

Mededeling 66

BEPALEN VAN HET KALK-KOOLZUUREVENWICHT NA ONTZU-
RING

ir. G.K. Reijnen

ir. P.J. de Moel

ing. J.J. Wesselink

Nieuwegein, juni 1981

INHOUD	<u>blz.</u>
SUMMARY	3
SAMENVATTING	5
1 INLEIDING	7
2 BESCHRIJVING VAN HET KALK-KOOLZUUREVEN- WICHT	9
2.1 Evenwichten	9
2.2 De berekening van het kalk-koolzuur- evenwicht	12
3 DE TILLMANSCURVE	15
3.1 De vergelijking van Tillmans	15
3.2 Enige begrippen naar aanleiding van de Tillmanscurve	15
3.3 De invloed van de temperatuur, de ionensterkte en de $\text{Ca}^{++}/\text{HCO}_3^{-}$ - verhouding op de Tillmanscurve	17
4 DRIEDIMENSIONAAL DIAGRAM VAN KLEIJN	21
5 GUIGUES-DIAGRAM	23
5.1 Toelichting op het gebruik van Guiges- diagrammen	24
5.1.1 CO_2 -verwijdering door beluchting	24
5.1.2 Ontzuring met calciumcarbonaat	25
5.1.3 Ontzuring met natriumcarbonaat	25
5.1.4 Ontzuring met calciumhydroxide	25
5.1.5 Ontzuring met natriumhydroxide	25
5.2 Opmerkingen	26
5.3 Toepassing van het Guigues-diagram	27

	<u>blz.</u>	
6	KORTE BESCHRIJVING VAN DE BEREKENING VAN HET KALK-KOOLZUUR-EVENWICHT	31
7	MAAT VOOR DE KALKAGRESSIVITEIT	35
8	CONCLUSIE	37
	LITERATUUR	39
BIJLAGE I	- Activiteitscoëfficiënten	43
BIJLAGE II	- Evenwichtsconstanten	45
BIJLAGE III	- Uitvoer computerberekening	47
BIJLAGE IV	- Verzadigingsindex	49
BIJLAGE V	- Nomogram van Hoover	51
BIJLAGE VI	- Omrekeningstabel voor eenheden van hardheid	53

UDC: 628.1.03 + 66.92 : 628.162.7

Keywords: Calcium carbonate-carbon dioxide equilibrium
Aggressiveness
Carbon dioxide removal

SUMMARY

In this report some methods of determining the effect of carbon dioxide removal on the calcium carbonate-carbon dioxide equilibrium are discussed. The reaction equations involved the Tillmans curve, Kleijn's three dimensional diagram, the Guigues diagram, the Langelier Saturation Index and Hoover's nomogram are presented. Although these methods give some insight into the effect of carbon dioxide removal on the equilibrium, they are often unsuitable for an accurate determination. For an accurate determination of the effect of the carbon dioxide removal method on the calcium carbonate-carbon dioxide equilibrium can be made use of calculations.

For these calculations temperature, ionic strength, calcium and bicarbonate contents and pH or carbon dioxide content are required. Since by most carbon dioxide removal processes a change in ionic strength occurs, correction has to be inserted in the calculations. KIWA made a computer program for these calculations. The results of the computer calculations show the attainable water quality starting from a certain raw water composition and the effect of the carbon dioxide removal method on the calcium carbonate-carbon dioxide equilibrium.

UDC: 628.1.03 + 666.92 : 628.162.7

Trefwoorden: Kalk-koolzuurevenwicht,
Kalkagressiviteit;
Ontzuring

SAMENVATTING

In dit rapport worden enkele methoden besproken voor het bepalen van de ligging van het kalk-koolzuurevenwicht bij ontzuring. Ingegaan wordt op de ontzurings- en evenwichtsreacties, de vergelijking en de curve van Tillmans, het driedimensionale diagram van Kleijn, het Guigues-diagram, de verzadigingsindex van Langelier en het nomogram van Hoover.

Deze methoden verschaffen wel enig inzicht, maar zijn voor nauwkeurige bepaling van de ligging van het evenwicht na ontzuring onbruikbaar of te bewerkelijk.

Voor een nauwkeurige bepaling van de ligging van het kalk-koolzuurevenwicht na een bepaalde ontzuringsmethode, kan gebruik worden gemaakt van een berekening. Deze berekening gaat uit van de temperatuur, de ionensterkte, het calcium- en waterstofcarbonaatgehalte en de pH of het CO₂-gehalte. Doordat bij de meeste ontzuringsmethoden de ionensterkte verandert, dient bij de berekening hiermee rekening te worden gehouden. Het KIWA heeft voor deze berekeningen een computerprogramma gemaakt. De resultaten van de computerberekeningen laten het te bereiken ontzuringsresultaat, uitgaande van een bepaalde ruwwatersamenstelling, én de invloed van de toegepaste ontzuringsmethode op de ligging van het kalk-koolzuurevenwicht zien.

INLEIDING

"Kalkagressief en kalkafzettend" water zijn termen, die nauw met het kalk-koolzuurevenwicht zijn verbonden. Onder kalkagressief water verstaat men water, dat in staat is calciumcarbonaat op te lossen; kalkafzettend water is water dat oververzadigd is met calciumcarbonaat. Kalkagressiviteit wordt veroorzaakt door een teveel aan kooldioxide. Het verlagen van het kooldioxidegehalte wordt ontzuring genoemd. Ontzuring kan, behalve het reduceren van de agressiviteit van water, tot doel hebben:

- optimalisering van het zuiveringsproces;
- vermindering van de opname van voor de gezondheid schadelijke stoffen uit leidingen (bijvoorbeeld asbestvezels uit asbestcement, koper en lood);
- het beperken van aantasting van leidingmateriaal;
- het vergroten van de buffercapaciteit van het water om een mogelijke pH-daling tijdens distributie ten gevolge van bacteriële oxidatieprocessen te beperken.

Ontzuring omvat in de nederlandse praktijk verwijdering van kooldioxide door beluchting en reacties met kalk, soda, natronloog, marmer en halfgebrande dolomiet.

De keuze van de ontzuringsmethode hangt af van de samenstelling van het ruwe water, de gewenste samenstelling van het reine water en de bedrijfsomstandigheden.

Dit rapport is een evaluatie van methoden voor de theoretische benadering van de ligging van het kalk-koolzuurevenwicht bij de ontzuring van water.

Er is naar gestreefd om op eenvoudige wijze aan te geven hoe de ligging van het kalk-koolzuurevenwicht kan worden berekend, en met behulp van grafieken zichtbaar te maken welke invloed factoren zoals temperatuur, $\text{Ca}^{++}/\text{HCO}_3^-$ -verhouding en ionensterkte op de ligging van het kalk-koolzuurevenwicht hebben.

2 HET KALK-KOOLZUUREVENWICHT

2.1 Evenwichten

De chemische reacties, die bij het kalk-koolzuur-evenwicht van belang zijn, kunnen in 2 richtingen verlopen. Voor dergelijke reacties bestaat een eenvoudig verband tussen de activiteiten van de reagerende stoffen. Voor de reactie



geldt in het algemeen

$$K = \frac{a_C \cdot a_D^3}{a_A \cdot a_B^2}$$

waarbij de evenwichtsconstante K temperatuursafhankelijk is.

De activiteit van een ion wijkt wegens de onderlinge beïnvloeding van de ionen af van de concentratie. De activiteit van een ion kan berekend worden uit:

$$a_i = f_i c_i \quad (\text{Lewis en Randall}) \quad \{2\}$$

waarin: a_i = activiteit van ion i
 f_i = activiteitscoëfficiënt van ion i
 c_i = concentratie van ion i.

De activiteitscoëfficiënt is afhankelijk van de ionensterkte, welke bepaald wordt door het aantal ionen en hun lading. Bij de berekening van de ionensterkte is de lading, ongeacht het teken van

de verschillende ionen, belangrijk omdat deze bepalend is voor de onderlinge beïnvloeding.

De ionensterkte is gedefinieerd als:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad \{3\}$$

waarin: μ = ionensterkte (mol/l)
 c_i = concentratie ion i (mol/l)
 z_i = lading ion i

Omdat veelal onvoldoende gegevens beschikbaar zijn voor de exacte berekening van de ionensterkte, wordt nogal eens gebruik gemaakt van experimenteel vastgestelde relaties.

Maier en Grohmann (11)* geven voor het verband tussen de ionensterkte en de elektrische geleidbaarheid een experimenteel bepaalde formule:

$$\mu = \frac{\kappa_{20}}{5,45} \quad \{4\}$$

waarin: κ_{20} = elektrische geleidbaarheid bij
20 °C (S/m)

* (11) referentie nummer 11. Zie literatuurlijst op blz. 39-41.

Langelier (9) schat de ionensterkte uit het gehalte opgelost anorganische stof volgens

$$\mu = 25 \times 10^{-6} S \quad \{5\}$$

waarin: S = gehalte opgelost anorganische stof (mg/l)

Daarnaast wordt door verschillende auteurs als verband tussen ionensterkte en hardheid aangegeven:

$$\mu = 4 H - \alpha m \quad \{6\}$$

waarin: H = totale hardheid (mol/l)
m = m-waarde c.q. alkalinity (eq/l)
 α = constante

Voor α worden waarden van 1,0, Langelier (9) en 0,5, Stumm en Morgan (17) vermeld, terwijl volgens een overzicht van Kleijn (8) voor Nederlandse watersoorten geldt dat $\alpha = 0$.

De nauwkeurigheid van de empirische formules 4, 5, 6 en 7 is niet groot omdat:

- de geleidbaarheid lineair afhankelijk is van de lading van de ionen;
- het gehalte opgeloste stof niets zegt over de concentratie noch over de lading van de afzonderlijke ionen;
- in de totale hardheid en de m-waarde slechts enkele ionen zijn verdisconteerd.

Deze empirische formules worden gebruikt als men genoeg neemt met een benadering of als onvoldoende gegevens beschikbaar zijn voor een nauwkeurig berekening.

In de literatuur worden diverse formules gegeven voor de berekening van activiteitscoëfficiënten van een oplossing (bijlage I op blz. 43). Voor de activiteitscoëfficiënt in water met een ionensterkte $< 0,1$ mol/l kan aangehouden worden:

$$-\log f_i = \frac{A \cdot z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (\text{Güntelberg, 17}) \quad \{7\}$$

Hierin is A een constante, die afhankelijk is van de temperatuur (A = 0,50 bij 15 °C, A = 0,51 bij 25 °C).

Door P te kiezen als:

$$P = \frac{A \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (\text{Kleijn, 8}) \quad \{8\}$$

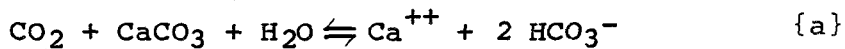
kan de activiteitsformule geschreven worden als:

$$-\log f_i = P \cdot z_i^2 \quad \{9\}$$

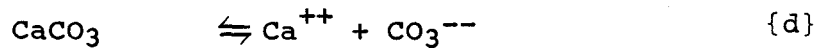
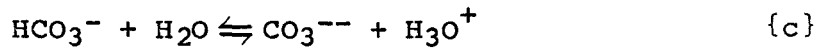
Hieruit volgt: $-\log f_I = P$ (eenwaardige ionen) {9-1}
 $-\log f_{II} = 4P$ (tweewaardig ionen) {9-2}

2.2 De berekening van het kalk-koolzuurevenwicht

De bruto reactievergelijking van het kalk-koolzuurevenwicht is:



Deze reactievergelijking is opgebouwd uit de volgende deelreacties:



De evenwichtsvergelijkingen van de reacties b, c en d zijn:

$$K_1 = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{CO}_2}} = f_{\text{I}} \frac{(\text{H}_3\text{O}^+) [\text{HCO}_3^-]^*}{[\text{CO}_2]} \quad \{10-1\}$$

$$K_1' = \frac{K_1}{f_{\text{I}}} = \frac{(\text{H}_3\text{O}^+) [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} \quad \{10-2\}$$

$$\text{met } pK_1' = pK_1 - P \quad \{10-3\}$$

$$K_2 = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{CO}_3^{--}}}{a_{\text{HCO}_3^-}} = \frac{f_{\text{II}} (\text{H}_3\text{O}^+) [\text{CO}_3^{--}]}{f_{\text{I}} [\text{HCO}_3^-]} \quad \{11-1\}$$

$$K_2' = \frac{K_2}{f_{\text{II}}} f_{\text{I}} = \frac{(\text{H}_3\text{O}^+) [\text{CO}_3^{--}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad \{11-2\}$$

$$\text{met } pK_2' = pK_2 - 3P \quad \{11-3\}$$

$$K_s = a_{\text{Ca}^{++}} \cdot a_{\text{CO}_3^{--}} = f_{\text{II}}^2 [\text{Ca}^{++}] [\text{CO}_3^{--}] \quad \{12-1\}$$

$$K_s' = \frac{K_s}{f_{\text{II}}^2} = [\text{Ca}^{++}] [\text{CO}_3^{--}] \quad \{12-2\}$$

$$\text{met } pK_s' = pK_s - 8P \quad \{12-3\}$$

K_1 en K_2 zijn de evenwichtsconstanten van reactie b respectievelijk c, terwijl K_s het oplosbaarheidsprodukt van calciumcarbonaat is (reactie d).

* $(\text{H}_3\text{O}^+) = a_{\text{H}_3\text{O}^+}$; $[\text{HCO}_3^-] = \text{concentr. HCO}_3^-$

K_1' , K_2' en K_3' zijn eenvoudiger te hanteren dan K_1 , K_2 en K_3 . De correctie voor de activiteit is opgenomen in de constanten K_1' , K_2' en K_3' zodat gerekend kan worden met de concentratie van de betrokken componenten, die middels chemische analyse wordt bepaald. Er is rekening mee gehouden dat bij een pH-meting de activiteit gemeten wordt.

Uit het voorafgaande blijkt dat zeven variabelen de ligging van het kalk-koolzuurevenwicht beïnvloeden, namelijk:

de concentratie	CO_2
"	HCO_3^-
"	CO_3^{--}
"	Ca^{++}

de activiteit van H_3O^+ (ofwel de pH)
de temperatuur
de ionensterkte.

Indien de evenwichtsconstanten K_1' , K_2' en K_3' bekend zijn (afhankelijk van temperatuur en ionensterkte) heeft het kalk-koolzuurevenwicht 2 vrije variabelen. Doorgaans worden als variabelen de concentraties van CO_2 en HCO_3^- gebruikt, hoewel de nauwkeurigheid van de CO_2 -bepaling beperkt is. Dit kan ondervangen worden door een meer nauwkeurige pH-bepaling en uitgaande hiervan de CO_2 -concentratie te berekenen volgens vergelijking 10-2. Bij watertypen met een laag HCO_3^- -gehalte is echter de buffercapaciteit van het water gering waardoor de nauwkeurigheid van de pH-bepaling eveneens beperkt is.

3. DE TILLMANS-CURVE

Combinatie van de vergelijkingen 10-2, 11-2 en 12-2 levert de vergelijking van Tillmans (18) op voor water dat in evenwicht is met calciumcarbonaat, (reactievergelijking a):

$$[\text{CO}_2] = \frac{K_2'}{K_1'K_S'} [\text{Ca}^{++}][\text{HCO}_3^-]^2 \quad \{13\}$$

Ervan uitgaande dat CO₂-houdend water alleen in contact met calciumcarbonaat is geweest paste Tillmans de vereenvoudiging $[\text{Ca}^{++}] = \frac{1}{2}[\text{HCO}_3^-]$ toe. Dit geeft

$$[\text{CO}_2] = \frac{K_T'}{2} [\text{HCO}_3^-]^3 \quad \{14\}$$

waarin $K_T' = \frac{K_2'}{K_S'K_1'}$ {15}

Uitgezet in een grafiek levert deze derdegraads-functie een evenwichtscurve op. Voor verdunde oplossingen ($K_T' = K_T$), met een temperatuur van 18 °C is dit door Tillmans (18) uitgewerkt (grafiek 1). In de praktijk wordt deze curve, welke dus slechts onder zeer bepaalde omstandigheden geldt, nog veel gebruikt voor de beoordeling van de mate van kalk-agressiviteit van drinkwater.

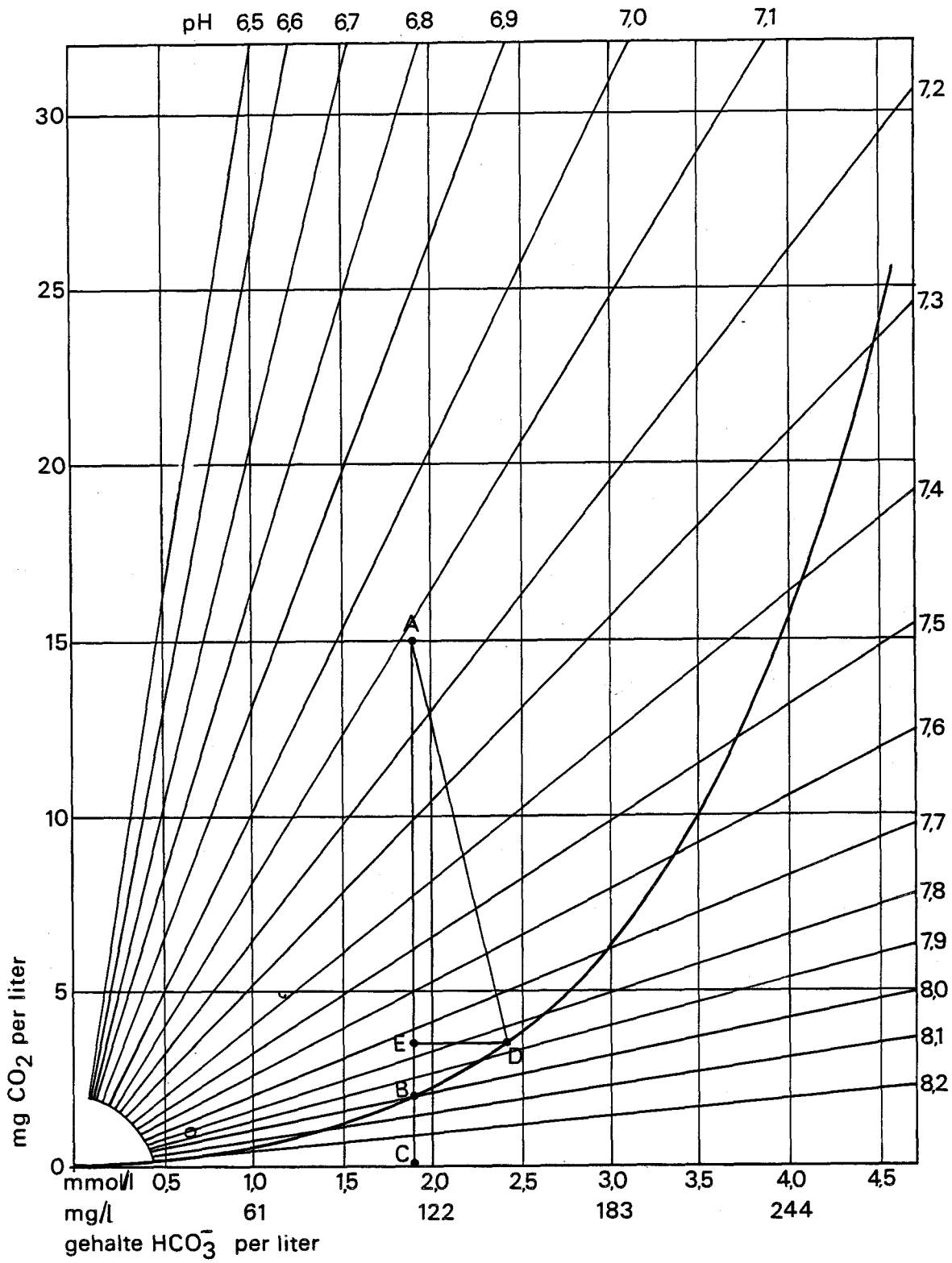
3.2 Enige begrippen naar aanleiding van de Tillmans-curve

Aan de hand van de Tillmanscurve kunnen een paar begrippen worden uitgelegd (zie grafiek 1):

AC = vrij koolzuur: koolzuur in de vorm van CO₂ en H₂CO₃

TILLMANSCURVE

grafiek 1



BC = bijbehorend koolzuur: CO₂-concentratie in evenwicht met CaCO₃

AB = overtollig koolzuur

AE = agressief koolzuur: oorspronkelijke hoeveelheid koolzuur verminderd met de hoeveelheid koolzuur die in evenwicht is met calciumcarbonaat, nadat het water heeft gereageerd met CaCO₃, volgens de lijn AD. Voor de lijn AD geldt: [CO₂] + ½[HCO₃⁻] = constant

(reactievergelijking a).

In het gebied boven de evenwichtskromme is het water kalkagressief; eronder is het water oververzadigd met calciumcarbonaat (kalkafzettend).

Tevens kan in een grafiek waarin de concentraties van HCO₃⁻ en CO₂ tegen elkaar zijn uitgezet, lijnen van gelijke pH worden getekend. Deze lijnen lopen door de oorsprong, en zijn recht omdat

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = \frac{K_1'}{(\text{H}_3\text{O}^+)} = \text{constant (zie vergelijking 10-2)}$$

3.3

De invloed van de temperatuur, de ionensterkte en de Ca⁺⁺/HCO₃⁻-verhouding op de Tillmanscurve

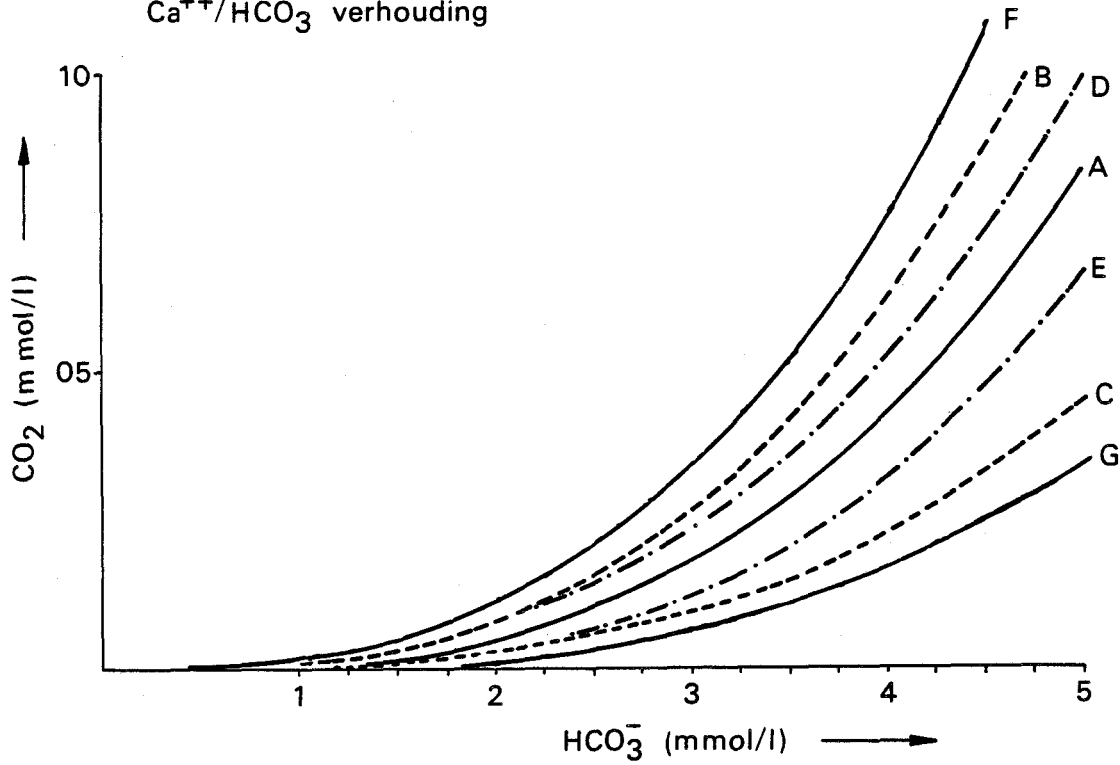
De Tillmanscurve is, zoals eerder opgemerkt, geldig onder zeer bepaalde omstandigheden. De invloed van de ionensterkte, de temperatuur en de Ca⁺⁺/HCO₃⁻-verhouding wordt verwaarloosd.

De invloed van deze parameters is in grafiek 2 weergegeven voor in de praktijk voorkomende grondwatersamenstellingen.

Bij de meeste grondwatersoorten variëren de CO₂- en HCO₃-gehalten van:

grafiek 2

Tillmanscurve voor verschillende temperatuur ionensterkte en $\text{Ca}^{++}/\text{HCO}_3^-$ verhouding



Curve	temp. °C	$\mu\text{ m mol/l}$	$[\text{Ca}^{++}] - \frac{1}{2} [\text{HCO}_3^-]$ m mol/l
A	10	0	0
B	20	0	0
C	10	10	0
D	10	0	+05
E	10	0	-05
F	20	0	+05
G	10	10	-05

$\text{CO}_2 = 0 - 1,0 \text{ mmol/l} \quad (0 - 44 \text{ mg/l})$
 $\text{HCO}_3^- = 0 - 8,0 \text{ mmol/l} \quad (0 - 488 \text{ mg/l})$

Als vergelijkingskromme dient de Tillmanscurve voor een watersamenstelling met een $\text{Ca}^{++}/\text{HCO}_3^-$ -verhouding van 1:2 bij 10 °C, met een ionensterkte van 0, volgens formule 15. (Curve A).

Curve B geldt voor dezelfde watersamenstelling, maar bij 20 °C.

In curve C is rekening gehouden met een ionensterkte van 10 mmol/l. De ionensterkte varieert voor grondwater van 0,1 tot 20 mmol/l.

(Statistische overzicht '68-'69).

Curve D, E, F en G zijn voor een andere $\text{Ca}^{++}/\text{HCO}_3^-$ -verhouding getekend. Deze verhouding is uitgedrukt als $[\text{Ca}^{++}] - \frac{1}{2}[\text{HCO}_3^-] = C$, hetgeen vooruit loopt op de beschrijving van het Guigues-diagram (zie hfdst. 5). De waarde van C is in de benadering van Tillmans 0. Voor het grondwater in Nederland varieert C van ongeveer -0,8 tot +0,8 mmol/l.

De volgende tabel geeft de waarde van C voor een aantal pompstations.

C (mmol/l)		C (mmol/l)	
Loosbroek	-0,74	Gorkum (voorheen)	+0,30
Macharen	+0,31	Oldenzaal	+0,80
Son	-0,46	Valtherbos	0
Son (ruw)	-0,50	Zuidwolde	-0,17
Waalwijk	+0,18		
Veghel	-0,80		

Uit grafiek 2 kan worden geconcludeerd dat de temperatuur, de $\text{Ca}^{++}/\text{HCO}_3^-$ -verhouding en de ionensterkte de ligging van de Tillmanscurve in dezelfde orde van grootte beïnvloeden en dat de Tillmanscurve in vele gevallen niet de werkelijke ligging van het kalk-koolzuurevenwicht weergeeft.

4

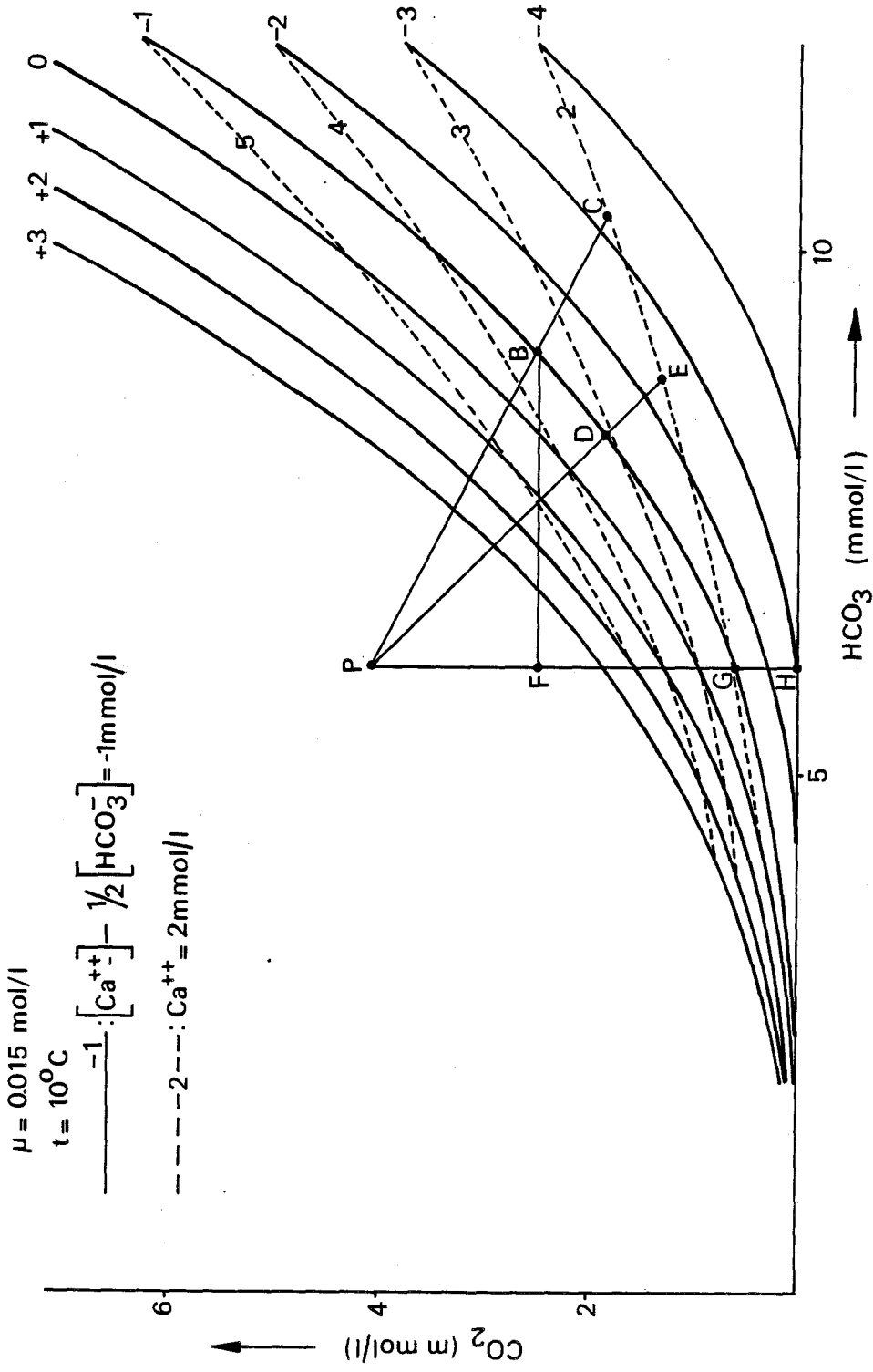
DRIEDIMENSIONAAL DIAGRAM VAN KLEIJN

Om een indruk te geven van de invloed van de $\text{Ca}^{++}/\text{HCO}_3^-$ -verhouding op de ligging van het evenwicht heeft Kleijn (8) een driedimensionaal diagram ontworpen met op de drie assen de parameters CO_2 , HCO_3^- , Ca^{++} .

Dit diagram geeft een goed inzicht, maar is voor het in dit rapport beschreven doel niet bruikbaar.

Guigues diagram

grafiek 3



5

GUIGUES-DIAGRAM

Een andere grafische weergave van het kalk-koolzuurevenwicht is het Guigues-diagram (13) (grafiek 3).

Uitgangspunt is formule 13:



Evenals bij de Tillmans-curve is het Guigues-diagram een grafiek, waarin de concentraties van HCO_3^- en CO_2 tegen elkaar zijn uitgezet. Het Guigues-diagram wordt besproken aan de hand van grafiek 3, die geldt voor een watersamenstelling met een temperatuur van 10 °C, en een ionensterkte van 15 mmol/l.

De krommen in het diagram zijn evenwichtskrommen volgens $[\text{CO}_2] = \kappa_T' [\text{Ca}^{++}] [\text{HCO}_3^-]^2$ met:

a. gestippelde lijnen: $[\text{Ca}^{++}] = \text{constant}$.

In het voorbeeld zijn de krommen gegeven voor $[\text{Ca}^{++}] = 2, 3, 4$ en 5 mmol/l;

b. getrokken lijnen: $[\text{Ca}^{++}] - \frac{1}{2}[\text{HCO}_3^-] = \text{constant}$

Toelichting: Tillmans nam aan dat $[\text{Ca}^{++}] - \frac{1}{2}[\text{HCO}_3^-] = 0$ (of $[\text{Ca}^{++}] = \frac{1}{2}[\text{HCO}_3^-]$).

Duidelijk is dat deze aanname niet altijd correct is. Door deze verhouding te vervangen door het verschil $[\text{Ca}^{++}] - \frac{1}{2}[\text{HCO}_3^-]$ ontstaat het voordeel dat deze waarde, tijdens het in contact brengen van water met calciumcarbonaat of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ constant blijft, terwijl de $\text{Ca}^{++}/\text{HCO}_3^-$ -verhouding verandert.

In de grafiek zijn krommen gegeven voor

$[\text{Ca}^{++}] - \frac{1}{2}[\text{HCO}_3^-] = A = -4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ mmol/l.

In wezen is het Guigues-diagram een verzameling van projecties op het $\text{CO}_2\text{-HCO}_3^-$ -vlak van het drie

dimensionale diagram van Kleijn. Afgebeeld zijn de doorsneden van het evenwichtsvlak met parallelvlakken van bepaalde Ca^{++} -concentratie en diagonaalvlakken van bepaalde $[\text{Ca}^{++}] - \frac{1}{2}[\text{HCO}_3^-]$ -waarde. Het verloop van de ontzuringreactie kan voor de meeste van de in Nederland gebruikelijke ontzuringsmethoden worden weergegeven met een rechte in een van deze doorsneden.

5.1 Toelichting op het gebruik van Guiguesdiagrammen

Bij de volgende toelichting is uitgegaan van een water met de samenstelling (punt P in grafiek 3):

$$\begin{array}{l} \text{CO}_2 = 4 \text{ mmol/l} \\ \text{HCO}_3^- = 6 \text{ mmol/l} \\ \text{Ca}^{2+} = 2 \text{ mmol/l} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{CO}_2 \\ \text{HCO}_3^- \\ \text{Ca}^{2+} \end{array}} \right\} C = [\text{Ca}^{++}] - \frac{1}{2}[\text{HCO}_3^-] = 2 - 3 = -1$$

$\mu = 15 \text{ mmol/l};$
 $t = 10 \text{ }^\circ\text{C}.$

Het water is kalkagressief.

(Punt P ligt boven de bijbehorende evenwichtslijnen)

In het Guigues-diagram kan het effect van ontzuring voor verschillende ontzuringsmethoden grafisch worden weergegeven.

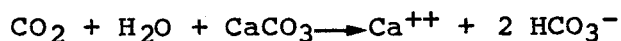
5.1.1 CO_2 -verwijdering door beluchting

Bij beluchting vindt geen chemische reactie plaats zodat $[\text{Ca}^{++}]$ en $[\text{HCO}_3^-]$ constant zijn.

In het Guigues-diagram verloopt de ontzuring volgens lijn PG. Het evenwicht is bereikt in punt G, daar waar de evenwichtskromme voor $[\text{Ca}^{++}] = 2$ dan wel $C = -1$ gesneden wordt. Het lijnstuk PG geeft het overtollig koolzuur weer en het lijnstuk GH het bijbehorend koolzuur.

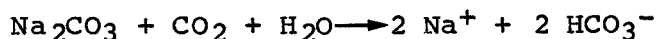
5.1.2 Ontzuring met calciumcarbonaat (kalksteen)

De ontzuringreactie is:



Tijdens de reactie blijft $[\text{CO}_2] + \frac{1}{2} [\text{HCO}_3^-]$ constant (lijn PB). Tevens is $[\text{Ca}^{++}] - \frac{1}{2} [\text{HCO}_3^-]$ tijdens de ontzuring constant zodat de evenwichtssituatie op de curve voor $C = -1$ ligt. Het snijpunt van de twee lijnen geeft de evenwichtssituatie aan (punt B).

5.1.3 Ontzuring met natriumcarbonaat (soda)

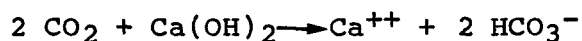


Hier geldt: $[\text{CO}_2] + \frac{1}{2} [\text{HCO}_3^-] = \text{constant}$ (lijn PC)

De Ca^{++} -concentratie verandert niet, $[\text{Ca}^{++}] = 2 \text{ mmol/l}$.

Evenwichtssituatie is punt C.

5.1.4 Ontzuring met calciumhydroxide (kalk)

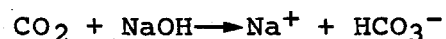


Hier geldt: $[\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] = \text{constant}$ (lijn PD)

$$[\text{Ca}^{++}] - \frac{1}{2} [\text{HCO}_3^-] = C = \text{constant} = -1$$

Evenwichtssituatie is punt D.

5.1.5 Ontzuring met natriumhydroxide (natronloog)



Hier geldt: $[\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] = \text{constant}$ (lijn PE)

$$[\text{Ca}^{++}] = \text{constant}$$

Evenwichtssituatie is punt E.

5.2 Opmerkingen

- Voor oververzadigd water, waarbij punt P onder de evenwichtskromme ligt, geldt bij kalkafzetting, analoog aan de ontzuring met marmer:

$$[\text{CO}_2] + \frac{1}{2}[\text{HCO}_3^-] = \text{constant}$$

$$[\text{Ca}^{++}] - \frac{1}{2}[\text{HCO}_3^-] = \text{constant}$$

- Het kalkagressieve koolzuur in het gebruikte voorbeeld komt overeen met PF, omdat punt B de evenwichtssituatie is, bereikt met calciumcarbonaat.
- Guigues-diagrammen zijn toepasbaar voor watersamenstellingen, waarvan de pH tussen de 5 en 9 ligt, omdat de H_3O^+ en OH^- -concentraties in dit gebied kunnen worden verwaarloosd, als $[\text{Ca}^{++}] > 0,1 \text{ mmol/l}$ en $[\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2] > 0,1 \text{ mmol/l}$. Bij de ontzuringreactie is verondersteld dat al het CO_2 wordt omgezet in HCO_3^- . Bij pH = 9 is echter de CO_3^{--} -concentratie $\pm 3 \%$ van de HCO_3^- -concentratie. Verwaarlozing van de CO_3^{--} -concentratie geeft een afwijking bij pH = 9 van ongeveer 0,01 pH-eenheid.
- Door de ontzuring zal, behalve bij beluchting, de ionensterkte gewijzigd worden. In het voorbeeld van grafiek 3 bedraagt de verandering in ionensterkte bij ontzuring door:

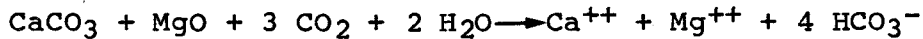
CaCO_3	: 3,9 mmol/l
Na_2CO_3	: 4,0 "
$\text{Ca}(\text{OH})_2$: 3,6 "
NaOH	: 2,8 "

Door de verandering in ionensterkte verandert ook de ligging van het evenwicht, zodat de even-

wichtsbeplating een iteratief proces is.

Het aantal iteratiestappen kan beperkt worden door de verlaging van de CO₂-concentratie te schatten en hieruit, afhankelijk van de ontzuringmethode, de te verwachten ionensterkte te berekenen.

- De ontzuring met behulp van halfgebrande dolomiet volgens de reactie:



kan eveneens in het Guigues-diagram worden aangegeven. Hiertoe dienen echter lijnen met gelijke $[\text{Ca}^{++}] - \frac{1}{4}[\text{HCO}_3^-]$ in het diagram getekend te worden. De ontzuring tot op deze lijn vindt plaats langs de rechte

$$[\text{CO}_2] + \frac{4}{3}[\text{HCO}_3^-] = \text{constant}$$

Indien beluchting plaatsvindt met of in de atmosferische lucht zal bij zachte watertypen het kalk-koolzuurevenwicht niet bereikt worden. De CO₂-concentratie zal namelijk niet lager kunnen worden dan de CO₂-concentratie die in evenwicht is met de atmosfeer. Bij 10 °C en een CO₂-gehalte in de atmosfeer van 0,0314 volumeprocent draagt de minimale CO₂-concentratie 0,0168 mmol/l (0,74 mg/l).

5.3 Toepassing van het Guigues-diagram

Het Guigues-diagram ondervangt één van de bezwaren van de Tillmans-curve. Het diagram geldt namelijk voor meerdere Ca⁺⁺/HCO₃⁻-verhoudingen.

Met behulp van de Tillmanscurve is voor water met Ca⁺⁺ : HCO₃⁻ = 1:2 af te lezen waar het evenwicht ligt bij ontzuring door beluchting en door Ca(OH)₂ en CaCO₃, omdat bij deze ontzuringmethoden de

$\text{Ca}^{++}/\text{HCO}_3^-$ -verhouding ongewijzigd blijft.
Het Guigues-diagram maakt het mogelijk dit evenwicht te bepalen bij meerdere $\text{Ca}^{++}/\text{HCO}_3^-$ -verhoudingen en bovendien bij ontzuring door Na_2CO_3 en halfgebrande dolomiet.

Om de invloed van de ionensterkte en de temperatuur in de evenwichtsbepaling te verdisconteren zullen Guigues-diagrammen getekend moeten worden voor verschillende K_T^1 -waarden.

Bij een variatie in ionensterkte van 0-10 mmol/l en in temperatuur van 5-25 °C ligt K_T^1 tussen 60 - 250 x 10².

Voor een nauwkeurige evenwichtsbepaling bij verschillende watertypen zijn dan ook vele diagrammen nodig.

De CO_2 -concentratie na ontzuring dient nauwkeurig af te lezen te zijn, omdat via deze waarde de pH voor het evenwicht berekend wordt. Een fout van 10 % in de CO_2 -concentratie betekent een fout van 0,05 pH-eenheid. Om geen grotere afleesfout te maken moeten voor zachte watertypen, waarbij nagenoeg al het CO_2 te verwijderen is, relatief grote diagrammen getekend worden.

Doordat bij ontzuring de ionensterkte verandert (behalve bij beluchting) is de evenwichtsbepaling iteratief.

De verandering van de ionensterkte is vooral van belang bij zacht water. Onderstaande tabel geeft de verandering van de ionensterkte per mmol verwijderd CO_2 :

<u>ontzuring door</u>	<u>$\Delta\mu$ (mmol/l)</u>
kalksteen	3,0
halfgebrande dolomiet	2,0
soda	2,0
calciumhydroxyde ("kalk")	1,5
natronloog	1,0
beluchting	0

Indien een grafiekenboek met Guigues-diagrammen voorhanden is, zal een nauwkeurige bepaling van het evenwicht de volgende stappen vragen.

- Schat de hoeveelheid te verwijderen CO_2 .
- Zoek op in een grafiek/tabel de verhoging van de ionensterkte, afhankelijk van de ontzuringmethode.
- Zoek op in een grafiek/tabel de waarde K_T' , afhankelijk van de ionensterkte en temperatuur.
- Bepaal in het Guigues-diagram voor desbetreffende K_T' -waarde de concentratie Ca^{++} , HCO_3^- en CO_2 bij het evenwicht.
- Vergelijk de verwijderde hoeveelheid CO_2 met de schatting van punt a en herhaal eventueel de bepaling van het evenwicht.
- Zoek op in een grafiek/tabel voor de gevonden $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$ verhouding de evenwichts-pH, afhankelijk van temperatuur en ionensterkte.

Duidelijk is dat voor praktisch gebruik een groot aantal Guigues-diagrammen nodig is. Vanwege de gewenste afleesnauwkeurigheid dienen ze met de hand getekend te worden, in plaats van met de computer. Besloten is daarom af te zien van het maken van een grafiekenboek, en een computerprogramma, gebaseerd op de exacte berekening, te maken.

6

KORTE BESCHRIJVING VAN DE BEREKENING VAN HET KALK-
KOOLZUUREVENWICHT

In het voorafgaande worden evenwichtssituaties grafisch bepaald. Het blijkt dat deze bepalingen erg omslachtig dan wel vrij onnauwkeurig zijn. Met onderstaande methode (volgens Kleijn, (8)) kan de evenwichtssituatie berekend worden.

$$\text{Basis vgl. } K' = \frac{K'_S K'_1}{K'_2} = \frac{1}{K'_T} = \frac{[Ca^{++}][HCO_3^-]^2}{[CO_2]} \quad \{16\}$$

1. Schat de ionensterkte voor de evenwichtssituatie
 $\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$

2. Bereken $P = \frac{0,5 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$ (μ in mol/l)

3. Bereken K' met behulp van $pK' = pK_S + pK_1 - pK_2 - 6 P$
(Zie bijlage II op blz. 45.)

4. Ga over op mmol/l
 $K_m = K' \cdot 10^6$ ofwel $pK_m = pK' - 6$

5. Bereken indien $[HCO_3^-]$ en pH bekend zijn $[CO_2]$
volgens $\log[CO_2] = pK_1 - P - pH + \log[HCO_3^-]$

6. Beginsituatie $[Ca^{++}] = p$
 $[HCO_3^-] = q$
 $[CO_2] = a$

7. Indien x de toegevoegde hoeveelheid ontzuringsmateriaal in mmol/l is, behalve bij beluchting, dan is de afname van de hoeveelheid CO_2 (mmol/l) te berekenen.

Los met behulp van de volgende tabel de ontsta-

ne vergelijking voor x op, die uit de basisvergelijking voor het evenwicht

$$K_m = \frac{[Ca^{++}] [HCO_3^-]^2}{[CO_2]} \text{ ontstaat.}$$

Ontzuring met:	Concentratie bij evenwicht (mmol/l)		
	Ca ⁺⁺	HCO ₃ ⁻	CO ₂
kalksteen	p+x	q+2x	a-x
beluchting	p	q	a-x
natronloog	p	q+x	a-x
calciumhydroxide	p+x	q+2x	a-2x
halfgebrande dolomiet	p+x	q+4x	a-3x
natriumcarbonaat	p	q+2x	a-x

8. Controleer of de schatting van de ionensterkte in de evenwichtssituatie correct is geweest, zo niet dan dient de berekening met de nieuwe ionensterkte herhaald te worden.

Opmerkingen

- Bij ontzuring met kalksteen is x tevens de hoeveelheid agressief kooldioxyde.
- De rekenmethode volgens Kleijn is goed bruikbaar als men de beschikking heeft over een programmeerbare elektronische rekenmachine. Gebaseerd op deze methode heeft het KIWA een computerprogramma vervaardigd (bijlage III op blz. 47). Het programma maakt gebruik van de volgende invoergegevens:

Ca⁺⁺-concentratie

HCO₃⁻-concentratie

pH of CO₂-concentratie

temperatuur

ionensterkte of geleidbaarheid

of hardheid

of gehalte opgeloste stof.

MAAT VOOR DE KALKAGRESSIVITEIT

Een juiste maat voor de kalkagressiviteit is moeilijk aan te geven.

Twee veel gebruikte parameters zijn:

- agressief-kooldioxydegehalte.

Dit is de meest voor de hand liggende parameter, Kleijn (8), omdat die hoeveelheid kooldioxyde tevens een kwantitatieve maat voor de hoeveelheid calciumcarbonaat is, die opgelost kan worden.

- Langelier-index (= verzadigingsindex = SI) (bijlagen IV en V op blz. 49 respectievelijk 51).

Bovengenoemde parameters geven echter geen informatie over de snelheid van de reactie van kooldioxyde met calciumcarbonaat. Water dat theoretisch nog kalkagressief kooldioxyde bevat reageert soms nauwelijks of niet met calciumcarbonaat. De Heyerproef, waarbij het op de mate van kalkagressiviteit te onderzoeken water in contact wordt gebracht met zeer zuiver marmerpoeder, kan aanvullende informatie verstrekken over de werkelijke omvang van de kalkagressiviteit.

CONCLUSIE

In het voorafgaande zijn vier mogelijkheden betreffende het bepalen van de ligging van het kalkkoolzuurevenwicht na ontzuring van water aan de orde geweest, te weten:

- Tillmans-curve
- driedimensionaal diagram van Kleijn
- Guigues-diagram
- berekeningsmethode van Kleijn.

De Tillmans-curve is beperkt bruikbaar omdat de invloed van de ionensterkte, de temperatuur en de Ca^{++} - HCO_3^- -verhouding worden verwaarloosd.

Het driedimensionaal diagram van Kleijn is in de praktijk niet bruikbaar voor het beoogde doel.

Het Guigues-diagram heft de nadelen van de Tillmans-curve op, op voorwaarde dat de juiste temperatuur en ionensterkte wordt toegepast. (Het Guigues-diagram houdt rekening met de $\text{Ca}^{++}/\text{HCO}_3^-$ -verhouding.) Een nadeel is dat men over veel curven moet beschikken.

De rekenmethode volgens Kleijn is goed bruikbaar als men bijvoorbeeld de beschikking heeft over een programmeerbare elektronische rekenmachine of een computer.

LITERATUUR

1. Axt G.; Die Kohlensäure - Gleichgewichte in Theorie und Praxis. Vom Wasser 28 (1961) p. 208-226
2. Axt G.; Über neues Verfahren und Gerät zur kontinuierlichen Messung der Kalkagressivität. Vom Wasser 31 (1964) p. 311-32
3. Axt G.; Die Grundlagen der Wasserentsäuerung und ihre analytische Erfassung und Kontrolle. Veröffentlichungen Institut für Gastechnik, Feuerungstechnik und Wasserchemie der TH Karlsruhe (1966) p. 1-28
4. Commissie Methodieken Centrale Ontharding; Wisselwerking tussen drinkwater en Leidingmateriaal
Rijswijk, KIWA, 1978; Mededeling 54. 57 blz.
5. Grohmann A.; Indikatoren des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes Gesundh. Ing. 90 (1969) p. 261-292
6. Hässelbarth U.; Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht in natürlichen Wässern unter Berücksichtigen des Eigen- und Fremdelektrolyt Einflusses
GWF Wasser/Abwasser 104 (1963) p. 89-93
GWF Wasser/Abwasser 104 (1963) p. 157-160
GWF Wasser/Abwasser 105 (1964) p. 1397-1399
7. Hoover, C; Practical application of the Langelier method
JAWWA 30 (1938) p. 1802

8. Kleijn H.F.W.; Kalk-koolzuurevenwicht.
Ontharding theorie en praktijk.
Stichting Postakademiale Vorming Gezondheids-
techniek 1976-1977.
9. Langelier W.; The analytical control of anti-
corrosion water treatment;
JAWWA 28 (1936) p. 1500
10. Lauterbach A.; Aus der Praxis vor Kalk-
Kohlensäure-Gleichgewichts - Bestimmungen
und Berechnungen
GWf-Wasser/Abwasser 115 (1974) p. 61-66
11. Maier D.; Grohman A.; Bestimmung der Ionen-
stärke natürlicher Wässer aus deren elektri-
scher Leitfähigkeit.
Z. Wasser- und Abwasser - Forschung.
10 (1977) p. 9-11.
12. Naumann E.; U. Hässelbarth; Die Ermittlung der
Agressivität von Wässern. Schriftenreihe nr.
19, Verein für Wasser-Boden- und Lufthygiene
(1961) p. 19-24
13. Perières J.; Diagramme général d'équilibre des
eaux.
Diagramme général de Guigues.
Tribune du Cebedeau 29 (1976) 386, p. 22-35
14. Shedlovsky T.; Mac Innes D.A.; The first ioni-
zation constant of carbonic acid, 0-38°, from
conductance measurements. J.Am.Chem.Soc.57
(1935) p. 1705-1710.

15. Sybrandi J.C.; Ontzuring. Stichting
Postakademiale Vorming Gezondheidstechniek.
Cursus chemische processen bij de bereiding
van drinkwater 1976-1977.
16. Trussel R.; L. Russel; T. Thomas; Saturation-
index. Technology conference
Proceedings, 1977
17. Stumm W.; J.J. Morgan; Aquatic chemistry - An
introduction emphasizing chemical equilibria in
natural waters.
New York, John Wiley and Sons Inc, 1970
18. Tillmans, J.; G. Heublin; Ueber die Kohlen-
säure Kalk angreifende Kohlensäure der natür-
lichen Wasser;
Gesundh. Ing. 35 (1912) p. 669

BIJLAGE I

Activiteitscoëfficiënten (naar Stumm en Morgan, 17)

Debye-Hückel	$-\log f_i = A \cdot z_i^2 \sqrt{\mu}$	$\mu < 0,005 \text{ mol/l}$
Debye-Hückel	$-\log f_i = A \cdot z_i^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{\mu}}$	$\mu < 0,1 \text{ mol/l}$
Güntelberg	$-\log f_i = A \cdot z_i^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$	$\mu < 0,1 \text{ mol/l}$
Davies	$-\log f_i = A \cdot z_i^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} + 0,3\mu$	$\mu < 0,5 \text{ mol/l}$

waarin: f_i = activiteitscoëfficiënt van ion i

$$A = 1,82 \cdot 10^6 (DT)^{2/3}$$

z_i = lading van ion i

μ = ionensterkte (mol/l)

$$B = 50,3 (DT)^{-1/2} = 0,33 \text{ (bij } 25 \text{ }^\circ\text{C)}$$

a = straal van het gehydrateerde ion (Å)

T = temperatuur (K)

D = diëlektrische constante

$$= 78,54 - 0,3613 (t - 25) + 0,691 \cdot 10^{-3} (t - 25)^2$$

t = temperatuur (°C)

voor H_3O^+ : a = 9

Ca^{++} : a = 6

CO_3^{--} : a = 5

HCO_3^- : a = 4

Evenwichtsconstanten

In het KIWA-computerprogramma zijn de volgende formules voor de waarden van de evenwichtsconstanten aangehouden:

Shedlovsky - Mac Innes (0 - 38 °C): (14)

$$pK_1 = 17052/T + 215,21 \log T - 0,12675 T - 545,56 \quad (T \text{ in } ^\circ K)$$

Lauterbach (0 - 38 °C): (11)

$$pK_2 = 1079 (1/T - 1/293,15) + 10,365 \quad (T \text{ in } ^\circ K)$$

$$pK_s = 8,02415 \exp(0,00156 t) \quad (t \text{ in } ^\circ C)$$

Uitgaande van deze formules worden de volgende waarden gevonden:

temp. °C	0	5	10	15	20	25	30
pK1	6,585	6,525	6,473	6,430	6,395	6,366	6,343
pK2	10,637	10,566	10,497	10,431	10,367	10,305	10,245
pKs	8,024	8,087	8,150	8,214	8,278	8,343	8,409

CO₂-concentratie (mmol/l) in evenwicht met de atmosfeer
(0-30 °C): (8)

$$[CO_2] = 0,000314 (76,7 - 2,858 t + 0,0605 t^2 - 0,000567 t^3) \quad (t \text{ in } ^\circ C).$$

BIJLAGE III

Uitvoer computerberekening

POMPSTATION : KIWA

SAMENSTELLING VAN HET RUWE WATER

CA = .25 MMOL/L
 HCO3 = .50 MMOL/L
 CO2 = .89 MMOL/L (BEREKEND)
 PH = 6.20

TEMPERATUUR = 10.0 C
 GELEIDBAARHEID = 10.00 MS/M BIJ 20 C
 IONENSTERKTE = 1.76 MMOL/L (BEREKEND)

LANGELIER-INDEX = -3.15

EVENWICHTSSITUATIE NA ONTZURING DOOR :

	BENODIGD	CA	HCO3	CO2	PH	IONENSTERKTE
	MMOL/L	MMOL/L	MMOL/L	MMOL/L		MMOL/L
ONTGASSING		.25	.50	.001	9.35	1.76
NAOH	.89	.25	1.39	.005	8.93	2.65
NA2CO3	.88	.25	2.26	.012	8.73	3.52
CaCO3.MGD	.29	.54	1.67	.014	8.53	3.52
Ca(OH)2	.44	.69	1.38	.012	8.50	3.08
CaCO3	.85	1.10	2.19	.046	8.12	4.30

AGRESSIEF CO2 IN HET RUWE WATER = .85 MMOL/L

SITUATIE NA DEELONTZURING TOT CO2 = .017 MMOL/L
 (IN EVENWICHT MET DE ATMOSFEER)

	BENODIGD	CA	HCO3	CO2	PH	IONENSTERKTE
	MMOL/L	MMOL/L	MMOL/L	MMOL/L		MMOL/L
ONTGASSING		.25	.50	.017	7.92	1.76
NAOH	.88	.25	1.38	.017	8.36	2.64
NA2CO3	.88	.25	2.25	.017	8.37	3.51
CaCO3.MGD	.29	.54	1.67	.017	8.44	3.51
Ca(OH)2	.44	.69	1.38	.017	8.36	3.07

Verzadigingsindex

De verzadigingsindex (Saturation Index, Langelier-index) is gedefinieerd als:

$$\begin{aligned} \text{SI} &= \text{pH}_{\text{gemeten}} - \text{pH}_{\text{evenwicht}} \\ \text{SI} < 0 &: \text{kalkagressief} \\ \text{SI} = 0 &: \text{indifferent ten opzichte van} \\ &\quad \text{CaCO}_3 \\ \text{SI} > 0 &: \text{kalkafzettend} \end{aligned}$$

De berekening van $\text{pH}_{\text{evenwicht}}$ volgt uit vergl. 11-2 en 12-2*

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_2'}{K_S'} [\text{Ca}^{++}] [\text{HCO}_3^-]$$

$$\text{pH}_{\text{evenwicht}} = \text{pK}_L' - \log [\text{Ca}^{++}] - \log [\text{HCO}_3^-]$$

$$\text{met: } \text{pK}_L' = \text{pK}_2 - \text{pK}_S + 5 P \quad (\text{Debye-Hückel})$$

$$\text{of: } P = \frac{0,5\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

Voor $t < 25^\circ\text{C}$ geldt bij benadering: $\text{pK}_2 - \text{pK}_S = 2,58 - 0,0234 t$.

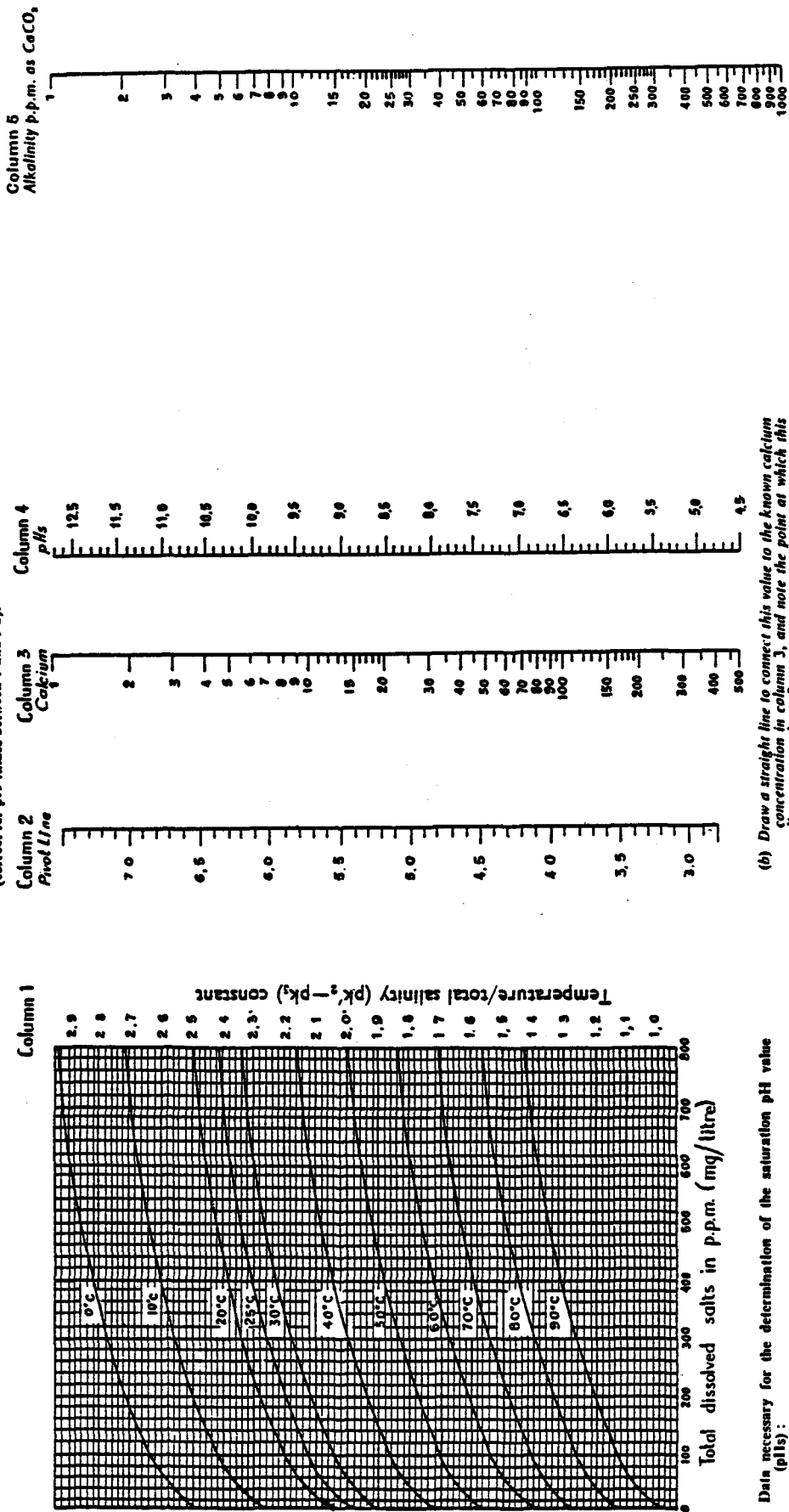
De $\text{pH}_{\text{evenwicht}}$ is de pH die gemeten zou worden indien het water geen agressief CO_2 zou bevatten. De $\text{pH}_{\text{evenwicht}}$ wordt bereikt wanneer kalkagressief water door beluchting tot op het kalk-koolzuur-evenwicht wordt ontzuurd.

De $\text{pH}_{\text{evenwicht}}$ kan ook met behulp van het nomogram van Hoover bepaald worden (bijlage V op blz. 51).

* Concentraties en ionensterkte in mol/l.

De SI is niet evenredig met de concentratie agressief CO₂. De index geeft alleen weer aan welke kant van het evenwicht het water zich bevindt, en een ruwe indicatie van de mate van kalkafzettendheid of kalkagressiviteit.

Graph and Nomograph designed by Mr. Ch. Hoover for the determination of the saturation pH and the water saturation index according to the LANGELEIER formula (correct for pH values between 7 and 9.5).



Data necessary for the determination of the saturation pH value (pHs):

- Total alkalinity as calcium carbonate (CaCO_3) in p.p.m. (mg./litre).
- Calcium as Ca in p.p.m. (mg./litre).
- Total dissolved salts in p.p.m. (mg./litre).
- Temperature in $^{\circ}\text{C}$. (for which the saturation pH value is required).

How to use the graph

- For the known value of total dissolved salts mark off in column 1 the temperature/total salinity value using the appropriate temperature curve.

(b) Draw a straight line to connect this value to the known calcium concentration in column 3, and note the point at which this line crosses column 2.

(c) Draw a straight line to connect this point on the pivot line (column 2) with the point on column 5 corresponding to the known alkalinity. Read off the saturation pH value at the point where this line crosses column 4.

The saturation index is the difference between the measured pH of the water and the saturation pH value.

Example:

pH of the water	8.4	Saturation pH	8.1	Saturation index	0.5 (corrosive)
			7.8		+ 0.6 (scale-forming)

BIJLAGE VI

Omrekeningstabel voor eenheden van "hardheid"

	Franse graad (°F)	Duitse graad (°D)	Clark graad (°C)	grain/U.S. gallon	°U.S. en °U.K.	U.S.S.R. °R	meq/l	mmol/l
1 Franse graad (°F)	1,00	0,56	0,70	0,583	10	4,0	0,20	0,10
1 Duitse graad (°D)	1,78	1,00	1,25	1,040	17,8	7,2	0,36	0,18
1 Clark graad (°C) U.K.	1,43	0,80	1,00	0,833	14,3	5,7	0,29	0,15
1 grain CaCO ₃ /U.S. gallon	1,71	0,958	1,20	1,000	17,1	6,8	0,34	0,17
1 ppm CaCO ₃ = 1°U.S. en 1°U.K.	0,10	0,056	0,07	0,058	1,0	0,4	0,02	0,01
1 Russische graad	0,25	0,14	0,18	0,15	2,5	1,0	0,05	0,03
1 meq/l	5,0	2,8	3,5	2,9	50,0	20,0	1,00	0,50
1 mmol/l	10,0	5,6	7,0	5,8	100	40	2	1,0

1 l = 1 dm³, per definitie

1 ppm = 1 part per million = 1 milligram per liter = 1 mg/l

1 ppb = 1 part per billion = 1 microgram per liter = 1 µg/l

	mmol/l	meq/l	mg/l	°D
Ca ⁺⁺	1	2	40	5,6
Mg ⁺⁺	1	2	24,3	5,6
HCO ₃ ⁻	1	1	61	2,8
CO ₃ ⁻	1	2	60	5,6
CO ₂	1	2	44	-