

ONTZURING VAN WATER MET BEHULP
VAN DOLOMITISCH FILTERMATERIAAL

door ir.G.K.Reijnen

Mededeling nr. 47 van het KIWA

Rapport van de
Commissie Grondwaterzuivering.

Rijswijk, juni 1976

<u>INHOUD</u>	Pag.
SAMENVATTING	3
SUMMARY	5
1 INLEIDING	7
2 SAMENSTELLING EN FABRICAGE VAN DE DOLOMITISCHE FILTERMATERIALEN	10
2.1 De natuurlijke halfgebrande dolomitische filtermaterialen	10
2.2 De synthetische filtermaterialen	13
3 CHEMISCH- EN RÖNTGENANALYTISCH ONDERZOEK NAAR DE SAMENSTELLING VAN MAGNO-DOL, AKDOLIT-SPLIT, MAGNO-SYN EN AKDOLIT-GRAN	16
3.1 Onderzochte monsters	16
3.2 Chemische analyses	17
3.3 Röntgendiffractie analyses	19
3.4 Bespreking van de analyseresultaten	20
3.4.1 De halfgebrande natuurlijke dolomiet	20
3.4.2 De synthetische ontzuringsmaterialen	20
4 CHEMISCHE ASPECTEN VAN DE ONTZURING MET HALF- GEBRANDE NATUURLIJKE DOLOMIET EN DAARAAN VER- WANTE SYNTHETISCHE ONTZURINGSMATERIALEN	22
4.1 De ontzuring van Magno-dol en Akdolit-split	22
4.1.1 Theorie	22
4.1.2 Praktijk beschreven in de literatuur	25
4.2 De ontzuring met Magno-syn en Akdolit-gran	26
4.2.1 Aanvullende beschouwing	26
4.2.2 Het verschil in ontzuringscapaciteit tussen Magno-syn en Magno-dol	27

	Pag.
5. DE INVLOED VAN DE SAMENSTELLING VAN HET RUWE WATER OP DE ONTZURING	30
5.1 Het aandeel van de CaCO_3 en MgO in de ontzuring	30
5.2 De ontzuringssnelheid	33
5.2.1 De invloed van de hoeveelheid HCO_3^- op de ontzuringssnelheid	33
5.2.2 De invloed van ijzer op de ontzuringssnelheid	34
5.3 De invloed van de hoeveelheid HCO_3^- op het samenkiten van het filtermateriaal	35
6. PRAKTIJKERVARING VAN DE BEDRIJFSTAK MET DOLOMITISCH FILTERMATERIAAL	37
6.1 Het vullen van filterketels met dolomitisch filtermateriaal	37
6.2 Het bijvullen van filterketels met dolomitisch filtermateriaal	40
6.3 Het discontenu bedrijven van de filtratie over dolomitisch filtermateriaal	41
6.4 Het spoelregiem	44
6.5 Materiaalverbruik	46
6.6 De invloed van ijzer en mangaan op de ontzuring	47
6.7 Doorslag van ijzer- en mangaanoxiden	48
6.8 De kwaliteit van het dolomitisch filtermateriaal	48
7. ENIGE ADVIEZEN TEN BEHOEVE VAN DE TOEPASSING VAN DOLOMITISCH FILTERMATERIAAL	49
Literatuur	52
Bijlagen:	
1 Berekening van het gehalte CaCO_3 , MgCO_3 en MgO uit de totale hardheid, de calciumhardheid, het gehalte CO_2 en het gehalte Ca(OH)_2	54
2 en 3 Resultaten van het materiaalonderzoek met behulp van röntgendiffractie, verricht door TNO	55 56

SAMENVATTING

Ontzuring van grondwater met behulp van filtratie over halfgebrande dolomitische filtermaterialen is een methode die reeds geruime tijd in de bedrijfstak wordt toegepast. Behalve natuurlijke dolomitische filtermaterialen (Magno-dol en Akdolit-split) zijn ook synthetische filtermaterialen (Magno-syn en Akdolit-gran) verkrijgbaar. Over het algemeen wordt deze ontzuringsmethode het meest toegepast bij kleine pompstations die zacht water produceren, waarbij een voldoende ontzuring door beluchting moeilijk te realiseren is, en daarom economisch minder aantrekkelijk is.

In de praktijk is gebleken dat de ontzuring volgens deze methode nog wel eens problemen oplevert, met name ten gevolge van het samenklonteren van filtermateriaal en het hoog oplopen van de pH na vullen en bijvullen van de filters.

Belangrijke oorzaken van deze problemen zijn variaties in de samenstelling van het dolomitisch filtermateriaal en een niet juiste bedrijfsvoering.

Met behulp van chemische analyse en röntgendiffractie is de samenstelling van een aantal natuurlijke en synthetische ontzuringsmaterialen onderzocht.

Hierbij kwam vast te staan dat vooral de synthetische materialen soms te veel $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bevatten, aanmerkelijk meer dan volgens de norm DIN 19621 is toegestaan.

De kans op samenbakken van filtermateriaal wordt hierdoor aanzienlijk groter.

De huidige opvattingen over het ontzuringsmechanisme worden besproken en er wordt een overzicht gegeven van de in de literatuur vermelde ervaringen met deze wijze van ontzuring. Ook een aantal praktijkervaringen van drinkwaterleidingbedrijven in Nederland worden vermeld. Tot slot worden een aantal adviezen gegeven die voor een goede toepassing van dolomitisch filtermateriaal van belang zijn.

SUMMARY

The removal of aggressive carbon dioxide from groundwater by means of filtration through half-burned dolomitic filtermaterials is a method which has been applied industrially for some time now. Besides natural dolomitic filtermaterials (Magno-dol and Akdolit-spilt) there are also syntetic materials (Magno-syn and Akdolit-gran) to be obtained. In general this method for CO₂ removal is mostly applied at small pumping stations producing water at which CO₂ removal by means of aeration or adding lime is less attractive. In practice this method for CO₂ removal sometimes appeared to give problems especially in consequence of the clotting of filtermaterial and the high pH after filling and refilling the filters. These problems are mostly caused by variation in the composition of the dolomitic filtermaterial and a wrong operation.

The composition of a number of natural and synthetic materials for CO₂ removal has been investigated by means of chemical- and Xray-analysis. From this investigation it appeared that especially the synthetic materials contain sometimes too much Ca(OH)₂, considerably more than allowed by the standard DIN 19621.

This causes a greater chance of clotting of the filtermaterial.

The present views of the mechanism of the removal of CO₂ with dolomitic filtermaterial are discussed and a summary is given of experiences with this way of CO₂ removal described in literature.

Also a number of practical experiences are mentioned of drinking water companies in The Netherlands.

Finally a number of advices are given which are important to a good practical application of dolomitic material.

1. INLEIDING

Vanaf ongeveer 1936 tot 1966 is er in West Europa door verschillende auteurs geschreven over halfgebrande natuurlijke dolomitische ontzuringsmaterialen welke bestaan uit CaCO_3 en MgO . Dit type ontzuringsmateriaal is in 1934 uitgevonden door Ritschel.

Oosteuropese, met name Oostduitse publikaties hierover zijn van recentere datum (vanaf 1964 tot 1973, Wiegleb, Böhler).

Dit type ontzuringsmateriaal wordt toegepast voor het ontzuren van zacht water, dat niet ontzuurd kan worden met marmer (CaCO_3) of magnesiet (MgCO_3).

Marmer en magnesiet kunnen alleen gebruikt worden voor het ontzuren van zeer zacht water dat vrijwel geen ijzer en mangaan bevat (Haase 1951).

Reeds in 1940 is het bestaan van Magno-syn, een synthetisch ontzuringsmateriaal dat is bereid uit dolomiet, vermeld.

Met name dit materiaal heeft de laatste jaren een aantal problemen opgeleverd bij de toepassing, zoals samenbakken van filtermateriaal en een te hoge pH van het filtraat na nieuwvulling, bijvullen of stilstand van een ontzuringsketel.

Dit rapport, dat onder auspiciën van de Commissie Grondwaterzuivering is samengesteld, bevat het resultaat van een onderzoek dat is ingesteld naar de oorzaak van deze problemen.

De Commissie Grondwaterzuivering bestaat uit de volgende leden:

dr.ir.J.W.van Lieshout, voorzitter	- Stichting Waterlaboratorium Oost
ir.G.K.Reijnen, secretaris	- KIWA N.V.
dr.M.van Ammers	- N.V. Waterleiding Friesland
drs.W.Bassie	- N.V. Watermaatschappij Zuid-West Nederland
drs.H.J.Boorsma	- Rijksinstituut voor Drinkwatervoorziening
drs.L.A.C.Feij	- Stichting Waterleidinglaboratorium Zuid
ir.J.Hrubec	- Rijksinstituut voor Drinkwatervoorziening
ir.A.N.Hulsman	- N.V. Waterleiding Maatschappij Gelderland
dr.E.J.M.Kobus	- KIWA N.V.
drs.J.van der Laan	- Waterleidingbedrijf Midden-Nederland
ir.W.A.J.Roefs	- Gemeentebedrijven Eindhoven

ir. J.C. Schippers

drs. M. Smits

drs. J.C. Sybrandi

- KIWA N.V.
- Stichting Water-
leidinglaborato-
rium Zuid
- Waterleiding
Maatschappij
Overijssel N.V.

2 SAMENSTELLING EN FABRICAGE VAN DE DOLOMITISCHE FILTERMATERIALEN

Er zijn twee groepen dolomitische filtermaterialen, namelijk de halfgebrande natuurlijke dolomitische filtermaterialen magno-dol en akdolit-split en de synthetische filtermaterialen magno-syn en akdolit-gran.

2.1 De natuurlijke halfgebrande dolomitische filtermaterialen

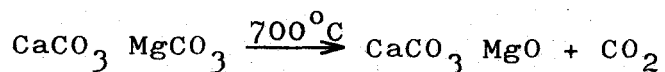
Magno-dol en akdolit-split worden vervaardigd uit dolomiet, een mengkristal dat in het ideale geval bestaat uit een gelijke hoeveelheid CaCO_3 en MgCO_3 . Niet alle dolomitische gesteenten zijn geschikt voor de bereiding van magno-dol en akdolit-split.

Zuiver dolomiet zou na het branden een te geringe slijtvastheid vertonen. Daarom is Fe SiO_3 als verontreiniging in het materiaal gewenst, aangezien dit een skelet van silikaten vormt, dat de slijtvastheid vergroot (Haase 1951).

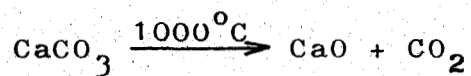
Om uit dolomiet akdolit-split of magno-dol te krijgen moet het eerst gebroken en daarna gebrand worden bij een temperatuur van circa 700°C .

Bij deze temperatuur ontleedt het MgCO_3 volledig in MgO en CO_2 , terwijl het CaCO_3 onaangetast blijft.

(Holluta, Armbruster 1953, Meuser Bourgognion 1942, Böhler 1964, Börner 1961). De ontledingsreactie verloopt volgens:



Bij temperaturen onder 650°C ontleedt het MgCO₃ volgens Haase (1951) niet volledig en bij een temperatuur van 1000°C begint het CaCO₃ te ontleden volgens:



De temperatuur waarbij CaCO₃ of MgCO₃ dissocieert tot CaO en CO₂, respectievelijk MgO en CO₂, is afhankelijk van de partiaalspanning van de CO₂.

Bij grotere korrels is een hogere temperatuur nodig omdat binnen in de korrel de CO₂ spanning hoger is dan aan de rand (Boynton 1966).

In DIN 19621 staan de volgende eisen voor de chemische samenstelling van halfgebrande dolomitische filtermaterialen vermeld. (Zie tabel 1.)

Tabel 1. Enige eisen met betrekking tot de chemische samenstelling van halfgebrande natuurlijke dolomitische filtermaterialen volgens DIN 19621, oktober 1973.

Gehalte aan MgO en Mg(OH) ₂	23 gew. % (Uitgedrukt als MgO)
Gehalte aan CaO en Ca(OH) ₂	1 gew. % (Uitgedrukt als CaO)
Gehalte aan SiO ₂	2 gew. % (Uitgedrukt als SiO ₂)

Volgens de fabrikant voldoen zowel magno-dol als akdolit-split aan de in DIN 19621 gegeven voorschriften. Voor de gemiddelde samenstelling van deze beide materialen geeft de fabrikant de in tabel 2 vermelde waarden op.

Tabel 2. De gemiddelde samenstelling van Magno-dol en Akdolit-split volgens Akdolit-Werk G.M.B.H., zoals vermeld in de werkbladen 2.01.0.0-1 en 2.02.0.0-1 van 1974.

	Magno-dol	Akdolit-split
Ca (uitgedrukt als CaO)	40,42 %	40,02 %
Mg (uitgedrukt als MgO)	25,91 %	27,29 %
Fe ₂ O ₃ } Al ₂ O ₃ }	0,62 %	0,52 %
SiO ₂	0,29 %	0,37 %
gloeiverlies = CO ₂ + H ₂ O	32,57 %	31,67 %

Aangezien alle calcium als CaO wordt opgegeven en alle magnesium als MgO, geven deze waarden te weinig informatie over de werkelijke samenstelling. Daarom is een gecombineerd chemisch- en röntgen-analytisch onderzoek naar de exacte samenstelling van beide materialen verricht. De resultaten zijn vermeld in hoofdstuk 3.

2.2 De synthetische filtermaterialen

Magno-syn en akdolit-gran bestaan uit poreuze bolvormige deeltjes.

In een octrooi dat in 1960 werd verleend aan de firma Magno-Syn-Werk (octrooi No. 94022), staat de volgende produktiemethode van synthetische ontzuringsmaterialen beschreven:

"Dolomiet wordt zolang op een geschikte hoge temperatuur gebracht tot al het calciumcarbonaat na blussen in calciumhydroxide is omgezet (dit noemt men doodbranden). Het dolomiet, dat natuurlijk ook magnesiumoxyde bevat, valt in poeder uiteen.

Het poeder wordt met een natriumcarbonaatoplossing behandeld, waardoor hercarboniseren optreedt, doch slechts zover dat hierna nog granulaten kunnen worden gevormd. Nadat men granulaten heeft gevormd worden deze met natriumcarbonaat behandeld tot al het calciumoxyde is omgezet in calciumcarbonaat. Doordat de korrels poreus zijn, dringt het natriumcarbonaat er volledig in door, zodat filterkorrels ontstaan, die uit volledig ontsloten, en overeenkomstig actief calciumcarbonaat en magnesiumhydroxyde bestaan".

Volgens Boynton (1966) hebben bij het doodbranden van dolomiet, wat geschiedt bij temperaturen tussen 1500 en 1700°C, ijzer en aluminium invloed op het verloop van het proces. Onder andere wordt de porositeit van de korrels hierdoor gereduceerd.

Gedurende het koelen kristalliseren de ijzerverbindingen op het oppervlak van de korrels, waardoor deze beschermd worden tegen destabilisering.

In de door de fabrikant uitgegeven werkbladen 11.74-2 staat vermeld dat het materiaal voldoet aan DIN 19621 (zie tabel 1).

De volgende chemische samenstelling wordt opgegeven:

Tabel 3. De gemiddelde samenstelling van Magno-syn en Akdolit-gran volgens Akdolit-Werk GMBH, zoals vermeld in de werkbladen 2.04.0.0-1 en 2.03.0.0-1 van 1974.

	Magno-syn	Akdolit-gran
Ca (uitgedrukt als CaO)	39,0 %	37,5 %
Mg (uitgedrukt als MgO)	27,5 %	25,8 %
Fe ₂ O ₃ } Al ₂ O ₃ }	0,8 %	2,2 %
SiO ₂	0,5 %	0,3 %
gloeirest = CO ₂ + H ₂ O	32,8 %	33,8 %

Ook hier geldt dat de opgegeven waarden te weinig informatie verschaffen over de juiste samenstelling van het materiaal. Een vergelijking van de chemische samenstelling van de natuurlijke en de synthetische materialen met behulp van de gegevens uit de tabellen 2 en 3 doet vermoeden dat er weinig verschil is tussen deze materialen.

In de praktijk zijn echter duidelijk verschillen gebleken tussen de werking van natuurlijke en synthetische materialen. Daarom zijn de exacte verschillen in samenstelling door röntgen- en chemisch-analytische onderzoeken bepaald. Zie voor de resultaten hoofdstuk 3.

3 CHEMISCH- EN RÖNTGENANALYTISCH ONDERZOEK NAAR DE SAMENSTELLING VAN MAGNO-DOL, AKDOLIT-SPLIT, MAGNO-SYN EN AKDOLIT-GRAN

Zoals in hoofdstuk 2 reeds is vermeld geven de door de fabrikant verstrekte gegevens over de samenstelling van de ontzuringsmaterialen te weinig exacte informatie (zie tabel 2 en 3).

Daarom werd een gecombineerd chemisch- en röntgenanalytisch onderzoek verricht om een betere indruk te verkrijgen van de werkelijke samenstelling van de ontzuringsmaterialen.

3.1 Onderzochte monsters

Van magno-dol werden monsters van twee verschillende partijen onderzocht, namelijk een oude partij (september 1974, klasse I) en een nieuwe partij (mei 1975, klasse I).

Van magno-syn werden monsters van drie verschillende partijen onderzocht namelijk magno-syn I (juli 1974), magno-syn I (mei 1975) en magno-syn 0 (mei 1975). Aangezien het mogelijk bleek het magno-syn I van de partij van juli 1974 te splitsen in een kern- en een schilgedeelte, werd van dit monster zowel de schil als de kern onderzocht. Geen van de andere onderzochte materialen waren in een schil en een kern te splitsen, ook niet het magno-syn 0 of I van de partij van mei 1975.

Opmerkingen:

1. De aanduiding 0 of I heeft betrekking op de korrelgrootte
0 = 0,5 - 1,2 mm
I = 0,5 - 2,5 mm
2. De genoemde data zijn leveringsdata, geen produktiedata.
3. Van Magno-syn I werd tevens alleen chemisch-analytisch een aantal monsters onderzocht van materiaal dat werd geleverd na mei 1975.

3.2 Chemische analyses

Van de verschillende monsters werden de volgende gehalten bepaald:

calcium en totale hardheid, titrimetrisch met EDTA volgens de Standard Methods (1971)

CO₂ volgens DIN 19621

Ca(OH)₂ volgens DIN 19621.

Met behulp van deze resultaten werd het gehalte aan CaCO₃, MgCO₃ en MgO berekend (bijlage 1).

Resultaat

In tabel 4 is van de verschillende ontzuringmaterialen de chemisch-analytisch bepaalde samenstelling en de hieruit berekende samenstelling weergegeven in procenten.

Tabel 4. De chemisch-analytisch bepaalde samenstelling van enige monsters van dolomitische filtermaterialen in % en de hieruit berekende samenstelling in %.

Samenstelling							
	analytisch bepaald in %				berekend in %		
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	CO ₂	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	MgCO ₃	MgO
<u>Magno-dol I</u>							
september '74	29,0	14,9	31,3	<1(0,5)	71,9	-	24,7
mei '75	28,0	15,2	31,4	<1(0,35)	69,5	1,5	24,7
<u>Akdolit-split I</u>							
mei '75	26,0	14,9	23,2	<1(0,3)	64,5	11,1	19,5
<u>Magno-syn I</u>							
juli '74 kern	26,5	15,2	25,5	20,4	38,6	16,3	17,5
juli '74 schil	26,6	15,4	27,7	12,9			
mei '75	26,6	14,7	25,6	6,5	57,7	4,5	22,2
<u>Magno-syn I</u>							
juni '75	24,9	17,6	26,3	1,9	59,8	-	29,3
augustus '75	25,3	16,7	27,2	2,0	60,5	-	27,8
september '75	27,0	15,6	26,4	2,7	64,0	-	26,0
november '75	27,3	15,6	23,1	3,0	62,5	-	26,0
<u>Magno-syn 0</u>							
mei '75	30,1	17,7	11,4	35,4	27,2	-	29,5
<u>Akdolit-gran I</u>							
mei '75	27,0	14,2	26,0	4,5	61,4	-	23,7

Opmerking:

De getallen tussen haakjes zijn de bepaalde waarden. In verband met de nauwkeurigheid van de analysemethode lijkt het echter beter het resultaat op te geven als < 1.

3.3 Röntgendiffractie analyses

Een kwantitatieve analyse met behulp van röntgen-diffractie uitgevoerd door TNO leverde de volgende gegevens op over de samenstelling van de ontzuringsmaterialen (zie bijlagen 2 en 3).

Tabel 5. De chemische samenstelling van enige monsters van dolomitische filtermaterialen bepaald met behulp van röntgendiffractie.

	Samenstelling in %						
	dolomiet $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	CaCO_3	MgO	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	kwarts SiO_2	* rest= amorf
<u>Magno-dol I</u>							
september '74	2,6 \pm 0,5	80 \pm 4	12,0 \pm 1	-	-	-	5,4
mei '75	2,0 \pm 1	74 \pm 4	17 \pm 2	-	-	-	7,0
<u>Akdolit-split I</u>							
mei '75	24 \pm 2	59 \pm 3	15 \pm 2	-	-	0,5	2,0
<u>Magno-syn I</u>							
juli '74 kern	41 \pm 2	11,0 \pm 1	12,5 \pm 1	-	16,0 \pm 2	0,5	19,5
juli '74 schil	40 \pm 2	17,0 \pm 1	12,5 \pm 1	-	7,5 \pm 1	0,5	23,0
mei '75	16 \pm 2	55 \pm 3	9 \pm 2	7 \pm 2	4,0 \pm 1	0,5	8,5
<u>Magno-syn 0</u>							
mei '75	2 \pm 1	23 \pm 2	18 \pm 2	10 \pm 2	29 \pm 2	-	18,0
<u>Akdolit-gran I</u>							
mei '75	-	53 \pm 3	13 \pm 2	15 \pm 2	4,0 \pm 1	-	15,0

* Met behulp van röntgendiffractie zijn geen gegevens te verkrijgen over de samenstelling van het amorphe materiaal.

3.4 Bespreking van de analyseresultaten

De resultaten van de chemische en de röntgendiffractie analyses zijn niet geheel gelijk. Dit wordt mede veroorzaakt door het feit dat met behulp van röntgendiffractie slechts het gehalte aan kristallijne componenten kan worden bepaald.

De gegevens van beide analysemethoden vullen elkaar echter wel aan. Chemisch is het gehalte aan dolomiet niet te bepalen, maar met behulp van röntgendiffractie wel.

3.4.1 De halfgebrande natuurlijke dolomiet

De beide monsters magno-dol I voldoen chemisch gezien aan de norm DIN 19621 (zie tabel 1 en tabel 4).

Het onderzochte akdolit-split bevat minder MgO dan is voorgeschreven in de norm DIN 19621. Het materiaal is vermoedelijk niet voldoende gebrand, gezien het vrij hoge gehalte dolomiet (zie tabel 5). Zie voor de produktiemethode hoofdstuk 2 paragraaf 1.

3.4.2 De synthetische ontzuringsmaterialen

Bekijkt men het Ca- en Mg-gehalte, dan krijgt men de indruk dat de samenstelling van de synthetische ontzuringsmaterialen redelijk constant is.

Bekijkt men echter de overige analyseresultaten, dan blijkt dat de onderzochte monsters van deze materialen gezien hun chemische samenstelling niet voldoen aan de norm DIN 19621. Deze norm heeft overigens alleen betrekking op halfgebrande natuurlijke dolomiet.

Vooral het magno-syn dat in juli 1974 werd geleverd bevat veel Ca(OH)_2 . Dit is vermoedelijk te wijten aan het onvolledig recarboneren van het doodgebrande dolomiet. Ook varieert de hoeveelheid dolomiet en het gehalte amorf materiaal sterk per monster. Het voorkomen van dolomiet in het materiaal is een gevolg van het niet voldoende doodbranden van het dolomiet. Zie voor de produktiemethode hoofdstuk 2 paragraaf 2. In hoofdstuk 4 paragraaf 2.1 zal duidelijk worden gemaakt welke gevolgen het voor de bedrijfsvoering heeft als het ontzuringsmateriaal een aanzienlijke hoeveelheid Ca(OH)_2 bevat.

Opmerking:

Het feit dat de synthetische ontzuringsmaterialen niet voldoen aan de norm DIN 19621 betekent niet dat ze onbruikbaar zijn voor de ontzuring. De toepassing ervan vraagt echter wel bepaalde voorzorgsmaatregelen. Zie hoofdstuk 7.

4 CHEMISCHE ASPECTEN VAN DE ONTZURING MET HALFGEBRANDE NATUURLIJKE DOLOMIET EN DAARAAN VERWANTE SYNTHETISCHE ONTZURINGSMATERIALEN

De werkzame bestanddelen van de dolomitische filtermaterialen zijn: MgO , $CaCO_3$ en $Ca(OH)_2$.

$Ca(OH)_2$ mag volgens DIN 19621 slechts in zeer geringe hoeveelheid aanwezig zijn (zie tabel 1).

De synthetische ontzuringsmaterialen bevatten echter wel een hoeveelheid $Ca(OH)_2$, welke bij sommige onderzochte monsters magno-syn vrij groot bleek te zijn (zie hoofdstuk 3).

Vanwege de grote invloed van het $Ca(OH)_2$ op de ontzuring wordt de ontzuring met synthetische ontzuringsmaterialen apart behandeld.

4.1 De ontzuring met magno-dol en akdolit-split

4.1.1 Theorie

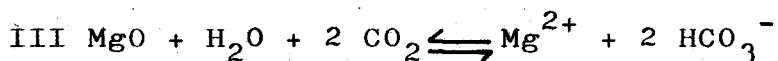
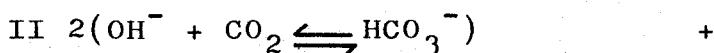
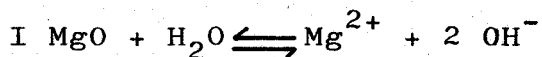
De ontzuring met magno-dol en akdolit-split vindt plaats met MgO en $CaCO_3$.

Ten gevolge van het brandingsproces is het contactoppervlak van de beide natuurlijke halfgebrande dolomitische filtermaterialen magno-dol en akdolit-split vergroot. Het materiaal is namelijk poreus geworden door de verwijdering van CO_2 en het hydraatwater van $FeSiO_3$.

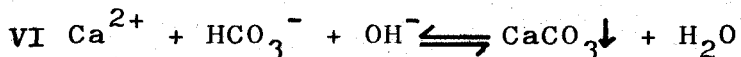
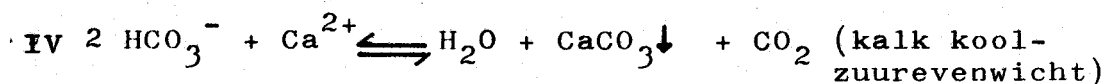
(Holluta en Armbruster (1955).)

In beide materialen zijn de werkzame stoffen in een reactievere vorm aanwezig dan in andere ontzuringsmaterialen, zoals marmer en magnesiet (Schäfer 1966).

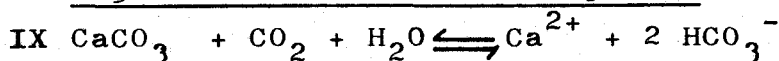
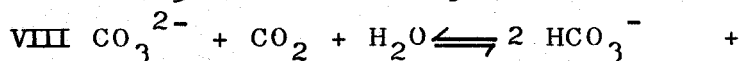
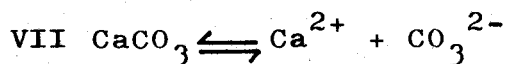
Het ontzuringsmechanisme is nog geen volledig duidelijke zaak. Het is afhankelijk van veel factoren, en derhalve moeilijk ondubbelzinnig vast te stellen. Verschillende auteurs (Meuser Bourgognion (1942), Börner (1959), Holluta en Armbruster (1953)) beschreven het hierna beschreven reactiemechanisme. De volgende reactievergelijkingen spelen een rol:



Dit is de totaalvergelijking voor de ontzuring met MgO



Dit is de totaalvergelijking voor het neerslaan van CaCO_3 in alkalisch milieu



Dit is de totaalvergelijking voor de ontzuring met CaCO_3

De ionenvergelijkingen zijn ontleend aan Holluta (1966).

Het MgO lost snel op volgens vergelijking I. Rond de korrels ontstaat zodoende een waterfilm (diffusielaag) met een hoge Mg^{2+} -concentratie en een (ten gevolge van de hoge OH^- -concentratie) hoge pH (de pH van een verzadigde $Mg(OH)_2$ -oplossing is 11 bij 25 °C, Stumm, Morgan (1970)). In de praktijk is gebleken dat tijdens de eerste uren van de filtratie het filtraat een pH van circa 10 kan hebben.

De OH^- -ionen in de diffusielaag reageren met CO_2 volgens vergelijking II.

Het gevormde HCO_3^- reageert ten gevolge van de hoge pH aan het oppervlak van de MgO-kristallen verder met de OH^- en Ca^{2+} -ionen onder vorming van $CaCO_3$, dat zich afzet op het oppervlak van de MgO-kristallen volgens vergelijking VI.

Ten gevolge van het afsluiten van het MgO-oppervlak van het omringende water en de afname van de hoeveelheid MgO in het filtermateriaal lost er minder MgO op.

De ontzuringssnelheid volgens vergelijking III neemt daardoor af.

De pH daalt hierdoor en het $CaCO_3$ dat neergeslagen is en het $CaCO_3$ uit het filtermateriaal, lost op en neemt deel aan de ontzuring volgens vergelijking IX. Na enige tijd zal er bij gelijkblijvende kwaliteit van het ruwe water een evenwichtssituatie ontstaan zodat de verhouding van het verbruik van MgO en $CaCO_3$ voor de ontzuring constant wordt.

Bepaling van de Mg/Ca-verhouding van nieuw en gebruikt materiaal toont aan dat de verhouding Mg/Ca aanvankelijk sneller afneemt dan na enige tijd en tenslotte nog maar nauwelijks verandert.

Volgens Börner en Reif (1951) maken deze gegevens de bovenstaande theorie aannemelijk. Geen van de auteurs levert echter een afdoend bewijs voor deze theorie.

4.1.2 Praktijk beschreven in de literatuur

Om te voorkomen dat CaCO_3 wordt afgezet is het van belang dat de filterinstallatie en de filtratiesnelheid zodanig gedimensioneerd worden, dat het CaCO_3 -neerslag dat zich tussen en op de korrels heeft afgezet, de kans krijgt weer op te lossen. In de praktijk blijkt echter dat niet alle CaCO_3 oplost, zodat het noodzakelijk is dat het filter regelmatig effectief gespoeld wordt om samenkoeken van het filtermateriaal te voorkomen.

Van magno-dol en akdolit-split is bekend dat tijdens de inwerkperiode van nieuw filtermateriaal frequenter gespoeld moet worden dan bij reeds gebruikt materiaal (Meuser Bourgognion (1942) Splindler (1966)). De reden hiervan is dat bij het starten van de filtratie na nieuwvulling het in het filter aanwezige water in zijn geheel sterk alkalisch reageert door de aanwezigheid van opgelost $\text{Mg}(\text{OH})_2$. De kans op samenkoeken is dan groter dan bij continue filtratie omdat er meer CaCO_3 neerslaat. Tevens verklaart dit waarom het filtraat tijdens de eerste uren van de filtratie een pH kan hebben van circa 10.

Vooraf tijdens de eerste filtratieperioden dient dus frequent en effectief gespoeld te worden.

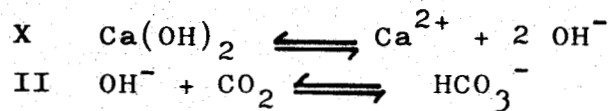
4.2 De ontzuring met Magno-syn en Akdolit-gran

4.2.1 Aanvullende beschouwing

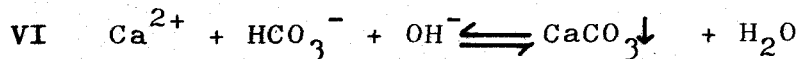
Zoals reeds is vermeld, bevatten de synthetische ontzuringsmaterialen Magno-syn en Akdolit-gran meer $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dan de halfgebrande natuurlijke dolo-mitische filtermaterialen.

De ontzuring verloopt op dezelfde wijze als in hoofdstuk 4 is beschreven, met dien verstande dat naast de hier beschreven processen ook ontzuring door $\text{Ca}(\text{OH})_2$ optreedt.

De pH van een verzadigde oplossing van $\text{Ca}(\text{OH})_2$, namelijk 12,3 bij 25 °C (Stumm, Morgan (1970)), is hoger dan die van een verzadigde oplossing van $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (pH = 11 bij 25 °C, Stumm, Morgan 1970). Het $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zal daarom, afhankelijk van het gehalte ervan in het materiaal, een relatief groot aandeel hebben in de ontzuring, welke verloopt volgens de reacties:



Ten gevolge van de hogere pH en de grotere hoeveelheid Ca^{2+} -ionen is de kans op neerslag van CaCO_3 volgens vergelijking IV groter:



Door het neerslaan van het CaCO_3 op het oppervlak van het filtermateriaal en de afname van de hoeveelheid Ca(OH)_2 in het filtermateriaal wordt het aandeel van de Ca(OH)_2 in de ontzuring minder. Net als bij de natuurlijke dolomitische filtermaterialen zal zich op den duur een evenwicht instellen, waarna de verhouding van het verbruik van Ca(OH)_2 , MgO en CaCO_3 voor de ontzuring gelijk blijft.

De kans op samenkiten bij gebruik van deze filtermaterialen is gezien het bovenstaande groter dan bij natuurlijke dolomitische filtermaterialen. Goed spoelen van het filter, vooral als er nieuw materiaal is toegevoegd, is daarom noodzakelijk.

4.2.2 Het verschil in ontzuringscapaciteit tussen Magno-syn en Magno-dol

Schilling (1939/1940) vermeldt dat men bij gebruik van Magno-syn 20 gewichts % filtervulling minder nodig heeft dan bij gebruik van Magno-dol.

Per gram CO₂ is het verbruik in praktijkinstallaties gemiddeld voor Magno-syn 1,1 gram en voor Magno-dol 1,3 gram. Armbruster geeft voor Magno-syn een verbruik van 0,7-1,1 gram/gram CO₂ en voor Magno-dol 1,15-1,3 gram/gram CO₂ op.

Met behulp van gegevens van de fabrikant over de benodigde hoeveelheid filtermateriaal voor de ontzuring per volume- en tijdseenheid ("Einsatzmenge") is te berekenen hoeveel gewichtsprocenten Magno-syn men minder nodig heeft dan Magno-dol voor de ontzuring, bij verschillende gehalten HCO₃⁻ en agressief CO₂. Zie tabel 6. (Zelfde korrelklasse, T = 10 °C.)

Opmerking: Deze tabel is berekend met behulp van vrij oude gegevens over Magno-syn, omdat een nieuw werkblad met "Einsatzmengen" voor Magno-syn en Akdolit-gran nog in bewerking is (1975).

De tabel dient daarom slechts ter illustratie en mag niet worden gebruikt voor berekeningen.

Tabel 6. Het verschil in ontzuringscapaciteit tussen Magno-syn en Magno-dol in %, als functie van het gehalte HCO₃⁻ en CO₂ in het ruwe water.

		HCO ₃ ⁻ in mmol/l (°d)							
		0,36(1)	0,72(2)	1,07(3)	1,43(4)	1,79(5)	2,15(6)	2,5(7)	2,86(8)
CO ₂ agressief in mmol/l (mg/l)	0,23(10)	29	33	35	39	35	43	41	46
	0,34(15)	24	26	28	31	34	35,6	39	40
	0,45(20)	20	23	25	27	30	33	34	35
	0,57(25)	14	17	19	20,5	25	32	32	
	0,68(30)	8	24	17	22	33			
	0,8(35)	6	8,5	14	19				
	0,91(40)	4	6,6	12					

Duidelijk blijkt uit tabel 6 dat er volgens de oude dimensioneringsgegevens van de fabrikant verschil is in de ontzuring capaciteit van Magno-syn en Magno-dol. Het verschil in ontzuring capaciteit wordt groter bij een stijgende HCO_3^- -concentratie en een dalende concentratie agressief CO_2 .

Dit verschijnsel is mogelijk als volgt te verklaren: het relatieve aandeel van MgO in de ontzuring blijkt groter te worden bij een hoger gehalte aan HCO_3^- (Holluta en Armbruster 1953, 1955) zie hoofdstuk 5. Als aangenomen mag worden dat dit ook geldt voor het aandeel van het Ca(OH)_2 , zal dus bij een hoger HCO_3^- -gehalte het verschil in ontzuringssnelheid van MgO en Ca(OH)_2 duidelijker tot uiting komen en dus zal het verschil in ontzuring capaciteit van Magno-dol en Magno-syn groter worden.

Verhoging van het CO_2 -gehalte zal het relatieve aandeel van CO_2 ten opzichte van OH^- in de ontzuringssnelheid vergroten (zie de formules van de ontzuringssnelheid in hoofdstuk 5) wat tot gevolg heeft dat het verschil in ontzuringssnelheid met MgO en Ca(OH)_2 minder groot wordt.

5 DE INVLOED VAN DE SAMENSTELLING VAN HET RUWE WATER
OP DE ONTZURING

5.1 Het aandeel van de CaCO₃ en MgO in de ontzuring

Uit proefnemingen van Holluta en Armbruster (1953, 1955) is gebleken dat het vrij CO₂-gehalte en het bicarbonaatgehalte van het ruwe water de onderlinge bijdrage van de beschreven reacties beïnvloeden.

In de volgende tabel van Holluta en Armbruster (1955) wordt, bij verschillende gehalten bicarbonaat en agressief CO₂ van het ruwe water, aangegeven welk percentage van de CO₂-verwijdering door CaCO₃-ontzuring en welk percentage door MgO-ontzuring wordt veroorzaakt.

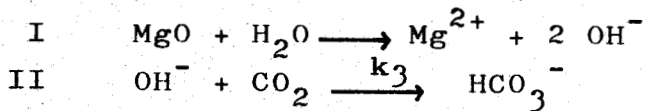
Tabel 7. Het relatieve aandeel van CaCO₃ en MgO in de ontzuring bij verschillende gehalten bicarbonaat en kooldioxyde.

bicarbonaat- gehalte mmol/l (°dH)	agressief CO ₂ mmol/l (mg/l)	toenamepercentage bicarbonaat- gehalte ten gevolge van ontzuring met:	
		CaCO ₃	MgO
1,1 (3,08)	0,48 (21)	63	37
1,1 (3,08)	0,74 (32,4)	60,5	39,5
1,1 (3,08)	1,45 (64,0)	56,2	43,8
2,15(6,02)	0,33 (14,5)	53	47
2,85(7,98)	1,52 (67,0)	29,3	70,7
2,9 (8,12)	0,77 (34,0)	10,5	89,5
2,9 (8,12)	1,16 (51,0)	18,6	81,4
5,05(14,14)	0,28 (12,3)	0	100
5,05(14,14)	0,88 (38,5)	0	100
5,05(14,14)	1,64 (72,0)	5,5	94,5

Duidelijk is dat het relatieve aandeel van het CaCO_3 in de ontzuring afneemt bij verhoging van het bicarbonaatgehalte van het ruwe water.

Het CO_2 -gehalte heeft een veel geringere invloed. In een recentere publikatie verklaart Holluta deze verschijnselen met behulp van de in 4.1.1 besproken theorie. Holluta (1966)*)

De ontzuring met MgO verloopt volgens de volgende formule:



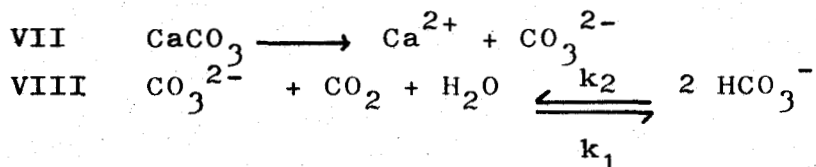
k_3 is de reactiesnelheidsconstante.

Voor de snelheid van reactie II geldt de volgende formule:

$$\text{CO}_2 \text{ afname} = \frac{-d[\text{CO}_2]}{dt} = k_3 [\text{OH}^-][\text{CO}_2]$$

$[\text{X}]$ = concentratie van component X

Voor de ontzuring met CaCO_3 gelden de volgende vergelijkingen.



k_1 en k_2 zijn reactiesnelheidsconstanten.

*) Omdat men te maken heeft met reacties in een heteroog systeem is het moeilijk precies weer te geven hoe en hoe snel de verschillende reacties verlopen. In de hier beschreven benadering van de reactiekinetiek worden aannamen gedaan waarvan de juistheid betwijfeld kan worden.

Voor de snelheid van reactie VIII naar rechts geldt:

$$-d \frac{[\text{CO}_2]}{dt} = k_1 [\text{CO}_3^{2-}] [\text{CO}_2]$$

Voor de snelheid van reactie VIII naar links geldt:

$$+ d \frac{[\text{CO}_2]}{dt} = k_2 [\text{HCO}_3^-]^2$$

Voor de totale ontzuringssnelheid met gebrande dolomiet kan geschreven worden:

$$- d \frac{[\text{CO}_2]}{dt} = k_1 [\text{CO}_3^{2-}] [\text{CO}_2] - k_2 [\text{HCO}_3^-]^2 + k_3 [\text{OH}^-] [\text{CO}_2]$$

Aangenomen is dat de reacties I en VII ten gevolge van de continue verversing snel verlopen in verhouding tot de reacties II en VIII en dus niet snelheidsbepalend zijn!

Omdat de diffusiesnelheid van de verschillende ionen welke aan de reacties deelnemen en het specifiek oppervlak van het MgO en het CaCO₃ de reactiesnelheden mede beïnvloeden, vervangt Holluta de k-waarden door k¹-waarden waarin genoemde factoren zijn ondergebracht. Uit de snelheidsvergelijking blijkt duidelijk dat het bicarbonaatgehalte van het ruwe water invloed heeft op de ontzuring met CaCO₃.

Tijdens de filtratie is boven in het filter de HCO₃⁻-concentratie van het ruwe water bepalend, verder in het filter verandert de samenstelling van het water en is dus de samenstelling ter plaatse bepalend.

5.2 De ontzuringssnelheid

5.2.1 De invloed van de hoeveelheid HCO_3^- op ontzuringssnelheid

Verschillende auteurs (Armbruster; Schlebusch, Spindler, Schäfer; Böhler) hebben zich bezighouden met de invloed van de samenstelling van het ruwe water op de ontzuringssnelheid.

Holluta (1966) zegt hierover dat dit nog niet heeft geleid tot uniforme en duidelijk verklaarbare resultaten, omdat het vroeger heeft ontbroken aan inzicht in het ontzuringsmechanisme.

Ook hebben de diverse auteurs verschillend materiaal gebruikt.

Volgens alle auteurs neemt de ontzuringssnelheid vrij sterk af bij verhoging van de HCO_3^- -concentratie in het ruwe water in het concentratiegebied van 0 tot ± 3 mmol/l (8°d).

Volgens Armbruster, Schlebusch, Spindler en Schäfer, neemt de ontzuringssnelheid weer toe bij verhoging van de HCO_3^- -concentratie boven 3 mmol/l. Böhler vindt echter een zeer geringe verandering van de ontzuringssnelheid in hetzelfde concentratiegebied.

Spindler (1966) heeft de berekeningen van de ontzuringssnelheid van Armbruster en Böhler met elkaar vergeleken en komt tot de conclusie dat de berekeningen overeenstemmen, als men uitgaat van nieuw materiaal en als de pH van het bij de ontzuring bereikte kalkkoolzuurevenwicht niet groter is dan 8,3.

Volgens Wiegleb (1970) tenslotte wordt de invloed van de HCO_3^- -concentratie op de ontzuringssnelheid minder bij toenemende looptijd van het filter.

5.2.2 De invloed van ijzer op de ontzuringssnelheid

In filters gevuld met dolomitisch filtermateriaal kan ontijzering van water optreden, waarbij onder invloed van zuurstof, $\text{Fe}_2\text{O}_3(x\text{H}_2\text{O})$ neerslaat (Wiegleb, Böhler, Voigt 1973).

De ontijzering heeft een vertragende invloed op de ontzuring.

Louwe Kooijmans (1952) is op grond van praktijkwaarnemingen tot de conclusie gekomen dat het toelaatbare ijzergehalte bij ongeveer 1 mg/l ligt. Op den duur gaat bij hogere ijzergehaltes de ontzurende werking van het filtermateriaal sterk achteruit.

Böhler (1967) heeft de invloed van het ijzergehalte op de filtratiesnelheid, waarbij het kalk-koolzuur-evenwicht bereikt wordt, onderzocht aan de hand van bedrijfsresultaten en onderzoek op semi praktische schaal.

Met de door hem berekende gemiddelde waarden zijn de volgende percentages te berekenen (tabel 8).

Tabel 8. De invloed van het Fe en Mn gehalte van het ruwe water op de ontzuringssnelheid van dolomitisch filtermateriaal.

Fe(mg/l)	Mn(mg/l)	Ontzuringssnelheid Decarbolith soort I*		(HCO ₃ ⁻ 8° d = 3 mmol/l) Decarbolith soort II	
		nieuw	ingewerkt	nieuw	ingewerkt
0	0	100 % (gesteld)	59 %	100 %	57 %
2	0,2	95 %	46 %	92 %	39 %
6	0,2	86 %	36 %	87 %	30 %

Deze percentages dienen slechts ter illustratie van de invloed van Fe (en Mn). Duidelijk blijkt dat Fe (en Mn) de ontzuringssnelheid negatief beïnvloeden.

* Decarbolith is een in Oost-Duitsland geproduceerd halfgebrand natuurlijk dolomitisch filtermateriaal.

5.3 De invloed van de hoeveelheid HCO₃⁻ op het samenkitten van het filtermateriaal

Gebleken is dat bij water met een hoog bicarbonaatgehalte het risico van samenkitten van het filtermateriaal groter is dan bij water met een laag bicarbonaatgehalte (Böhler (1967)).

Mogelijk is dit als volgt te verklaren:

In 5.1 is reeds vermeld dat bij een hoger HCO₃⁻gehalte de ontzuring voornamelijk plaatsvindt door het MgO.

Dit wordt door Holluta (1966) verklaard met het groter worden van de reactiesnelheid van reactie VI naar links (zie hoofdstuk 4.1.1), waardoor er meer CaCO₃ neerslaat dan bij een lager HCO₃⁻gehalte.

Verondersteld mag worden dat er CaCO_3 afgezet wordt op plaatsen met een hoge pH, dus op de MgO-kristallen en oplost op plaatsen met een lagere pH, dus uit CaCO_3 -kristallen.

Al vindt er in het filter geen afname van Ca^{2+} -ionen plaats, toch kunnen MgO-kristallen aan elkaar gekit worden door CaCO_3 -afzettingen.

6 PRAKTIJKERVARING VAN DE BEDRIJFSTAK MET DOLOMITISCH FILTERMATERIAAL

6.1 Het vullen van filterketels met dolomitisch filtermateriaal

Volgens het voorschrift van de fabrikant ten behoeve van het vullen, bijvullen en spoelen van filterketels met dolomitisch filtermateriaal dient men als volgt te werk te gaan (Prospekt Nr. 228): gedurende het vullen van de ketel dient men een geringe opwaartse waterstroom toe te passen. Is dit niet mogelijk dan dient men het vullen af en toe te onderbreken om het filter te spoelen.

Daarna moet het materiaal 12 uur onder water worden gezet en gedurende die periode tweemaal worden gespoeld. Grotere filterketels moeten in twee tot drie delen worden gevuld. Van het advies het filter na het vullen enige tijd onder water te zetten wijkt de fabrikant soms af. Men vult dan bijvoorbeeld het filter met 1/3 van het materiaal, spoelt het filter, en neemt het op de normale capaciteit in gebruik totdat de pH is gedaald beneden de gewenste minimum waarde. Men vult dan weer 1/3 bij, enz..

Zolang de pH boven de evenwichts-pH is spoelt men het filter tweemaal per dag ^{*)}. Opgegeven wordt dat vooral bij een zeer zacht water de pH enige weken hoger kan zijn dan de pH behorende bij het kalk-koolzuurevenwicht.

*) Uit figuur 1 blijkt duidelijk dat ten gevolge van de hoge pH ontharding optreedt in het filter. Heeft het filtraat de pH van het kalk-koolzuurevenwicht bereikt dan vindt er in het filter geen afname meer plaats van de hoeveelheid Ca^{2+} -ionen in het water en hoeft men het filter minder vaak te spoelen.

Figuur 1.

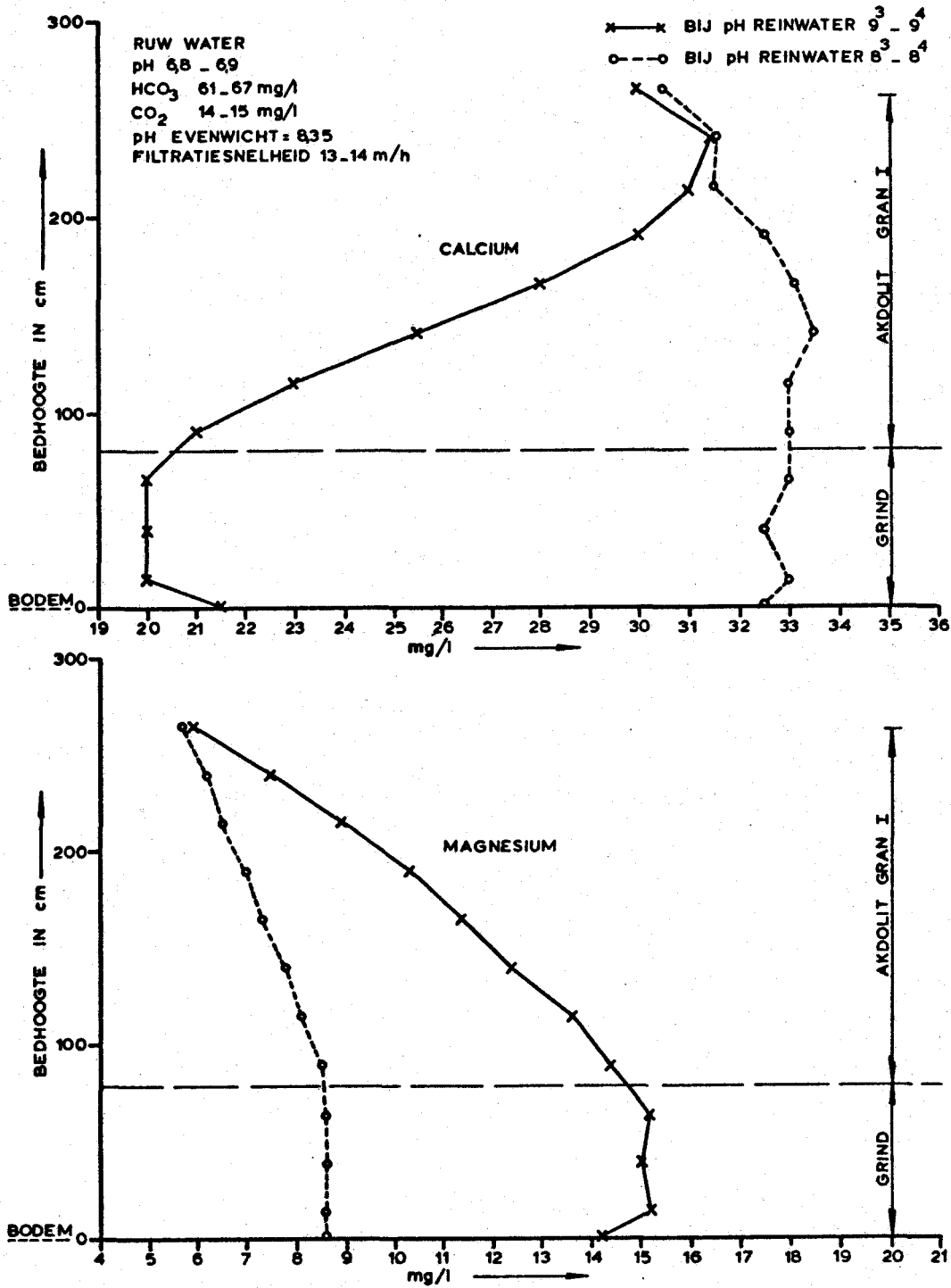


FIG.1 HET GEHALTE CALCIUM- EN MAGNESIUMIONEN IN HET WATER OP VERSCHILLENDE HOOGTEN IN EEN ONTZURINGSKETEL.

Praktijk:

Vooral het vullen van filters met Magno-syn heeft nogal eens problemen opgeleverd omdat de pH lange tijd zeer hoog bleef.

Voorbeeld 1: een filter werd half gevuld met Magno-syn (maart 1974).

Bij in bedrijf stellen op de normale capaciteit was de pH van het filtraat circa 12.

Verdubbeling van de filtratiesnelheid leverde nog zeven uur lang een pH van 9 - 10 op. Na twee weken filtreren op dubbele snelheid was de pH van het filtraat beneden de evenwichts-pH gedaald en kon de filtratiesnelheid worden verlaagd.

Enige weken later werd pas de normale filtratiesnelheid bereikt.

Voorbeeld 2: om een hoge pH na het vullen van een filterketel met Magno-syn tegen te gaan werd het filter voor $\frac{4}{16}$ deel gevuld. Steeds na toevoeging van $\frac{1}{16}$ deel werd zeer langdurig gespoeld om vlokkig wit materiaal te verwijderen.

Na deze $\frac{4}{16}$ vulling volgde een nacht overstaan, aflaten van het water, spoelen, 24 uur overstaan, aflaten van het water, spoelen.

Daarna werd het filter op de gewenste capaciteit in bedrijf genomen.

Er werd dagelijks gespoeld tot een pH 8 werd bereikt (evenw. pH 8,6). Daarna werd opnieuw volgens dezelfde procedure $\frac{4}{16}$ deel bijgevuld, enz..

Opmerking

De problemen met het Magno-syn in 1974 moeten te wijten zijn geweest aan het hoge Ca(OH)_2 -gehalte in het materiaal. Zie het resultaat van de chemische- en röntgendiffractie-analyses in hoofdstuk 3. Een proefneming met Magno-syn, begonnen in 1975, verloopt zonder de beschreven problemen. Dit resultaat mag worden verwacht gezien het veel lagere gehalte Ca(OH)_2 in de onderzochte monsters van 1975, zie hoofdstuk 3.

6.2 Het bijvullen van filterketels met dolomitisch filtermateriaal

Volgens het voorschrift van de fabrikant (Prospekt Nr. 228) dient het filter, om de pH van het filtraat niet sterk te laten variëren, bijgevuld te worden als 10 % van het filtermateriaal is verbruikt.

Tevens wordt de afstand van het materiaaloppervlak tot de spoelgoot, welke na vulling circa 350 mm moet bedragen, dan niet groter dan 600 mm. Het lichte zwevende materiaal wordt dan nog voldoende weggespoeld.

Praktijk:

In de praktijk houdt men zich lang niet altijd aan dit voorschrift. Soms vult men viermaal, som zelfs tweemaal of minder per jaar bij. Het komt zelfs voor dat het filter dan nog maar half gevuld is.

6.3 Het discontinu bedrijven van de filtratie over dolomitisch filtermateriaal

Op pompstations die vrijwel direct water leveren op het leidingnet wegens het ontbreken van een reinwaterkelder, wordt in verband met de variatie in de afname veel geschakeld.

In de werkbladen van 11.74 van Magno-syn en Akdolit-gran staat expliciet vermeld dat, wegens de grote activiteit van deze synthetische ontzuringsmaterialen, ze slechts mogen worden toegepast in continu bedreven installaties, of installaties met een voldoende grote reinwaterkelder.

In de werkbladen van 11.74 van Magno-dol en Akdolit-split, de halfgebrande natuurlijke dolomitische ontzuringsmaterialen, is dit niet vermeld. In 1963 is op een pompstation een proef genomen met Magno-syn en Magno-dol om het verloop van de pH in het filtraat van beide materialen te vergelijken. Zie figuur 2.

Duidelijk blijkt dat het filtraat van Magno-syn korte tijd een hoge pH heeft.

Figuur 2.

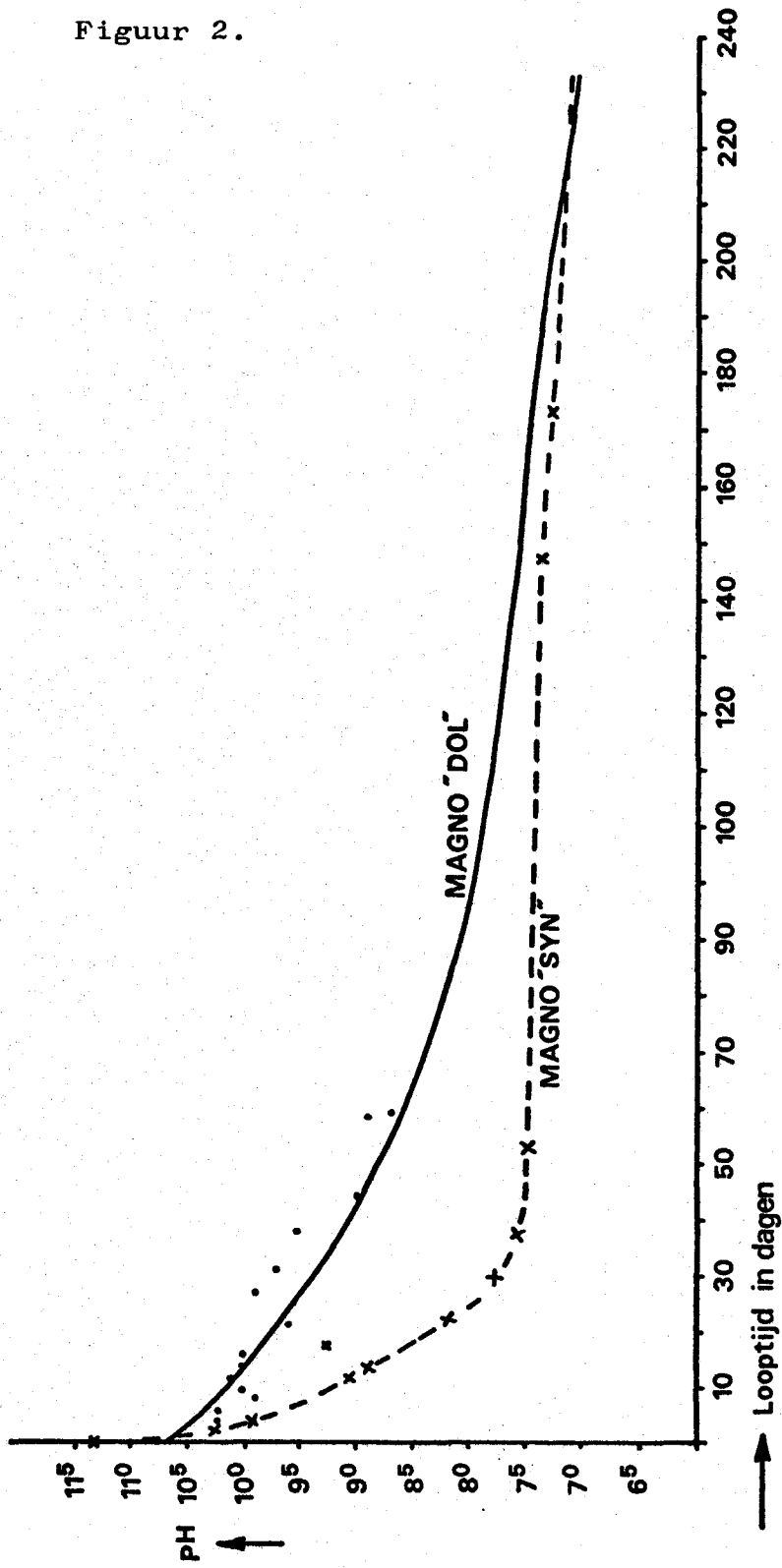


Fig.2 Vergelijkingsproef Magno dol I en Magno syn I na opnieuw vullen (1963)
totaal doorstroomde debiet 50.000 m³

De pH daalt betrekkelijk snel tot een lagere waarde welke lange tijd vrijwel gelijk blijft^{*)}.

Het filtraat van Magno-dol heeft aanvankelijk een lagere pH dan dat van Magno-syn, doch de pH daalt veel geleidelijker gedurende een lange periode.

Praktijk:

Indien men een nagenoeg constante pH van het drinkwater wenst, ligt het gezien het bovenstaande voor de hand Magno-syn toe te passen.

Heeft men echter een zuiveringsinstallatie welke veel schakelt, dan loopt gedurende een periode van stilstand de pH van het water in de filterketel op ten gevolge van de lange contacttijd.

Dit heeft de volgende nadelen:

1. In de praktijk varieert de pH op pompstations welke veel schakelen, sterk met de tijd.
2. Past men een ontzuringsmateriaal toe dat zeer actief is, dan stijgt de pH in de filterketel gedurende stilstand zeer snel, ten gevolge waarvan de pH van het filtraat nog sterker varieert.

^{*)} Akdolit-gran en Magno-syn geleverd in 1975 vertonen een ander pH-verloop dan dat van Magno-syn in figuur 2.

De pH is aanvankelijk lager, en daalt minder snel met de tijd. Dit is mogelijk mede het gevolg van het lagere Ca(OH)_2 -gehalte. Zie hoofdstuk 3.

3. Bij gebruik van ontzuringmateriaal dat relatief veel $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bevat, loopt gedurende stilstand de pH in de filterketel op tot 11,5 à 12. Ten gevolge van de hoge pH en de grote hoeveelheid Ca^{2+} -ionen wordt er veel CaCO_3 afgezet.

Komt de pH gedurende het ontzuringproces niet ver beneden de pH van het kalk-koolzuurevenwicht, dan lost het afgezette CaCO_3 niet meer op omdat het water niet kalkagressief is.

Op een pompstation waar men Magno-syn gebruikt en waar veel wordt geschakeld, per etmaal soms dertig maal, zonder dat men spoelt na een periode van stilstand, is reeds diverse malen samenkitting van het filtermateriaal opgetreden. Dit is vermoedelijk mede veroorzaakt door CaCO_3 -afzetting gedurende de perioden van stilstand.

6.4 Het spoelregiem

De fabrikant adviseert in de werkbladen van 11.74 drie verschillende spoelregiems zonder te vermelden of deze spoelregiems gelijkwaardig zijn.

De spoeltijd is afhankelijk van de omstandigheden.

Genoemd worden:

a. een driefasenspoeling, bestaande uit:

- luchtspoeling (60-90 m/u)
- lucht (60-90 m/u) water (8-12 m/u) spoeling
- waterspoeling (20-25 m/u)

b. een tweefasenspoeling bestaande uit:

- luchtspoeling (60-90 m/u)
- waterspoeling (30-80 m/u)

c. een éénfasespoeling, bestaande uit:

- waterspoeling (30-80 m/u).

Praktijk:

In de praktijk wordt vaak een twee of driefasenspoeling toegepast, waarbij één van de fasen bestaat uit een gecombineerde lucht-waterspoeling. De watersnelheid bedraagt daarbij 5-30 m/u, de luchtsnelheid 40-120 m/u. De spoeltijd van de gecombineerde lucht-waterspoeling bedraagt 3-30 minuten.

Geconstateerd is dat bij een gemengde lucht-(70 m/u) water-(20 m/u) spoeling, materiaalverlies is opgetreden in een filter gevuld met Magno-dol. Dit is gebroken materiaal.

In een filter, gevuld met het bolvormige Akdolitgran is spoelverlies geconstateerd bij een luchtsnelheid van 70 m/u gecombineerd met een watersnelheid van 29 m/u.

Tevens is gebleken dat ten gevolge van een te lange intensieve lucht-waterspoeling de ontmanganende laag direct boven de bodem komt te liggen. Dit was het geval bij een lucht (70 m/u) water (29 m/u) spoeling gedurende 12 minuten.

Na wijziging van het spoelproces, zodat er 8 minuten met lucht (70 m/u) en water (8 m/u) werd gespoeld kwam de ontmanganende laag meer dan een meter hoger te liggen.

6.5 Materiaalverbruik

Volgens de opgave van de fabrikant is het materiaalverbruik 1,3 gram per gram omgezet CO₂, inclusief spoelverlies.

Praktijk:

Vanwege bedrijfsomstandigheden zoals discontinu bedrijf, weinig bijvullen, weinig pH-controle enz. is het moeilijk om exacte gegevens over het materiaalverbruik te verkrijgen.

Volgens een globale berekening was op een aantal pompstations het verbruik aan Akdolit-split 2,4 à 2,8 gram per gram omgezet CO₂.

Vermoedelijk is dit hoge verbruik te wijten aan uitspoelen van materiaal ten gevolge van een te intensieve lucht-waterspoeling. (Paragraaf 4)

Spoelwatersnelheden van 15-30 meter/u worden gecombineerd met luchtspoelsnelheden van 75-120 m/u.

Verlies van filtermateriaal ten gevolge van het spoelen kan ook het gevolg zijn van plaatselijk optredende hoge snelheden bij gedeeltelijke verstopping van het filterbed.

6.6 De invloed van ijzer en mangaan op de ontzuring

Volgens de werkbladen van 11.74 is het om economische redenen ongewenst dat het gehalte Fe 2 mg/l en Mn >0,05 mg/l is bij gebruik van halfgebrande natuurlijke dolomiet.

Voor de synthetische ontzuringsmaterialen worden als grenswaarden genoemd:

Fe = 0,5 mg/l, Mn = 0,05 mg/l.

Praktijk:

Op een pompstation met Fe = 0,9 mg/l, Mn = 0,19 mg/l, CO₂ = 22 mg/l in het ruwe water wordt gefiltreerd over Akdolit-gran.

Reeds diverse malen is er samenkitting van het filtermateriaal opgetreden.

De indruk bestaat dat mangaanafzetting de samenkitting van het ontzuringsmateriaal bevordert.

Met behulp van proeven met een doorzichtig proeffilter is namelijk vastgesteld dat ter plaatse van de mangaanafzetting gedurende het spoelen volgens het geadviseerde spoelregiem (zie 6.4 a) het filtermateriaal niet in beweging komt.

Of dit de enige oorzaak van de problemen is wordt nog onderzocht.

Op een ander pompstation waar het ruwe water 0,5 - 1 mg Mn/l bevat, en men ook ontzuurt met behulp van Akdolit-gran, hebben deze problemen zich tot nu toe niet voorgedaan.

6.7 Doorslag van ijzer- en mangaanoxiden

Na het spoelen van een ontzuringsfilter dat tevens dient ter verwijdering van ijzer, treedt soms enige tijd doorslag van ijzer op.

Ten gevolge van het oplossen van ontzuringsmateriaal dat gedeeltelijk is aangegroeid met mangaanoxiden, raken door uitholling van de korrels mangaanschilfers los. Deze schilfers kunnen in het reinwater komen zonder dat het chemisch bepaalde mangaangehalte hierdoor wordt verhoogd, omdat de mangaanschilfers vaak niet in het monster komen.

6.8 De kwaliteit van het dolomitisch filtermateriaal

Geconstateerd is dat vooral Magno-syn, geleverd in 1974 vaak veel stof bevat. Tevens krijgt men de indruk dat de korrelgrootte per zending varieert. Bij het spoelen van filters na vulling met Magno-syn komt er veel vlokkig wit materiaal vrij.

Volgens Böhler (1964) veroorzaakt CaO een zeer geringe slijtvastheid van het ontzuringsmateriaal waardoor het snel kapot gaat.

In hoeverre dit juist is, valt niet te zeggen.

Wel blijkt het Magno-syn met een laag CaO-gehalte, geleverd in 1975, minder stof te bevatten.

Akdolit-split en Magno-dol blijken ook nogal eens veel fijn materiaal te bevatten. Zie voor de chemische analyses hoofdstuk 3.

7 ENIGE ADVIEZEN TEN BEHOEVE VAN DE TOEPASSING VAN DOLOMITISCH FILTERMATERIAAL

- Het soms vrij hoge gehalte Ca(OH)_2 in het synthetische ontzuringsmateriaal Magno-syn, is er vrijwel zeker mede de oorzaak van geweest dat samenkitting van het filtermateriaal in verschillende installaties is opgetreden.

Hoewel momenteel (1975) het Ca(OH)_2 -gehalte van Magno-syn weer relatief laag is, verdient het aanbeveling het Ca(OH)_2 -gehalte van het geleverde ontzuringsmateriaal regelmatig te controleren. Voor de mogelijke analysemethoden wordt verwezen naar het KIWA-speurwerkrapport SW. 150.

De grenswaarde waarboven het Ca(OH)_2 -gehalte problemen kan geven is niet aan te geven, doch zal afhankelijk zijn van onder andere de kristalvorm waarin het voorkomt en de bedrijfsomstandigheden. Vooral als het synthetische ontzuringsmateriaal veel stof bevat kan dit een aanwijzing zijn dat het gehalte Ca(OH)_2 hoog is. Het gebruik van het synthetische ontzuringsmateriaal Akdolit-gran, dat ook een hoeveelheid Ca(OH)_2 bevat (tabel 4), heeft voor zover bekend geen problemen opgeleverd welke te wijten zijn aan een verkeerde samenstelling.

- Op pompstations waar veel wordt geschakeld en geen reinwaterkelder aanwezig is, varieert de pH van het reinwater sterk.

Voorals als het ontzuringsmateriaal een hoge reactiviteit bezit en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bevat, kan de pH in het reinwater snel en hoog oplopen. Ten gevolge van de hoge pH en de grote hoeveelheid Ca^{2+} -ionen in het filter gedurende stilstand, slaat er veel CaCO_3 neer. Indien men het filter na stilstand niet spoelt is de kans op samenkitting van het filtermateriaal groot.

Aanpassing van de schakelschema's, zodat elk filter afzonderlijk weinig schakelt, en gebruik van minder reactief filtermateriaal met een laag $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -gehalte is in dit geval wenselijk. De fabrikant ontraadt in dit geval de toepassing van synthetische ontzuringsmaterialen.

- Dient een ontzuringsfilter tevens voor de verwijdering van mangaan, dan moet men erop verdacht zijn dat ter plaatse van de ontmanganende laag de kans op samenkitting wordt vergroot. Hoewel dit nog niet bewezen is wordt verwacht dat dit komt doordat het ontzuringsmateriaal ten gevolge van afzetting van mangaanoxiden niet goed los wordt gemaakt gedurende het spoelen.

De fabrikant geeft op dat het mangaangehalte maximaal 0,05 mg/l mag bedragen.

- Het spoelproces is van groot belang voor het loshouden van het dolomitisch filtermateriaal. Men dient dan ook een bodemconstructie toe te passen welke een goede lucht-watervedeling garandeert.
- Bij het spoelen van het filter verdient het aanbeveling na te gaan of er geen belangrijk spoelverlies optreedt.

Het materiaalverbruik mag niet hoger zijn dan 1,3 gram per gram verwijderd CO₂, inclusief het spoelverlies van fijn materiaal.

- Een goede debietregeling is noodzakelijk om onderbelasting van het filter te voorkomen.
- Voor verdere adviezen met betrekking tot de filtratie in het algemeen wordt verwezen naar de hierover verschenen publikaties.
- Het is gewenst om bij dit chemische ontzuringproces gebruik te maken van de mogelijkheid van begeleiding door het bedrijfslaboratorium of een in KIWA-verband werkend laboratorium.

Literatuur

- Böhler, E.: W.W.T. 14 (1964) H 8
- Böhler, E.: W.W.T. 17 (1967) H 1
- Böhler, E.: Fortschritte der Wasserchemie (1976)
H 5
- Börner, H.: Vom Wasser 18 (1950-1951)
- Börner, H.: Reif, K.: G.I. (1951) H 23-24
- Börner, H.: Neue Deliwa (1961) H 1
- Boynton, R.S.: Chemistry of Lime and Limestone
(1966)
- DIN 19621: Dolomitisches Filtermaterial zur
Wasseraufbereitung (oktober 1973)
- Haase, L.W.: G.I. (1951) H 7-8
- Holluta, J.; Armbruster, H.: Vom Wasser (1953) en
(1955)
- Holluta, J.: Veröffentlichungen der Abteilung und
des Lehrstuhls für Wasserchemie;
Karlsruhe (1966)
- Meuser Bourgnion, J.W.: Water (1942) nr. 15
- Schäfer, W.: Veröffentlichungen der Abteilung und
des Lehrstuhls für Wasserchemie;
Karlsruhe (1966)
- Schilling, K.: Vom Wasser 14 (1939/1940)
- Spindler, P.: idem

Standard Methods for the examination of water and waste water; 13e ed. (1971)

Stumm, W.; Morgan, J.J.: Aquatic Chemistry (1970)

Wiegleb, K.: W.W.T. 20 (1970) H 7

Wiegleb, K.; Böhler, E.; Voigt, G.: W.W.T. 23
(1973) H 11

Analysemethoden Ca(OH)_2 -bepaling

KIWA-speurwerkrapport nr. 150.

De bepaling van het gehalte Ca(OH)_2 of CaO in dolomitisch ontzuringsmateriaal, januari 1976.

BIJLAGE 1

Berekening van het gehalte aan CaCO_3 , MgCO_3 en MgO uit de totale hardheid, de calciumhardheid, het gehalte CO_2 en het gehalte Ca(OH)_2 .

1. Het magnesiumgehalte wordt berekend uit het verschil van de totale hardheid en de calciumhardheid.
2. Het gehalte CaCO_3 wordt berekend uit het verschil van de totale hoeveelheid Ca en de hoeveelheid Ca in het Ca(OH)_2 .
3. Het gehalte MgCO_3 wordt berekend uit het verschil van het totale gehalte CO_2 en het gehalte CO_2 in het CaCO_3 .
4. Het gehalte MgO wordt berekend uit het verschil van het totale gehalte Mg en het gehalte Mg in het MgCO_3 .


 Opdracht nr. 501.219
 Uw brief d.d. 11 april 1975
 Uw bestelnr. 03883

datum 26 mei 1975

 KIWA N.V.,
 Postbus 70
 Rijswijk (Z-H)

 Naar aanleiding van uw opdracht is door ons een
 röntgendiffractie-onderzoek verricht met het hieronder
 aangegeven resultaat.

 Vertrouwend u hiermede van dienst te zijn geweest,
 verblijven wij,

Hoogachtend,

Opname ons nr.	Monster ons nr.	component (voor zover kristallijn aanwezig)	gewichtsfractie (%)
9842-1,2 Magno-dol I sept. '74	9569	monster I : CaCO_3 (calciet)	80 ± 4
		MgO (peridase)	12.0 ± 1.0
		$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (dolomite)	2.6 ± 0.5
		som	94.6
9842-3,4 Magno-syn A juli '74 schil	9570	monster II: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	40 ± 2
		$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (portlandite)	7.5 ± 1.0
		CaCO_3 (calciet)	17.0 ± 1.0
		MgO	12.5 ± 1.0
		SiO_2 (kwarts)	< 0.5 (?)
som	77.0		
9843-1,2 Magno-syn A juli '74 kern	9571	monster III: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	41 ± 2
		$\text{Ca}(\text{OH})_2$	16.0 ± 2.0
		CaCO_3 (calciet)	11.0 ± 1.0
		MgO	12.5 ± 1.0
		SiO_2 (kwarts)	< 0.5 (?)
som	80.5		
De reden dat de som beneden 100% ligt, moet worden gezocht in de aanwezigheid van amorf materiaal Het vermoeden bestaat dat de monsters II en III nog een be- langrijke hoeveelheid amorf $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bevatten.			

Onderzocht door drs. J.W. Visser

DIT RAPPORT MAG SLECHTS WOORDELIJK EN IN ZIJN GEHEEL WORDEN GEPUBLICEERD



TECHNISCH FYSISCHЕ DIENST TNO-TH

adres Stieltjesweg 1 Delft
 postadres Postbus 155
 telefoon (01730) 31900
 telex 31614
 postrekening 45 21 94

Oprichting nr. 501.231
 Uw brief d.d.

datum 16 september 1975.

Kiwa
 Rijswijk
 t.a.v. Hr. Rijnen.

Naar aanleiding van uw opdracht is door ons een
 röntgendiffractie-onderzoek verricht met het hieronder
 aangegeven resultaat.

Vertrouwend u hiermede van dienst te zijn geweest,
 verblijven wij,

Hoogachtend,

Opname ons nr.	Monster ons nr.	dolomitisch filtermateriaal
9883	9667	Van de componenten die (kristallijn) aanwezig waren, werden in elk monster de gewichtsfrakties bepaald. (zie tabel) De aanwezigheid van Amorf materiaal zal de som van de gewichtsfrakties doen verschillen van 100%.
9889-1	t/m	
9896	9671	
9897		
9898-1,2		

Onderzocht door drs. J.W. Visser

DIT RAPPORT MAG SLECHTS WOORDELIJK EN IN ZIJN GEHEEL WORDEN GEPUBLICEERD

	Magno Dol nieuw mei '75	Magno Syn A nieuw mei '75	Magno Syn B mei '75	Akdolit-Gran mei '75	Akdolit-Split mei '75
CaCo ₃ (calciet) %	74+4	55+3	23+2	53+3	59+3
Ca(OH) ₂ (portlandite) %	-----	4+1	29+2	4+1	-----
MgO (periclase) %	17+2	9+2	18+2	13+2	15+2
CaMg(CO ₃) ₂ (dolomite) %	2+1	16+2	2+1	-----	24+2
Mg(OH) ₂ (brucite) %	-----	7+2	10+2	15+2	-----
SiO ₂ (kwarts) %	-----	<0.5	-----	-----	<0.5
som %	93	91	82	85	98