

Heterogén kémiai egyensúly

Csapadékos reakciók

Vízkeménység

Vízkö-kiválás. Okozzák: kalcium és magnézium sók.

Változó keménység:



Forralás CO_2 veszteség karbonát kiválás: CaCO_3 , MgCO_3

Az előző órán bizonyítottuk (Kemalap6_21): $\text{CO}_2 \sim \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

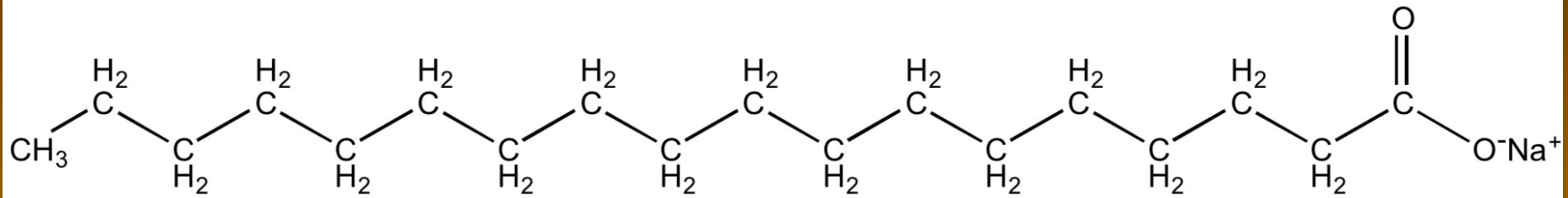
Állandó keménység:

Oldható Ca, Mg sók (CaCl_2)

Csapadékképződés (pl.: Ca-szappan)

Állandó keménység: csapadékképződés (pl.: Ca-szappan)

Szappanok: zsírsavak Na, K sói (pl.: Na-sztearát)



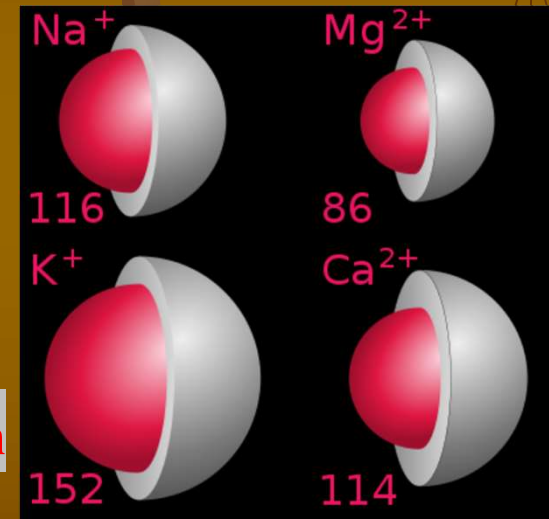
By Edgar181 - Own work, Public Domain, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=8287997>

másképpen:



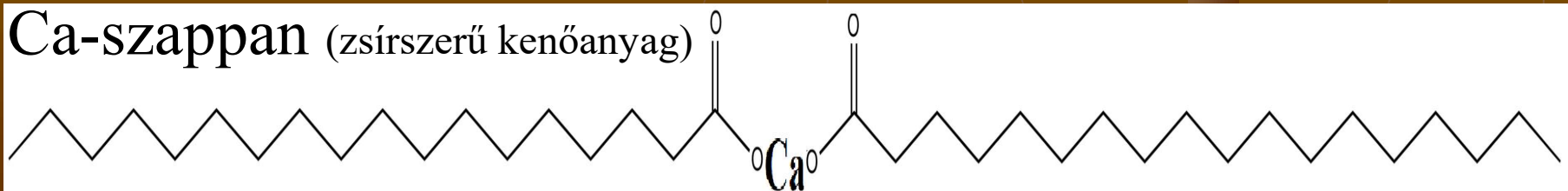
Atom- és **ion-méret**ek ->

$$\text{pm} = 10^{-12} \text{ m} = 10^{-3} \text{ nm}$$



[https://en.wikipedia.org/wiki/Ionic_radius#mediaviewer/File:Atomic %26 ionic radii.svg](https://en.wikipedia.org/wiki/Ionic_radius#mediaviewer/File:Atomic_%26_ionic_radii.svg)

Ca-szappan (zsírszerű kenőanyag)



Vízkeménység mértéke: német keménységi fok

A definíció szerint: 1 nk° = 10 mg CaO / lit.

Vízlágyítás

Klasszikus kémiai módszerek (általában ipari):

Meszes lágyítás



Csak a változó keménységet távolítja el. Ez a karbonát mentesítés. Egyben részleges sótalanítás is, mert csökken az összes só tartalom is.

Alkalmazása: magas változó keménység (szikes vizek) esetén indokolt.

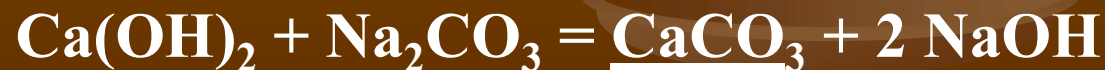
Nem 100 %-os, de ma is alkalmazott módszer -> előlágyításra - a mész olcsó.

Szódás eljárás: ha magas az állandó keménység és változó keménység kevés (ritka eset):



A fenti két módszer kombinációja a mész-szódás eljárás

A vegyszer feleslegek végül egymással is reagálnak:



Vízlágyítás

Trisós eljárás: Na_3PO_4 reagál az állandó és változó keménységet okozó kalcium- és magnézium sókkal \rightarrow oldhatatlan csapadék ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$) költségesebb. Iszap-szerű csapadék - nem képez nehezen eltávolítható lerakódást. Segítségével a víz 0,2–0,5 nk° keménységűre lágyítható, amely a vegyszeres lágyítási módszerek közül a legjobb eredményt szolgáltatja.

- $3 \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + 2 \text{Na}_3\text{PO}_4 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6 \text{NaHCO}_3$
- $3 \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 + 2 \text{Na}_3\text{PO}_4 = \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + 6 \text{NaHCO}_3$
- $3 \text{CaCl}_2 + 2 \text{Na}_3\text{PO}_4 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6 \text{NaCl}$
- $3 \text{MgSO}_4 + 2 \text{Na}_3\text{PO}_4 = \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + 3 \text{Na}_2\text{SO}_4$

A trisós lágyítás hatásfoka jobb, mint a mész-szódás lágyításé, mert a kalcium- és magnézium-foszfát oldhatósága kisebb, mint a mész-szódás lágyításban keletkező csapadékoké, de a trisó drágább, mint a mész, illetve a szóda.

A kétféle lágyítás elméleti hatásfoka:



$$L = 3,36 \cdot 10^{-9} = [\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{CO}_3^{--}]$$

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{++}] &= 5,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 = 0,0023 \text{ g/dm}^3 & \text{Ca: } 40 \text{ g/mol} \\ &= 0,0032 \text{ g/dm}^3 & \text{CaO: } 56 \text{ g/mol} \\ &= 3,2 \text{ mg/dm}^3 = \mathbf{0,32 \text{ nk}^\circ} \end{aligned}$$



$$[\text{Ca}^{++}] = x \text{ mol/l} \quad [\text{PO}_4^{--}] = \frac{2}{3} \cdot x \text{ mol/l}$$

$$L = 2,07 \cdot 10^{-33} = [\text{Ca}^{++}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{--}]^2 = x^3 \cdot \left(\frac{2}{3}\right)^2 \cdot x^2 = \frac{4}{9} \cdot x^5$$

$$x = \left(\frac{9 \cdot 2,07 \cdot 10^{-33}}{4}\right)^{0,2} = 3,42 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$$

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{++}] &= 3,42 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3 = 1,37 \cdot 10^{-5} \text{ g/dm}^3 & \text{Ca: } 40 \text{ g/mol} \\ &= 1,91 \cdot 10^{-5} \text{ g/dm}^3 & \text{CaO: } 56 \text{ g/mol} \\ &= 0,0191 \text{ mg/dm}^3 = \mathbf{0,0019 \text{ nk}^\circ} \end{aligned}$$

A fémhidroxidok oldhatósága függ a pH-tól

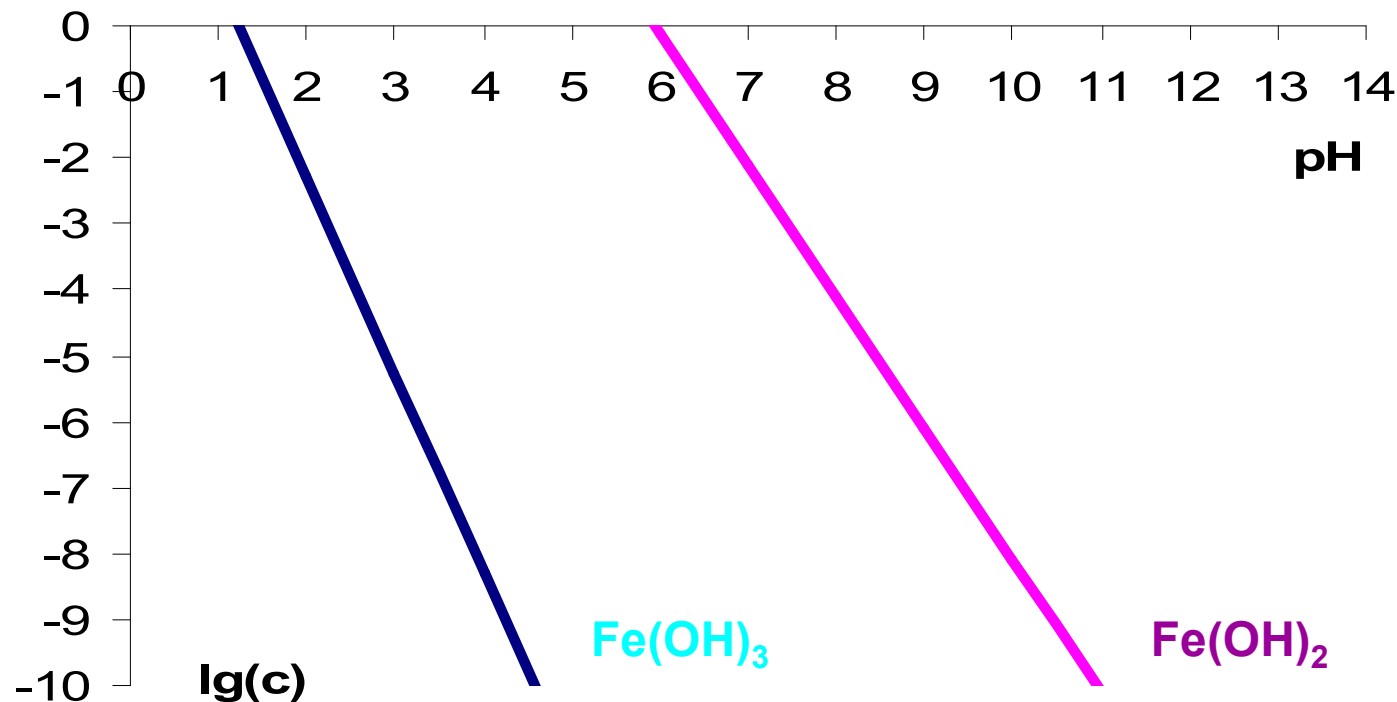
$$[\text{OH}^-] = 10^{-14}/[\text{H}^+] \quad \lg[\text{OH}^-] = -14 - \lg[\text{H}^+]$$

$$L = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = 1,7 \cdot 10^{-39} \quad [\text{Fe}^{3+}] = 1,7 \cdot 10^{-39} / [\text{OH}^-]^3$$

$$\lg[\text{Fe}^{3+}] = -38,77 - 3 \cdot \lg[\text{OH}^-] = -38,77 + 3 \cdot 14 - 3 \cdot (-\lg[\text{H}^+]) = 3,23 - 3 \cdot (-\lg[\text{H}^+])$$

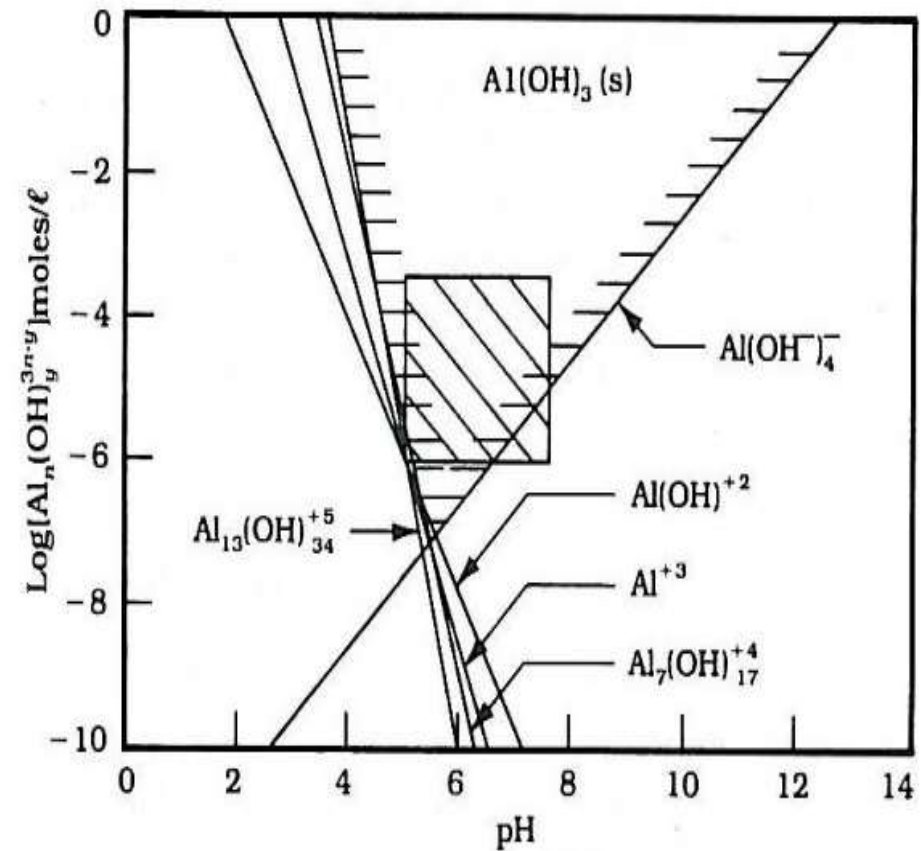
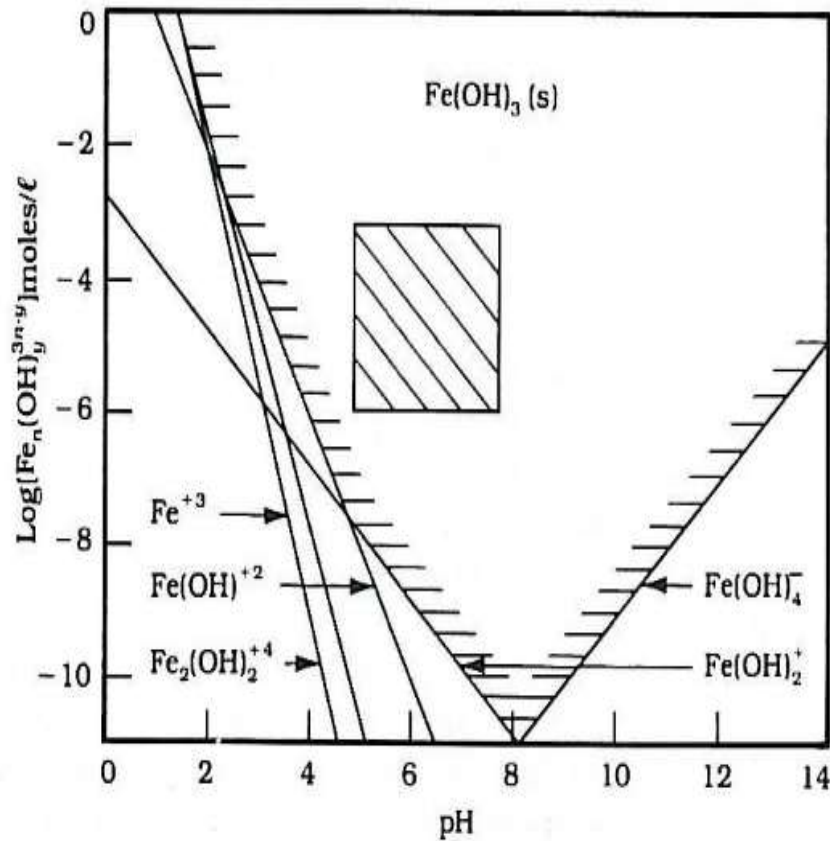
$$L = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 4,9 \cdot 10^{-17} \quad [\text{Fe}^{2+}] = 4,9 \cdot 10^{-17} / [\text{OH}^-]^2$$

$$\lg[\text{Fe}^{2+}] = -16,31 - 2 \cdot \lg[\text{OH}^-] = -16,31 + 2 \cdot 14 - 2 \cdot (-\lg[\text{H}^+]) = 12,69 - 2 \cdot (-\lg[\text{H}^+])$$



Fémhidroxidok oldhatósága

Komplexbépződés befolyása



Vas-hidroxid és alumínium-hidroxid oldhatósága a pH függvényében (Reynolds és Richards 1996)

Foszfor a talajban

- Összes P 0,02-0,1% (nagy részt erősen kötött)
- 50% szerves – 50% szervetlen
- Szervetlen foszfátok

– Eredeti ásvány: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ fluorapatit
 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ hidroxipapatit

– Átalakulási termékek:

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ Ca foszfátok

$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ variszcit

FePO_4 strengtit

Az oldható foszfátok koncentrációjától függ a növényi produkció az élővizekben is – algásodás (**eutrofizáció**)

SZENNVÍZTISZTÍTÁS - FeCl_3 adagolás $\rightarrow \text{FePO}_4$

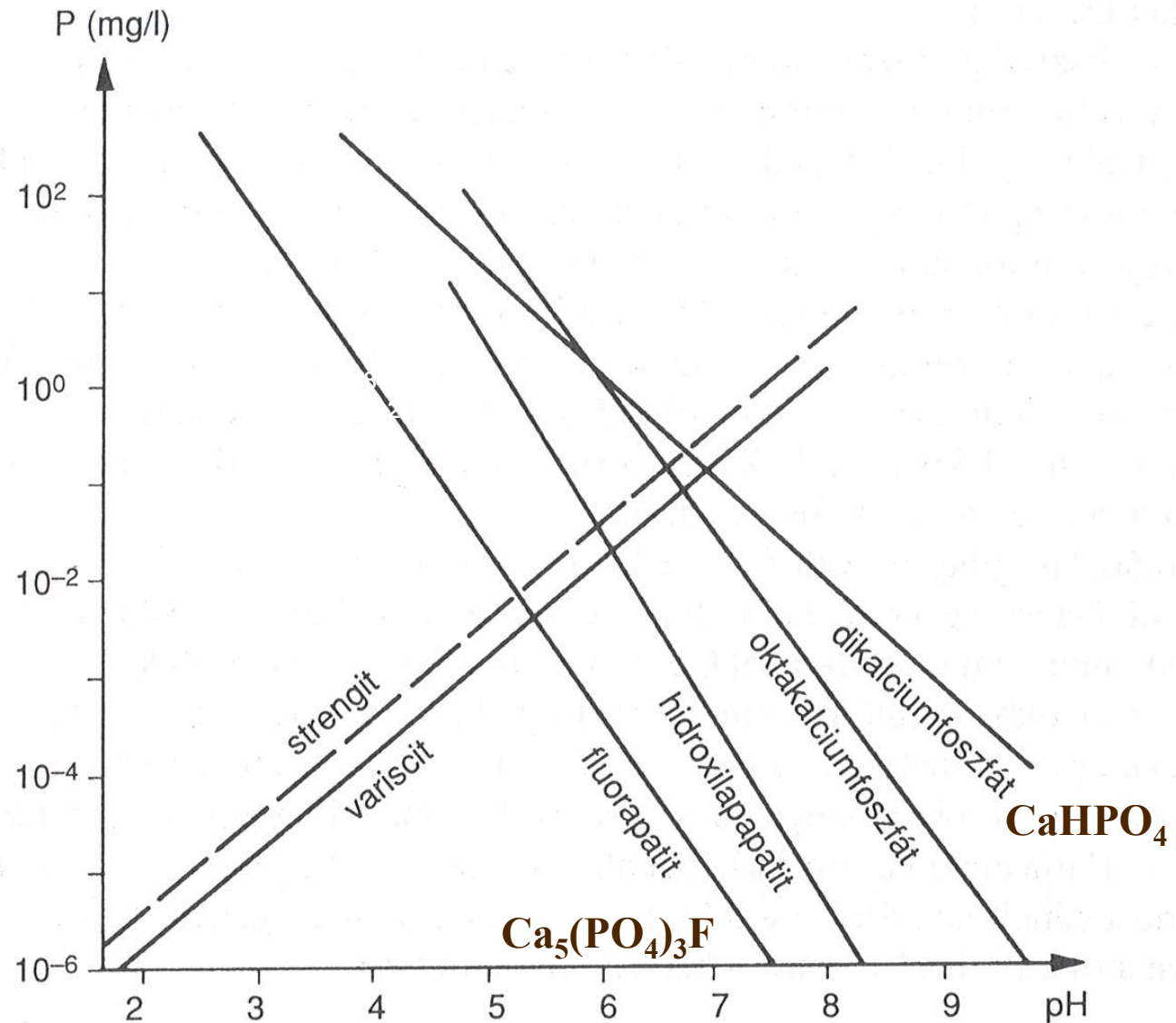
Foszfátok pH függő oldhatósága a talajban

$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
(variscit)

$L=9,84\text{E}^{-21}$

FePO_4
(strengtit)

$L=1,30\text{E}^{-22}$

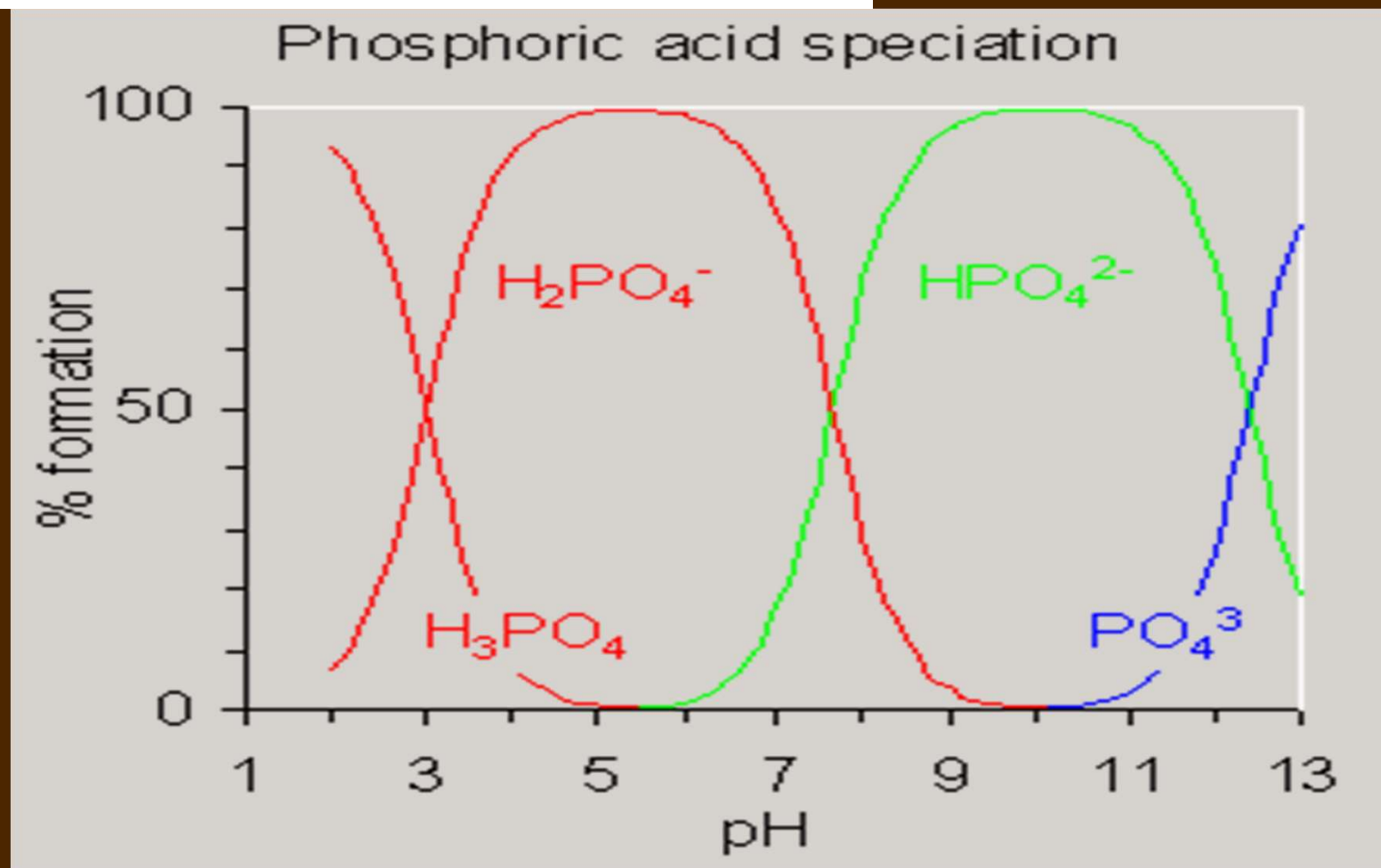


egyensúly	pK _a értéke
$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$	pK _{a1} = 2,15
$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$	pK _{a2} = 7,20
$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$	pK _{a3} = 12,37

Oldhatósági szorzat



Többértékű kation } **Erős kötés**
Többértékű anion }



Növényi tápelemek

fajonként, fajtánként, részenként különböző a koncentrációban:

N, K	2,0 - 6,0 %
Ca, P, S	0,3 - 1,5 %
Mg, Na	0,2 - 0,6 %
Fe, Mn	20 - 200 ppm
Zn	20 - 100 ppm
Cu	5 - 10 ppm
B (egyszikű)	< 10 ppm
B (kétszikű)	20 – 100 ppm
Mo	< 1 ppm

Földkéregben:

N: 0,03%	K: 2,6%	
Ca: 3,6%	P: 0,12%	S: 0,052%
Mg: 2,1%	Na: 2,8%	
Fe: 5,0%	Mn: 0,21%	
Zn: 0,01%		
Cu: 0,01%		
B: 0,002%		
Mo: 0,001%		

O: 47% Si: 28% Al: 9%

H: 0,14% C: 0,032% Cl: 0,02%

Ti: 0,44% F: 0,07% Sr: 0,045%

Ba: 0,04% Cr: 0,02% Zr: 0,016%

Toxikus elemek:

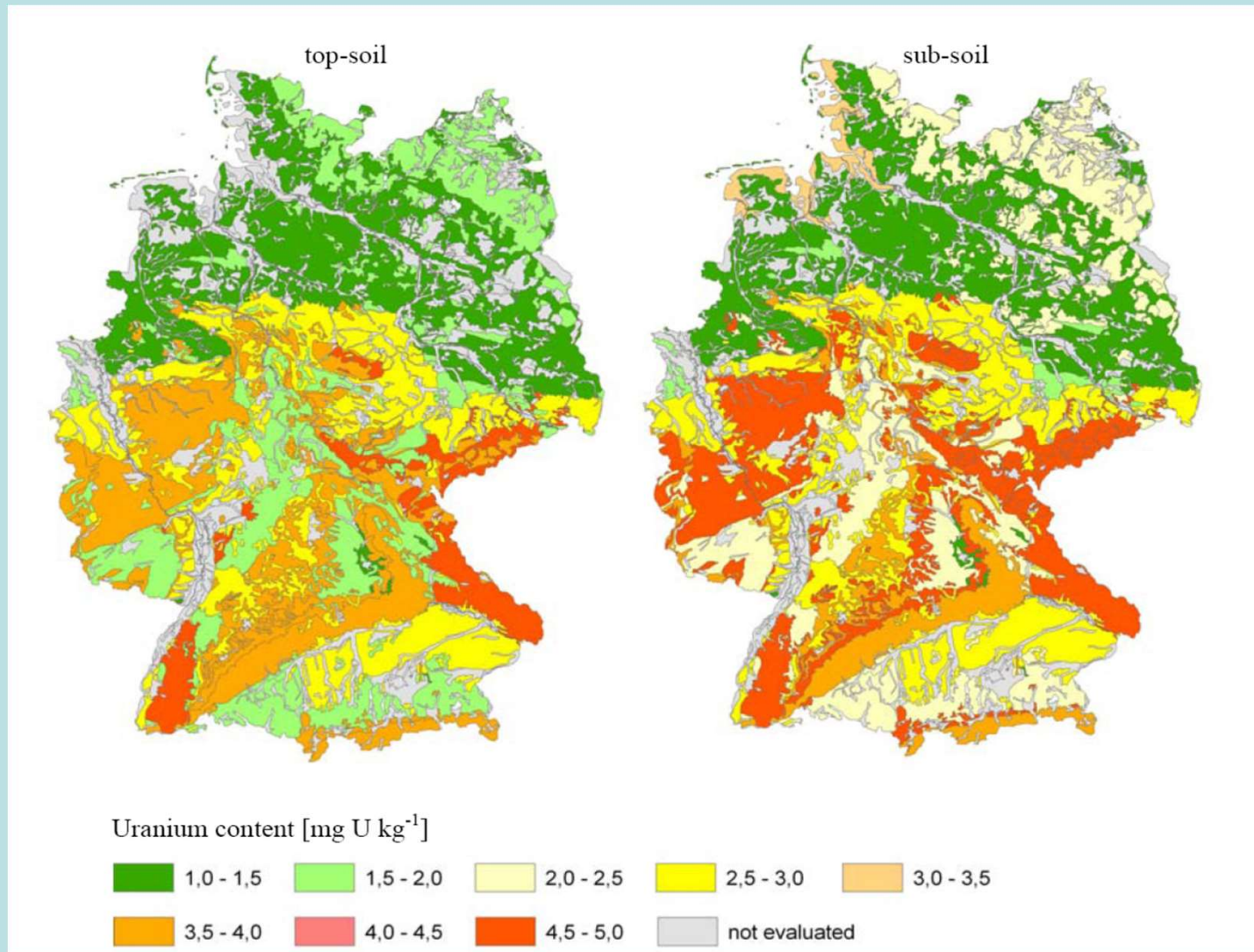
Pb: 0,002%(20 ppm) Cd Hg As

Radioaktív elemek:

U ⁴⁰K (0,012%) mest.: ⁹⁰Sr ⁶⁰Co ¹³¹I

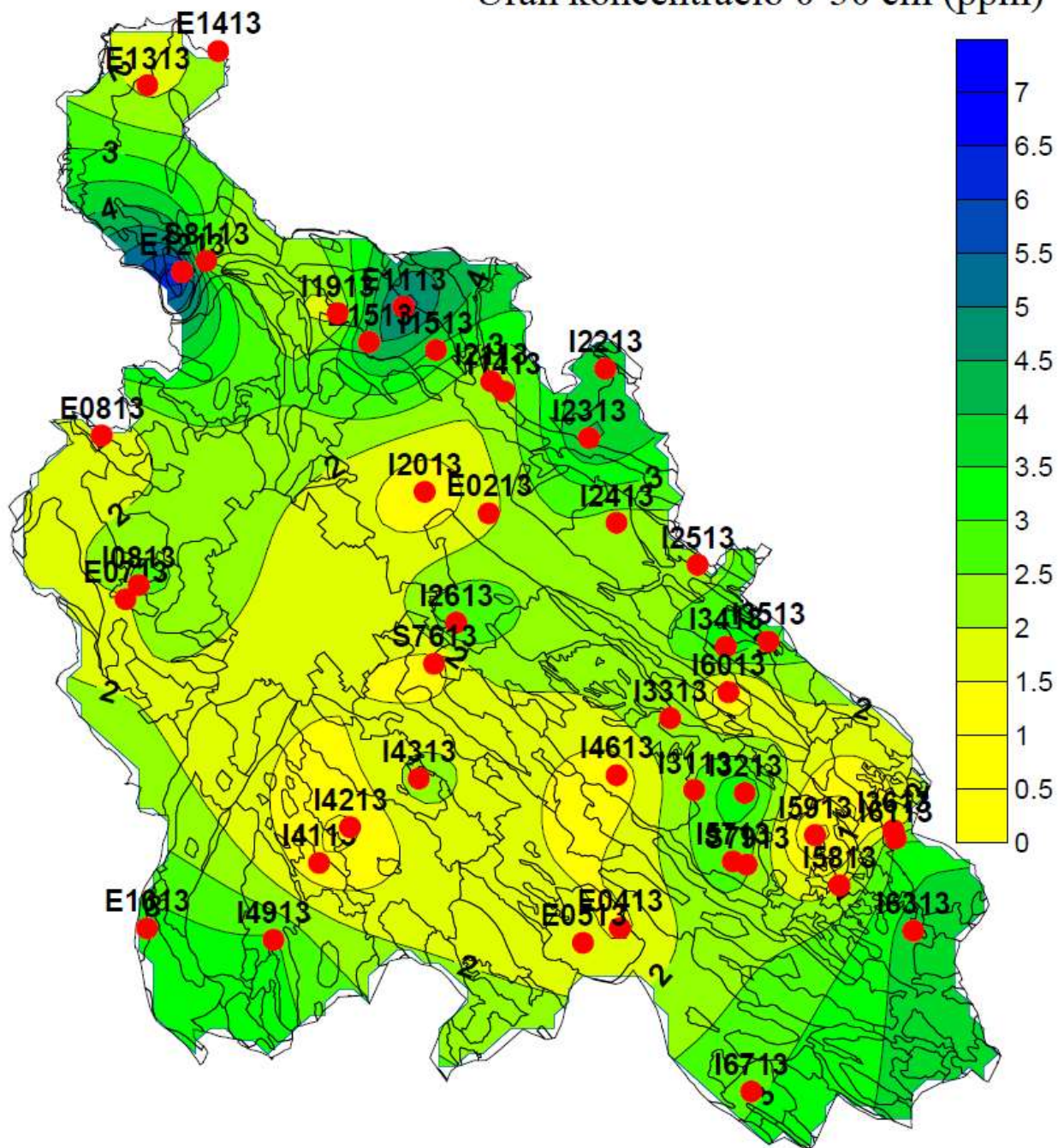
Pb 10-67 ppm szennyezetlen talajokban

Urangehalt der deutschen Böden:



Urangehalt (mg U kg^{-1}) der deutschen Ober- (links) und Unterböden (rechts), dargestellt nach DeKok und Schnug (2008)

Urán koncentráció 0-30 cm (ppm)



Ioncserélő műgyanták

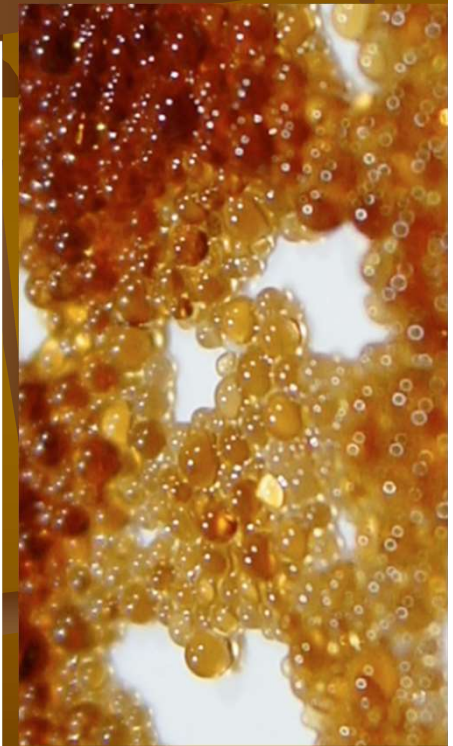
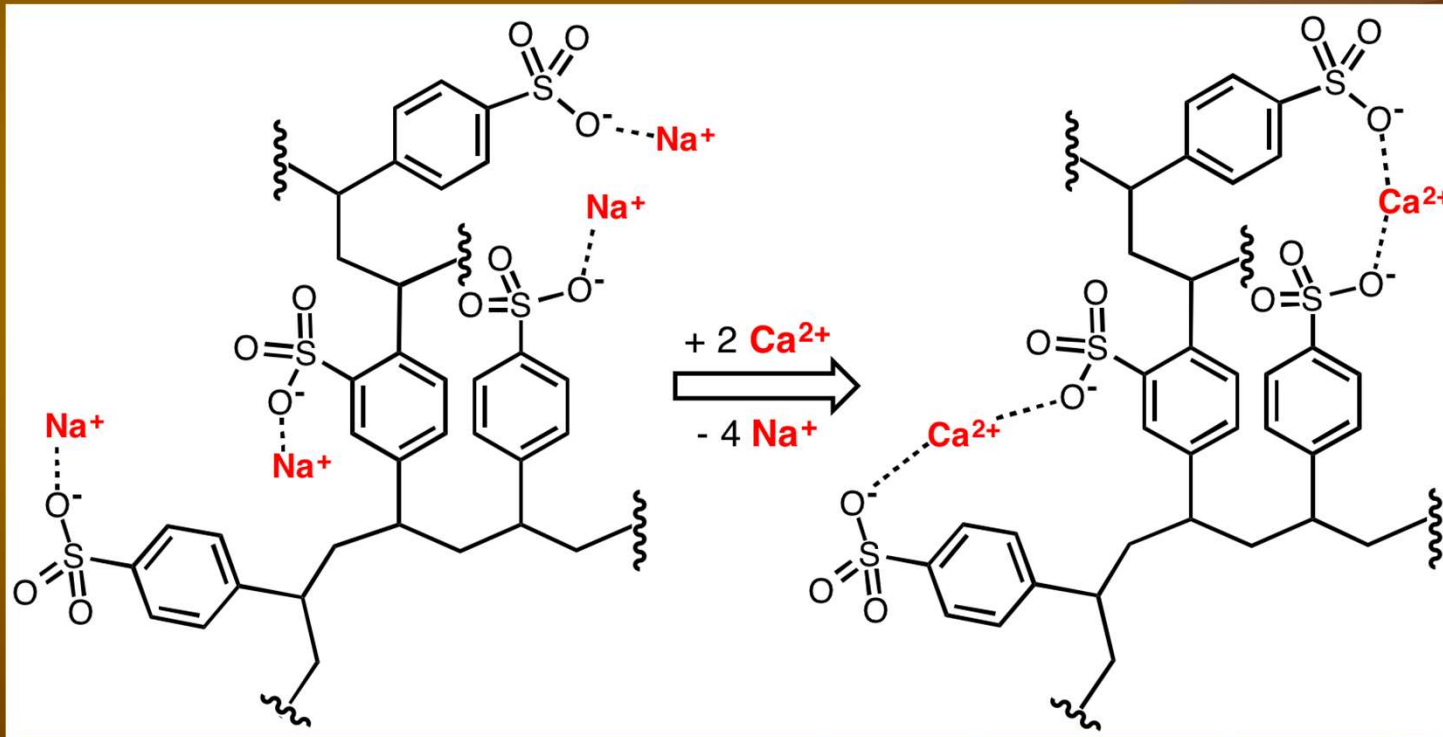
- aktív csoportokkal rendelkező polimer
 - polimer műgyanta, gyöngypolimer
 - Szilárd szemcsés ioncserélő anyagok szilárd sónak, savnak, bázisnak tekinthetők.
 - Az ioncserélő műgyanták térhálós szerkezetű szerves molekulavázból állnak, amelyen disszociációra képes aktív csoportok foglalnak helyet.
 - az aktív csoportokhoz kötődő ionok kicserélhetők:
 - protonra (H^+), Na^+ -ra >>> **KATIONCSERÉLŐ**
 - hidroxil ionra (OH^-), Cl^- -re >>> **ANIONCSERÉLŐ**
- Deszt víz:** H^+ , OH^- , **Lágy víz:** Na^+ Cl^-

Ioncserélő műgyanták

Az aktív csoport jellege szerint lehet

Gyengén savas, pl.: $-\text{COO}^-$

Erősen savas kationcserélő gyanta, pl.: $-\text{SO}_3^-$



Gyengén bázisos, pl.: $-\text{NH}_3^+$

Erősen bázisos anioncserélő gyanta, pl.: $-\text{NR}_3^+$

Ioncserélő műgyanták

Az erősen savas ioncserélők ($-\text{SO}_3^-$) általában nem szelektívek. Kötéserősség-sorrend:



A kötéserősség az ionok töltésszámának növekedésével nő.

A gyengén savas ioncserélők ($-\text{COO}^-$) kötési sorrendje:



Az erősen bázisos ioncserélők ($-\text{NR}_3^+$) kötési sorrendje:



A gyengén bázisos ioncserélők ($-\text{NH}_3^+$) kötési sorrendje:



Ioncserélő készülékek I.

- Külön ágyas berendezés ionmentes víz előállítására

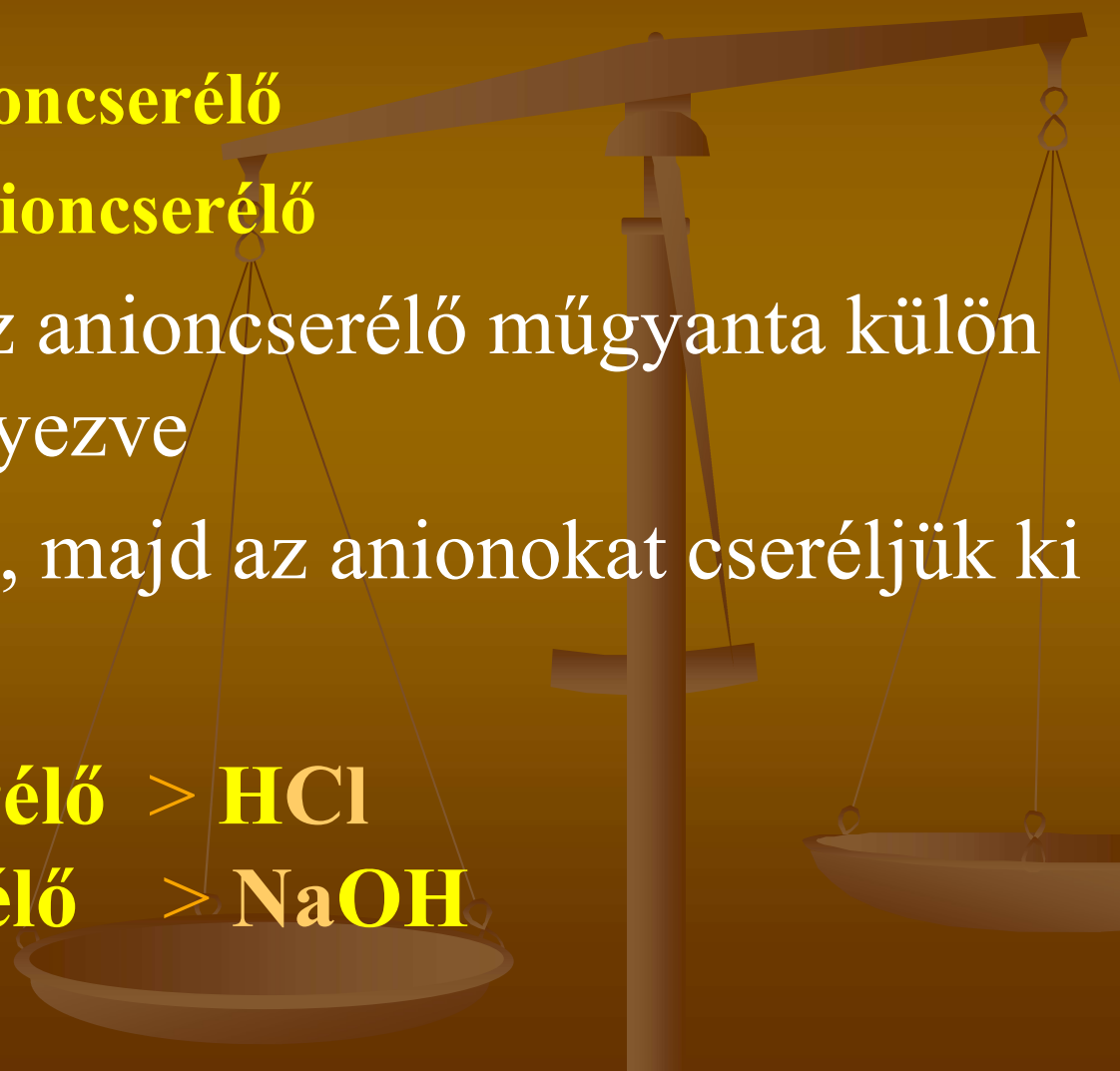
Erősen savas kationcserélő

Erősen bázisos anioncserélő

- a kationcserélő és az anioncserélő műgyanta külön oszlopban van elhelyezve
- először a kationokat, majd az anionokat cseréljük ki
- regenerálás:

kationcserélő > HCl

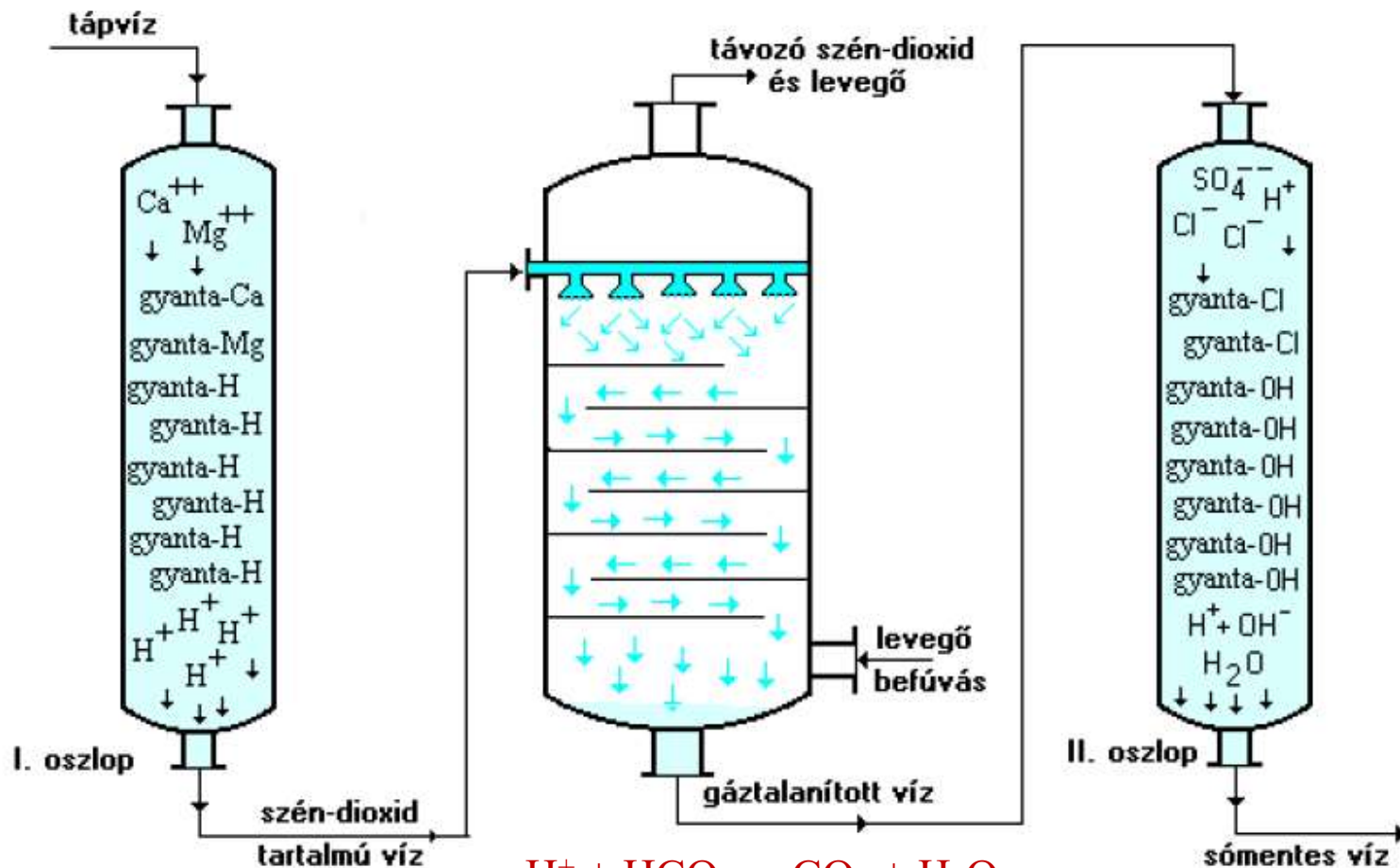
anioncserélő > NaOH



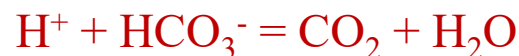


Kationcserélő

Anioncserélő



ha kimerül az oszlop
a távozó víz nem savas



ha kimerül az oszlop
a távozó víz savas

Az oszlopok sorrendje nem cserélhető fel, mert ha a tápvíz először az anioncserélő oszlopra kerül, akkor a képződő kalcium- és magnézium-hidroxid lerakódik a gyantára.

Ioncserélő készülékek II.

Kevertágyas berendezések

- a kationcserélő és az anioncserélő műgyanta egy oszlopban van elhelyezve
- egyszerre cseréli a kationokat és az anionokat
- **Ionmentes víz előállító - regenerálása:**
a gyártó regenerálja
(szeparálás után, külön regenerálás HCl, ill. NaOH)

Jellemzően a külön ágyas berendezés után csatlakoztatva
ionmentes víz előállítás

Kevertágyas vízlágyító berendezés

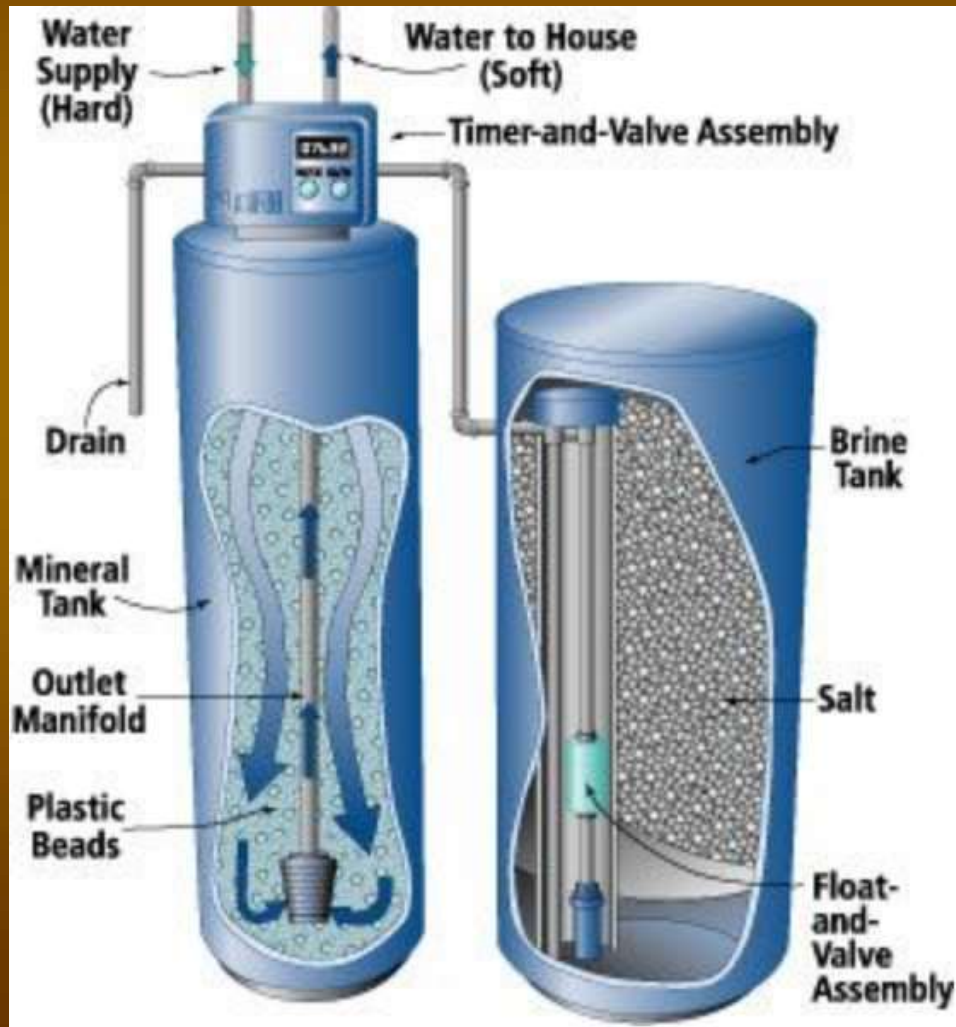


Anioncserélő



Ca, Mg-sók (HCO₃⁻) → NaCl

**Regenerálás: tömény NaCl old.
Egyensúly eltolás koncentrációval**



< sótartály
Tömény NaCl



Ioncserélő
betét

<https://haztartasigepszervizes.hu/mosogatogep-so/>

Mosogatógép - vízlágyító

<https://knoxvillewatertreatment.com/how-water-softeners-work/>

Természetes ioncserélők

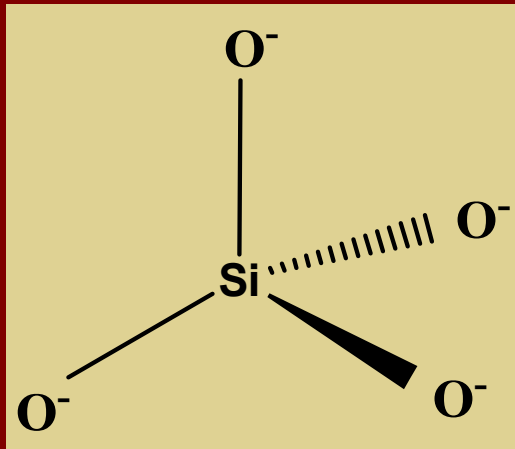
Ioncsere során szilárd- és folyadékfázisban levő ionok között alakul ki egyensúly.

A természetes ioncserélő jellemzően aluminoszilikátok:
zeolitok, agyagásványok, (humuszanyagok)

A polikovasav sóinak tekinthetők – a savmaradék ionok a szilárd anyaghoz kötve vannak, csak a pozitív ionok (fémionok, hidrogén ion) cserélődik az oldatban levő pozitív ionokkal. Ioncserélő tulajdonsággal rendelkeznek a humuszanyagok is.

A természetes ioncserélőket a hulladékgazdálkodásban jellemzően veszélyes anyagok ionjainak megkötésére használják.

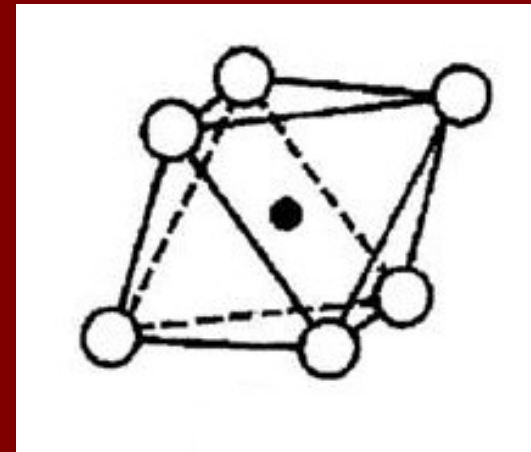
Agyagásványok szerkezete



Si - O tetraéder

Negatív töltésfelesleg, ha Al³⁺
helyettesítés

Töltések kialakulása



Al - O,OH oktaéder

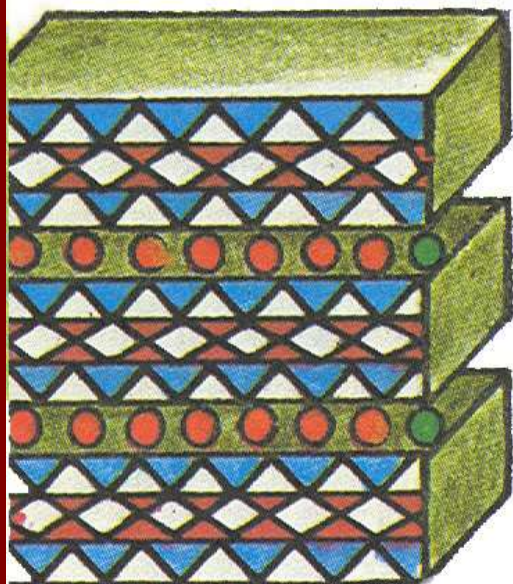
Negatív töltésfelesleg, ha
Mg²⁺, Fe²⁺ helyettesítés

- **állandó töltés**

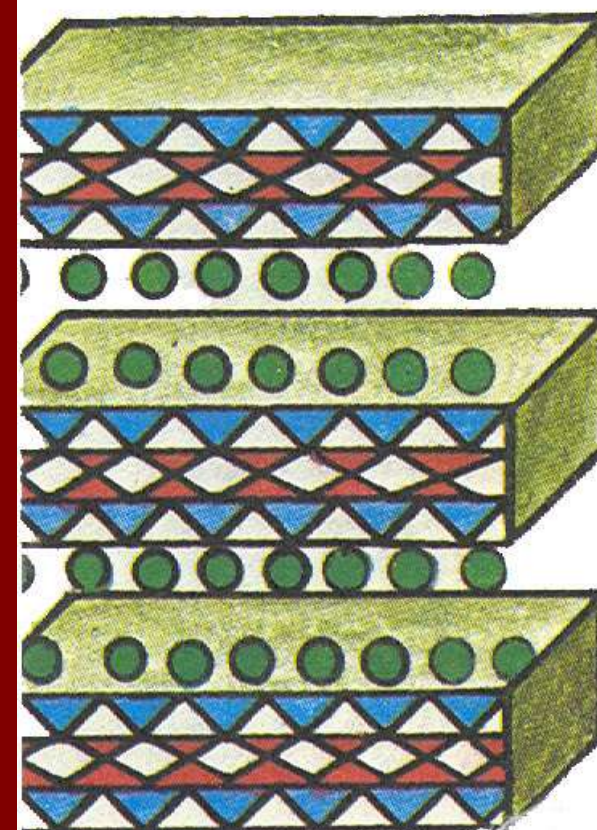
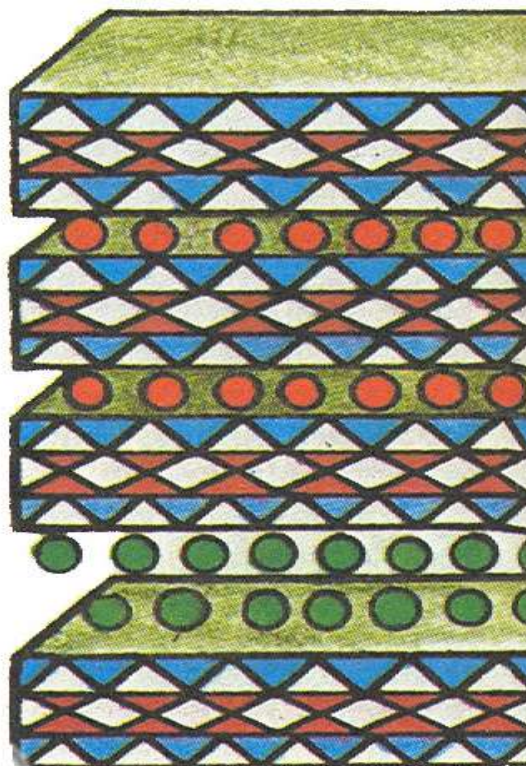
- **pH -tól függő töltés**

Agyagásványok szerkezete



illit



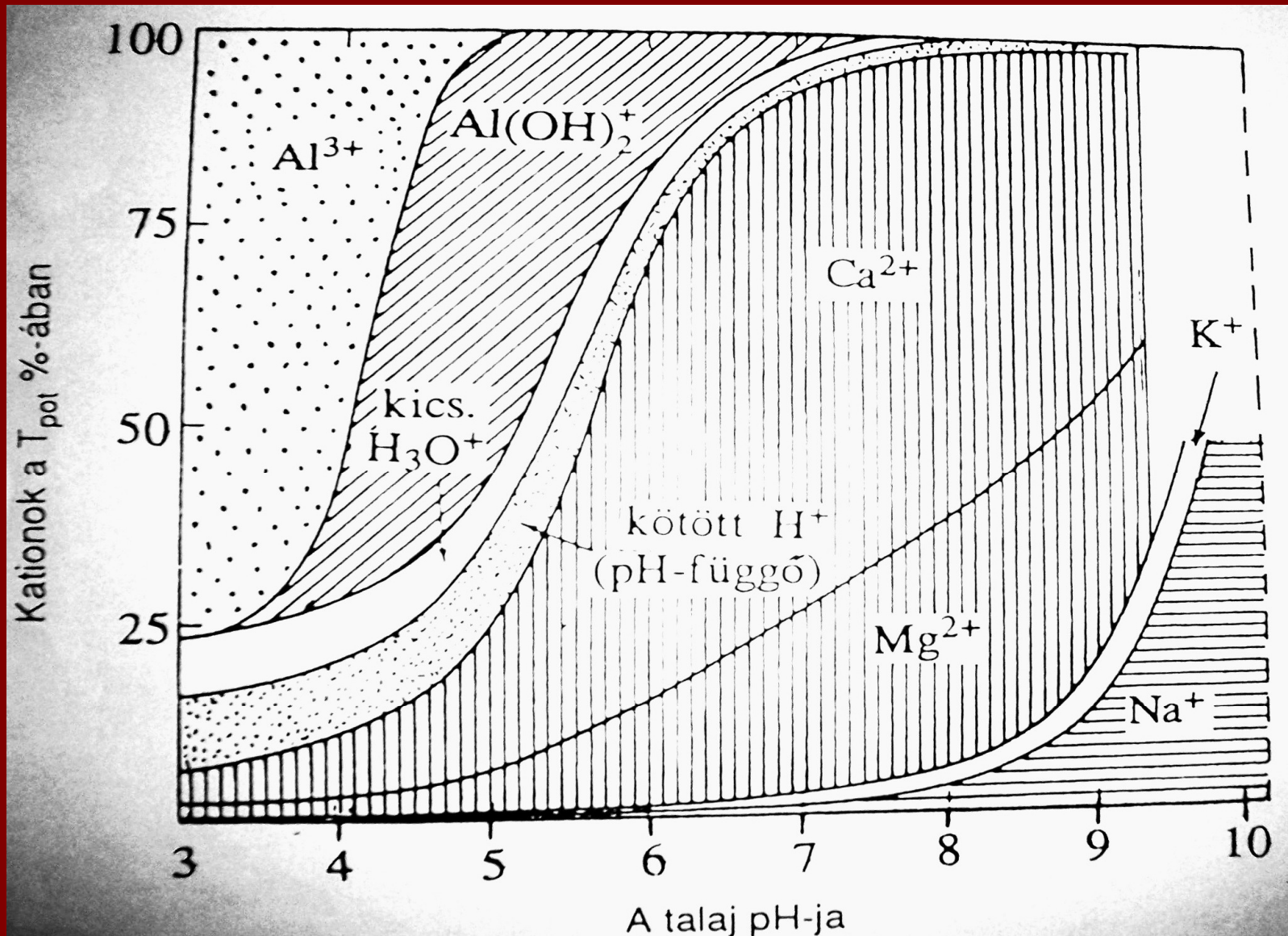
átmeneti típusú
agyagásvány



m
o
n
t
m
o
r
i
l
l
o
n
i
t

-  K
-  Más kation
v. víz

Kicszerélhető kationok %-os megoszlása a pH függvényében



Zeolitok

Hidrotermális keletkezés.
Vulkanikus kiömlési kőzetek
hólyagos üregeiben gyakoriak.

Molekulárisan kötött vizüket
hevítés hatására elvesztik.

Mikron nagyságrendű üregek,
lyukacsok képződnek, melyek
molekulaszűrőként működnek.

Nagy felületű ioncserélő is.

Vízlágyítás (mosószeradalék),
baktérium szűrés, a radioaktív
szennyeződések és a
nehézfémionokat, megkötik,
koncentrálják.

