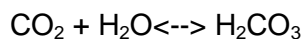
Nur etwa 0,7 % des gelösten CO_2 reagiert mit Wasser unter Bildung von Kohlensäure, H_2CO_3 , die in der ersten Stufe in H^+ und HCO_3^- -Ionen und in der zweiten Stufe in H^+ und CO_3^{2-} -Ionen dissoziiert.

Definition:

- Das chemische Gleichgewicht zwischen den Ionen der Kohlensäure – dem Kohlendioxid und dem Calciumcarbonat wird als "Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht" bezeichnet.
- Es bestimmt wesentlich den kalkabscheidenden Charakter des Wassers oder den kalkauflösenden

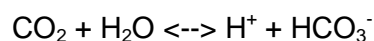
Dissoziation der Kohlensäure

- Löst sich CO_2 in Wasser, reagiert es mit Wassermolekülen (H_2O)
- Es entsteht Kohlensäure H_2CO_3
- Die Kohlensäure dissoziiert, d.h. sie zerfällt
 - in Hydroniumionen H_3O^+ (= H^+)
 - in Hydrogencarbonationen HCO_3^- (Bicarbonat)
 - in Carbonationen CO_3^{2-}

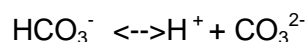


Die Bildung und Dissoziation der Kohlensäure läuft in 2 Stufen ab und ist stark vom pH-Wert abhängig:

- 1. Dissoziationsstufe:



- 2. Dissoziationsstufe



- pH – Erniedrigung (H^+ - Erhöhung) -> mehr CO_2
- pH – Erhöhung (H^+ - weniger) -> mehr HCO_3^- und CO_3^{2-}

Das Reaktionsgleichgewicht ist vom pH-Wert abhängig:

192

Grundlagen des „Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts“

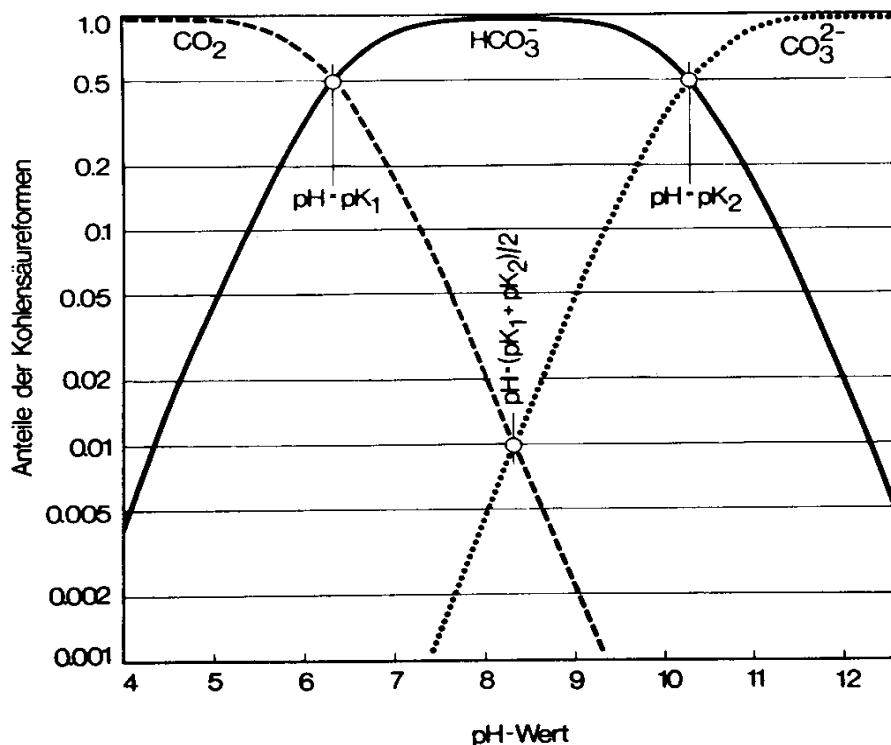


Bild 3: Anteile der „Kohlensäureformen“ CO_2 , HCO_3^- und CO_3^{2-} an der Konzentrationssumme $c(\text{CO}_2) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-})$ (Berechnet für Ionenstärke $I = 0 \text{ mmol/l}$ und 25°C)

Abb. 1: Anteil der Kohlensäureformen in Abhängigkeit vom pH-Wert

Abb. 1 zeigt die Verteilung der Komponenten des anorganischen Kohlenstoffs (DIC - Dissolved Inorganic Carbon, s. unten) entlang der pH-Achse. Die hier dargestellten Gesetzmäßigkeiten gelten unabhängig von den beteiligten Kationen, also beispielsweise auch für die Lösung von Natriumcarbonat und -hydrogencarbonat. Aus Abb. 1 kann man ablesen, dass bei jedem pH-Wert, der in natürlichen Wässern üblicherweise vorkommt, immer zwei Komponenten des anorganischen Kohlenstoffs in Anteilen von mehr als einem Prozent gemeinsam miteinander existieren. Diese Koexistenz zweier Komponenten wird üblicherweise im Zusammenhang mit der Calcitsättigung als „zugehörige“ Kohlensäure zur anderen Komponente bezeichnet.

In der Vergangenheit hat man die Bezeichnung der Konzentration von Hydrogencarbonat als „Karbonathärte“ als Ausgangspunkt genommen und das CO_2 als „zugehörig“ behandelt. So entstand der Begriff der „zugehörigen Kohlensäure“.

Merke:

Der Anstieg der Konzentration des zugehörigen CO_2 beschleunigt sich mit zunehmender Konzentration von Hydrogencarbonat (= ungefähr Säurekapazität bis pH 4,3). Dies hat eine Reihe wichtiger Konsequenzen:

- Mit zunehmender Konzentration an Hydrogencarbonat wird jede weitere Konzentrationserhöhung immer aufwändiger, weil der Zusatzbedarf an zugehörigem

CO₂ überproportional zunimmt. dadurch entsteht eine natürliche Barriere gegen extrem hohe Konzentrationen von Hydrogencarbonat in harten Wässern.

- Zwei Wässer A und B, die im Zustand der Calcitsättigung befinden, sich aber hinsichtlich ihres Hydrogencarbonatgelhates deutlich unterscheiden, ergeben im Fall einer Mischung Wässer, die sich nicht mehr in der Calcitsättigung befinden. Diese Mischwässer enthalten überschüssiges CO₂. Bilden sich solche Wässer z.B. in einem Verteilungssystem, müssen sie daraufhin überprüft werden, ob sie hinsichtlich ihrer Calcitlösekapazität noch innerhalb des vorgegebenen Toleranzbereiches liegen oder ob die unkontrollierte Mischwasserbildung vermieden werden muss.

Arten der Kohlensäure

Freie Kohlensäure liegt fast ausschließlich als CO₂ vor, nur etwa 0,7% als hydratisierte Kohlensäure H₂CO₃

Kohlensäure kann Calciumcarbonat CaCO₃ auflösen und in Calciumhydrogencarbonat umwandeln [Ca(HCO₃)₂]. Das in Carbonaten gebundene CO₂ ist gebundene Kohlensäure, sie zerfällt beim Kochen in Carbonate und CO₂

- **fest gebundene Kohlensäure** ist in Carbonaten CaCO₃ gebunden
- **halb gebundene Kohlensäure** ist in Hydrogencarbonat [Ca(HCO₃)₂] gebunden
 - Hydrogencarbonate würden zerfallen, wenn nicht die sog. **freie zugehörige Kohlensäure** vorhanden wäre

Ist keine weitere Kohlensäure vorhanden, befindet sich das Wasser im:

▪ **Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht**

- Ist weitere Kohlensäure vorhanden, ist dies **freie überschüssige Kohlensäure**
 - --> es ist kein Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht mehr vorhanden!

Aggressives Wasser: bei Vorhandensein freier überschüssiger Kohlensäure, *Auflösung von Kalk* (Rostschuttschicht)

- **Metallaggressiv** ist **gesamte freie Kohlensäure, also auch freie zugehörige Kohlensäure,**
- **Herstellung von Wasser im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht ist in der Aufbereitung erforderlich!**
- **Kalkaggressiv** ist nur der Teil der freien überschüssigen Kohlensäure, da nach Angriff dieser Kohlensäure auf Kalk wieder Ca(HCO₃)₂ entsteht, das zu seiner Stabilisierung eine weitere Menge an freier zugehöriger Kohlensäure benötigt.
- Beim Fahren der Aufbereitung im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht in metallischen Rohrleitungen entstehende Schutzschicht besteht aus Kalziumcarbonatkristallen mit Einlagerungen von Magnesium- und Eisenverbindungen
- Die Menge der Kohlensäure ist in technischer Hinsicht sehr wichtig, da Fragen des Materials und der Wasseraufbereitung berührt werden.

Arten der Kohlensäure und ihre Eigenschaften

| Freie Kohlensäure | | Gebundene Kohlensäure | |
|---------------------------------------|--|------------------------------------|--|
| Zugehörige Kohlensäure | Überschüssige Kohlensäure | ganz gebundene Kohlensäure | Halb gebundene Kohlensäure |
| (unschädlich für Rohrnetze und Beton) | (aggressiv) | z.B. CaCO_3 in Carbonaten | in Hydrogencarbonaten z.B. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ |
| auch metallaggressiv! | - Gesamtüberschuss Rostschuttschicht-verhindernd; Rohrangriff; Metallkorrosion (Cu, Blei, Zink, Fe,..) - Teilüberschuss kalkaggressiv; Betonangriff | nicht aggressiv | |

Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht ist erreicht, wenn:

Menge der freien Kohlensäure = Menge der zugehörigen (gebundenen) Kohlensäure

- Bei zu geringem Gehalt an freier zugehöriger Kohlensäure kann es zu Kalkausfällung kommen
- Ist mehr freie als zugehörige Kohlensäure vorhanden, dann ist Wasser kalkaggressiv und strebt durch Lösung von Kalk wieder den Gleichgewichtszustand an.

Bei Wässern unterschiedlicher Beschaffenheit ist zu beachten, dass aus zwei Gleichgewichtswässern ein Wasser entstehen kann, dass sich nicht im Gleichgewicht befindet.

Zusammenfassung

| Wasser ist aggressiv | Wasser mit Defizit | Gleichgewichtswasser |
|--|--|---|
| mit Überschußkohlensäure = kalklösend und metallangreifend | an zugehöriger Kohlensäure = kalkabscheidend | Wasser steht im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht = Schutzschichtbildung |
| pH-Wert ist niedriger als der Gleichgewichts-pH | pH ist höher als der Gleichgewichts-pH | pH-Wert = Gleichgewichts-pH |

Berechnung der Kohlensäure näherungsweise:

für den Bereich pH 4,3 ... 8,2 gilt:

"freie" Kohlensäure - freies CO₂

$c(\text{CO}_2)$ in mmol/l = $p = \text{KB}_{8,2}$

in mg/l = $\text{KB}_{8,2} \cdot 44$

halbgebundene Kohlensäure

$c(\text{HCO}_3^-)$ in mmol/l = $m = \text{KS}_{4,3} - 0,05$

ganz gebundene Kohlensäure

$c(\text{CO}_3^{2-})$ in mmol/l = 0

anorganisch gebundener Kohlenstoff (DIC - Dissolved Inorganic Carbon) lässt sich annäherungsweise aus der Säure- und der Basekapazität berechnen:

$\text{DIC} = \text{KS}_{4,3} - 0,05 + \text{KB}_{8,2} = c[\text{CO}_2] + c[\text{HCO}_3^-] + c[\text{CO}_3^{2-}]$ in mmol/l

Definitionen / Bestimmungen der Kohlensäuren (aus Walter Kölle: Wasseranalysen richtig beurteilen, Wiley-VCH, 2010):

Wenn nicht anders angegeben, gilt im Folgenden für alle Konzentrationen die Einheit mg/l.

- Freie Kohlensäure: Gelöstes, freies CO₂, entspricht näherungsweise der Basekapazität bis pH 8,2 (mmol/l)
- Zugehörige Kohlensäure: Gelöstes, freies CO₂, das im Gleichgewicht mit Hydrogencarbonat vorhanden sein muss. Entspricht die Konzentration des freien CO₂ derjenigen des zugehörigen CO₂, befindet sich das Wasser im Zustand der Calcitsättigung.
- Überschüssige Kohlensäure: Freies CO₂ abzüglich zugehöriges CO₂ (zu Grunde liegende Entsäuerungsmethode: Ausgasen von CO₂).
- Aggressive Kohlensäure: Überschüssiges CO₂.
- Kalkaggressive Kohlensäure: Freies CO₂ abzüglich zugehöriges CO₂ (zu Grunde liegende Entsäuerungsmethode: Entsäuerung durch Calcit).
- Rostschutzschicht verhindernde Kohlensäure: Überschüssiges CO₂.
- Beileiangreifende Kohlensäure: Freies CO₂ übersteigt 20 % der "gebundene Kohlensäure" bei Anwesenheit von Sauerstoff.
- Gebundene Kohlensäure: Hydrogencarbonat und Carbonat nach stöchiometrischer Umrechnung in CO₂
- Halbgebundene Kohlensäure: Hydrogencarbonat nach stöchiometrischer Umrechnung in CO₂.
- Ganz gebundene Kohlensäure: Carbonat nach stöchiometrischer Umrechnung in CO₂.
- Kohlensäuredefizit: Fehlbetrag an CO₂ in einem übersättigten Wasser. erforderliche CO₂-Dosierung, um ein übersättigtes Wasser in den Zustand der Calcitsättigung zu bringen.