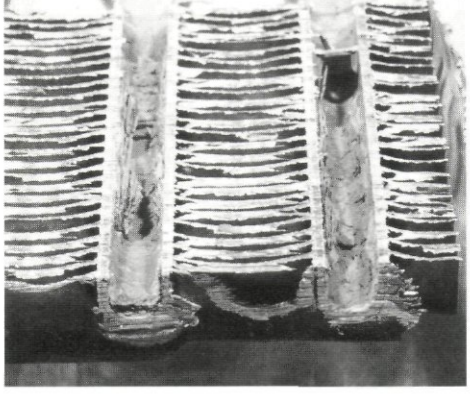
$TACC_{90}$ en SI_{90} nuttige hulpmiddelen bij voorspellen van kalkafzetting en noodzaak ontharding

Samenvatting
Sterk kalkafzettend drinkwater kan leiden tot het afzetten van calciumcarbonaat ('kalksteen'), vooral bij verwarming. Voor de consument is overmatige kalkafzetting bijzonder hinderlijk. Van oudsher worden verzadigingsindices, zoals bijvoorbeeld de Langelierverzadigingsindex (SI), gebruikt om de kalkafzettende eigenschappen van drinkwater te bepalen. Deze parameters gelden bij een temperatuur van 5 tot 25 °C en voldoen in de praktijk niet om problemen met kalkafzetting bij verwarming goed te voorspellen.
Een van de belangrijkste oorzaken hiervoor is dat deze parameters geen rekening houden met het feit dat afzetting van kalksteen juist bij verwarming optreedt.
In het VEWIN-onderzoeksprogramma zijn nieuwe parameters ontwikkeld: de $TACC_{90}$ (het gehalte Theoretisch Afzetbaar CalciumCarbonaat bij 90 °C) en de SI_{90} (de verzadigings-index bij 90 °C). Cruciaal is dat de kalkafzettende eigenschappen worden berekend na verwarming van het drinkwater.
Samen beschrijven de $TACC_{90}$ en de SI_{90} de thermodynamica van de kalkafzettingsreactie bij hogere temperaturen. Er is een eenvoudig te gebruiken computerprogramma beschikbaar om de complexe berekeningen van de $TACC_{90}$ en SI_{90} uit te voeren.
Uit toepassingen blijkt dat de $TACC_{90}$ en SI_{90} een betere voorspellende waarde hebben voor het optreden van kalkafzetting bij verwarming dan de traditioneel voor dit doel gebruikte parameters. Er blijkt een goede relatie met de praktijk te zijn: bij waarden voor de $TACC_{90}$ lager dan 0,6 mmol/l blijkt het onderhoud aan warmwatertoestellen gering te zijn. De $TACC_{90}$ en SI_{90} worden inmiddels routinematig ingezet door waterleidingbedrijven.
Het blijken nuttige hulpmiddelen te zijn bij het voorspellen van kalkafzetting en van de noodzaak van ontharding.

Kalkafzetting hinderlijk voor consument
Bij verwarming van drinkwater kan in het water aanwezige calcium neerslaan.
Er ontstaat dan calciumcarbonaat, dat zich afzet aan de binnenzijde van warmwaterapparatuur of op wasbakken, kranen en dergelijke (afb. 1). Voor de consument is overmatige kalkafzetting bijzonder hinderlijk. Het leidt tot extra onderhoud aan apparatuur en tot de noodzaak om sanitaire installaties intensiever te reinigen of zelfs te vernieuwen.

Waterleidingbedrijven doen er veel aan om deze hinder te voorkomen. Van ongeveer 75% van het drinkwater dat hiervoor in aanmerking komt, wordt inmiddels de hardheid verlaagd. Hiervoor passen waterleidingbedrijven centrale ontharding toe tijdens de bereiding van drinkwater.
De mate waarin en de wijze waarop waterleidingbedrijven problemen met kalkafzetting kunnen verminderen wordt onder andere bepaald door wettelijke richtlijnen, zoals de ondergrens van 1,5 mmol/l voor de hardheid na invoering van ontharding. Daarnaast zijn echter ook bedrijfsmatige aspecten zoals ontwerp en bedrijfsvoering van onthardingsinstallaties van invloed.
Om de effecten van maatregelen te bepalen is het nodig om het kalkafzettende gedrag van het water exact en eenduidig te kunnen voorspellen.

Afb. 1 - Kalkafzetting in een geiserelement. De foto toont een bovenaanblik van een doorgezaagd geiserelement.



Voorspellen van kalkafzetting
Er worden diverse parameters gebruikt om kalkafzetting te voorspellen. In Nederland wordt van oudsher vooral de Langelierverzadigingsindex (SI) toegepast. De laatste jaren wordt daarnaast ook het gehalte Theoretisch Afzetbaar CalciumCarbonaat (TACC) gebruikt. Beide parameters worden berekend bij temperaturen waarbij het water wordt gedistribueerd, dat wil zeggen in de range van 5 tot 25 °C.
De SI is gedefinieerd als het verschil in pH van het water en de pH van het water dat in evenwicht is gebracht met kalksteen (SI = pH – pHs). De SI kan worden berekend met de volgende vergelijking:

$$SI = \log\left(\frac{f_{ca}[Ca^{2+}]\, f_{CO3}\, [CO_3^{2-}]}{K_s}\right)$$

Hierin zijn $[Ca^{2+}]$ en $[CO_3^{2-}]$ de concentraties calcium en carbonaat, f_{Ca} en f_{CO3} de activiteitscoëfficiënten van calcium en carbonaat en K_S de oplosbaarheidsconstante voor calciumcarbonaat (calciet).
Om problemen met kalkafzetting te voorkomen is in de VEWIN-aanbevelingen (1993) een bovengrens voor de waarde van de SI opgenomen (SI < 0,3).
De TACC geeft aan hoeveel kalksteen (calciumcarbonaat) maximaal uit het water af kan zetten. De TACC kan worden berekend met de vergelijking:

$$TACC = [Ca]_{actueel} - [Ca]_{evenwicht}$$

Hierin is $[Ca]_{actueel}$ het calciumgehalte in het drinkwater en $[Ca]_{evenwicht}$ het calciumgehalte als calciumcarbonaat is neergeslagen tot evenwicht. De calciumgehaltes en de TACC worden uitgedrukt in de eenheid mmol/l. De TACC kan eventueel worden omgerekend naar mg $CaCO_3$/l door te vermenigvuldigen met de factor 100, de molecuulmassa van calciumcarbonaat.
Ook in Duitsland en in de Verenigde Staten wordt de TACC gebruikt voor de evaluatie van het kalkafzettend vermogen van drinkwater [Rossum en Merrill, 1983]. In Nederland is deze parameter geïntroduceerd door Graveland [1987].
De TACC heeft boven de andere parameters het voordeel dat een directe relatie wordt gelegd met de hoeveelheid kalksteen die zich af kan zetten.
Het gebruik van de SI en TACC is gebaseerd op het feit dat deze parameters


IR. H. BRINK
Kiwa NV Onderzoek en Advies


DRS. L. A. C. FEIJ
Stichting Waterleiding-laboratorium Zuid


IR. M. W. M. VAN EEKEREN
Kiwa NV Onderzoek en Advies


PROF. DR. IR. G. M. VAN ROSMALEN
Technische Universiteit Delft

samen de drijvende kracht voor de kalkafzettingsreactie beschrijven. In de literatuur worden verschillende relaties gegeven voor de kristalgroeisnelheid van calciumcarbonaat (zie bijvoorbeeld de artikelen van Nancollas, Reddy, Swinney of Verdoes). Deze relaties zijn ten dele gebaseerd op experimenten, ten dele op kristalgroeitheorieën. Deze vergelijkingen zijn terug te voeren tot:

$$d(CaCO_3)/dt = k_g(T)\ A\ S$$

Hierin is $d(CaCO_3)/dt$ de snelheid waarmee calciumcarbonaat wordt gevormd; k_g de reactiesnelheidsconstante (deze hangt af van de temperatuur en van de formulering van S); A het beschikbare kristallisatieoppervlak en S de drijvende kracht.
De drijvende kracht S kan gerelateerd worden aan parameters die in de bedrijfstak veelal gebruikt worden, de SI en de TACC.

Behoefte aan betere voorspelling van kalkafzetting

Gebleken is echter dat met de tot op heden gebruikte parameters het optreden van kalkafzetting onvoldoende kan worden voorspeld [Van Eekhout *et al.*, 1991].
Zo zijn er watertypen met lage waarden voor de SI en TACC, waarbij desondanks overmatige kalkafzetting optreedt. Ook zijn er watertypen bekend met hoge waarden voor de SI en TACC, zonder dat dit tot problemen met kalkafzetting heeft geleid.
Uit deze ervaringen is de behoefte ontstaan aan parameters die beter in staat zijn om de praktijk van kalkafzetting in warmwaterapparatuur te voorspellen.
In het kader van het VEWIN-onderzoeksprogramma heeft Kiwa onderzoek verricht, gericht op de ontwikkeling van dergelijke parameters.

Aansluiten bij praktijkomstandigheden

Aan het gebruik van de SI en TACC (berekend bij temperaturen waarbij het drinkwater wordt gedistribueerd) voor het voorspellen van het optreden van kalkafzetting kleven drie bezwaren:
- kalkafzetting treedt vooral op bij verwarming van het drinkwater. De SI en TACC, berekend bij lage temperaturen, geven geen goede beschrijving van de drijvende kracht van kalkafzetting bij dergelijke hogere temperaturen;
- de reactie-kinetiek van de calciumcarbonaat neerslagreactie wordt hiermee onvoldoende beschreven;
- de hechting van kalk aan de wand van een warmwatertoestel wordt niet voorspeld.

Voor de ontwikkeling van nieuwe parameters is er van uitgegaan dat het kalkafzettend vermogen het best kan worden bepaald voor de omstandigheden die lijken op die in huishoudelijk warmwaterapparatuur. Kalk zet immers af bij verwarming van drinkwater, zoals het geval is in warmwaterapparatuur (geisers, boilers, combi-ketels).
Om aan te sluiten bij de omstandigheden zoals die zich in de praktijk voordoen, moet het kalkafzettend vermogen worden bepaald van water bij temperaturen die optreden bij het verwarmingselement in het warmwatertoestel.
Deze temperatuur hangt af van de constructie van het warmwatertoestel en ligt in de range van 80 tot 100 °C, waarbij 100 °C kortstondig kan worden overschreden. De hoogste temperatuur waarvoor praktisch gezien een betrouwbare berekening van de oververzadiging kan worden gemaakt bedraagt 90 °C. Derhalve is voor een berekening bij 90 °C gekozen.
Er zijn verschillende typen warmwatertoestellen in gebruik. Onderscheid wordt gemaakt tussen voorraadtoestellen en doorstroomtoestellen.
In voorraadtoestellen als elektrische boilers is het drinkwater gedurende lange tijd aanwezig. Kalk krijgt volop tijd om af te zetten.
Doorstroomtoestellen als geisers en combiketels worden in de praktijk het meest toegepast. Kenmerk van deze toestellen is dat het drinkwater in korte tijd wordt opgewarmd. De verblijftijd, gedurende welke het drinkwater door een warmtewisselaar stroomt, is dermate kort dat in deze toestellen slechts een gering deel van alle kalk die neer kan slaan dit ook daadwerkelijk doet.
Het is daarom van belang om voor het voorspellen van kalkafzetting zowel een uitspraak te doen over de maximale hoeveelheid die af kan zetten als over de snelheid waarmee dit gebeurt.
Het onderzoek heeft geleid tot de conclusie dat het nodig is om een viertal parameters te bepalen [Van Eekhout *et al.*, 1991]:
- het gehalte 'Theoretisch Afzetbaar CalciumCarbonaat bij 90 °C (de $TACC_{90}$);
- de verzadigingsindex bij 90 °C (de SI_{90});
- het 'nucleërend vermogen';
- de mate van hechting van kalk aan een verwarmde wand.

De $TACC_{90}$ en SI_{90} beschrijven de thermodynamica van de kalkafzettingsreactie bij hogere temperaturen. De kinetiek van de reactie wordt gemeten met metingen voor het nucleërend vermogen en de mate van hechting aan een verwarmde wand.
De eerste twee parameters zijn inmiddels gedurende enige jaren door en bij Nederlandse waterleidingbedrijven in gebruik.
In het vervolg van dit artikel wordt ingegaan op de berekening van de $TACC_{90}$ en SI_{90} en op toepassingen.

Belemmeringen

De $TACC_{90}$ en SI_{90} kunnen worden berekend uit de samenstelling van het water na verwarming tot 90 °C. Nodig zijn de gehaltes calcium en waterstofcarbonaat, de pH en de ionsterkte. Deze watersamenstelling is echter niet zonder meer bekend. De samenstelling van drinkwater wordt routinematig bij lage temperaturen bepaald. Meting van de watersamenstelling bij verhoogde temperaturen is arbeidsintensief en vergt speciale apparatuur, die gevoelig is voor storingen. Daarom is nagegaan of de samenstelling na verwarming berekend kan worden uit de routinematig bepaalde samenstelling bij lage temperaturen.
De Nederlandse Praktijk Richtlijn (NPR) 6538 beschrijft de berekening van de SI en TACC. Deze kan echter niet zonder meer worden gebruikt voor de berekening van de watersamenstelling na verwarming, aangezien het toepassingsgebied beperkt is tot het temperatuurtraject van 0 tot 30 °C. Er is daarom nagegaan op welke wijze de berekening uitgevoerd moet worden bij hogere temperaturen. Deze studie bestond uit twee onderdelen, te weten:
1. inventariseren in de literatuur welke formules bekend zijn voor de berekening van de samenstelling van het water bij verhoging van de temperatuur tot 90 °C;
2. door metingen vaststellen of deze formules ook geschikt zijn voor drinkwater, waarin van nature stoffen voorkomen die de watersamenstelling kunnen beïnvloeden, zoals humuszuren en fosfaten.

Berekening van de watersamenstelling bij verhogen van de temperatuur

De berekening van de watersamenstelling bij verhogen van de temperatuur wordt bij voorkeur uitgevoerd op basis van de formules gegeven door Plummer en Busenberg [1982]. Dit is een van de twee artikelen waar de NPR 6538 op gebaseerd is. De formules gegeven in het andere artikel, dat van Jacobson en Langmuir [1974], zijn geldig tot 50 °C.
Het artikel van Plummer en Busenberg bevat naast resultaten van eigen metingen een uitgebreid overzicht van literatuur op het gebied van het kalk-koolzuurevenwicht. Sinds 1982 wordt het werk van Plummer en Busenberg in de literatuur algemeen aangehaald als de huidige stand der wetenschap op het gebied van berekeningen aan het kalk-koolzuurevenwicht.
In blok 1 is een overzicht opgenomen van de vergelijkingen, nodig voor de berekening van de $TACC_{90}$ en SI_{90}. In eerste instantie wordt de verandering van de samenstelling van het water berekend wanneer het wordt

Vergelijkingen en formules

Reactie: Evenwichtsconstante:

$CO_2 + 2\ H_2O \leftrightarrows HCO_3^- + H_3O^+$ K_1

$HCO^{3-} + H_2O \leftrightarrows CO_3^{2-} + H_3O^+$ K_2

$2\ H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + OH^-$ K_w

$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrows CaCO_3^0$ K_{CaCO3}

$Ca^{2+} + HCO_3^- \leftrightarrows CaHCO_3^+$ K_{CaHCO3}

$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrows CaCO_{3\,(s)}$ K_s

De evenwichtsconstanten zijn als volgt gedefinieerd:

$$K_1 = \frac{\{HCO_3^-\}\ \{H_3O^+\}}{\{CO_2\}}$$

$$K_2 = \frac{\{CO_3^{2-}\}\ \{H_3O^+\}}{\{HCO_3^-\}}$$

$$K_w = \{OH^-\}\ \{H_3O^+\}$$

$$K_{CaCO3} = \frac{\{CaCO_3^0\}}{\{Ca^{2+}\}\ \{CO_3^{2-}\}}$$

$$K_{CaHCO3} = \frac{\{CaHCO_3^+\}}{\{Ca^{2+}\}\ \{HCO_3^-\}}$$

$$K_s = \{Ca^{2+}\}\ \{CO_3^{2-}\}$$

In deze vergelijkingen is {i} de activiteit van ion i. Dit is gedefinieerd als:

$\{i\} = f_i\ [i]$

Hierin is f_i de activiteitscoëfficiënt en [i] de concentratie (in mol/l) voor ion i. De activiteitscoëfficiënt wordt berekend met de uitgebreide Debije-Hückel vergelijking.

$$\log K_1 = -356{,}3094 - 0{,}06091964 \cdot T + 21834{,}37/T + 126{,}8339 \cdot \log(T) - 1684915/T^2$$

$$\log K_2 = -107{,}8871 - 0{,}03252849 \cdot T + 5151{,}79/T + 38{,}92561 \cdot \log(T) - 563713{,}9/T^2$$

$$\log K_w = +22{,}801 - 0{,}010365 \cdot T - 4787{,}3/T - 7{,}1321 - \log(T)$$

$$\log K_{CaCO3} = -1228{,}732 - 0.299444 \cdot T + 35512{,}75/T + 485{,}818 \cdot \log(T)$$

$$\log K_{CaHCO3} = +1209{,}120 + 0{,}31294 \cdot T - 34765{,}05/T - 478{,}782 \cdot \log(T)$$

$$\log K_s = -171{,}9065 - 0{,}077993 \cdot T + 2839{,}319/T + 71{,}595 \cdot \log(T)$$

In deze vergelijkingen is T de temperatuur in Kelvin.

Bij de berekeningen worden verder nog drie massa-balansen gebruikt, te weten voor het anorganisch koolstofgehalte (TAC), voor de alkaliniteit (het m-getal) en voor het calciumgehalte:

$$TAC = [CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + [CaCO_3^0] + [CaHCO_3^+]$$

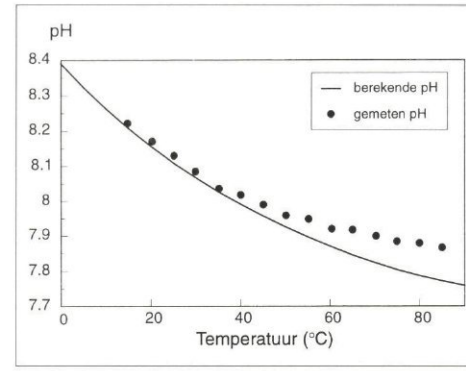
$$\text{m-getal} = 2\ [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-] - [H_3O^+] + 2\ [CaCO_3^0] + [CaHCO_3^+]$$

$$Ca_{Totaal} = [Ca^{2+}] + [CaCO_3^0] + [CaHCO_3^+]$$

verwarmd tot 90 °C. Hierbij wordt ervan uitgegaan dat er geen calciumcarbonaat neerslaat en dat er geen uitwisseling van koolstofdioxide met de lucht plaatsvindt. Op basis hiervan wordt de SI_{90} berekend. Vervolgens wordt de watersamenstelling berekend waarbij zoveel calciumcarbonaat is neergeslagen dat het water in evenwicht is. De $TACC_{90}$ is per definitie gelijk aan de berekende hoeveelheid calciumcarbonaat die moet neerslaan om het water in evenwicht te brengen.
Overigens kan de $TACC_{90}$ in theorie ook negatief zijn, voor zeer kalkagressieve watertypen. De $TACC_{90}$ geeft dan aan hoeveel calciumcarbonaat moet oplossen om het water in evenwicht te brengen. Negatieve $TACC_{90}$ waarden worden echter niet aangetroffen bij drinkwater in Nederland.

Toepassing voor drinkwater

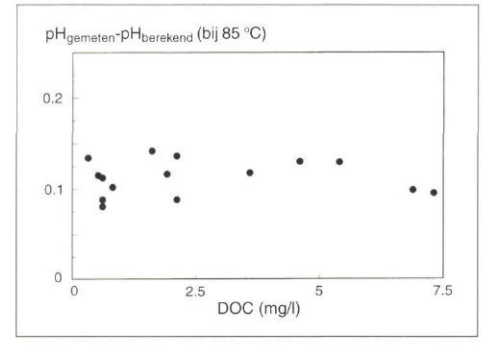
De gegevens van Plummer en Busenberg zijn bepaald met synthetisch water.
In het onderzoek is vastgesteld of deze berekeningswijze ook kan worden toegepast voor drinkwater, waarin van nature stoffen als humuszuren, fosfaten en silicaten voorkomen.
Voor het onderzoek zijn 16 pompstations geselecteerd. Er zijn pompstations gekozen waar het drinkwater relatief hoge concentraties stoffen bevat die zouden kunnen storen in het kalk-koolzuurevenwicht. Bovendien is ervoor gezorgd dat zowel drinkwater bereid uit grondwater, oeverfiltraat als oppervlaktewater deel uitmaakten van de metingen.
Op deze 16 locaties is het pH-verloop bij verhoging van de temperatuur gemeten en vergeleken met de waarden van de pH die zijn berekend op basis van de vergelijkingen van Plummer en Busenberg. Afbeelding 2 geeft een voorbeeld van de uitkomsten van een dergelijke meting.
Bij toenemende temperatuur neemt het verschil tussen gemeten en berekende pH-waarde toe. Daarom is voor elke locatie het verschil tussen gemeten en berekende pH-waarde bij 85 °C (hoogst gemeten temperatuur) als maat genomen voor afwijking tussen meting en berekening. Uit de resultaten is gebleken dat de verschillen tussen gemeten en berekende



Afb. 2 - Gemeten en berekende pH bij verwarming van het drinkwater, voor één van de 16 onderzochte watertypen.

pH-waarde bij 85 °C in de orde van grootte van 0,1 tot 0,15 pH-eenheid liggen.
Dit is in dezelfde orde van grootte als de meetfout.
Vervolgens zijn deze verschillen gerelateerd aan de concentraties stoffen die zouden kunnen storen. Als een in drinkwater voorkomende stof de meting verstoort, moet worden verwacht dat de afwijking tussen berekening en meting groter is bij watersoorten waarin deze stof in hoge concentraties aanwezig is. Voor geen enkele van de onderzochte stoffen kon een dergelijk verband worden gelegd. Afbeelding 3 geeft hiervan een voorbeeld. Opvallend is dat voor alle 16 watertypen de gemeten pH bij 85 °C hoger is dan de berekende pH. Er is blijkbaar een

Afb. 3 - Er is geen verband gevonden tussen enerzijds het verschil in gemeten en berekende pH waarde bij 85 °C en anderzijds de samenstelling van het drinkwater. In deze afbeelding zijn de resultaten weergegeven voor het gehalte opgelost koolstof (DOC).



systematische afwijking tussen meting en berekening. Deze afwijking kan veroorzaakt zijn door meetonnauwkeurigheden of door modelafwijkingen. Aangezien de grootte van de systematische afwijking beperkt was tot circa 0,1 pH-eenheid, is afgezien van vervolgonderzoek naar oorzaken van de afwijking.
Uit de metingen blijkt dus dat de formules van Plummer en Busenberg een adequate beschrijving geven van de verandering van de samenstelling van het water bij

verwarming, voor drinkwater zoals dat in Nederland wordt gedistribueerd.

Mogelijkheden voor vereenvoudiging van de berekening

In de berekeningen van Plummer en Busenberg worden de ionparen calciumcarbonaat ($CaCO_3^0$) en calciumwaterstofcarbonaat ($CaHCO_3^+$) meegenomen. De berekeningswijze wijkt daarmee af van de benadering die is gevolgd in de Nederlandse Praktijk Richtlijn NPR 6538 [1990], in Kiwa-mededeling 73 [Feij en Smeenk, 1981 en 1983] en die is gevolgd door De Moel en Van Dijk [1983].
Tot nu toe was het gebruikelijk om de berekening zodanig te vereenvoudigen dat deze met een zakrekenmachine kon worden uitgevoerd.
De berekening van de ionparen heeft echter wezenlijke invloed op de resultaten van de berekeningen (afb. 4). Niet meenemen van de ionparen in de berekeningen geeft een grotere spreiding in de afwijkingen tussen gemeten en berekende pH. Bovendien is er dan een verband tussen de geconstateerde afwijkingen en de watersamenstelling (vooral met het waterstofcarbonaatgehalte en met de pH).
De vereenvoudiging die door het weglaten van ionparen wordt bereikt, is met de huidige algemene beschikbaarheid van rekenkracht van PC's niet meer nodig.

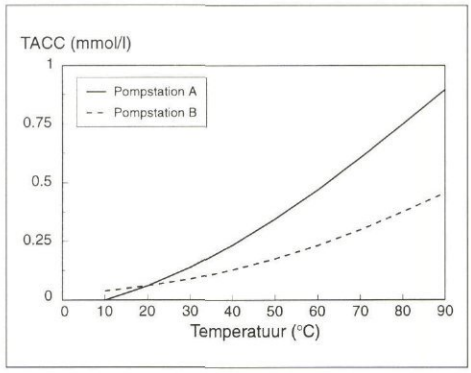
Het computerprogramma $TACC_{90}$

In de berekening van de $TACC_{90}$ en SI_{90} komen meerdere iteraties voor, te weten voor de berekening van de gehaltes aan ionparen calciumcarbonaat en calciumwaterstofcarbonaat, voor de berekening van de TACC en voor de berekening van de ionsterkte. Er is daarom een computerprogramma gemaakt, waarmee de berekening van de $TACC_{90}$ en SI_{90} eenvoudig kan worden uitgevoerd [Brink en Ekkers, 1995]. Dit computerprogramma heeft de naam 'TACC90' gekregen.
In 1991 is een eerste versie van dit programma geleverd aan waterleidinglaboratoria. Aan de hand van de ervaringen die met deze versie zijn opgedaan zijn enkele wijzigingen doorgevoerd.
Inmiddels is een nieuwe versie (1.2) geleverd aan alle Nederlandse waterleidingbedrijven. Bij dit computerprogramma is een uitgebreide handleiding beschikbaar [Brink en Ekkers, 1995].
Invoergegevens voor het computerprogramma zijn het calciumgehalte, het gehalte waterstofcarbonaat, de pH, de ionsterkte en de temperatuur van het water tijdens de pH-meting. Als de ionsterkte onbekend is kan in de plaats hiervan het elektrisch geleidingsvermogen EGV worden opgegeven. De ionsterkte wordt vervolgens geschat, conform NEN 6535. Deze set van invoergegevens is gekozen omdat deze routinematig en veelvuldig door waterleidingbedrijven worden gemeten.

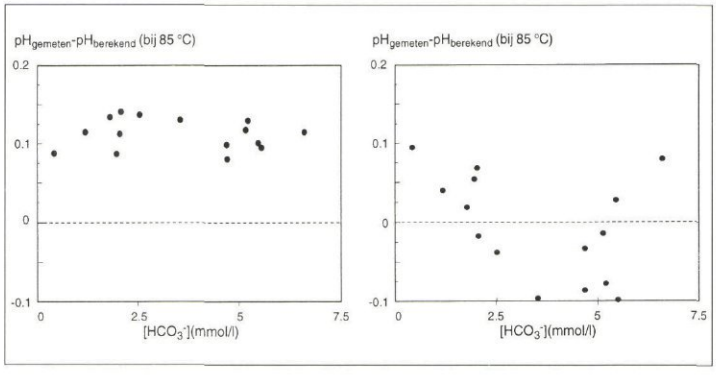
Toepassingen

De parameters $TACC_{90}$ en SI_{90} zijn inmiddels meerdere malen succesvol toegepast door waterleidingbedrijven in Nederland (zie bijvoorbeeld [Vinke, 1990; Van Eekhout *et al.*, 1992]). Het betrof onder andere:
- het in kaart brengen van het kalkafzettend vermogen van het drinkwater nadat klachten van consumenten waren ontvangen over problemen met kalkafzetting;
- studies waarbij werd vastgesteld voor welke pompstations ontharding en ontzuring noodzakelijk dan wel wenselijk is;
- het in kaart brengen van de invloed van de keuze van de onthardingschemicalie (natronloog of kalk) op het kalkafzettend vermogen;
- de keuze van de optimale ontzuringstechniek (beluchting, marmerfiltratie of dosering van natronloog);
- optimaliseren van onthardings- en ontzuringsprocessen;
- voorspellen welke invloed aanpassingen in de zuivering hebben op het kalkafzettende vermogen van het drinkwater.

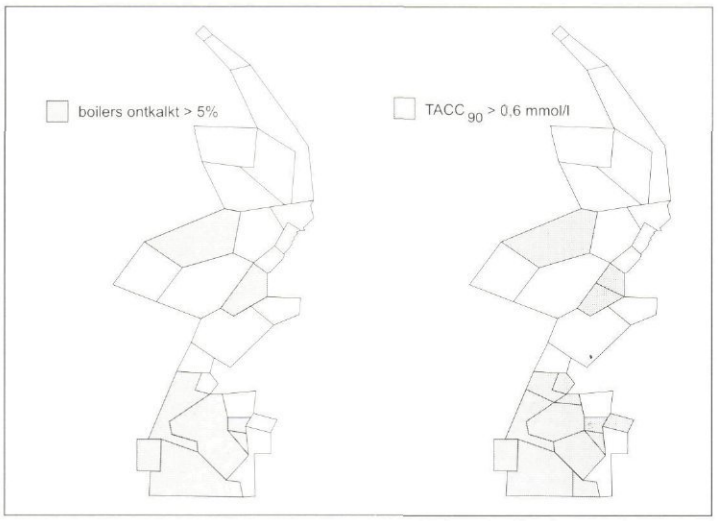
In afbeelding 5 is een voorbeeld van een toepassing opgenomen, waarin duidelijk naar voren komt dat het belangrijk is om de oververzadiging bij 90 °C te bepalen in plaats van bij 10 of 20 °C.
De watertypen A en B in de afbeelding hebben bij 20 °C dezelfde waarde voor het TACC-gehalte. Bij verwarming van het water neemt het TACC-gehalte van watertype A echter veel sterker toe dan van watertype B. In het voorzieningsgebied van pompstation A zal zich dan ook meer kalk afzetten in warmwatertoestellen dan in het voorzieningsgebied van pompstation B.
In de praktijk is dit ook gevonden.
In het voorzieningsgebied van pompstation A werden elk jaar 6,4% van alle elektrische boilers ontkalkt, in het voorzieningsgebied van pompstation B bedroeg dit slechts 0,5% (gegevens verkregen van de Provinciaal Limburgse Elektriciteits Maatschappij PLEM).
Een tweede voorbeeld van een toepassing betreft een studie in opdracht van de NV Waterleiding Maatschappij Limburg.
Deze studie is uitgevoerd om het nut en de noodzaak van conditionering op alle bestaande en toekomstige winningen van de WML vast te stellen. Van alle watersoorten die de WML in Limburg distribueert is de $TACC_{90}$ bepaald. Daarnaast is voor alle voorzieningsgebieden van de WML het onderhoud aan warmwatertoestellen in kaart gebracht. De Provinciale Limburgse Elektriciteits Maatschappij heeft hiervoor gegevens beschikbaar gesteld over het onderhoud aan elektrische boilers. In de afbeeldingen 6 en 7 zijn de resultaten weergegeven.
Gebleken is dat in gebieden waar de $TACC_{90}$ kleiner is dan 0,6 mmol/l minder dan 5% van de elektrische boilers werd ontkalkt.
Op basis van deze gegevens is WML gekomen tot de keuze van pompstations waar zij ontharding zal gaan invoeren om kalkafzettingsproblemen bij de consument te verminderen.
Aanvullend onderzoek met andere watertypen in Nederland moet leiden tot grenswaarden voor de $TACC_{90}$ en SI_{90}.
Deze grenswaarden kunnen dan worden gebruikt bij de beoordeling van het kalk-



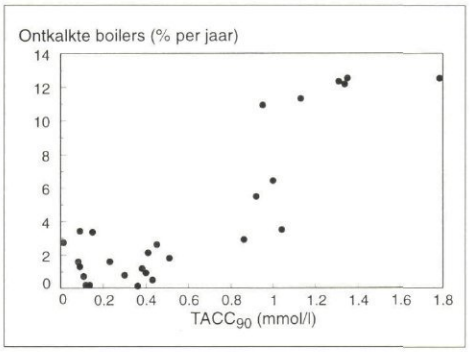
Afb. 5 - Verloop van de TACC bij verwarming, voor twee typen drinkwater.



Afb. 4 - Afwijking tussen gemeten en berekende pH bij 85 °C, indien de ionenparen calciumcarbonaat en calciumwaterstofcarbonaat wel (linker grafiek) en niet (rechter grafiek) in de berekening worden meegenomen, uitgezet tegen het waterstofcarbonaatgehalte.



Afb. 6 - De $TACC_{90}$ en het percentage per jaar ontkalkte boilers in de voorzieningsgebieden in Limburg.



Afb. 7 - Het percentage elektrische boilers dat per jaar in een voorzieningsgebied wordt ontkalkt, uitgezet tegen de $TACC_{90}$ van het gedistribueerde drinkwater (gegevens NV Waterleiding Maatschappij Limburg en Provinciale Limburgse Elektriciteits Maatschappij). Ieder punt in deze afbeelding geeft één voorzieningsgebied weer.

afzettend vermogen van drinkwater.
In dit onderzoek zal ook moeten worden vastgesteld welke invloed de overige parameters (nucleërend vermogen en hechting) hebben op het optreden van kalkafzetting in de praktijk.

Conclusies

De drijvende kracht voor de neerslagreactie van calciumcarbonaat bij verwarming ('kalkafzetting') kan in de praktijk goed worden beschreven met de $TACC_{90}$ en SI_{90}. Parameters die tot op heden hiervoor worden gebruikt, zoals de berekening van de Langelier-Index (bij distributietemperatuur), voldoen in de praktijk onvoldoende. Met de formules van Plummer en Busenberg is een adequate berekening van de $TACC_{90}$ en SI_{90} mogelijk, indien in deze berekening de ionparen calciumcarbonaat en calciumwaterstofcarbonaat worden meegenomen.
Uit de toepassingen in de afgelopen jaren mag geconcludeerd worden dat de $TACC_{90}$ en SI_{90} nuttige hulpmiddelen zijn bij het voorspellen van kalkafzetting en van de noodzaak van ontharding.

Verantwoording

Het in dit artikel beschreven onderzoek is uitgevoerd in het kader van het VEWIN-onderzoeksprogramma, onder begeleiding van de Projectbegeleidingsgroep Kalkafzetting van de Werkgroep Conditionering. Speciale dank is verschuldigd aan ir. J. M. J. M. van Eekhout (WMG), die van 1989 tot en met 1992 voorzitter was van de Projectbegeleidingsgroep Kalkafzetting en vanaf 1993 voorzitter is van de Werkgroep Conditionering. Verder hebben de overige leden van de Projectbegeleidingsgroep in de periode 1989-1992 (ing. C. A. van Bennekom (WLO), ing. J. Poortenga (WMD), ir. W. G. J. van der Meer (WLF) en ing. E. A. M. van Soest (GWA)) bijgedragen aan het beschreven onderzoek.

Literatuur

Brink, H. en Ekkers, G. H. (1995). *'Handleiding programma TACC90 - versie 1.2'.* Kiwa-rapport SWS 95. 505.
Eekhout, J. M. J. M. van, Hoogsteen, K. J., Haring, B. J. A. M. en Eekeren, M. W. M. van (1991). *'Problemen met kalkafzetting'.* H_2O (24) 1991, nr. 12, p. 310-314.
Eekhout, J. M. J. M. van, Eekeren, M. W. M. van en Brink, H. (1992). *'Kiwa-workshop: Vóórkomen en voorkómen van kalkafzetting'.* H_2O (25) 1992, nr. 25, p. 697-699.
Feij, L. A. C. en Smeenk, J. G. M. M. (1981). *'De bepaling van de kalkverzadigingsindex van water'.* H_2O (14) 1981, nr. 6, p. 131-136.
Feij, L. A. C. en Smeenk, J. G. M. M. (1983). *'De bepaling van de kalkverzadigingsindex van water'.* Kiwa-mededeling nummer 73.
Graveland, A. (1987). *'Amsterdam: van hard naar zacht water'.* H_2O (20) 1987, nr. 13, p. 291-294.
Jacobson, R. L. en Langmuir, D. (1974). *'Dissociation constants of calcite and $CaHCO_3^+$ from 0 to 50°C'.* Geochim. et Cosmochim. Acta 38, pp. 301-318.
Moel, P. J. de en Dijk, J. C. van (1983). *'Zakrekenmachines en het kalk-koolzuurevenwicht'.* H_2O (16) 1983, nr. 15, p. 336-338.
Nancollas, G. H. and Purdie, N. (1964). *'The kinetics of crystal growth'.* Quarterly Reviews, London, pp. 1-20.
Nancollas, G. H. and Reddy, M. M. (1974). *'Crystal growth kinetics of minerals encountered in water treatment processes'.* In: A. J. Rubin (ed.) Aqueous - environmental chemistry of metals, Ann Arbor Science Publischers, Ann Arbor (Mich.).
Nederlands Normalisatie Instituut: 1990. *'- Nederlandse Praktijk Richtlijn 6538 - Toelichting bij de bepaling van agressiviteit ten opzichte van calciumcarbonaat en de berekening ten behoeve van de ontzuring volgens NEN 6533 en 6536'.*
Plummer, L. N. and Busenberg, E. (1982). *'The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO_2-H_2O solutions between 0 and 90°C'.* Geochim. et Cosmochim. Acta 46, pp. 1011-1040.
Reddy, M. M. and Gaillard, W. D. (1981). *'Kinetics of calcium carbonate seed crystallization: influence of solid/solution ratio on the reaction rate constant'* Journ. of Colloid and Inderface Sci. 80 nr. 1, pp. 171-178.
Reddy, M. M. and Nancollas, G. H. (1971). *'The crystallization of calcium carbonate I - Topic exchange and kinetics'.* Journ. of Colloid and Interface Sci., 36 nr. 2, pp. 166-172.
Rossum, J. R. and Merrill, D. T. (1983). *'An evaluation of the calcium carbonate saturation indexes'.* Journ. AWWA, 75 nr. 2, pp. 95-100.
Stumm, W. and Morgan, J. J. (1982). *'Aquatic chemistry'.* Wiley & Sons, London.
Swinney, L. D., Stevens, J. D. and Peters, R. W. (1982). *'Calcium carbonate crystallization kinetics'.* Ind. Eng. chem. dundam., 21, pp. 31-36.
Verdoes, D. (1991). *'Calcium carbonate precipitation in relation to detergent performance'.* Proefschrift TU Delft.
Vinke, G. B. (1990). *'Ontharden van drinkwater gaat goed, maar goede kalk is duur (verslag Kiwa-workshop Kalk en Kalkafzetting)'.* H_2O (23) 1990, nr. 8, p. 216-217.

● ● ●

Amsterdam heeft het nu ook

De afdeling Waterkwaliteitsbewaking van Gemeentewaterleidingen Amsterdam heeft een STERLAB-accreditatie voor zijn laboratoriumkwaliteitssysteem behaald. Op 23, 24 en 25 oktober 1996 zijn laboratorium Leiduin te Vogelenzang en Laboratorium Weesperkarspel te Amsterdam Zuid Oost onderworpen aan een beoordelingsonderzoek door de Raad voor Accreditatie (STERLAB). Op deze drie dagen zijn beide laboratoria door één teamleider en vier vakdeskundigen getoetst aan de STERLAB-criteria. Getoetst zijn het kwaliteitssysteem zelf en bijna honderd verrichtingen (bepalingen) op het gebied van de anorganische en organische chemie, de microbiologie en de hydrobiologie. Het beoordelingsonderzoek is zeer positief verlopen waardoor op 20 maart 1997 de officiële uitreiking van het STERLAB-certificaat kan plaatsvinden. Wethouder Nutsbedrijven, mevrouw dr. G. ter Horst, zal op deze feestelijke dag het STERLAB-certificaat uit handen van de Raad voor Accreditatie in ontvangst nemen. Voor inlichtingen kunt u contact opnemen met de heer R. Roozeboom, telefoon 023 - 523 35 10. (Persbericht GWA)