

Waterkwaliteit 2: Natuur/chemie

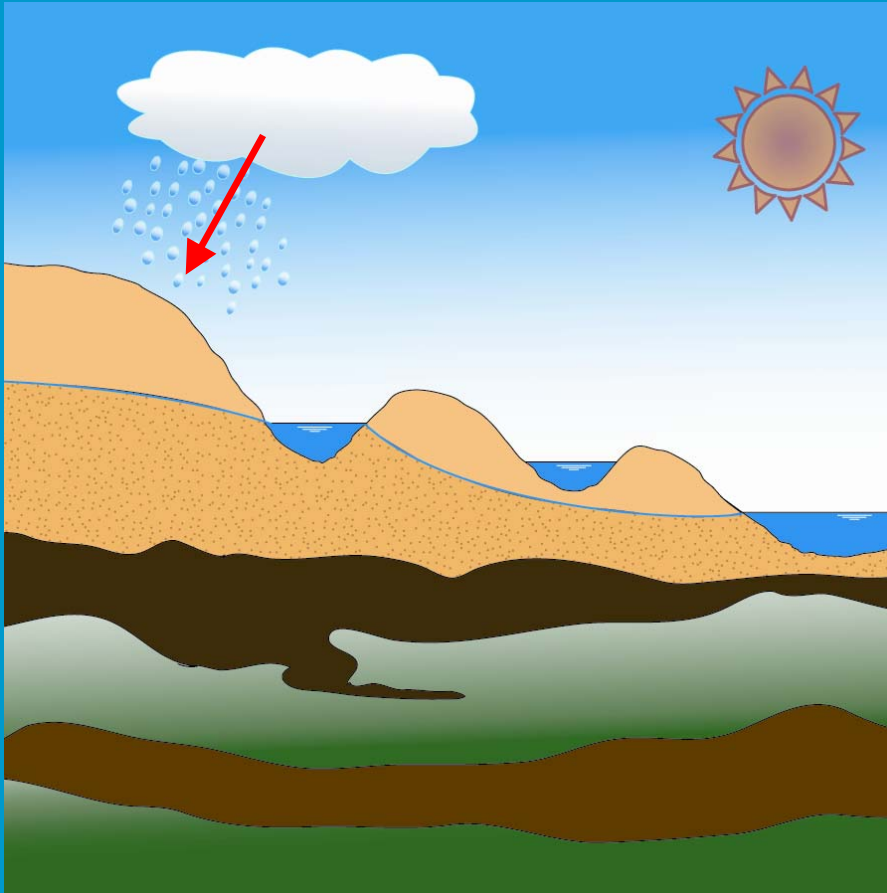
Prof. ir. Hans van Dijk



Inhoud hydrologische kringloop kwalitatief

1. regenwater
2. afstromend/oppervlaktewater
3. infiltratie in ondergrond (aëroob grondwater)
4. infiltratie in ondergrond (licht anaëroob grondwater)
5. infiltratie in ondergrond (diep anaëroob grondwater)

Regenwater



Kenmerken regenwater

regenwater bijna 100 % zuiver

regenwater bevat:

N_2	\approx	14 mg/l
O_2	\approx	10 mg/l
CO_2	\approx	0,7 mg/l

samenstelling regenwater:

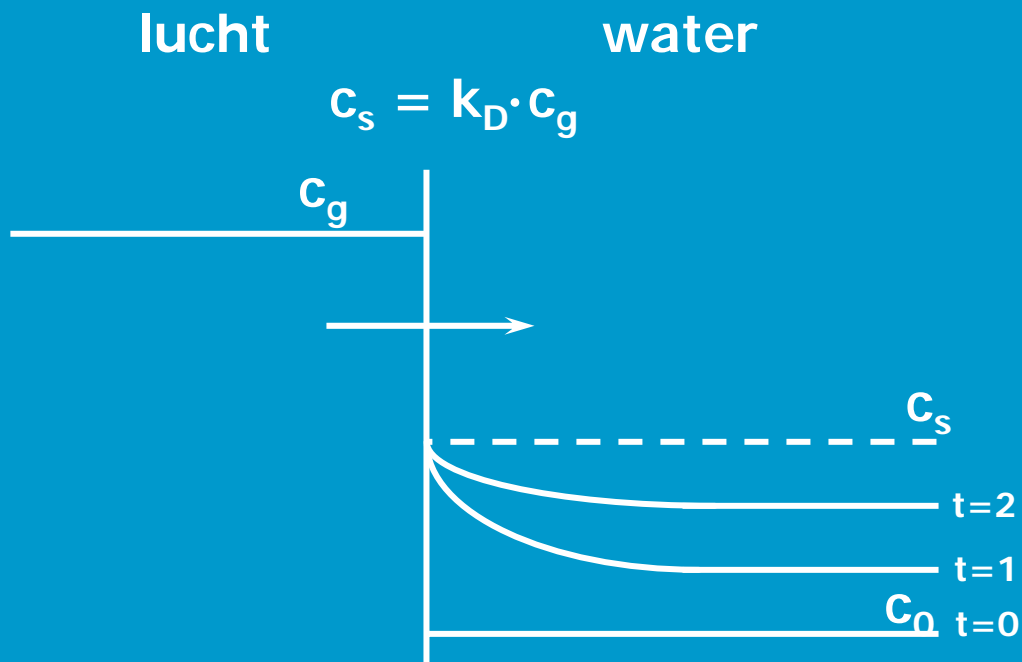
\approx 25 mg/l opgeloste gassen

\approx 10 mg/l opgeloste vaste stoffen (vooral NaCl)

zuurgraad \approx 5,6 - 6,4 (door CO_2)

nabij kust: verneveling	-->	hoger gehalte opgeloste stof
		NaCl stijgt van 5 naar 25 mg/l
industrie	-->	stofdeeltjes, roet, vliegias

Gassen



waarde van verdelingscoëfficiënt k_D

gas	0 °C	20 °C
stikstof	0.023	0.016
zuurstof	0.049	0.033
methaan	0.055	0.034
kooldioxide	1.71	0.942
zwavelwaterstof	4.690	2.870

Water treatment and nature

Principle 1: Aeration/Gas transfer



Vervuiling regenwater

verontreinigingen regenwater:

- zure regen
- vermesting



zure regen:



vermesting:

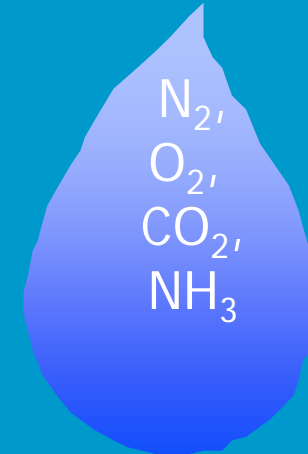


Samenstelling regenwater

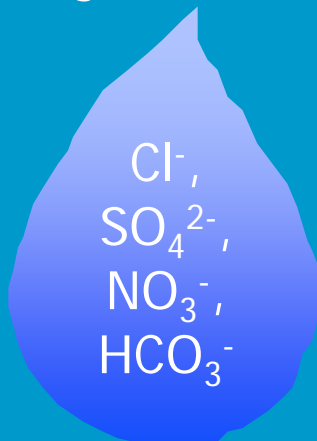
gesuspendeerde en colloïdale stoffen



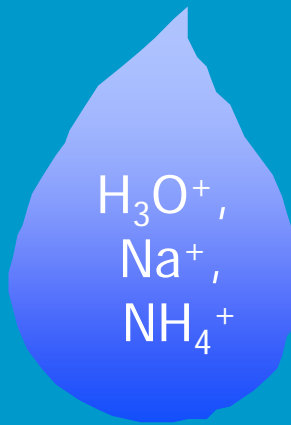
gassen



negatieve ionen



positieve ionen



overige stoffen



Oppervlakte- en afstromend water



Vervuiling oppervlaktewater

verontreiniging:

- erosie
- opname afgestorven dierlijk en plantaardig materiaal
- algengroei
- lozingen huishoudelijk en industrieel afvalwater

zelfreiniging:

- bezinking
- afsterving
- afkoeling
- menging
- afbraak

Colloïdale en gesuspendeerde stoffen

- zwevende stofgehalte (mg/l)
- troebelheid (FTU)
- deeltjestellingen (aantallen/l)



Samenstelling oppervlaktewater

gesuspendeerde en colloïdale stoffen

klei, zand,
organisch
materiaal

gassen

N_2 ,
 O_2 ,
 CO_2

negatieve ionen

$>Cl^-$,
 $>SO_4^{2-}$,
 $>NO_3^-$,
 $>HCO_3^-$,
 $>PO_4^{3-}$

positieve ionen

$>Na^+$,
 $>Ca^{2+}$,
 $>Hg^{2+}$,
 $>Pb^{2+}$

overige stoffen

Temp = 0-25°C
virussen, BM,
org. micros,
bacteriën

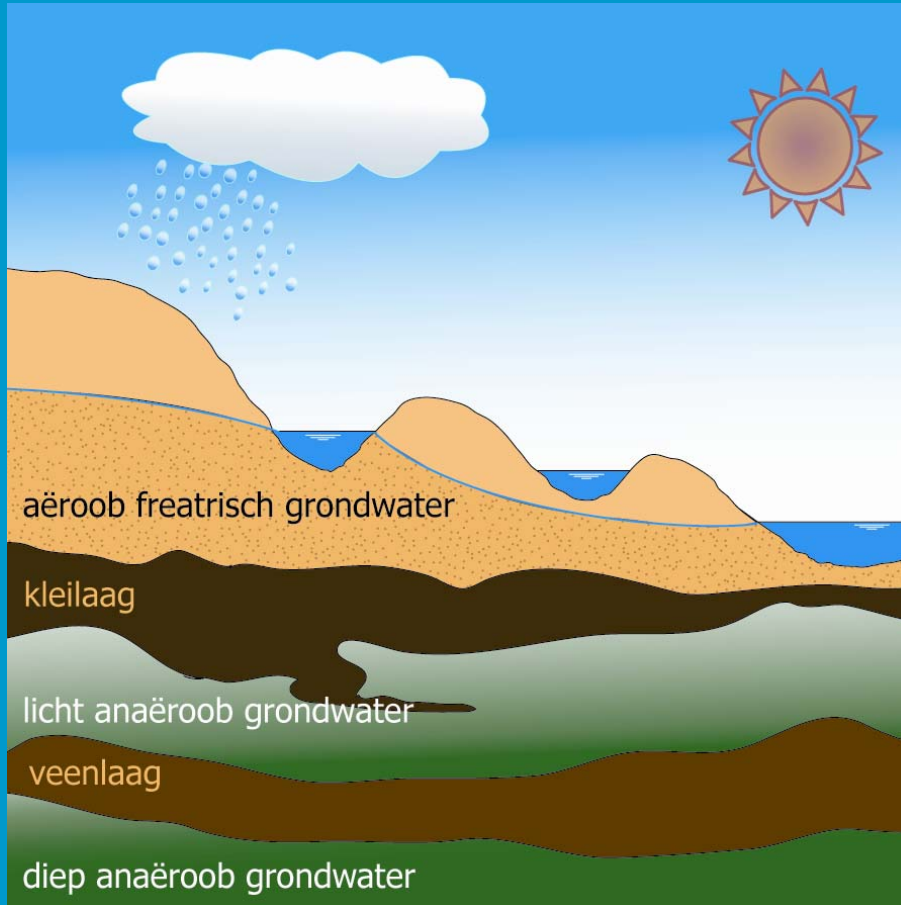
Principle 2: Filtration



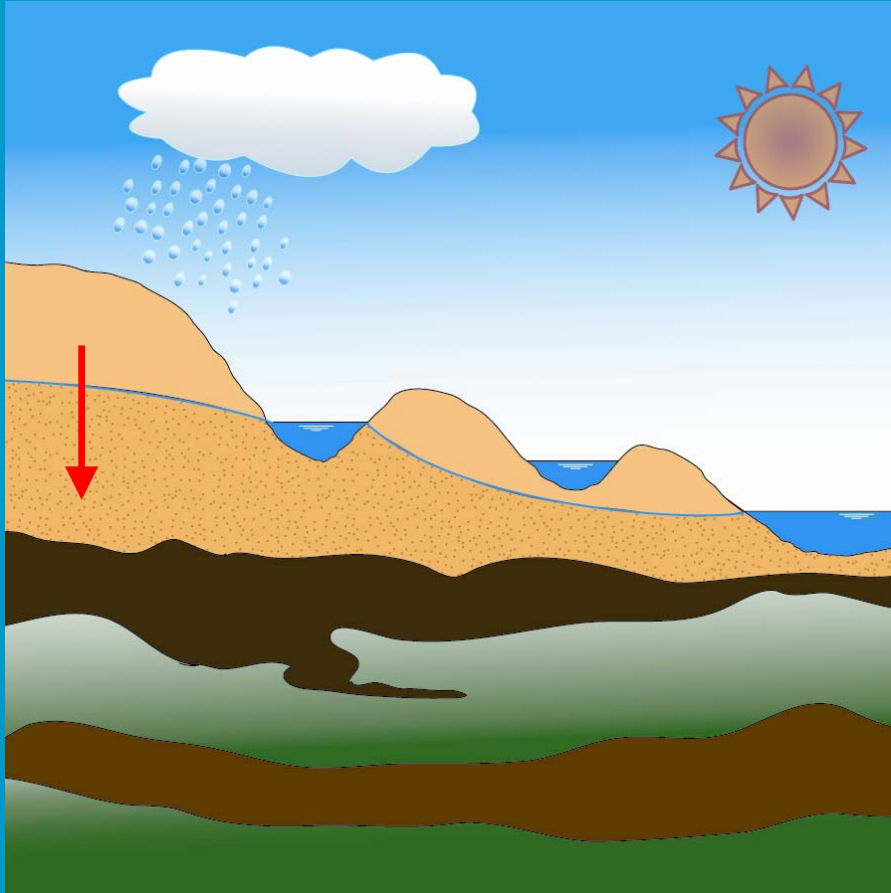
Principle 3: U.V. Disinfection



Soorten grondwater



Infiltratie in ondergrond, aëroob grondwater



Kenmerken aëroob grondwater

Aëroob grondwater = afbraak organisch materiaal en ammoniak met zuurstof

Bodempassage --> filtratie van zwevende stof, verwijdering troebelheid

Nitrificatie



Afbraak organisch materiaal | --> stijging NO_3^-



Neutralisatie

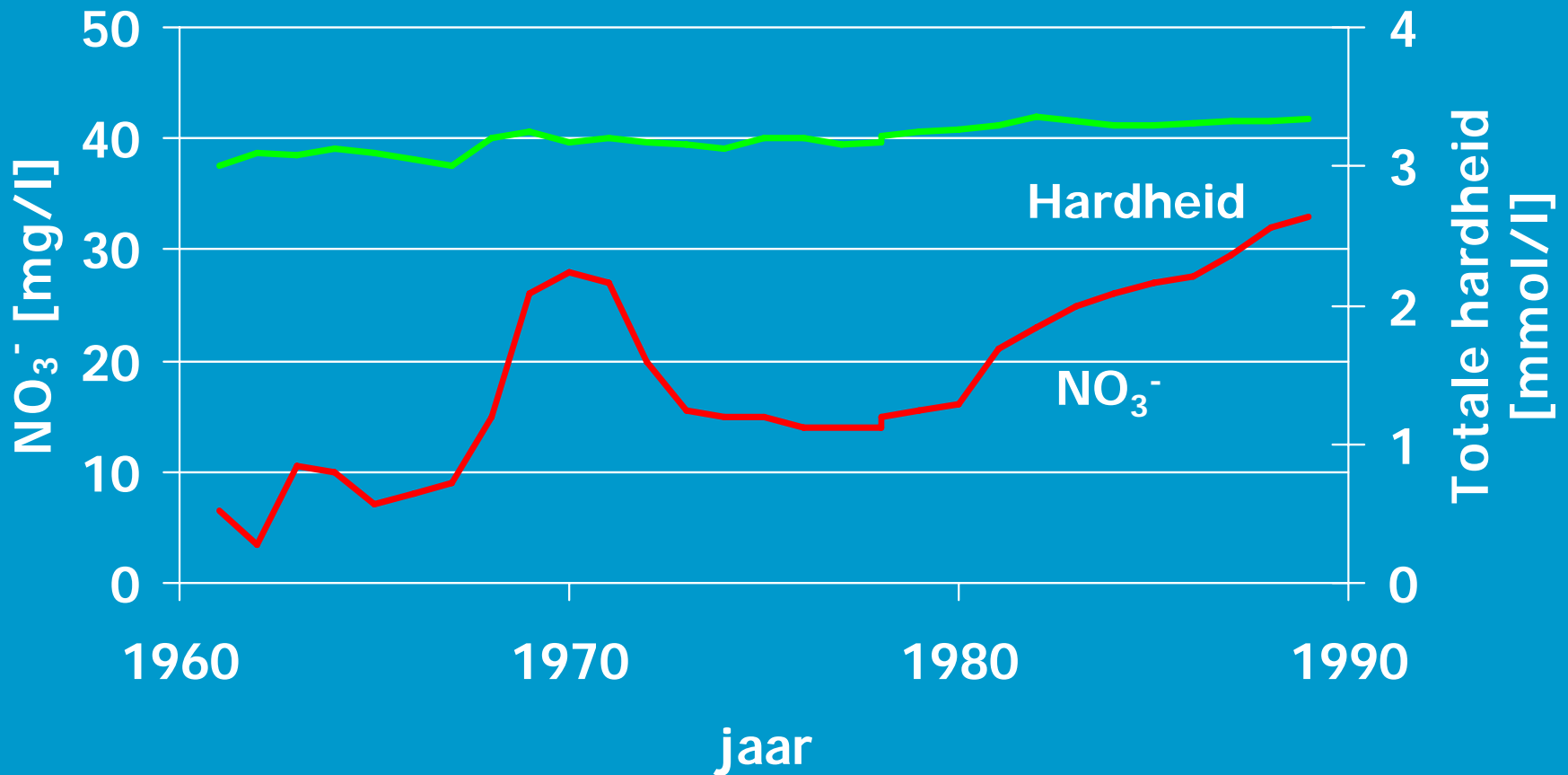


| --> stijging HCO_3^-



Indamping: toename concentratie zouten

Nitrificatie met neutralisatie ps Roodborn (Zuid Limburg)

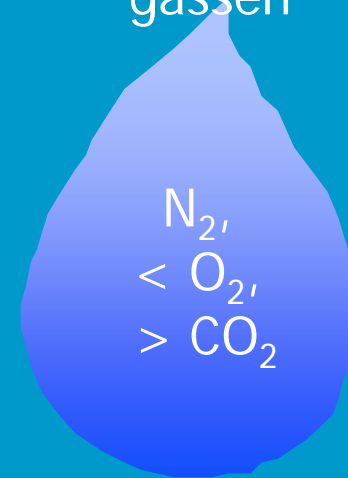


Samenstelling aëroob grondwater

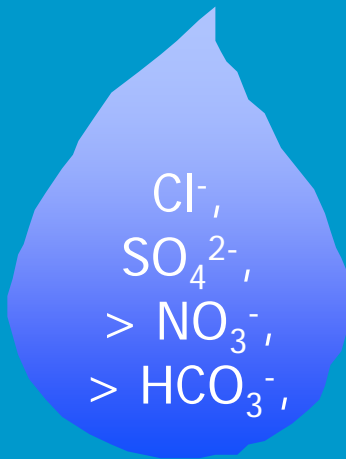
gesuspendeerde en colloïdale stoffen



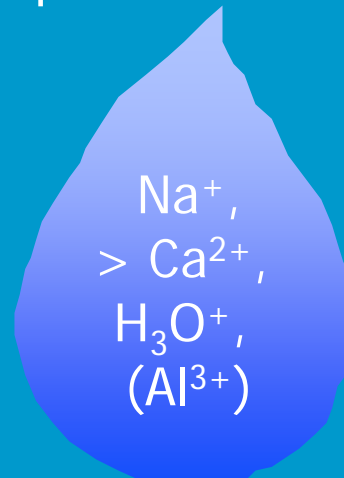
gassen



negatieve ionen



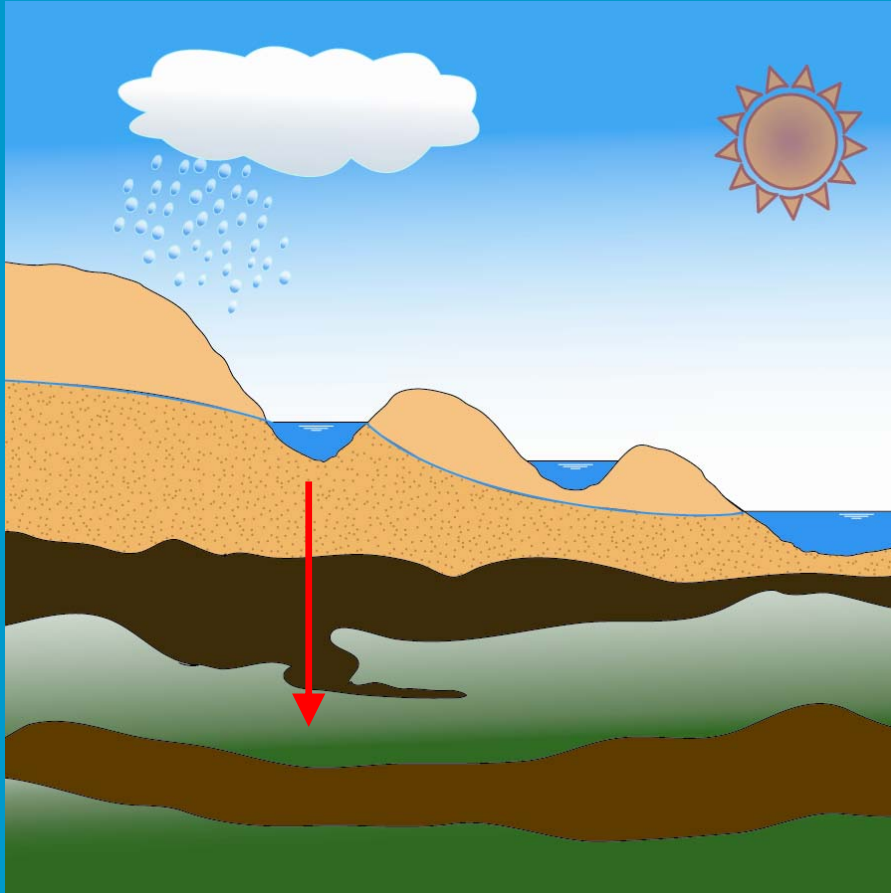
positieve ionen



overige stoffen



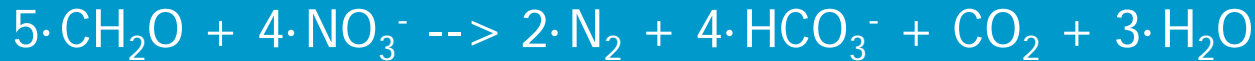
Infiltratie in ondergrond, licht anaëroob grondwater



Kenmerken licht anaëroob grondwater

Licht anaëroob grondwater = afbraak organisch materiaal
zonder zuurstof maar met nitraat

Denitrificatie met organisch materiaal



gevolg: verdwijnen NO_3^- , toename HCO_3^- , pH blijft gelijk

Oplossen ijzersulfide/pyriet



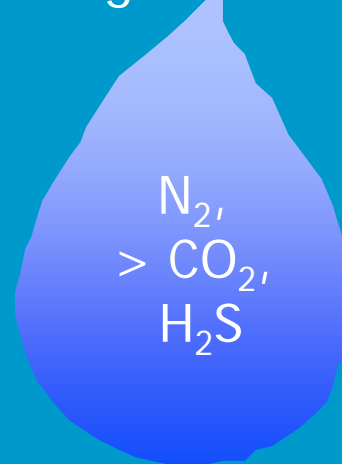
Tevens neutralisatie

Samenstelling licht anaëroob grondwater

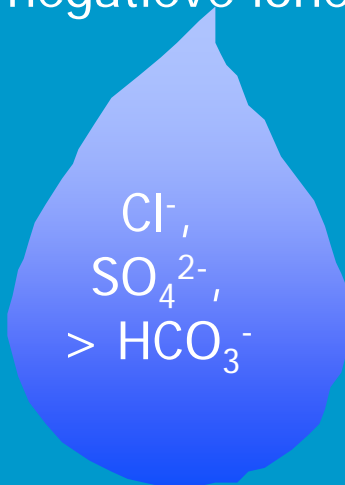
gesuspendeerde en colloïdale stoffen



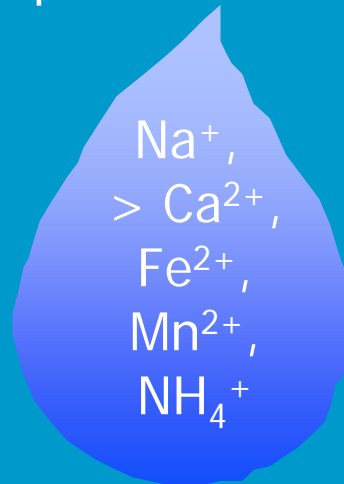
gassen



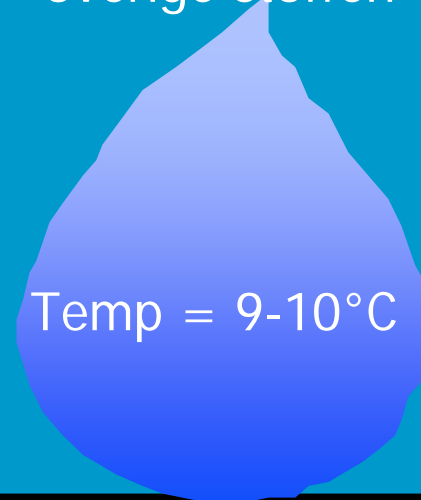
negatieve ionen



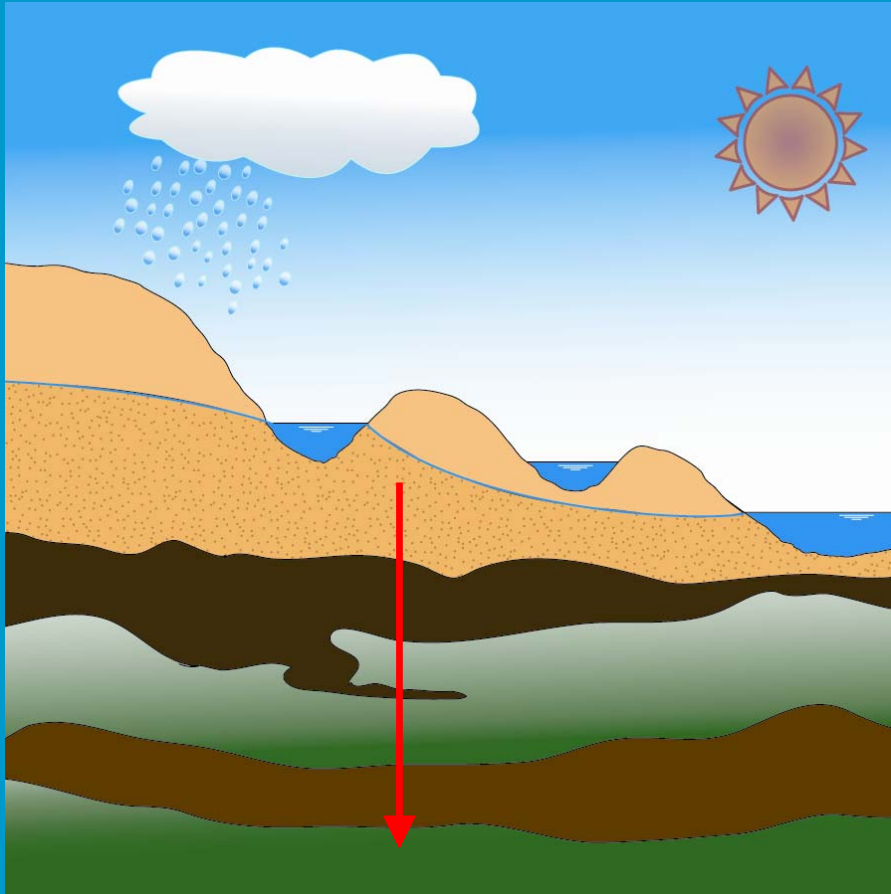
positieve ionen



overige stoffen



Infiltratie in ondergrond, diep anaëroob grondwater



Kenmerken diep anaëroob grondwater

Diep anaëroob grondwater = afbraak organisch materiaal
zonder zuurstof en nitraat, maar
met vorming van methaan en H₂S

Sulfaat reductie



Methaanvorming uit organisch materiaal



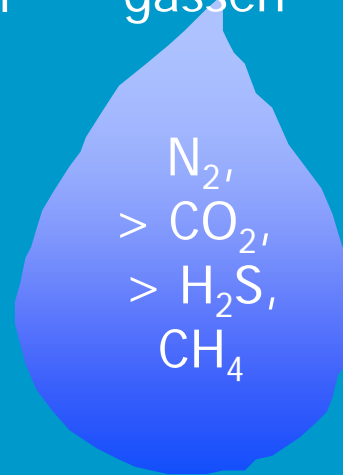
Tevens neutralisatie

Samenstelling diep anaëroob grondwater

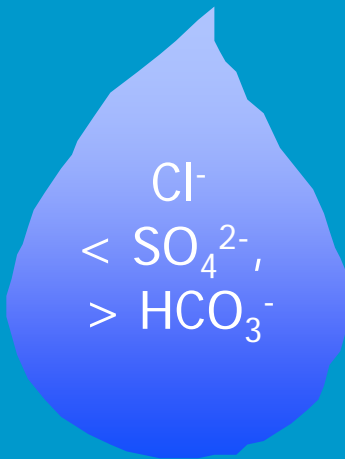
gesuspendeerde en colloïdale stoffen



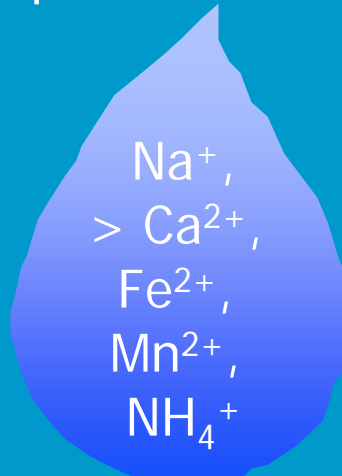
gassen



negatieve ionen



positieve ionen



overige stoffen



Principle 4: Precipitation of CaCO_3



Koolzuur

systeem van CO_2 , HCO_3^- en CO_3^{2-} bepaalt pH en samenstelling van water

CO_2 afkomstig van:

- uitwisselingsprocessen tussen water en atmosfeer
concentratie CO_2 in evenwicht met atmosfeer
 $\approx 0,7 \text{ mg/l}$
- biologische productie aërobe en anaërobe processen
concentratie CO_2 door aërobe en anaërobe processen
enige tientallen tot honderden mg/l

als gevolg van CO_2 lost carbonaat houdend gesteente op



Evenwichtsreacties

Koolzuur komt in 3 vormen voor: CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-}

De volgende reacties zijn van belang:

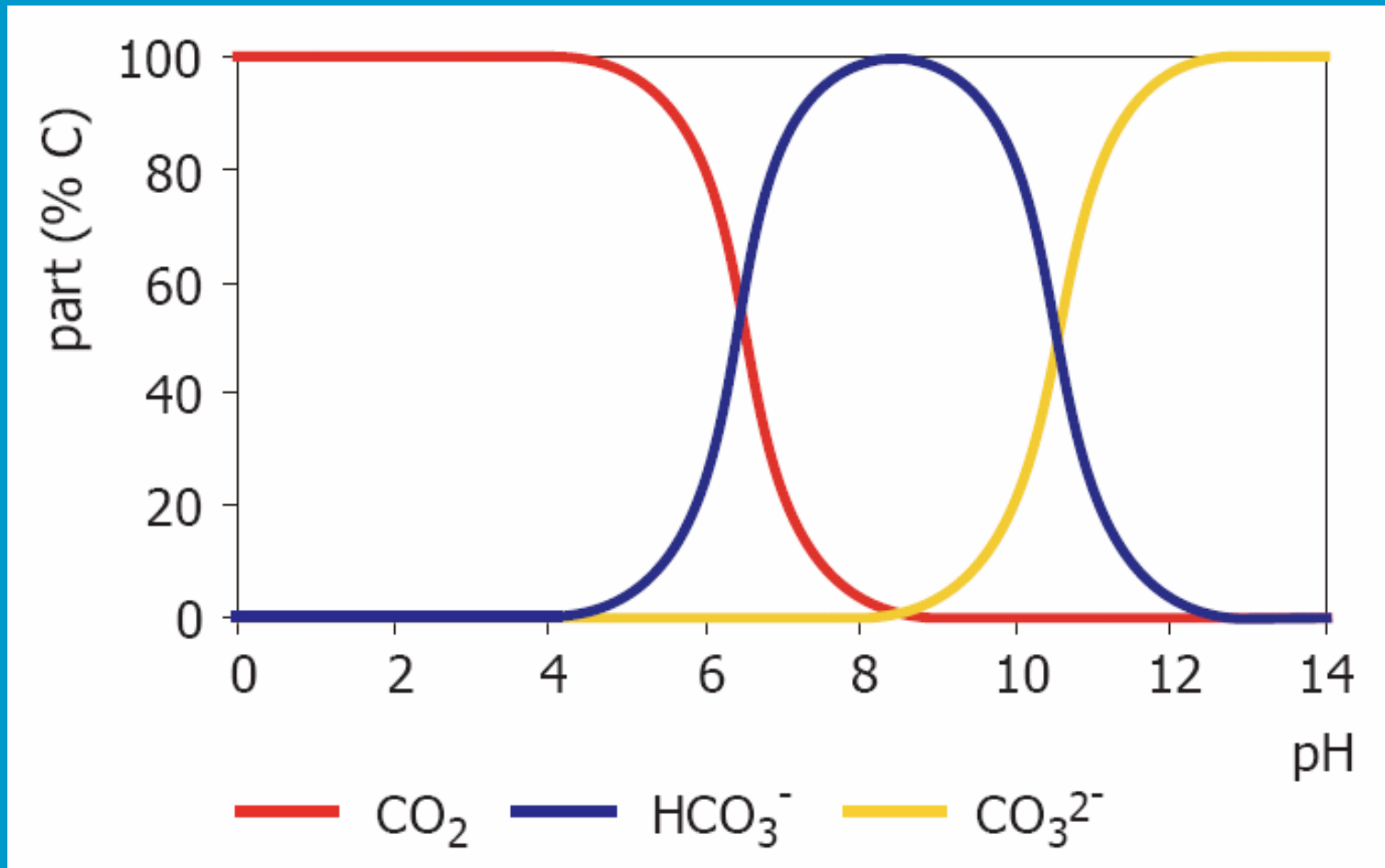


$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} \quad K_1 (T=10^\circ\text{C}) = 3,44 \cdot 10^{-7}$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad K_2 (T=10^\circ\text{C}) = 3,25 \cdot 10^{-11}$$

CO₂-HCO₃⁻-CO₃²⁻ diagram



pH of natural water 7-8, so predominantly CO₂ and HCO₃⁻

Bepaling pH uit %-pH diagram

$$4 < \text{pH} < 8,3$$

$$\text{pK}_1 = 6,3$$

$$\text{pH} = \text{pK}_1 - \log\left(\frac{[\text{CO}_2]}{[\text{HCO}_3^-]}\right)$$

$$[\text{CO}_2] = 100 \cdot [\text{HCO}_3^-]$$

$$\text{pH} = 4,3$$

$$[\text{CO}_2] = 10 \cdot [\text{HCO}_3^-]$$

$$\text{pH} = 5,3$$

$$[\text{CO}_2] = 1 \cdot [\text{HCO}_3^-]$$

$$\text{pH} = 6,3$$

$$[\text{CO}_2] = 0,1 \cdot [\text{HCO}_3^-]$$

$$\text{pH} = 7,3$$

$$[\text{CO}_2] = 0,01 \cdot [\text{HCO}_3^-]$$

$$\text{pH} = 8,3$$

$$8 < \text{pH} < 13$$

$$\text{pK}_2 = 10,3$$

$$\text{pH} = \text{pK}_2 - \log\left(\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}\right)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 10 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$\text{pH} = 9,3$$

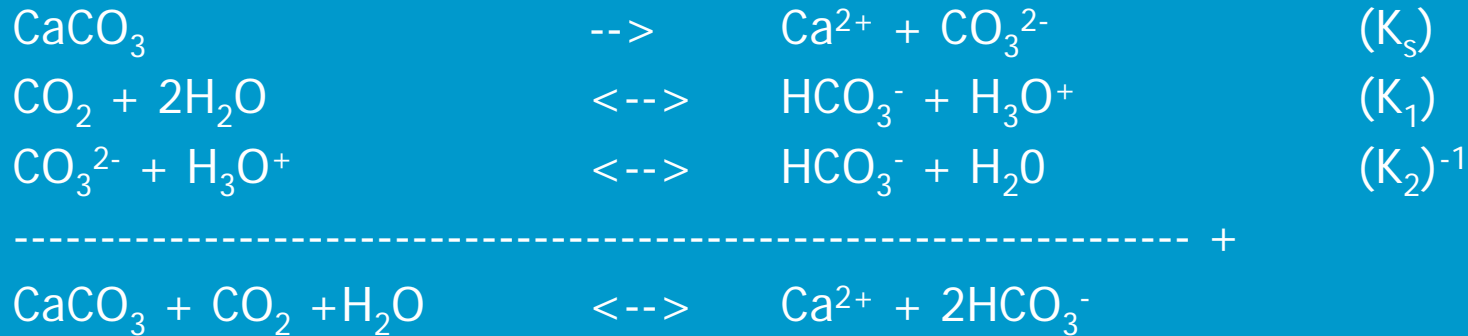
$$[\text{HCO}_3^-] = 1 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$\text{pH} = 10,3$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 0,1 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$\text{pH} = 11,3$$

Kalk-koolzuur evenwicht

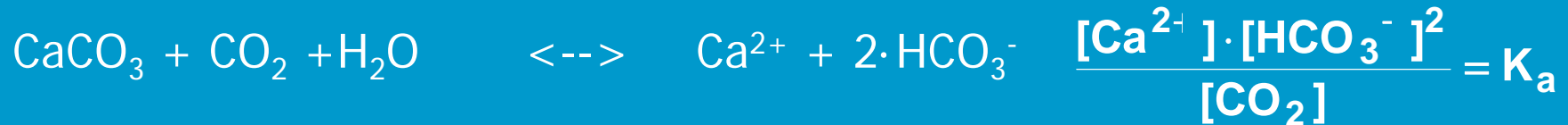


$$K_z = \frac{[\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_2]} = K_s K_1 K_2^{-1}$$

$$\text{Bij } 10^\circ\text{C} \quad K_z = \frac{3,89 \cdot 10^{-9} \times 3,44 \cdot 10^{-7}}{3,25 \cdot 10^{-11}} = 4,11 \cdot 10^{-5}$$

Chemical aspects

Tillmans curve



$$\begin{array}{l} \text{at } 10^\circ\text{C} \rightarrow K_a = 4.11 \cdot 10^{-5} \\ \left[\begin{array}{l} \text{[Ca}^{2+}] = 1/2 \cdot \text{[HCO}_3^-] \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} \rightarrow \\ \text{[HCO}_3^-]^3 = 2 \cdot K_a \cdot \text{[CO}_2] \end{array} \right. \end{array}$$

At 10°C 0.7 g/m³ CO_{2, equilibrium} = 0.016 mmol/l

[HCO₃⁻] = (2 · 4.11 · 10⁻⁵ · 1.6 · 10⁻⁵)^{0.33} = 0.0011 mol/l = 1.1 mmol/l

[Ca²⁺] = 0.5 · [HCO₃⁻] = 0.55 mmol/l

Due to subsurface reduction processes, CO₂ concentration will increase to several tens of g/m³ --> higher hardness

$$[\text{HCO}_3^-]^3 = 8.22 \cdot 10^{-5} \cdot [\text{CO}_2]$$

Chemical aspects

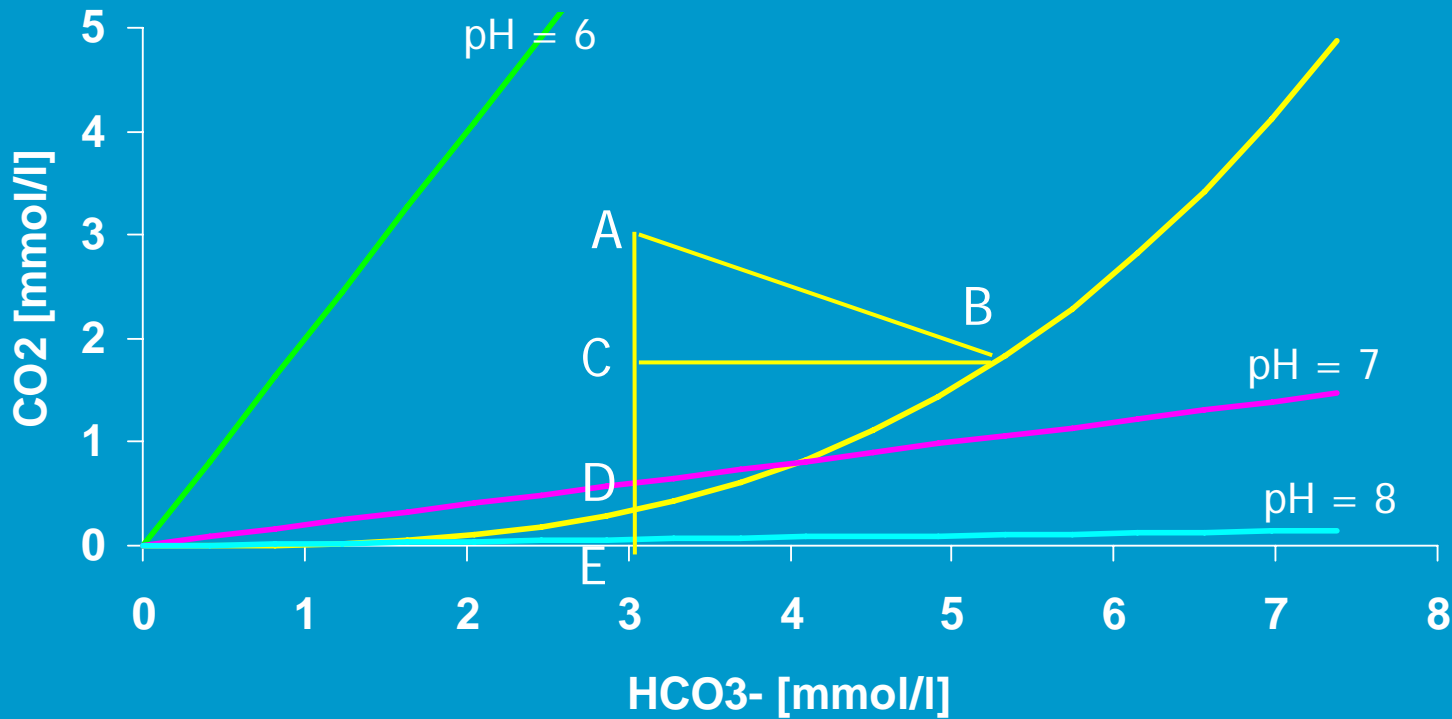


AC = aggressive CO_2

AD = redundant CO_2

DE = equilibrium CO_2

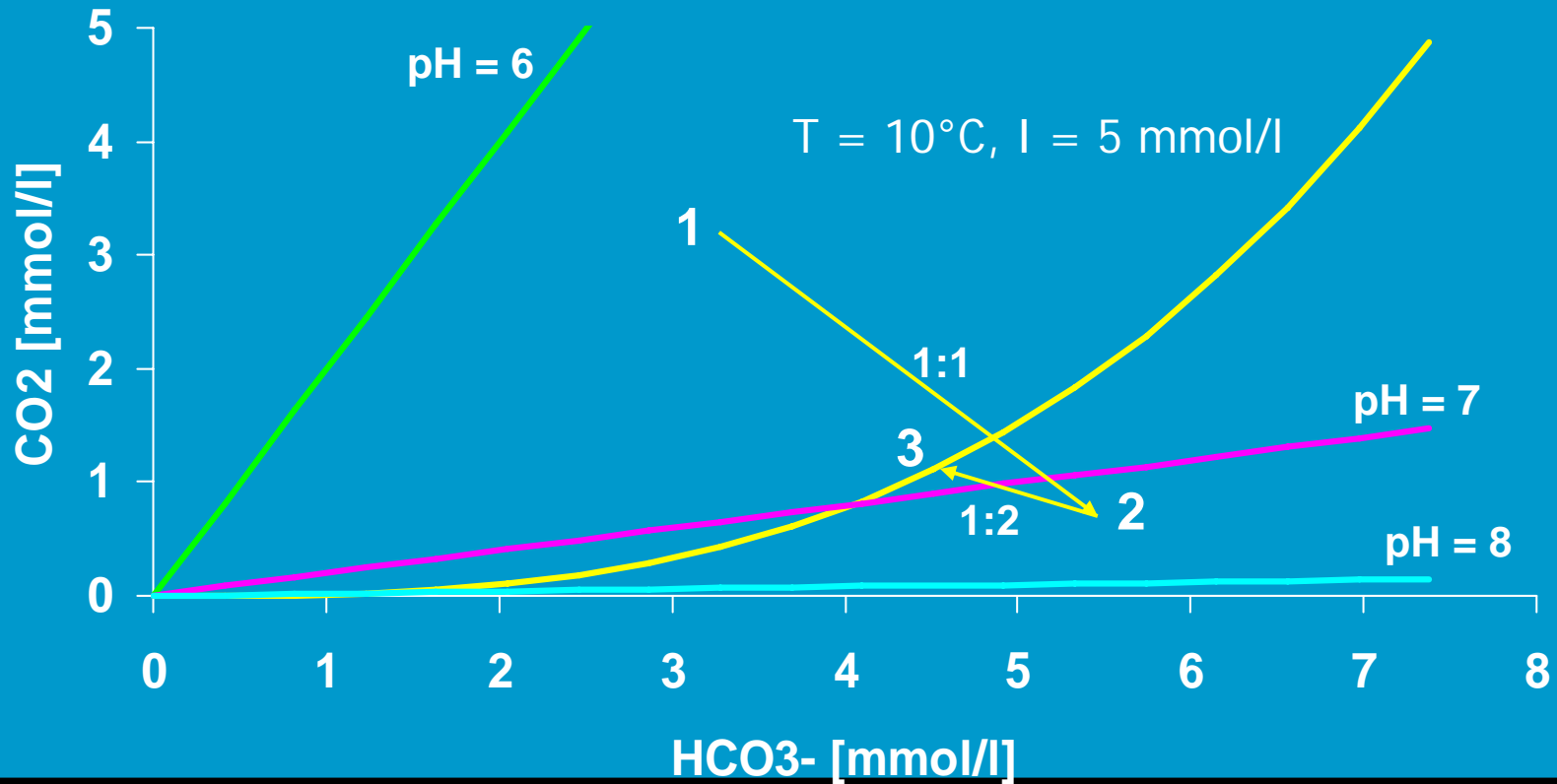
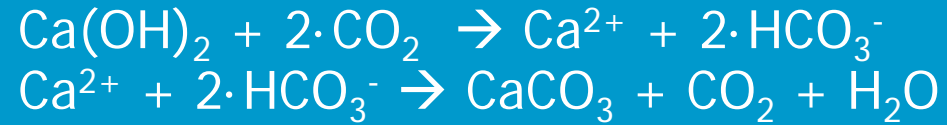
$T = 10^\circ\text{C}, I = 5 \text{ mmol/l}$



Chemical aspects

Softening with Tillmans curve dosing chemical

- 1 - 2 neutralization
- 2 - 3 softening



Water treatment for conditioning and softening

