

B-4

wordt niet uitgeleend

BEDRIJFSERVARINGEN MET FLUORIDERINGSINSTALLATIES

MEDEDELING 2

VAN DE WERKGROEP FLUORIDERING

The logo for Kiwa, consisting of the letters 'kiwa' in a stylized, outlined font.

KEURINGSINSTITUUT VOOR WATERLEIDINGARTIKELEN KIWA N.V.

wordt niet uitgeleend

Sir Winston Churchill-laan 273  
Postbus 4570 - ROTTERDAM (Z.H.)

  
bibliotheek

KEURINGSINSTITUUT VOOR WATERLEIDINGARTIKELEN KIWA N.V.

BEDRIJFSERVARINGEN MET FLUORIDERINGSINSTALLATIES

MEDEDELING 2

VAN DE WERKGROEP FLUORIDERING

## 1. Inleiding

In de eerste mededeling van de Werkgroep Fluoridering is naar aanleiding van de gehouden enquête geadviseerd om voor nieuw te ontwerpen fluorideringsinstallaties, tot de dosering van fluoride-oplossingen van bekende sterkte over te gaan. De werkzaamheden van de Werkgroep hebben zich daarna gericht op de ontwikkeling van een systeem voor het op automatische wijze aanmaken van fluoride-oplossingen van bekende sterkte, meetsystemen voor de continue bewaking van het fluoridegehalte in water en verbeteringen van details van droge doseerinstallaties. Tevens heeft de Werkgroep concept-kwaliteitseisen voor natriumsilicofluoride opgesteld.

In deze mededeling wordt ingegaan op de constructie van een systeem voor het op automatische wijze aanmaken van natriumsilicofluoride-oplossingen van bekende sterkte; de constructie van een nieuw ontworpen oplosvat dat bestemd is om in combinatie met een droogdoseerapparaat gebruikt te worden; het gebruik van polyfosfaat ter voorkoming van neerslag van calciumfluoride en de resultaten van de beproeving van één van de automatisch werkende fluoridometers die momenteel door de Werkgroep beproefd worden. Het betreft hier een systeem waarbij het fluoridegehalte van het water na toevoeging van het Zr-SPADNS reagens met behulp van een filtercolorimeter bepaald wordt.

## 2. Automatisering van de aanmaak van natriumsilicofluoride-oplossingen van bekende sterkte.

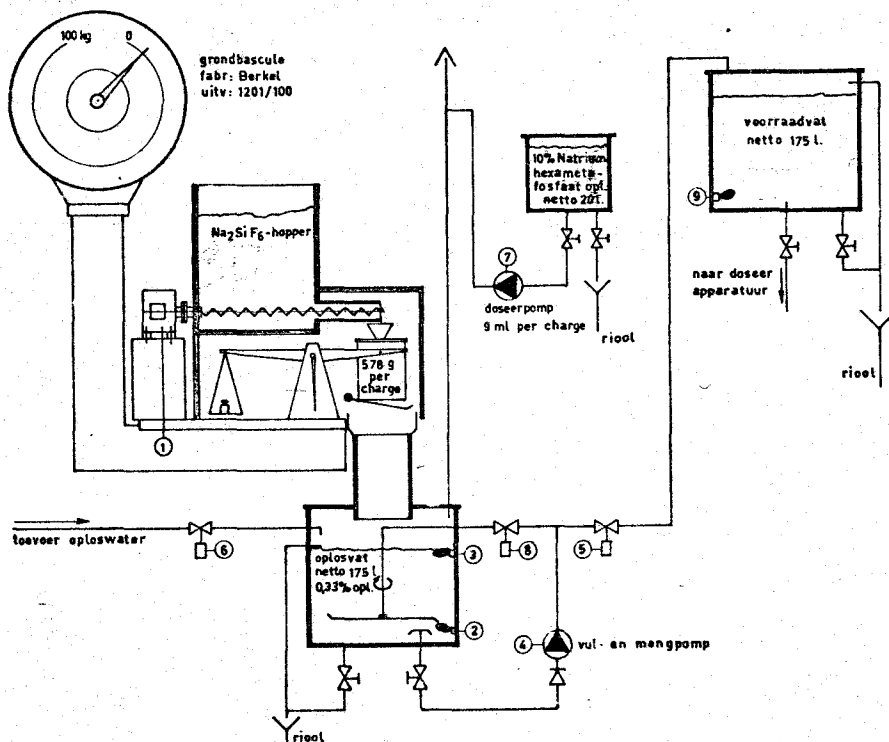
Zoals uit de praktijk gebleken is, kunnen zich bij het continu doseren van zeer kleine hoeveelheden natriumsilicofluoride nogal eens moeilijkheden voordoen doordat het fluorzout niet regelmatig toestroomt. Ook blijkt de doseerapparatuur na het bijvullen van de hopper in het algemeen weer opnieuw ingeregeld te moeten worden. De bruikbaarheid van natriumsilicofluoride is dan ook mede afhankelijk van de zogenaamde free-flowing-eigenschappen van het fluorzout. Alhoewel in de goekeuringsbesluiten tot fluoridering van drinkwater onder andere vereist wordt dat de uitlooptijd van 200 g natriumsilicofluoride, uit een trechter met opgegeven gestandaardiseerde afmetingen, tussen 6 en 15 seconden moet bedragen, is nu wel duidelijk geworden dat deze eis niet

altijd voldoende waarborg biedt dat de free-flowing-eigenschappen steeds voldoende goed zijn om dit zout zonder moeilijkheden droog te kunnen doseren. Alhoewel de Werkgroep van een vrij groot aantal partijen fluorzout de verdeling van de korrelgrootte gecorreleerd heeft aan de geschiktheid voor de droge dosering van dit zout, bleek het toch niet mogelijk te zijn een nauwkeurig omschreven eis voor de gewenste korrelgrootteverdeling op te stellen. Wel werden er aanwijzingen verkregen dat de fractie van  $<50\mu$  niet groter dan 15 gewichtsprocent dient te bedragen, terwijl de fractie  $<60\mu$  de 20 gewichtsprocent niet mag overschrijden. Indien overgegaan wordt tot de dosering van fluoride-oplossingen van bekende sterkte, dan kan worden volstaan met het discontinu doseren van een vrij grote hoeveelheid zout, zodat aan de free-flowing-eigenschappen minder hoge eisen gesteld worden.

### Beschrijving van de installatie

In de installatie die in figuur 1 schematisch is weergegeven, wordt van een eenvoudige schroeftransporteur (1) met hopper gebruik gemaakt. De installatie is berekend voor een pompstation met een capaciteit van  $700 \text{ m}^3/\text{uur}$ .

Figuur 1.



De hoeveelheid water die benodigd is voor het oplossen van het natriumsilicofluoride wordt afgemeten met behulp van de niveauschakelaars (2) en (3). Het oplosvat is bij voorgaande aflevering aan het voorraadvat leeggepompt tot een niveauschakelaar (2) onderin het oplosvat het ledigen beëindigde. De pomp (4) wordt gestopt en de magneetafsluiter (5) wordt gesloten. Daarna opent in de watertoevoerleiding de magneetafsluiter (6), waardoor het oplosvat opnieuw wordt gevuld tot niveauschakelaar (3) bovenin het oplosvat het vullen beëindigt.

Om vorming van het slecht oplosbare calciumfluoride te verhinderen wordt aan het begin van het vullen een dosis natriumhexametafosfaatoplossing in het oplosvat gepompt, waarvoor het doseerpompje (7) gebruikt wordt. De dosis wordt met de slaglengte van de pomp en een tijdrelais afgesteld. De polyfosfaatoplossing wordt eens per maand aangemaakt.

Het zout wordt met een automatisch werkende balans afgewogen, nadat het oplosvat met water is gevuld. Dan gaat namelijk de schroeftransporteur werken, waardoor zout in een aan de balans bevestigde bak stort. Wanneer de balans in evenwicht is wordt dit gesignaleerd door een benaderingscontact. Dit contact stopt de transporteur en opent de klep in de bodem van de bak waardoor het zout in het met water gevulde oplosvat stort. Dadelijk hierna wordt een magneetafsluiter (8) in een rondpompleiding geopend. Daarna gaat een pomp (4) werken, waardoor water uit het oplosvat aanzogen wordt en via de rondpompleiding weer in dit vat geloosd wordt. Dit rondpompen geschiedt gedurende een met behulp van een tijdrelais ingestelde tijd. Deze tijd is van tevoren met behulp van een geleidbaarheidsmeter experimenteel bepaald. Het mengen en oplossen van het zout wordt bevorderd door het rondgepompte water via een ronddraaiende sproeier terug te voeren. Zodra het zout opgelost is stopt de pomp en sluit de magneetklep. Hiermede is het aanmaken van de charge beëindigd. Indien de inhoud van het voorraadvat, van waaruit wordt gedoseerd, zover is verbruikt dat het vat leeg dreigt te raken, wordt een niveauschakelaar (9) omgeschakeld. Hierdoor wordt een magneetklep (5) in de transportleiding geopend en wordt tevens de bovengenoemde pomp (4) gestart. De in het oplosvat gereedstaande oplossing wordt naar het voorraadvat overgepompt en hierin opgeslagen. Tevens wordt hierdoor de

nieuwe cyclus ingeleid, want als het oplosvat leeg is, start de reeds genoemde niveauschakelaar (2) de cyclus opnieuw.

#### Beveiliging van de installatie

In verband met de beveiliging van de installatie wordt deze bestuurd met 24 V gelijkstroom via een accu. Bij wegvallen van deze spanning vallen de magneetkleppen dicht, de installatie wordt gestopt en er wordt alarm gegeven. De installatie moet, ook bij spontane terugkeer van de spanning, weer met de hand worden gestart.

De verschillende stappen van de cyclus worden bestuurd door een trappenschakelaar. Een volgende stap kan niet worden gedaan, voordat de voorgaande stap geheel is afgewerkt. Gedurende elke fase worden de niet in bedrijf zijnde delen bewaakt. Afwijking van de rustperiode veroorzaakt alarm en blokkade.

De gehele cyclusduur wordt bewaakt met een tijdrelais. Is het programma ergens blijven steken dan zal dit tijdrelais de installatie buiten bedrijf stellen en alarm geven. Mocht de 220 V wisselstroomvoeding voor de pomp en de transporteur uitvallen, dan wordt geen alarm gegeven. Het programma loopt dan welliswaar uit, maar de aandrijving van het uurwerk van het tijdrelais staat op deze zelfde voeding en de tijd waarna alarm gegeven zou worden, wordt verlengd met de onderbrekingsduur van de spanning. Na terugkeer van de wisselspanning wordt het programma hervat. Zou intussen het voorraadvat leegraken, dan zal door middel van een niet in het voorraadvat getekende vlotter een laagwateralarm gegeven worden. Ook wordt alarm gegeven indien een te hoge waterstand in elk van de vaten optreedt, de installatie wordt dan tevens geblokkeerd.

#### Berekening van de installatie.

Uitgangspunt is de minimale cyclusduur van de aanmaak. Deze bleek te zijn ca. 6 min voor het leegpompen en weer vullen van het oplosvat; ca. 4 min voor het afwegen van het zout en ca. 15 min voor het mengen en oplossen.

De totale duur bedraagt ca. 25 min, hetgeen met ca. 5 min marge voor de veiligheid en reserve neerkomt op een benodigde cyclustijd van 30 min.



Ten einde de vaten zo klein mogelijk te houden werd de concentratie van de oplossing zo hoog mogelijk gemaakt. Gekozen werd voor een 0,33% oplossing van natriumsilicofluoride in water. Dit komt erop neer dat hiervan 0,5 l per geleverde m<sup>3</sup> water gedoseerd moet worden. Daar de cyclustijd een half uur is, moeten de vaten de voor deze tijd benodigde hoeveelheid oplossing kunnen bevatten. De capaciteit van het pompstation is ca. 700 m<sup>3</sup>/h, per half uur dus 350 m<sup>3</sup>, waardoor 175 l oplossing gedoseerd moet worden.

De vaten moeten dus een minimum netto inhoud van 175 l hebben. Gekozen werden handelsmodel polyetheen vaten van ruim 250 l inhoud. Voor 175 l à 3,3 g/l is benodigd  $3,3 \times 175 = 578$  g Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. Deze hoeveelheid zout wordt met een nauwkeurigheid van  $\pm 2$  g afgewogen op een speciaal hiertoe vervaardigde balans, die maximaal 2 kg per keer kan afwegen.

Om te voorkomen dat calciumfluoride in het oplosvat neerslaat, wordt bij elke charge natriumhexametafosfaat gedoseerd. Reeds eerder was gebleken dat een hoeveelheid van ca. 5 mg/l deze neerslagvorming voldoende lang verhindert. Voor 175 l is dus ca. 0,9 g natriumhexametafosfaat nodig. Om deze hoeveelheid gemakkelijk te kunnen doseren, wordt eerst een 10% oplossing van dit zout gemaakt. Hiervan wordt bij elke charge 9 ml met behulp van een micro doseerpompje uit de voorraadoplossing overgepompt naar het oplosvat.

Het voorraadvat met polyfosfaatoplossing heeft een netto inhoud van 20 l. Hiermee kunnen dus ruim 2000 charges worden gedoseerd. Daar er per dag maximaal 48 charges kunnen worden aangemaakt, kan men volstaan met het 1 maal per maand aanmaken van de polyfosfaatoplossing.

#### Kosten

De aanmaakapparatuur, geplaatst op een grondbasculen, inclusief pomp en balans, met de bijbehorende elektrische besturings- en beveiligingsinstallatie heeft inclusief de montage ca. f 22.500,-- gekost.

#### Beproeving van de installatie.

Van 37 charges is het fluoridegehalte van de doseeroplossing bepaald door titratie met loog met correctie op het aanwezige bicarbonaat in het aanmaakwater. De charges zijn verdeeld in 3 series.

De laatste serie is enige tijd later genomen, nadat enkele ondergeschikte veranderingen aan de installatie waren gerealiseerd (in hoofdzaak betreffende de alarmering en beveiliging).

De proeven zijn hiervoor enige tijd gestopt. Na deze 3 series zijn nog enige verfijningen in de afweging aangebracht. Zo zijn de microschatelaars op de weegschaal vervangen door inductieve eindcontacten. Hierna is geen statistisch materiaal meer verzameld. Uit de waarnemingsreeksen zijn de relatieve standaarddeviaties berekend. Deze bedroegen respectievelijk 0,34%, 0,41% en 0,82%. Driemaal de relatieve standaarddeviatie geeft de positieve of negatieve afwijking aan, waarbinnen 99,7% der waarnemingen zullen liggen, dus resp. 1,02%, 1,23% en 2,46%. Zoals reeds opgemerkt, is de weegautomaat nog iets verbeterd, waardoor de uitkomsten nog gunstiger zullen uitvallen.

3. Oplosvat ten behoeve van de aanmaak van een natriumsilicofluorideoplossing.

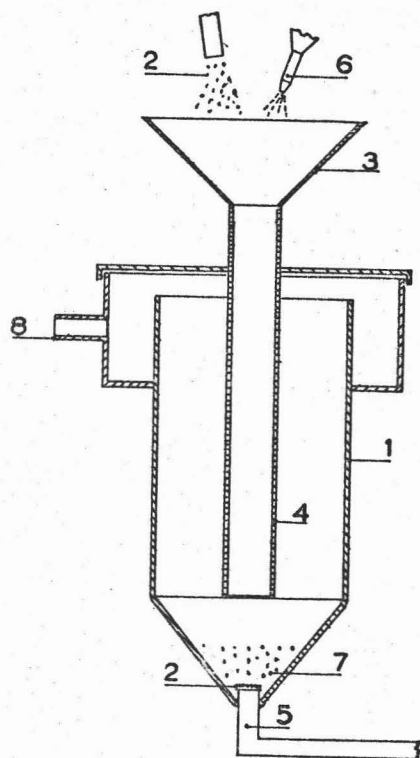
Bij de droge dosering van natriumsilicofluoride in water wordt dit zout, al dan niet continu, in een proportioneel aan de te fluorideren waterstroom evenredige hoeveelheid afgepast. Dit zout komt tezamen met de bijbehorende hoeveelheid aanmaakwater in een onder de droogdoseerder geplaatste oplosbak. In deze bak, waarin een roerder het water in sterke werveling brengt, lost het zout op, terwijl continu een zoutoplossing afstroomt. In de praktijk blijkt aan deze oplosbak een drietal bezwaren verbonden te zijn:

- a. door de meestal hoekige vorm van de bakken blijft er vaak een wisselende hoeveelheid zout op de bodem liggen;
- b. door het heftige roeren van het water bevinden zich overal, dus ook bij de overstortrand, nog niet opgeloste zoutdeeltjes in suspensie. Deze deeltjes, die met de aangemaakte oplossing meestromen, kunnen tot verstopping van de doseerleiding aanleiding geven, c.q. in de overstortgoot uitzakken;
- c. in verband met de vereiste oplostijd voor de zoutdeeltjes dient de oplosbak vrij groot uitgevoerd te worden. Dit veroorzaakt een tamelijk grote naijling in de aanpassing van de dosering in geval van een wijziging in de grootte van de hoofdwaterstroom.

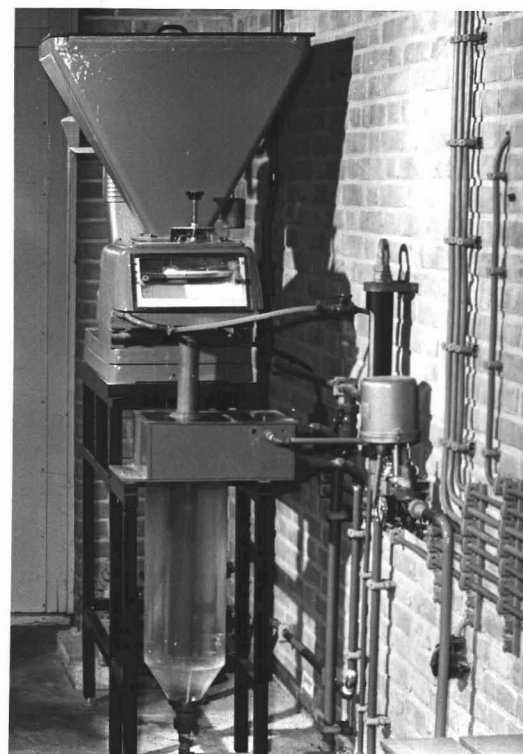


Om aan deze bezwaren tegemoet te komen, is in het kader van de werkzaamheden van de Werkgroep Fluoridering, door de Waterleidingmaatschappij Gelderland een nieuw type oplosvat geconstrueerd. Figuur 2 geeft een doorsnede van het vat weer. Afbeelding 1 toont een complete opstelling met droogdoseerder.

Figuur 2



Afbeelding 1



Het oplosvat bestaat uit een cilindrische pijp met een conische bodem (1). Het op te lossen zout wordt door een droogdoseerder van bovenaf (2) via een trechter (3) door een centrisch aangebrachte pijp (4) toegevoerd. De watertoevoer naar het oplosvat geschiedt hoofdzakelijk door een leiding (5) die onderin het vat wordt ingevoerd en eindigt in een inspuitstuk. Dit inspuitstuk heeft een aantal kleine zijwaarts gerichte boringen, waardoor het water horizontaal in het conische gedeelte spuit. Een klein deel van het aanmaakwater (6) wordt gebruikt om het fluorzout dat in de trechter valt, weg te spoelen. Door een gunstige bepaling van de afmetingen kan bereikt worden dat het zout, dat in het conische gedeelte komt, blijft rondwervelen (7), dus zonder mechanische roerder en uitsluitend door energie van het inspuitende aanmaakwater. De zoutdeeltjes komen in eerste instantie niet in het cilindrische gedeelte,

omdat hun valsnelheid groter is dan de daar heersende opwaartse snelheid van het water. Eerst nadat de zoutdeeltjes goeddeels opgelost zijn, kunnen ze worden meegevoerd. Het cilindrische gedeelte wordt zó hoog gemaakt, dat de beschikbare weglengte voor de zoutdeeltjes groter is dan de weglengte die de deeltjes kunnen afleggen voor ze geheel zijn opgelost. Rondom de bovenrand van het cilindrische gedeelte is een goot aangebracht waarin de oplossing, waarin geen vaste deeltjes meer voorkomen, afstroomt (8). Er wordt geen zout in de overstroomgoot afgezet en de naijling is teruggebracht tot ca. 5 min.. Dergelijke oplosvaten zijn reeds enige jaren op de pompstations Druten, Lienden, Eerbeek en Elburg van de Waterleidingmaatschappij Gelderland met succes in bedrijf. De afmetingen van de oplosbak zijn aan de hand van een aantal berekeningen vast te stellen.

Uiteraard zijn de uitkomsten afhankelijk van de waterproductie. Voor het geval dat  $1200 \text{ m}^3/\text{h}$  water bij een temperatuur van  $10^\circ\text{C}$  gefluorideerd moet worden, bedraagt de hoogte van het cilindrische deel van het oplosvat 825 mm en de inwendige diameter ca. 450 mm. De opwaartse snelheid van het water in het cilindrische deel van het oplosvat is dan ca. 0,1 cm/sec. De natriumsilicofluorideconcentratie in het oplosvat zal dan maximaal 3,33 g/l bedragen.

De kostprijs van dit vat bedraagt ca. f 1.000,-- indien het vat in perspex wordt uitgevoerd. Uitvoering in een niet doorzichtig materiaal, zoals PVC of inwendig beschermd plaatstaal, is ook mogelijk. De kostprijs zal dan lager zijn, echter mist men dan de mogelijkheid tot visuele inspectie.

#### 4. Polyfosfaatdosering als alternatief voor ontharding.

Bij de aanmaak van geconcentreerde fluoride-oplossingen voor de fluoridering van drinkwater, zal het gebruik van hard water aanleiding geven tot de vorming van neerslag van calciumfluoride. Deze neerslag zal zich in de oplosbak en de doseerleiding afzetten en kan zodoende aanleiding tot bedrijfsstoringen geven. Tevens wordt fluoride aan de oplossing onttrokken. Het oploswater zal in het bovengenoemde geval dan ook vooraf behandeld dienen te worden. Als grove richtlijn kan aangenomen worden dat voorbehandeling van het oploswater noodzakelijk is indien de totale hardheid groter is dan ca. 3 meq/l, mits de pH kleiner is dan 8.

Indien de pH 8 of hoger is, zal de maximaal toelaatbare totale hardheid lager zijn en ca. 1 meq/l bedragen. Het verdient aanbeveling om in geval van twijfel op het laboratorium na te laten gaan of neerslag van calciumfluoride optreedt. Hiervoor kan met succes van een troebelheidsmeter gebruik gemaakt worden. Neerslagvorming in het oploswater kan voorkomen worden door ontharding of door toevoeging van polyfosfaten.

Voor het water van het pompstation Druten van de Waterleidingmaatschappij Gelderland is nagegaan of door toevoegingen van geringe hoeveelheden polyfosfaat, gedurende lange tijd neerslag van calciumfluoride in met dit water aangemaakte natriumsilicofluoride-oplossingen van 0,2 tot 0,4% kan worden tegengegaan. Het water van het pompstation Druten had tijdens de proefperiode een totale hardheid van 5,8 meq/l en een tijdelijke hardheid van 4,9 meq/l. De pH bedroeg ca. 7,3 en het calciumgehalte ca. 100 mg/l. Op het laboratorium werd in oplopende hoeveelheden natriumhexametafosfaat aan water afkomstig van dit pompstation toegevoegd. Daarna werd zoveel natriumsilicofluoride toegevoegd tot resp. een 0,2 en een 0,4% oplossing van natriumsilicofluoride in water verkregen werd. Na elk uur werd de troebelheidsgraad van de oplossingen gemeten. Uit deze eenvoudig uit te voeren proef bleek dat neerslagvorming van calciumfluoride gedurende ruim twee uur voorkomen kan worden door het vooraf toevoegen van 2 mg natriumhexametafosfaat per liter oploswater. Dit bleek zowel voor de 0,2 als voor de 0,4% oplossing het geval te zijn. Hierna werd besloten de proef op het pompstation Druten voort te zetten.

De maximale waterproductie van dit pompstation bedroeg tijdens de proefperiode  $420 \text{ m}^3$  per uur. Er werd per uur 300 liter doseerwater voor de aanmaak van de fluoride-oplossing gebruikt. De  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ -concentratie in het doseerwater bedraagt dan ca. 0,23%. De verhouding oploswater tot waterproductie bedraagt 1 : 1400, zodat de verdunningsfactor 1400 bedraagt. Gezien de geringe hoeveelheid polyfosfaat die nodig is, werd besloten een fosfaatsluis voor dit doel te gebruiken. Het cilindrische deel van deze <sup>sluis</sup> had een lengte van 80 cm en een diameter van 100 mm. Ca. 70 cm was gevuld met een polyfosfaat. Uit een beproeving op doseernauwkeurigheid bleek dat de fosfaatconcentratie in het doseerwater na de fosfaatsluis varieerde tussen 2,4 en 17,4 mg/l na enige uren stilstand.

Gezien de verdunningsfactor van ca. 1400 is de onnauwkeurigheid van de doseersluis voor dit geval nauwelijks van belang. Het vooraf met behulp van deze sluis gefosfateerde water werd voor de aanmaak van de 0,23% natriumsilicofluoride-oplossing gebruikt. Het fluorzout wordt op dit pompstation met behulp van een schroefdoseerder type 25-02 van het fabricaat Omega gedoseerd.

Uit deze 1 jaar durende praktijkproef is inderdaad gebleken dat een polyfosfaatsluis geheel aan de verwachtingen voldoet. De vorming van van neerslag van calciumfluoride wordt effectief voorkomen. In verband met de probleemloze werking van de sluis en de in verhouding met een automatisch regenerende ionenwisselaar goedkope aanschaffingsprijs, is voor het pompstation Druten definitief voor de fosfatering van het oploswater gekozen. De prijs van het gebruikte type polyfosfaat bedroeg f 8,50 per kg. Aangezien het fosfaatgehalte van dit zout 80% bedraagt, zal per 1.000.000 m<sup>3</sup> geproduceerd water ca. 2,5 kg van dit zout nodig zijn. De chemicaliënkosten bedragen derhalve ca. 0,002 cent per m<sup>3</sup> gefluorideerd water. De doseersluis kostte ca. f 200,--. De bediening vraagt slechts ca. 3 uur per jaar.

Het gunstige resultaat van polyfosfaatdosering voor het bovengenoemde doel, heeft er inmiddels toe geleid dat ook op het pompstation Van Verschuer van de Waterleidingmaatschappij Gelderland en op het pompstation Ouddorp van de Stichting De Drinkwaterleiding Goeree en Overflakkee het oploswater voor de aanmaak van de fluoride-oplossing vooraf wordt gefosfateerd. Ook in deze gevallen blijkt de uitkomst van de vooraf genomen laboratoriumproef in de praktijk bevestigd te worden. Het water van het pompstation Van Verschuer heeft een pH van 7,3, een totale hardheid van 5,6 meq/l en een tijdelijke hardheid van 4,3 meq/l. Het calciumgehalte bedraagt gemiddeld 102 mg/l. Voor het water van het pompstation Ouddorp bedraagt de pH 7,9, de totale hardheid 5,8 meq/l, de tijdelijke hardheid 4,7 meq/l en het calciumgehalte ca. 96 mg/l.

##### 5. Automatisering van de fluoridemeting

In samenwerking met het Waterleidinglaboratorium Oost, de Gemeente Energie- en Waterleidingbedrijven Deventer en de fa. Rossmark is de bruikbaarheid onderzocht van de automatische Hach-fluoridemeter nr. 1120 van de Hach Company te Ames, Iowa.

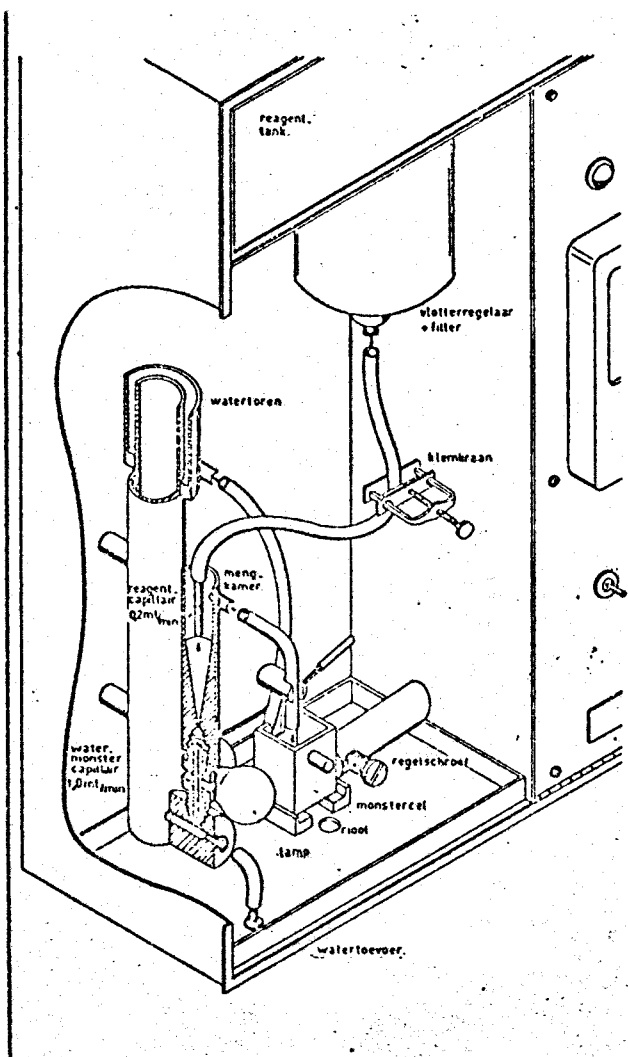
### Principe van de fluoride-analyse

Het principe van de fluoride-analyse berust op een kleurreactie van fluoride met de roodvioletten verbinding van SPADNS (natrium-2-1.8-dihydroxy-3.6-naftaleen-disulfonaat) en zoutzure Zirkoniumoxychloride ( $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ ). De vermindering van de kleurintensiteit van het Zr-SPADNS reagens is een maat voor het fluoridegehalte en wordt met een filtercolorimeter gemeten. De Zr-SPADNS-verbinding is stabiel en dus goed houdbaar.

### Beschrijving en opstelling van de fluoridemeter

In figuur 3 is een principetekening van de Hach-meter weergegeven. De toevoer van het te onderzoeken water en reagens geschiedt via capillairen in de verhouding water : reagens 5 op 1, hetgeen een essentiële voorwaarde is. Het watercapillair laat 1 ml/min door, het reagenscapillair 0,2 ml/min. De waterdruk op het watercapillair wordt constant gehouden door een plexiglazen niveautankje, de druk op het capillair voor het SPADNS-reagens wordt door een vlotter constant gehouden. Het water dient een constante temperatuur te hebben van  $35^{\circ}C$ , hetgeen wordt bereikt door thermostatische geregelde verwarming.

Figuur 3



Het water dient helder te zijn en vrij van onopgeloste en colloïdale bestanddelen, dit onder meer om verstopping in het capillair te voorkomen. Hiertoe dient een verwisselbaar keramisch filterpatroon met poriënwiidte van 60-90 micron in de watertoevoer te worden aangebracht.

Het toestel is voorzien van een alarmrelais dat bij overschrijding van elk gewenste waarde tussen 0 en 2 mg F<sup>-</sup>/l in werking treedt. Door aansluiting van een schrijver wordt het fluoridegehalte, dat op een galvanometer afleesbaar is, continu geregistreerd. Het ijken van het apparaat geschiedt automatisch door:

- a. nulpuntsinstelling met behulp van de lichtregelschroef in de lichttunnel, waarbij als testvloeistof van ongefluorideerd water van overeenkomstige samenstelling gebruikt wordt;
- b. standaardisatie op 1 mg F<sup>-</sup>/l met behulp van een fluoridestandaardoplossing.

De ijkvloeistoffen zijn in twee 10 l polytheen voorraadflessen boven het meettoestel opgesteld. De indicatievloeistof bevindt zich in een tank van ca. 2 liter inhoud. Deze hoeveelheden zijn toereikend voor een bedrijfstijd van 1 week. Uiteraard is regelmatig ijken gewenst. De bemonstering dient uit een continu stromend deel van de waterleiding te geschieden. In de beproevingsopstelling werd het uitgaande reine water na het torenreservoir bemonsterd. Dit heeft een na-ijlen en enigszins afvlakken van eventuele fluctuaties in het fluoridegehalte van het water op het pompstation tot gevolg.

### Resultaten

Het onderzoek is in 3 fasen te verdelen:

- a. zonder filter in de watertoevoer;
- b. met filter in de watertoevoer.

Tijdens a en b fluoridering in normale bedrijfstoestand; dagelijkse laboratoriumcontrole door een analist van de Gemeente Energie- en Waterleidingbedrijven Deventer en 1 x per week controle door het Waterleidinglaboratorium Oost.

- c. Continu bemonstering gedurende 24 uur d.m.v. gemiddelde uurmonsters, welke volgens verschillende analysemethoden op fluoride werden onderzocht.

Het fluoridegehalte op het laboratorium te Deventer werd bepaald volgens de zirkoon-alazarinesulfonaat-methode; door Laboratorium Oost werd de complexan-methode toegepast, terwijl het fluoridegehalte in de gemiddelde uurmonsters bovendien met behulp van het eriochroom cyanine en het SPADNS-reagens bepaald werd.

a. In de beginperiode waren de resultaten zeer onbevredigend, hetgeen naast de aanloopmoeilijkheden vooral een gevolg was van de snelle verstopping van het watercapillair. Ook het reagenscapillair blijkt onder invloed van afzettingen afkomstig uit het SPADNS-reagens te kunnen verstoppem. De automatische meting van de 64 waarnemingen wees slechts tweemaal hetzelfde fluoridegehalte aan als de analytische controle; in 17 gevallen gaf de meting hogere waarden (gemiddeld 0,07 mg/l) en 45 maal een lager gehalte (gemiddeld 0,13 mg/l).

Variaties van  $\pm 10\%$  in de netspanning blijken goed gecompenseerd te worden.

b. De verwachting dat na tussenplaatsing van een filter in de watertoevoer de resultaten beter zouden zijn, is niet verwezenlijkt. Integendeel, de afwijkingen van de automatische meting ten opzichte van de analytische bepaling op het laboratorium waren over het geheel nog groter. Slechts 3 van de 80 waarnemingen gaven hetzelfde  $F^-$ -gehalte, in 24 gevallen gaf de Hach-meter een hogere waarde (gemiddeld 0,09 mg/l) en in 53 gevallen een lagere waarde (gemiddeld 0,15 mg/l).

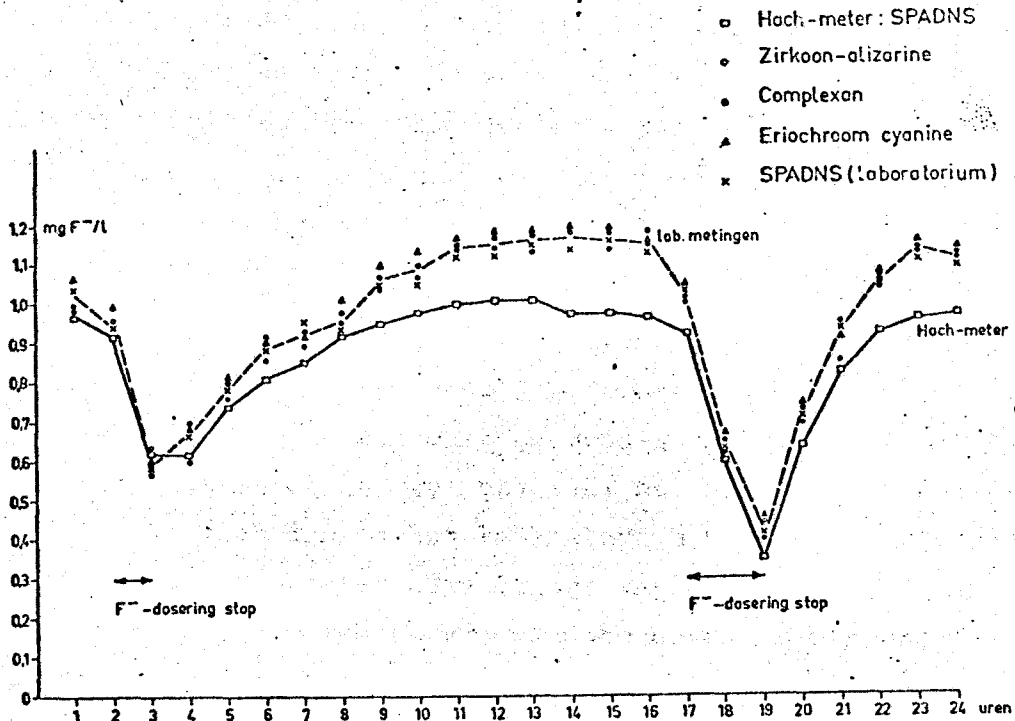
Het een en ander wordt geïllustreerd door figuur 4 waarin de afwijkingen in fluoridegehalte van de Hach-fluoridometer ten opzichte van de analytische bepaling op het laboratorium zijn weergegeven. De laboratoriumuitkomst geldt derhalve als referentiewaarde. De slechte resultaten bleken voorts mede een gevolg te zijn van het niet constant zijn van de lichtintensiteit van de lichtbron in de colorimeter, terwijl nog meermalen verstopping van het watercapillair optrad.

c. Na uitgebreide controle en hernieuwd afstellen en ijken werd tenslotte een onderzoek verricht, waarbij tijdens de 24-uursbemonstering de  $Na_2SiF_6$ -dosering tweemaal werd stopgezet, nl. tijdens het 2e uur gedurende  $1\frac{1}{2}$  uur en tijdens het 18e uur gedurende ca. 2 uur. Het doel hiervan was na te gaan hoe de automatische fluoridometer reageert op sterke fluctuaties in

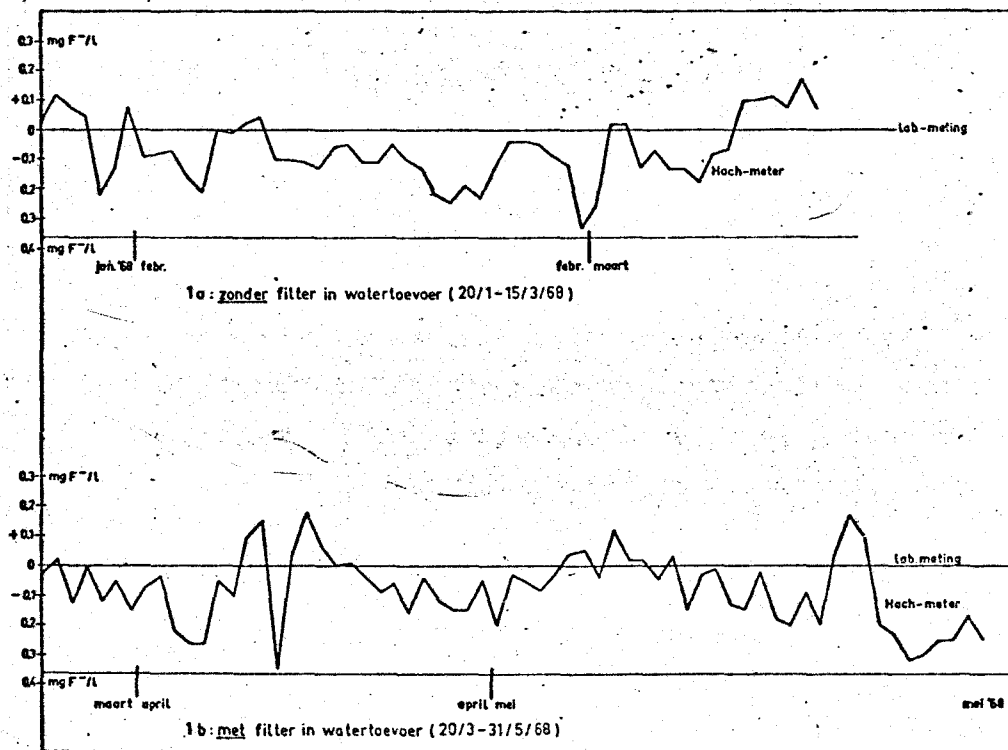


het  $F^-$ -gehalte. De fluordosering was tijdens de waarneming afgesteld op ca. 1,1 mg/l. In figuur 5 zijn de resultaten weergegeven. De gehalten volgens de Hachmeter zijn gemiddelde uurwaarden, dit om een vergelijking met de gehalten van de gemiddelde uurmonsters mogelijk te maken.

Figuur 4.



Figuur 5.



Het blijkt dat de 4 laboratoriummethoden redelijk goed overeenstemmende resultaten geven. De SPADNS-methode op het laboratorium geeft vrijwel dezelfde fluoridegehalten als de overige laboratoriummethoden, zodat de SPADNS-methode voor de bepaling van het fluoridegehalte in het water te Deventer als betrouwbaar aangemerkt kan worden.

De Hach-fluoridemeter geeft echter gedurende de gehele proef lagere waarden, in het bijzonder bij de hogere fluoridegehalten. Ook de waarnemingen onder a en b genoemd gaven voor het merendeel met de Hach-meter lagere gehalten, hoewel hier ook duidelijk hogere waarden dan op het laboratorium werden vastgesteld. Zeer waarschijnlijk hangen deze lagere waarden samen met een begin van capillairverstopping, waardoor de waterreagensverhouding van 5 op 1 verstoord wordt, hetgeen een hogere kleurintensiteit en daarmee een lager fluoridegehalte tot gevolg heeft.

De Hach-meter bleek de fluctuaties in het fluoridegehalte goed te volgen en sneller dan uit de gemiddelde uurwaarden te zien is. De schrijverstrook bleek een half uur na het stopzetten van de fluoridering een daling te zien te geven, na de tweede stop reeds na ca. 15 min. Hierbij moet de na-ijling door de bufferende werking van het toerenreservoir in aanmerking genomen worden.

#### Conclusie

Het principe van de colorimetrische fluoridebepaling met SPADNS-reagens is een bruikbare methode voor de continue registratie van wijzigingen in het fluorideniveau. De beproefde automatische Hach-fluoridemeter volgt fluctuaties in het fluoridegehalte redelijk snel.

Het gesteste apparaat blijkt niet geschikt te zijn voor de continue bepaling en registratie van het fluoridegehalte in drinkwater. Een principieel bezwaar van het apparaat vormt het dossersysteem via capillairen. Deze capillairen raken gemakkelijk verstopt.

Dit punt, alsmede de onvoldoende betrouwbaarheid van de absolute fluoridegehalten, kunnen in hoofdzaak het gevolg zijn van onvolkomenheden in de technische uitvoering van het apparaat, zoals niet constante lichtintensiteit van de lichtbron, onvoldoende afscherming van de fotocel, toepassing van een onvoldoende fijn poriënfilter en dosering bij vrij verval door capillairen.

Verder te verrichten onderzoek

Een tweetal verschillende fluoridemonitors, waarbij de fluoride-meting met behulp van een fluoride-electrode plaatsvindt, zal door de Werkgroep op hun bruikbaarheid beproefd worden. Uit een reeds eerder beproefde Orion-fluoride-electrode is gebleken, dat deze niet zonder meer in combinatie met een geschikte referentie-electrode en een geschikte meetversterker voor de continue meting van het absolute fluorideniveau van drinkwater bruikbaar is. Ten aanzien van de pH, de totale ionsterkte, de temperatuur en de aanwezigheid van storende stoffen, zoals silicium, aluminium en ijzer, blijken speciale maatregelen genomen te moeten worden.

Rijswijk (Z.H.). 22 februari 1971.



Centraal kantoor  
Mallebaan 81 Utrecht  
Postbus 45 Utrecht  
Telegramadres:  
Albatros/Utrecht  
Telefoon 030/26951  
Telexnummer 47082

VERBODEN AFKOPING  
1971 12.4

# Albatros

Albatros  
superfosfaat-  
fabrieken nv

K. I. W. A.

Postbus 4570,

RIJSWIJK (Z.H.).

t.a.v. de heer Elzenga.

uw ref.  
onderwerp:

onze ref. VC

Utrecht,

KIEZELFLUORWATERSTOFZUUR.

Mijne Heren:

Wij refereren aan het gesprek, dat wij enige tijd geleden met u hebben gehad.

Diverse omstandigheden hebben zich zodanig gewijzigd dat wij nu ook in staat zouden zijn kiezelfluorwaterstofzuur in een nader vast te stellen concentratie in kleine hoeveelheden te leveren, iets waartoe wij inderdaad enkele jaren geleden nog niet konden overgaan.

Natuurlijk is het ons duidelijk dat het-alleen al gezien het grote aantal nu in bedrijf zijnde en op zichzelf goed functionerende zout-doseerinstallaties - niet mogelijk is een onmiddellijke en totale omschakeling van zout- op zuur-dosering tot stand te brengen. Wij menen echter te mogen verwachten dat een overgang op kiezelfluorwaterstofzuur in sommige gevallen mogelijk zal zijn als een bestaande installatie aan vervanging toe is en wellicht ook in een aantal van die gevallen waarin voor het eerst met drinkwaterfluoridering wordt aangevangen.

Wij realiseren ons derhalve dat in elk geval gedurende geruime tijd slechts tamelijk geringe hoeveelheden kiezelfluorwaterstofzuur, in kleine partij-grootten, nodig zouden kunnen zijn.

Wij zullen het op prijs stellen ten aanzien van deze aangelegenheid met u contact te blijven onderhouden en wij zien uw verdere berichten gaarne tegemoet. Uiteraard staan wij voor het verstrekken van alle informatie ook gaarne tot uw beschikking.

vK is

Met hoogachting,  
ALBATROS SUPERFOSFAATFABRIEKEN N.V.