

# Marmerontzuring, een oud proces met nieuwe perspectieven

## 1. Inleiding

In 1906 werd marmer voor het eerst toegepast in Frankfurt voor de ontzuring van water ten behoeve van de drinkwatervoorziening [1]. Dit voorbeeld werd op meerdere plaatsen gevolgd omdat bleek dat op deze wijze corrosie van het distributienet kon worden beperkt.

In 1912 publiceerde Tillmans dat een koolzuurhoudend water ijzer niet meer aantast als het met kalk verzadigd is [2].

Onderzoek van Eschenbrenner in de dertiger jaren verschafte meer inzicht in de kinetiek



IR. G. K. REIJNEN

Projectleider grondwaterzuivering  
KIWA NV

van de ontzuringreactie met marmer. Men ontdekte dat het volledig bereiken van het kalk-koolzuurevenwicht in veel gevallen niet of slechts na een zeer lange contacttijd mogelijk is.

Ten gevolge van de ontdekking van het veel sneller dan marmer reagerende halfgebrande dolomiet in 1934, is de toepassing van marmer afgenomen.

Recente ontwikkelingen, zoals optredende problemen bij de toepassing van dolomitische ontzuringsmaterialen [3] en het beschikbaar komen van meer gegevens over het beperken van de wisselwerking tussen drinkwater en leidingmaterialen, hebben marmer weer in de belangstelling geplaatst\*. In deze publikatie wordt aangegeven onder welke omstandigheden marmer mogelijkheden biedt om de wisselwerking tussen drinkwater en leidingmaterialen te beperken. Daartoe wordt eerst ingegaan op de gewenste samenstelling van drinkwater om de inwerking hiervan op toegepaste leidingmaterialen te beperken. Tevens worden enige mogelijkheden voor de toepassing van marmer geïllustreerd aan de hand van de resultaten van enkele experimenten en praktijkvoorbeelden.

## 2. De gewenste samenstelling van drinkwater ter beperking van de wisselwerking tussen leidingmaterialen en drinkwater

### 2.1. Aanbevelingen van de Commissie Methodieken Centrale Ontharding

In verband met de wisselwerking tussen

\* In plaats van 'marmer' worden ook wel de namen 'Jurakalk' of 'kalksteengrit' gebruikt omdat echter marmer in feite ongeschikt is voor ontzuringsdoeleinden. In deze publikatie wordt echter de ingeburgerde naam 'marmer' gehandhaafd.

drinkwater en leidingmaterialen wordt in toenemende mate bij de zuivering van drinkwater rekening gehouden met de inwerking op materialen die voor het transport worden toegepast.

Aangezien door ontharding van water de wisselwerking tussen leidingmaterialen en drinkwater kan worden beïnvloed heeft de Commissie Methodieken Centrale Ontharding van het KIWA (CMCO) stabiliteitsaanbevelingen voor te distribueren drinkwater geëvalueerd op grond van vier aspecten [4]:

- de minimalisering van opname van toxische stoffen uit leidingen, met name lood en koper;
- het voorkómen van ontoelaatbare corrosie van leidingmaterialen;
- het voorkómen van hinderlijke afzettingen in leidingen en installaties;
- de buffercapaciteit van het water met betrekking tot een mogelijke pH-daling tijdens de distributie ten gevolge van bacteriële oxydatieprocessen.

Als grootste gemene deler is de volgende aanbeveling opgesteld:

$\text{HCO}_3^-$ -gehalte  $\geq 2$  mmol/l (122 mg/l)  
 $0 < \text{SI} \leq 0,3$  \*\*  
 $8 \leq \text{pH} \leq 8,3$ .

### 2.2. De minimaal gewenste samenstelling van drinkwater na ontzuring

Bij het ontzuren van zeer zacht water zal het niet altijd mogelijk zijn om de door de CMCO aanbevolen watersamenstelling te realiseren. Het is daarom van belang te weten aan welke criteria de pH, het waterstofcarbonaatgehalte en de SI bij voorkeur moeten voldoen om mogelijke problemen te voorkomen of te beperken. Een drietal aspecten is in dit verband van groot belang, te weten:

1. het loodoplossend vermogen;
2. putcorrosie in koperen leidingen;
3. aantasting van kalkhoudende constructiematerialen, zoals beton en asbestcement.

ad 1. De huidige wettelijke norm voor het gehalte van het voor de gezondheid schadelijke lood in drinkwater is 0,1 mg/l.

Volgens de aanbevelingen van de VEWIN mag water na een verblijf van 16 uur in een loden buis niet meer dan 0,3 mg/l lood bevatten.

Momenteel is nog overleg gaande over de EEG-richtlijn voor het toegestane lood-

\*\* SI betekent Saturation-Index ofwel Verzuigings-Index. De door Langelier ingevoerde Verzuigings-Index, welke een parameter is voor de afwijking van het kalk-koolzuurevenwicht, is het verschil tussen de werkelijke pH van het water en de evenwichts-pH ( $\text{SI} = \text{pH} - \text{pH}_e$ ). Een positieve SI geeft aan dat het kalkafzettend is, een negatieve SI dat het kalkagressief is.

gehalte in drinkwater, doch verwacht mag worden dat een laag loodgehalte zal worden voorgeschreven.

N.B. In de concept-normen van de EEG (juni 1977) wordt een gehalte van 0,05 mg/l genoemd.

Het lijkt dan ook van belang om een pH-waarde van minimaal 8 aan te houden, omdat er een zeer duidelijke relatie bestaat tussen de pH en het loodoplossend vermogen [4].

ad 2. Putcorrosie in koperen leidingen bij de distributie van zeer zacht water levert niet zelden een omvangrijke schade op. In verband hiermee dient het waterstofcarbonaatgehalte minimaal 1 mmol/l (61 mg/l) te bedragen, mits het zuurstofgehalte bij deze grenswaarde niet te hoog is [4]. Naarmate het waterstofcarbonaatgehalte lager wordt dan 1 mmol/l, gaat het zuurstofgehalte een belangrijker rol spelen.

ad 3. Aangenomen wordt dat een in geringe mate negatieve SI geen bezwaar is in verband met het oplossen van kalk uit beton en asbestcement.

Voor een sterker gebufferd water (hoger waterstofcarbonaatgehalte) moet de SI minder negatief zijn omdat de hoeveelheid kalk die oplost wordt bepaald door de hoeveelheid agressief kooldioxyde. De hoeveelheid agressief kooldioxyde is bij een zelfde SI groter naarmate het waterstofcarbonaatgehalte hoger is [4].

N.B. In hoofdstuk 5 wordt vermeld dat met marmer een volledige ontzuring tot op het kalk-koolzuurevenwicht vrijwel niet mogelijk is. Hirsch [1] zegt hierover 'Het begrip agressief koolzuur is uit de chemische evenwichtslaar of chemische statica afgeleid; het zegt daarom nog niets over de kinetika van het oplossingsproces, dus niets over de snelheid waarmee de reactie zal verlopen'.

In de concept-normen van de EEG van juni 1977 wordt vermeld dat het water niet kalkagressief mag zijn.

Voor de minimaal gewenste watersamenstelling in verband met putcorrosie in koperen leidingen, het loodoplossend vermogen en de aantasting van kalkhoudende constructiematerialen, komt men tot de volgende waarden:

$\text{HCO}_3^-$ -gehalte minimaal 1 mmol/l (61 mg/l);  
pH minimaal 8.

Een in geringe mate negatieve SI is geen bezwaar.

### 2.3. Het hanteren van de gegevens over de gewenste watersamenstelling in de praktijk

In de voorgaande paragrafen is weergegeven

welke watersamenstelling optimaal, dan wel minimaal gewenst is om de wisselwerking tussen het drinkwater en (bepaalde) leidingmaterialen te beperken. De genoemde grenswaarden voor de samenstelling zijn uiteraard richtgetallen.

Het zal altijd een noodzaak blijven om deze gegevens te toetsen aan de eigen bedrijfservaring, omdat meerdere factoren elkaar beïnvloeden. Zo heeft bijv. de samenstelling van het gebruikte koper en het bij het solderen gebruikte vloeimiddel een belangrijke invloed op het optreden van putcorrosie in koperen leidingen. Rekening dient te worden gehouden met het feit dat een pH-meting bij zwak gebufferd water een geringer nauwkeurigheid heeft. Aan deze meting dient dan ook veel zorg te worden besteed.

#### 2.4. Conclusie

In verband met de wisselwerking tussen drinkwater en leidingmaterialen komt men tot de volgende aanbevelingen aangaande de gewenste watersamenstelling:

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-gehalte

— minimaal: 1 mmol/l (61 mg/l);

— bij voorkeur: ≥ 2 mmol/l (61 mg/l);

pH

— 8 ≤ pH ≤ 8,3;

SI

— minimaal: in geringere mate negatief;

— bij voorkeur: 0 < SI ≤ 0,3.

### 3. Vergelijking van het resultaat van enige ontzuringmethoden ten aanzien van zowel de verhoging van het waterstofcarbonaatgehalte als de pH, en de kosten van het ontzuringsmateriaal

Over de toepassing en de voor- en nadelen van de verschillende ontzuringmethoden is veel informatie beschikbaar (onder andere [5, 6]). In deze publikatie wordt daarom alleen een overzicht gegeven van het resultaat en de materiaalkosten van enige ontzuringmethoden die in Nederland veel worden toegepast (zie tabel I).

In de kolom kosten is de verhouding tussen de materiaalkosten van marmerontzuring en de overige methoden opgegeven bij verwijdering van een zelfde hoeveelheid kooldioxyde. De materiaalkosten van marmer zijn op 1 gesteld.

N.B. De verhouding van de kosten is een globale indicatie gebaseerd op gegevens uit 1978. De kostprijs kan variëren per leverancier, de geleverde hoeveelheid, de verpakking en de kwaliteit.

#### Conclusie

a. Marmer is een relatief goedkoop ontzuringsmateriaal.

b. Gezien de zeer gunstige verhoging van

TABEL I - Resultaat van enige ontzuringmethoden en de verhouding van de kosten van het materiaalverbruik.

methode	toename HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/mg CO <sub>2</sub>	haalbaarheid pH 8	kostenverhouding materiaalverbruik (excl. energie)
beluchting	0	± *	0
kalk	1,4	+	0,5 ***
natronloog	1,4	+	2,3
marmer	2,77	± **	1,0
dolomitisch materiaal	1,85	+	1,8/2,4

\* Sterk afhankelijk van de watersamenstelling en de procesvariabelen.

\*\* Sterk afhankelijk van de watersamenstelling, zie hoofdstuk 5.

\*\*\* Goede kwaliteit, gehalte Ca(OH)<sub>2</sub> > 90 %.

het waterstofcarbonaatgehalte lijkt marmer een goed ontzuringsmateriaal in die gevallen waarin een zo groot mogelijke verhoging van het waterstofcarbonaatgehalte gewenst is.

### 4. De relatie tussen de ruwwatersamenstelling, de gewenste watersamenstelling en enige ontzuringmethoden

#### 4.1. Gebruik van het kooldioxyde-waterstofcarbonaatdiagram

Om zichtbaar te maken welke ontzuringmethode, uitgaande van een gegeven watersamenstelling, in theorie geschikt is voor het bereiken van het minimaal gewenste waterstofcarbonaatgehalte (61 mg/l) en de minimaal gewenste pH (pH = 8) is afb. 1 getekend.

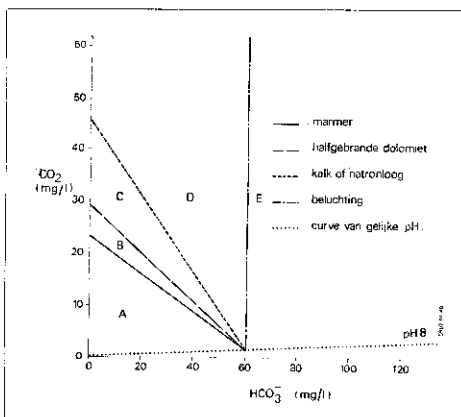
De getrokken rechten geven weer hoe de samenstelling van het water (kooldioxyde en waterstofcarbonaatgehalte) verandert bij ontzuring met een bepaalde methode.

Tevens is aangegeven bij welke verhouding van het kooldioxyde en waterstofcarbonaatgehalte de pH 8 is.

Hierbij is gebruik gemaakt van de betrekking:

$$\text{pH} = 6,464 + \log \frac{\text{HCO}_3^-}{\text{CO}_2}$$

Afb. 1 - Relatie tussen de minimaal gewenste watersamenstelling en enige ontzuringmethoden.



welke bij benadering geldt bij 10 °C.

(De invloed van de activiteitscoëfficiënt is verwaarloosd.) De punten met een gelijke pH liggen dus op een rechte die door de oorsprong gaat.

Ontzuurt men bijv. water met een kooldioxydegehalte van 23,5 mg/l (zie afb. 1), dan verandert bij ontzuring met marmer de samenstelling in de richting van de getrokken ononderbroken rechte. Als alle kooldioxyde zover omgezet zou worden in waterstofcarbonaat, dat pH 8 wordt bereikt, is het waterstofcarbonaatgehalte 61 mg/l. Wil men minimaal een waterstofcarbonaatgehalte van 61 mg/l en een pH 8 bereiken, dan dient de samenstelling van het water dat met marmer ontzuurd wordt op of boven de getrokken ononderbroken rechte te liggen.

Dergelijke minimum-samenstellingscurven zijn voor de verschillende genoemde ontzuringmethoden aangegeven in afb. 1.

N.B. De ligging van het kalk-koolzuur-evenwicht is in afb. 1 niet ingetekend, omdat de ligging mede afhankelijk is van de calcium-waterstofcarbonaat-verhouding, welke in verschillende mate wordt beïnvloed door de diverse ontzuringmethoden.

#### 4.2. Interpretatie van het kooldioxyde-waterstofcarbonaatdiagram

Door de minimumcurven voor de toepassing van de verschillende ontzuringmethoden in relatie tot de minimaal gewenste watersamenstelling in één kooldioxyde-waterstofcarbonaatdiagram te tekenen, wordt het veld verdeeld in stukken die met A t/m E zijn aangegeven (afb. 1).

Uit dit diagram zijn de volgende gegevens te verkrijgen over de mogelijke ontzuringmethoden in relatie tot de minimaal gewenste watersamenstelling (zie tabel II). Duidelijk blijkt uit dit diagram bij welke watersamenstelling alleen marmerontzuring een voldoende verhoging van het waterstofcarbonaatgehalte oplevert. Als door

TABEL II.

	dolo- marmer	mitisch materiaal	natron- loog/ kalk	beluchting
A	x *			
B	x			
C	x	x		
D	x	x	x	
E	x	x	x	x **

\* Omdat het water te weinig kooldioxyde en waterstofcarbonaat bevat, dient voor de marmerontzuring kooldioxyde te worden gedoseerd, of na de marmerontzuring natriumwaterstofcarbonaat.

\*\* Bij beluchting van water met een waterstofcarbonaatgehalte van 61 mg/l, bestaat de kans dat ten gevolge van een hoog zuurstofgehalte putcorrosie in koperen leidingen optreedt.

ontzuring met marmer het waterstofcarbonaatgehalte nog onvoldoende wordt verhoogd, en voor de ontzuring kooldioxyde of na de ontzuring natriumwaterstofcarbonaat moet worden gedoseerd, kan door gebruik te maken van marmer de dosering tot een minimum worden beperkt.

### 5. De praktische toepasbaarheid van marmer

In het vorige hoofdstuk is gebleken dat marmer vanwege de gunstig verhoging van het waterstofcarbonaatgehalte en de relatief lage kostprijs gunstige toepassingsmogelijkheden lijkt te bieden.

De vraag is echter, of marmer ook praktisch zoveel toepassingsmogelijkheden biedt.

Het staat bij velen bekend als materiaal dat vroeger werd gebruikt, maar vanwege de lage reactiesnelheid niet meer wordt toegepast. Daarom wordt in dit hoofdstuk kort ingegaan op datgene wat bekend is over de toepasbaarheid van marmer en over de kinetiek van de ontzuringreactie van kalkagressief water met marmer.

#### 5.1. Vuistregel voor de toepassing van marmer

In handboeken en publikaties over marmerontzuring treft men nogal eens de vuistregel aan dat marmer alleen kan worden toegepast als de 'som van vrij en gebonden koolzuur niet hoger is dan 50 - 60 mg/l', omdat anders de benodigde contacttijd te lang wordt [5, 10]. Het begrip 'som van vrij en gebonden koolzuur' wordt in die publikaties niet nader verklaard.

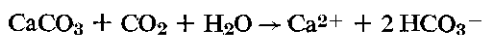
De werking van marmer wordt soms vergeleken met die van halfgebrande dolomiet zonder dat wordt vermeld bij welke water-

samenstelling het verschil in werking optreedt [5, 11].

Tevens wordt vermeld dat water dat over marmer wordt gefiltreerd niet meer dan 0,2 - 0,3 mg/l ijzer mag bevatten, en dat mangaan en zwevende stof afwezig dienen te zijn [5].

#### 5.2. De kinetiek van de marmerontzuring

De bruto ontzuringreactie van kalkagressief water met marmer is als volgt:



Dit is, zoals bekend wordt verondersteld, de vergelijking van het zgn. kalk-koolzuurevenwicht. Als de reactie noch naar links, noch naar rechts verloopt, is het water niet kalkafzettend en ook niet kalkagressief en dus in 'kalk-koolzuurevenwicht'.

Bij de reactie van kalkagressief water met marmer betekent het bereiken van het kalk-koolzuurevenwicht het einde van de reactie. Het is dus een aflopende reactie.

De aanvankelijk zeer hoge reactiesnelheid wordt steeds kleiner naarmate het evenwicht dichterbij wordt genaderd. Is het evenwicht bijna bereikt, dan wordt de reactiesnelheid zo laag, dat men soms spreekt van het bereiken van een pseudo-evenwicht [8a en b]. Over het oplossen van calciëet, waaruit onder andere marmer en jura-kalk voortvloeien, bestaan veel gepubliceerde. Verschillende deelreacties kunnen naast elkaar optreden. Welke stap in de reactiesnelheidsbepalend is, bijv. de diffusiesnelheid van een bepaald ion of de oplosbaarheid van de calciëetkristallen, hangt af van de watersamenstelling.

Diverse onderzoekers hebben middels proeven op laboratoriumschaal getracht om de ontzuringssnelheid met marmer mathema-

tisch weer te geven, om zo voor een bepaald watertype de benodigde contacttijd te kunnen berekenen [9]. Dit blijkt echter praktisch moeilijk uitvoerbaar omdat veel variabelen invloed hebben op de reactiesnelheid en op de ligging van het kalk-koolzuurevenwicht. Men adviseert dan ook om alvorens over te gaan tot toepassen van marmer een experiment onder praktijkomstandigheden uit te voeren [1, 9].

#### 5.3. Het onderzoek van Eschenbrenner

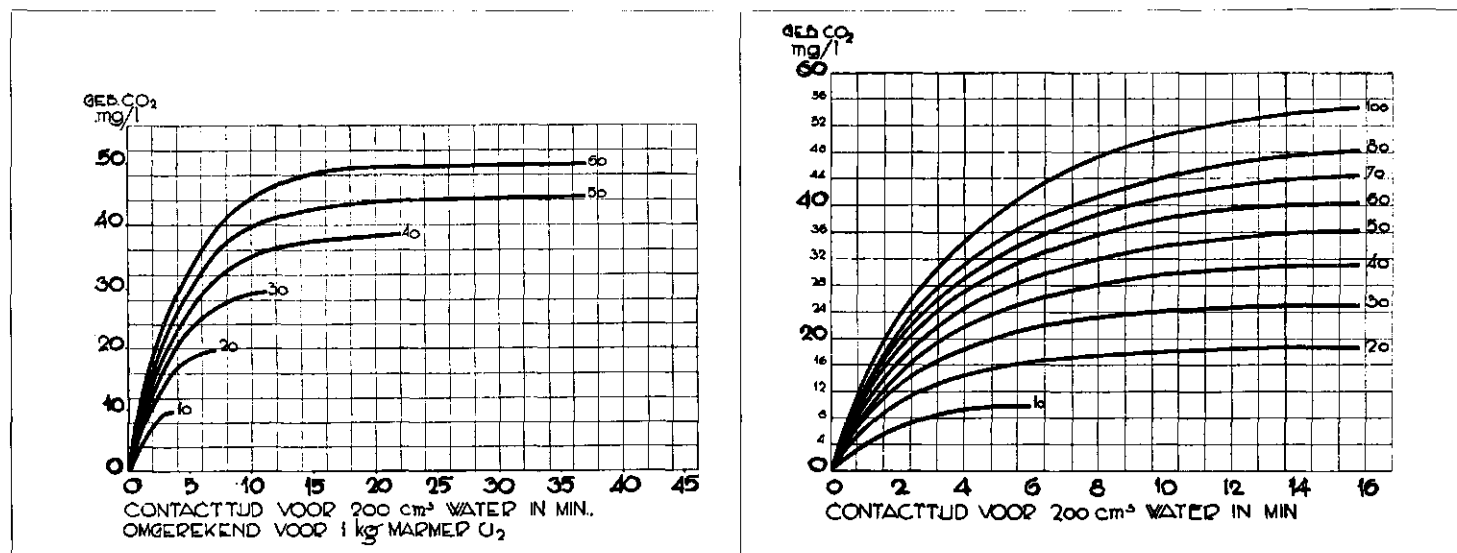
In 1932 verscheen er een dissertatie van Eschenbrenner over een onderzoek naar de kinetiek van de marmerontzuring [7]. De experimenten werden verricht door kooldioxyde in gedestilleerd water op te lossen, en in een tot proeffilter omgebouwde fles te filteren over marmerkorrels. De hoeveelheid kooldioxyde en de filtratiesnelheid konden worden gevarieerd.

In de afb. 2 en 3 is een aantal door Eschenbrenner gemeten ontzuringcurven weergegeven. Men vond dat water met 10, 20, 30 en 40 mg/l 'vrij koolzuur' (kooldioxyde), dat geen waterstofcarbonaat bevatte, tot aan het evenwicht ontzuurd kon worden, terwijl bij water met 50 en 60 mg/l 'vrij koolzuur' (kooldioxyde), dat geen waterstofcarbonaat bevatte, het evenwicht niet meer werd bereikt. Bij een stijgend 'vrij koolzuurgehalte' (kooldioxyde) werd het evenwicht steeds minder dicht genaderd.

Tevens vond men dat:

- de contacttijd die nodig was om de reactie volledig te laten verlopen langer werd bij een stijgend kooldioxydegehalte (zie afb. 3); dit is later bevestigd door onderzoek van Anderlohr [9];
- de contacttijd korter werd bij gebruik van kleinere korrels omdat die een groter

Afb. 2 en 3 - Ontzuringcurven van gedestilleerd water waarin 10 - 60 mg, resp. 10 - 100 mg CO<sub>2</sub>/l is opgelost. De opgegeven contacttijd is de contacttijd van 200 cm<sup>3</sup> water met 1 kg marmer. Onder geb. CO<sub>2</sub> wordt die hoeveelheid CO<sub>2</sub> verstaan, die met marmer heeft gereageerd. De grafiek is ontleend aan Hirsch [1].



specifiek oppervlak hebben (oppervlak per volume-eenheid materiaal);  
— de watersnelheid boven een bepaalde minimum filtratiesnelheid van 3,36 m per 24 uren (0,14 m/h) geen invloed had op de benodigde contacttijd. Dit is later bevestigd door experimenten van Anderlohr [9];  
— bij hogere temperatuur de reactie sneller verliep;  
— het voor de watersamenstelling na marmerontzuring niet uitmaakte of het te ontzuren water alleen een bepaalde hoeveelheid 'vrij koolzuur' (kooldioxyde) bevatte of dat een deel van het kooldioxyde was omgezet in 'gebonden koolzuur'.

N.B. Onder het 'gebonden koolzuur' verstaat men de hoeveelheid kooldioxyde die door reactie met calciumcarbonaat de gegeven hoeveelheid waterstofcarbonaat heeft opgeleverd.

Omdat per mol kooldioxyde die met marmer reageert twee molen waterstofcarbonaat ontstaan, is het aantal molen 'gebonden koolzuur' gelijk aan de helft van het aantal molen waterstofcarbonaat.

In milligrammen krijgt men dus:

$$\frac{\text{aantal mg gebonden koolzuur} = \text{aantal mg waterstofcarbonaat} \times \frac{44}{2}}{61} \text{ **}$$

\* mol. gew. CO<sub>2</sub>  
\*\* mol. gew. HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

Uit deze publikatie is de vuistregel afkomstig dat water met een som van 'vrij en gebonden koolzuur' niet hoger dan 50 - 60 mg/l met marmer kan worden ontzuurd tot op of dichtbij het evenwicht. Men geeft wel aan dat bij een som van 'vrij en gebonden koolzuur' van 60 mg/l zeer grote filters nodig zijn.

N.B. Men dient deze opmerking te beschouwen in relatie met de filtratiesnelheden die destijds bij marmerontzuring werden toegepast, te weten minimaal 10 m. in 24 uur (0,42 m/h) [1].

#### 5.4. De invloed van ijzer, mangaan en zwevende stof op de ontzuring met marmer

Uit de praktijk in Duitsland [12] en Nederland [13] is gebleken dat het verwijderen van ijzer en een geringe hoeveelheid mangaan samen kan gaan met ontzuring in marmerfilters. De filters dienen echter wel intensief gespoeld te kunnen worden, onder andere door een gemengde lucht/water-spoeling. In hoeverre de ontzuringscapaciteit van marmer beperkt wordt door afzetting van ijzer en mangaan op de marmerkorrels is nog onbekend.

#### 6. Enige mogelijkheden voor de toepassing van marmer, geïllustreerd met de resultaten van enige experimenten en praktijkvoorbeelden

In de afgelopen jaren is het KIWA betrokken geweest bij een aantal experimenten met marmerontzuring. De resultaten worden in dit hoofdstuk samen met een aantal praktijkvoorbeelden kort weergegeven om een indruk te geven van enige mogelijkheden die toepassing van marmer in de praktijk biedt.

##### 6.1. Enige voorbeelden van de mogelijke toepassing van marmer

a. Vervanging van een dolomitisch ontzuringsmateriaal in een installatie waarmee men ten gevolge van de bedrijfsomstandigheden problemen heeft (samenkitting van het ontzuringsmateriaal, variërende pH).

##### Voorbeeld

In Apeldoorn is het Magno-syn (dolomitisch ontzuringsmateriaal) uit een aantal filters vervangen door marmer. Een deel van het kooldioxyde wordt in de bestaande voorbeluchting verwijderd. In tabel III zijn ter illustratie enige gegevens over het resultaat van de behandeling met Magno-syn en marmer weergegeven. Duidelijk blijkt dat de gewenste watersamenstelling met behulp van marmer wel wordt gehaald en met behulp van Magno-syn niet.

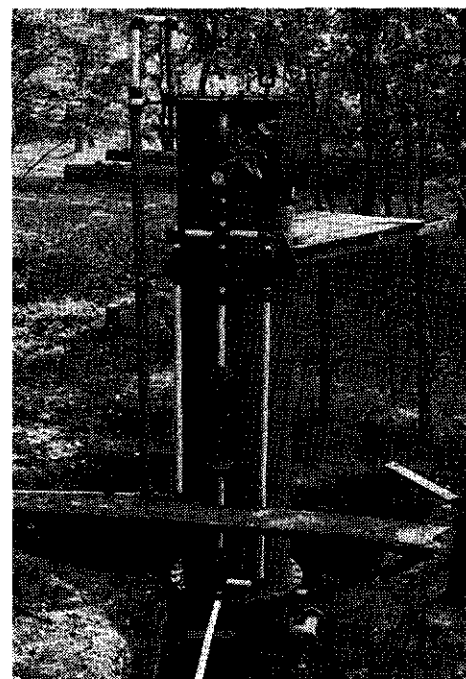
N.B. De samenstelling van het filtraat na filtratie over Magno-syn varieerde zeer sterk ten gevolge van storingen door verstoppingen van de filterbedden. Bij een ongestoorde filtratie zou het resultaat aanzienlijk gunstiger zijn geweest. Het waterstofcarbonaatgehalte zou echter beneden 61 mg/l zijn gebleven. Voor de verwijdering van in het marmerbed afgezet ijzer en mangaan worden de filters driemaal per week gespoeld met lucht (33 Nm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/h), vervolgens met lucht (33 Nm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/h) en water (18 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/h), waarna wordt nagespoeld met water (18 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/h).

b. Vervanging van kalkdosering omdat het ijzer en mangaangehalte van het grondwater in de loop der tijd is toegenomen en er in het voorzieningsgebied putcorrosie in koperen leidingen optreedt door onvoldoende verhoging van het waterstofcarbonaatgehalte.

##### Voorbeeld

Het ijzer en mangaan dat in toenemende mate aanwezig is in het grondwater dat gewonnen wordt op pompstation Wezep wordt niet verwijderd door de kalkdosering die wordt toegepast. Het distributienet vervuult ten gevolge van de afzetting van ijzer, mangaan en onopgeloste bestanddelen uit de kalk. Afsluiters gaan vastzitten en het distributienet moet regelmatig worden gespuid. Tevens treedt, mede ten gevolge van een te laag waterstofcarbonaatgehalte, putcorrosie in koperen leidingen op. In de afgelopen jaren is geëxperimenteerd met Akdolit-gran (dolomitisch ontzuringsmateriaal) en marmer. In tabel IV zijn enige

Afb. 4 - Proefopstelling voor de marmerfiltratie te Wezep.



TABEL III - Resultaat van de ontzuring met Magno-syn en marmer in Apeldoorn.

	ruw water	na beluchting	na beluchting en Magno-syn h = 1,3 m * v = 9 m/h **	na beluchting en marmer 1,8 - 2,5 mm h = 1,3 m * v = 9 m/h **
pH	6,2/6,4	6,5	6,8/9,0	7,9/8,0
SI	neg ***	neg	— 0/neg	— 0
CO <sub>2</sub> (mg/l)	25/30	15/20	0/12	2/3
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	20/25	20/25	25/50	65/80
Fe (mg/l)	1,2	1,2	0,03/1,0	0,1
Mn (mg/l)	0,05	0,05	0,01/0,09	afw.

\* hoogte filterbed  
\*\* filtratiesnelheid

\*\*\* kalkagressief

TABEL IV - Resultaat van enige ontzuringmethoden, beproefd op PS Wezep.

	na akdolitgran h = 2 m v = 20 m/h	na kalkdosering	na marmer * h = 3 m v = 5 m/h	na marmer * h = 3 m v = 15 m/h	na marmer * h = 3 m v = 15 m/h en Na (OH)
pH	6,2/6,3	8/8,4	8/8,5 **	7,8	7,6
SI	neg	± 0	± 0	— 0	— 0/neg
CO <sub>2</sub> (mg/l)	25/30	1/2	1/2	3	5/6
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	30	60	55	95	85
Fe (mg/l)	0,2/0,4	afw.	0,2/0,4	afw.	afw.
Mn (mg/l)	0,03	afw.	0,03	afw.	afw.

\* korrelgrootte 1,2 - 1,8 mm

\*\* instelbaar

resultaten van de behandeling met kalk, Akdolit-gran, marmer en marmer gevolgd door dosering van natronloog weergegeven.

Enige conclusies getrokken uit de gegevens van tabel IV:

- Met kalkdosering is de minimaal gewenste watersamenstelling niet haalbaar.
- Met Akdolit-gran wordt de minimaal gewenste watersamenstelling net gehaald.
- Bij een langzame filtratie over marmer treedt een zeer gunstige verhoging van het waterstofcarbonaatgehalte op. Het water is niet of in zeer geringe mate kalk-agressief. Een pH van 8 is niet haalbaar doch wordt dicht genaderd.
- Bij filtratie over marmer op een hogere snelheid (15 m/h) gevolgd door dosering van natronloog is de minimaal gewenste watersamenstelling haalbaar. Het waterstofcarbonaatgehalte is duidelijk hoger dan bij toepassing van kalk of halfgebrande dolomiet. Uit een bedrijfstechnische en economische vergelijking is gebleken dat filtratie over marmer gevolgd door een naontzuring met een geringe hoeveelheid natronloog goede perspectieven biedt voor het oplossen van de problemen in het voorzieningsgebied.

c. Nabehandeling van gedestilleerd water. Gedestilleerd water bevat nagenoeg geen waterstofcarbonaat en kooldioxyde. Een kooldioxyde dosering gevolgd door filtratie over marmer is een goede oplossing in dit geval. Deze behandeling wordt toegepast op Texel bij de bereiding van drinkwater uit zeewater.

d. Nabehandeling van water na hyperfiltratie.

Na hyperfiltratie bevat het water nog maar weinig waterstofcarbonaat. Het kooldioxyde wordt echter niet verwijderd, zodat het water zeer sterk kalkagressief kan zijn.

#### Voorbeeld

In een proefinstallatie van het RID te Dordrecht waarin hyperfiltratie wordt

toegepast in het kader van een onderzoek naar de mogelijkheden van hergebruik van afvalwater, wordt het water na de hyperfiltratie gefiltreerd over marmer.

Omdat het water zeer veel kooldioxyde bevat werd het waterstofcarbonaatgehalte door de filtratie over marmer verder verhoogd dan gewenst, terwijl de pH te laag bleef. Daarom is het marmerfilter omgebouwd tot droogfilter met tegenstroombeluchting.

Enige gegevens over dit experiment zijn weergegeven in tabel V.

TABEL V - Resultaat van natfiltratie en droogfiltratie over marmer na hyperfiltratie te Dordrecht.

	hyperfiltraat	na marmer * 'natfiltratie' ** h = 2 m v = 7 m/h	na marmer * 'droogfiltratie' ***
pH	5,2	6,7	7,9/8,0
SI	neg	neg	— 0
CO <sub>2</sub> (mg/l)	105	57	3
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	15	199	122

\* korrelgrootte 1,5 - 2,5 mm

\*\* gegevens ontleend aan [17]

\*\*\* mondelinge informatie RID

#### Opmerking

In het bovenstaande geval is de verwijderde hoeveelheid kooldioxyde groot, hetgeen een hoog materiaalverbruik met zich brengt.

Bij de dimensionering van het marmerfilter dient men hiermee rekening te houden om te voorkomen dat er zeer frequent marmer moet worden bijgevuld.

e. De verwijdering van ijzer uit zwak gebufferd water.

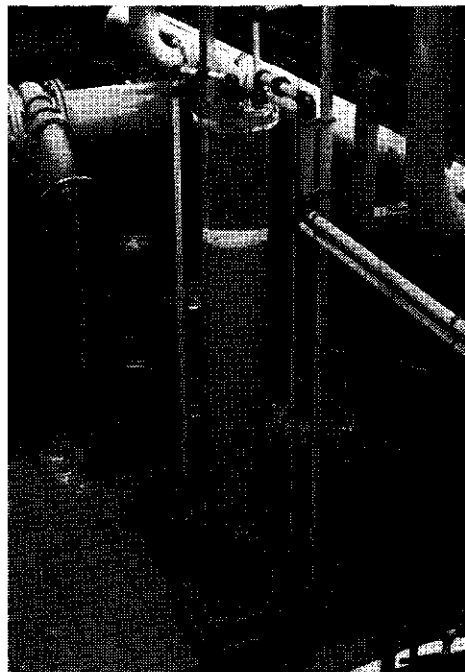
Als water weinig waterstofcarbonaat bevat en betrekkelijk veel ijzer, kan de oxydatie van tweewaardig ijzer, en dus de verwijdering door oxydatie en filtratie, onvolledig verlopen. Dit gebeurt omdat bij de vorming van ijzerslib waterstofcarbonaat wordt omgezet in kooldioxyde, waardoor de pH van het water zeer sterk daalt en de oxydatie van ijzer uiteindelijk (nagenoeg) niet meer verloopt.

#### Voorbeeld

In Valtherbos verwijderd men in de praktijk circa 20 mg/l ijzer uit water dat circa 40 mg/l waterstofcarbonaat bevat, door droogfiltratie over een marmerbed. Het filtraat bevat 120 mg/l waterstofcarbonaat. De filters worden gespoeld met lucht (40 Nm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/h), vervolgens met lucht (40 Nm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/h) en water (22 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/h), waarna wordt nagespoeld met water (22 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/h).

Diverse andere methoden om de pH en het waterstofcarbonaatgehalte van het water zodanig te verhogen dat het ijzer middels oxydatie en filtratie kon worden verwijderd hadden niet het gewenste effect [13].

f. Naontzuring van grondwater waaruit reeds ijzer, mangaan en een deel van het kooldioxyde is verwijderd door beluchting gevolgd door snelfiltratie, maar dat nog vrij sterk kalkagressief is en betrekkelijk weinig waterstofcarbonaat bevat.



Afb. 5 - Proefopstelling voor de marmerfiltratie te Waalwijk.

#### Voorbeeld

In Waalwijk bevat het filtraat van de snelfilters nog circa 14 - 20 mg/l kooldioxyde, het waterstofcarbonaatgehalte bedraagt circa 60 - 73 mg/l en de pH is 6,9 - 7,1. Tevens bevat het water soms nog meer dan 0,1 mg/l ijzer. Met behulp van een proefinstallatie is onderzocht of middels nafiltratie over marmer het water tot op het kalk-koolzuurevenwicht kan worden ontzuurd, terwijl tevens het ijzergehalte omlaag wordt gebracht. In tabel VI is het resultaat van het experiment weergegeven.

TABEL VI - Resultaat van marmerontzuring beproefd op PS Waalwijk.

	na be- luchting ruw en water	na snel- filter	na marmer * h = 1 m v = 5 m/h	na marmer * h = 1 m v → 0 m/h
pH	6,7/6,9	6,9/7,1	7,7/7,9	7,8/7,9
SI	neg	neg	— 0	— 0
CO <sub>2</sub> (mg/l)	25/35	15/20	2/4	2
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	80/90	55/75	95	95
Fe (mg/l)	4/5	0,1/0,25	0,1/0,25	0,1/0,25
Mn (mg/l)	0,25	<0,01	< 0,01	< 0,01

\* korrelgrootte 1,2 - 1,8 mm

Het blijkt mogelijk te zijn het filtraat van de snelfilters in Waalwijk door filtratie over een marmerbed van 1 meter met een filtratiesnelheid van 5 m/h te ontzuren tot het niet of nauwelijks meer kalkagressief is. Een kortere contacttijd levert een geringe verhoging van de pH op. Aangezien het ijzergehalte nauwelijks wordt verminderd en er in de huidige situatie geen putcorrosie in koperen leidingen optreedt, ondanks een waterstofcarbonaatgehalte van circa 61 mg/l en een zuurstofgehalte van circa 10 mg/l, is het de vraag of toepassing van marmer in de praktijk in dit geval economisch verantwoord is. Deze vraag rijst te meer daar gebleken is dat het waterstofcarbonaatgehalte van het ruwe water in de afgelopen jaren is gestegen door de invloed van enige nieuwe bronnen. Enerzijds wordt de verhoging van het waterstofcarbonaatgehalte hierdoor minder noodzakelijk, anderzijds is het hogere waterstofcarbonaatgehalte van het water vóór het marmerfilter er de oorzaak van dat de pH minder wordt verhoogd dan gewenst.

### 6.2. De invloed van de watersamenstelling op het ontzuringsresultaat van enige marmerfilters

Om uit een vergelijking van het resultaat van een aantal experimenten met marmer een globale indruk te krijgen van de invloed, welke de watersamenstelling vóór het marmerfilter heeft op het resultaat van de

ontzuring, zijn in tabel VII een aantal hiervoor relevante gegevens vermeld.

Bespreking van tabel VII.

— Het ruwwater van Apeldoorn en Wezep komt nagenoeg overeen wat betreft het kooldioxydegehalte en de som van 'vrij en gebonden koolzuur'.

— In Apeldoorn wordt door een voorbeluchting het kooldioxyde-gehalte en dus de som van 'vrij en gebonden koolzuur' zover verlaagd, dat in een betrekkelijk korte contacttijd een pH = 8\* wordt bereikt.

— In Wezep, waar voor het marmerfilter de som van 'vrij en gebonden koolzuur' niet wordt verlaagd, wordt een pH = 8\* zelfs na een lange contacttijd niet gehaald. Door naontzuring met natronloog is de verhoging van het waterstofcarbonaatgehalte gunstiger dan wanneer voorbeluchtig wordt toegepast (vergelijk Apeldoorn en Wezep).

— In Waalwijk, waar na beluchting en snelfiltratie de som van 'vrij en gebonden koolzuur' ongeveer even groot is als in Wezep, is pH = 8\* met marmerontzuring niet te bereiken. Het eindresultaat wordt in Waalwijk sneller bereikt dan in Wezep, omdat de hoeveelheid kooldioxyde die dient te worden verwijderd geringer is.

### 7. Vervolg van het onderzoek

In hoofdstuk 6 is een aantal voorbeelden gegeven van mogelijkheden die marmerontzuring biedt. Een duidelijke grens voor de toepassing van marmer voor een volledige- of deelontzuring is echter nog niet gegeven. Hoewel het altijd aanbeveling verdient om eerst te experimenteren met marmer voor men de beslissing neemt het toe te passen, is het toch wel gewenst om vooraf een indruk te hebben van de kans van slagen van het experiment.

Voor het opstellen van richtlijnen voor

\* Gezien de geringere nauwkeurigheid van de pH-meting in zwak gebufferd water, dienen de opgegeven pH-waarden met enige reserve te worden geïnterpreteerd (zie [2, 3]).

experimenten met marmer, en toepassing van marmer is de Werkgroep Marmerontzuring opgericht. Deze Werkgroep, die ressorteert onder de Commissie Grondwaterzuivering van het KIWA, zal daartoe de gegevens van een dertiental proefinstallaties en een zestal praktijkinstallaties in Nederland onderling en met Duitse gegevens over marmer vergelijken. Een publikatie van de resultaten van dit onderzoek zal naar verwachting in de tweede helft van 1979 verschijnen.

### 8. Samenvatting

— Voor de ontzuring van zeer zachte watersoorten, die betrekkelijk weinig kooldioxyde (koolzuur) bevatten, is filtratie over marmer een goed alternatief voor kalkdosering, loogdosering of filtratie over dolomitische ontzuringsmaterialen.

— Bij ontzuring met marmer wordt uit te verwijderen kooldioxyde naar verhouding meer waterstofcarbonaat (bicarbonaat) gevormd dan bij andere gebruikelijke ontzuringsmethoden. Dit is vooral van belang als ten gevolge van een laag waterstofcarbonaatgehalte putcorrosie in koperen leidingen optreedt.

— Als door ontzuring met marmer een pH = 8, welke minimaal gewenst is om het loodoplossend vermogen van drinkwater te beperken, niet in een acceptabele contacttijd wordt bereikt, is een aanvullende ontzuring mogelijk. Een beluchting vóór, of een dosering van natronloog na marmerfiltratie behoren tot de mogelijkheden. Beluchting en marmerfiltratie kunnen worden gecombineerd middels droogfiltratie.

— de pH van het met marmer ontzuurde water kan nooit te hoog oplopen, hetgeen met kalkdosering, loogdosering en filtratie over dolomitische ontzuringsmaterialen wel het geval kan zijn.

— De verwijdering van ijzer en een geringe hoeveelheid mangaan in een marmerfilter

• *vervolg op pagina 300*

TABEL VII - Resultaat van drie experimenten met marmerontzuring.

	voor marmerfilter				schijnbare contacttijd ** (min.)	na marmerfilter		na aanvullende loogdosering	
	ruw water CO <sub>2</sub> (mg/l)	CO <sub>2</sub> +½ HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg CO <sub>2</sub> /l)	na beluchting (en snelfiltratie) CO <sub>2</sub> (mg/l)	CO <sub>2</sub> +½ HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg CO <sub>2</sub> /l)		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	pH	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	pH
Apeldoorn	25/30	35/40	15/20	24/30	9	65/80	7,9/8,0	—	—
Wezep	25/30	35/40	15/20	24/30	12	85	7,6	90	8/8,3
Wezep	25/30	35/40	15/20	24/30	36	95	7,8	—	—
Waalwijk	25/35	55/65	15/20	35/40	12	95	7,7/7,9	—	—
Waalwijk	25/35	55/65	15/20	35/40	∞	95	7,9	—	—

\* Som van 'vrij en gebonden koolzuur' uitgedrukt in mg CO<sub>2</sub>/l (zie 5.3).  
bedhoogte (m)

\*\* Schijnbare contacttijd (min) =  $\frac{\text{bedhoogte (m)}}{\text{filtratiesnelh. (m/h)}} \times 60$ .

N.B. De werkelijke contacttijd is lager, omdat de snelheid van het water in de poriën van het filter-bed groter is dan de schijnbare filtratiesnelheid.