

Centrale hardheidscorrectie door kristallisatie

1. Inleiding

Gedurende de laatste decennia is het gebruik van verwarmingsapparatuur zoals boilers en geysers, toegenomen. De zeepen zijn in sterke mate vervangen door fosfaathoudende wasmiddelen, terwijl de wasfrequentie is verhoogd door de invoering van de textiel- en vaatwasmachines. De industrieën hebben zich snel ontwikkeld, de hardheid van het gebruikswater is hoger geworden en de belangstelling voor of zelfs de verontrusting over ons milieu is sterk gegroeid.

Al deze factoren hebben er toe geleid, dat de bezwaren tegen een al te grote hardheid van het leidingwater duidelijker en daardoor algemener zijn geworden.

Juist deze algemeenheid maakt het noodzakelijk de hardheid van het al te harde afgeleverde water tot een gewenste waarde te verlagen. Dat zal centraal, m.a.w. door de openbare drinkwaterleidingbedrijven dienen te worden uitgevoerd.

Hierdoor wordt voorkomen, dat particulieren een eigen onthardingsinstallatie gaan aanschaffen en zonder enige deskundige begeleiding bedrijven, waardoor bijvoorbeeld kiemen van allerlei gevaarlijke ziekten op de onthardende ionenuitwisselaars ongecontroleerd tot ontwikkeling zouden komen, met alle gevolgen van dien.

Bovendien kan door het centraal corrigeren van de hardheid worden voorkomen, dat de zouten, nodig voor de regeneratie van genoemde ionenuitwisselaars, in ons toch al zoutrijke oppervlaktewater terecht komen. Tenslotte zij vermeld dat, afgezien van het feit dat veel ongerief van hard water wordt vermeden en de „aangenaamheid” van het water wordt verhoogd, de financiële besparingen op wasmiddelen en onderhoud aan verwarmingsapparatuur de kosten verbonden aan centrale hardheidscorrectie verre zullen overtreffen.

Bij de bepaling van de keuze van de methode waarmee de drinkwaterbedrijven de centrale hardheidscorrectie zullen uitvoeren, zullen de bovengenoemde facetten met betrekking tot volksgezondheid, ecologie en economie in de overwegingen dienen te worden betrokken, om tot een zo gunstig mogelijk resultaat te komen.

In dit artikel zal daarom na een opsomming van de verschillende technieken en een beschouwing over de toepassingsmogelijkheden een korte theoretische inleiding volgen over de methoden die voor de praktijk van de openbare drinkwaterleidingbedrijven in aanmerking komen. Naar aanleiding van enige gegevens van de Gemeentewaterleidingen van Amsterdam zal een voorbeeld van een keuzebepaling worden gegeven. In verband hiermee zal enige informatie worden gegeven over de ontwikkeling van een onthardingsinstallatie, waarop het ingenieursbureau Dwars, Heederik en Verhey BV te Amersfoort, op verzoek van de Gemeente Amsterdam, octrooi heeft aangevraagd.

2. Verschillende methoden voor hardheidscorrectie

Er kunnen in principe een viertal methoden worden onderscheiden om de hardheid van leidingwater te verlagen.

Bij elk van deze methoden zijn weer één of meer varianten mogelijk.

a. Met behulp van ionenuitwisselaars waarvan een groot aantal op de markt is.

De kosten van deze methode zijn relatief hoog. Bovendien moeten de regeneratievloeistoffen worden geloosd, waardoor de kwaliteit van het ontvangende water verslechtert. De totale hardheid wordt hier volledig verwijderd. Door mengen met het harde water kan de hardheid op de gewenste waarde worden gebracht.

Deze methode zal om bovengenoemde redenen in het algemeen niet voor de openbare drinkwaterbedrijven in aanmerking komen.

b. Met behulp van omgekeerde osmose of hyperfiltratie.

Deze methode is zeer kostbaar en eveneens van invloed op het milieu. Evenals bij de vorige methode is ook hier splittreatment nodig. Met alleen hardheidscorrectie als doelstelling komt deze methode alleen al vanwege de kosten niet in aanmerking.

c. Door de pH te verhogen met behulp van NaOH of

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ kan Ca^{2+} als CaCO_3 en Mg^{2+} als $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in vlokvorm worden neergeslagen en daarna afgescheiden. De tijden nodig voor de vlokvorming en vlokverwijdering zijn aanzienlijk (in de orde van een uur).

De bouwkosten zijn daarom hoog. Het afval is een watterrijk slib, waarvoor zonder kostbare behandelingen geen toepassingen zijn. Deze methode is derhalve in het algemeen ook milieuverstorend. De procesbeheersing om tot een stabiele eindkwaliteit te komen, is enigermate gecompliceerd.

De kosten per kubieke meter water met verlaagde hardheid zijn echter relatief gering. Bovendien kan deze methode tegelijkertijd worden gebruikt voor de verwijdering van gesuspenderde en organische stoffen.

d. Door de pH te verhogen met behulp van NaOH of

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ kunnen Ca^{2+} -, Mg^{2+} - en CO_3^{2-} -ionen door kristallatiekiemen of entkristallen uit water worden verwijderd, doordat ze in het kristalrooster van calciet (CaCO_3) of een mengkristal van $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ worden ingebouwd.

Als afvalproduct komen marmerkorrels met een diameter van 1,5 à 2 mm vrij, waarvoor waarschijnlijk toepassingsmogelijkheden aanwezig zijn, bijv. in de landbouw, de wegenbouw, de hoogovenindustrie en ter neutralisatie van zure afvalwaters.

De chemicaliën- en installatiekosten zijn bij deze methode minimaal en de kosten van de afzet van de korrels vermoedelijk te verwaarlozen.

Als voorbeeld volgt hier een vergelijkende kostenberekening. Daarbij is uitgegaan van de situatie bij de Gemeentewaterleidingen van Amsterdam, als na de uitbreiding met de te bouwen zuiveringswerken te Weesperkarspel een totale produktiecapaciteit van 145 miljoen m^3 /jaar zal zijn bereikt. Voor de methoden a, c en d zullen, in het geval men de tijdelijke hardheid tot een

waarde van 2 meq/l wil verlagen, de kosten per kubieke meter water met gecorrigeerde hardheid en de hoeveelheden afval er globaal uitzien zoals in tabel I is aangegeven.

TABEL I - Kosten en hoeveelheden afval bij verschillende onthardingsmethoden

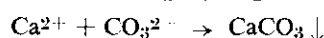
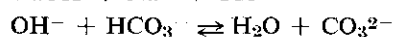
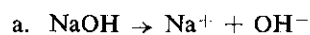
methode	kosten in ct/m ³	afval in ton/jaar
Ionenuitwisseling	9 - 10 ct	80.000 NaCl
CaCO ₃ -slib		
m.b.v. Ca(OH) ₂	5 - 6 ct	300.000 slib (10% droge stof)
m.b.v. NaOH	4 - 5 ct	230.000 slib (10% droge stof)
CaCO ₃ -kristallisatie		
m.b.v. Ca(OH) ₂	4 - 5 ct	30.000 marmerkorrels (0% water)
m.b.v. NaOH	2,5 - 3,5 ct	23.000 marmerkorrels (0% water)

De geringe kosten voor de verwerking van de afvalproducten zijn in de genoemde bedragen verdisconteerd. Aangezien binnen elke methode voor een aantal onderdelen weer verschillende keuzemogelijkheden zijn, o.a. afhankelijk van de lokale omstandigheden, kunnen de kosten per kubieke meter aanzienlijk variëren. Vooral vanwege de problemen met de afzetmogelijkheden van het vrijkomende slib bij de methode c, heeft Gemeentewaterleidingen besloten om aan de kristallisatie methode bijzondere aandacht en onderzoek te besteden.

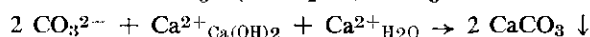
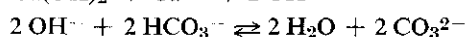
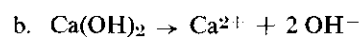
3. Enkele inleidende beschouwingen over de kristallisatie-ontharding

Om er voor te zorgen dat het ionenproduct van Ca²⁺ en CO₃²⁻ het oplosbaarheidsproduct van CaCO₃ voldoende overschrijdt, dient de CO₃²⁻-concentratie te worden verhoogd. Dit kan gebeuren door NaOH, Ca(OH)₂ en/of Na₂CO₃ toe te voegen.

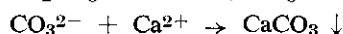
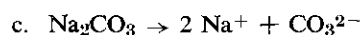
De reactievergelijkingen zijn dan respectievelijk als volgt:



N.B. Met 1 meq HCO₃⁻ kunnen 2 meq Ca²⁺ worden verwijderd.



N.B. Met 1 meq HCO₃⁻ kan 1 meq Ca²⁺ worden verwijderd.



In het geval men met NaOH werkt zal, zoals uit het bovenstaande blijkt, de totale hardheid tweemaal zo snel dalen als het bicarbonaatgehalte.

Gebruikt men kalk dan zullen deze dalingen uitgedrukt in meq/l gelijke tred met elkaar houden.

Van alle carbonaten is bekend dat hun ionen zeer lang (metastabiel) in oplossing kunnen blijven, hoewel het oplosbaarheidsproduct ruimschoots is overschreden. De snelheid, waarmee het thermodynamisch stabiele product CaCO₃ wordt gevormd, kan dan ook enorm worden vergroot door gebruik te maken van kristallisatiekiemen, ook wel entkristallen genoemd. Immers alle Ca²⁺- en

CO₃²⁻-ionen, die meer in het water zijn dan overeenkomt met het oplosbaarheidsproduct, zullen zich eerder in het kristalrooster van CaCO₃, dat wil zeggen de toestand van minimale energie, begeven, indien kristallisatiekiemen aanwezig zijn.

Stoffen, die met Ca²⁺ bindingen aangaan, kunnen de regelmaat van het kristal en daarmee de kristallisatie verstoren. Dit kan bijvoorbeeld optreden bij grote fosfaatconcentraties of bij aanwezigheid van allerlei organische stoffen.

Tot nu toe zijn geen speciale beschouwingen gewijd aan de verwijdering van of de verstoringen door Mg²⁺-ionen. Omdat mengkristallen van calciummagnesium carbonaten bekend zijn (zie afb. 1), mag worden aangenomen dat de Mg²⁺-ionen op soortgelijke wijze als Ca²⁺-ionen in het kristalrooster worden ingebouwd. Dit wordt ook door de eigen experimenten bevestigd.

Verder is bekend, dat in het kristalrooster van CaCO₃ verschillende metalen goed worden ingebouwd. Zo wordt niet alleen het kwik van het toegevoegde NaOH verwijderd, maar ook de kwik-concentratie van het nog te ontharden water(Rijnwater) met 50 à 100 % verlaagd.

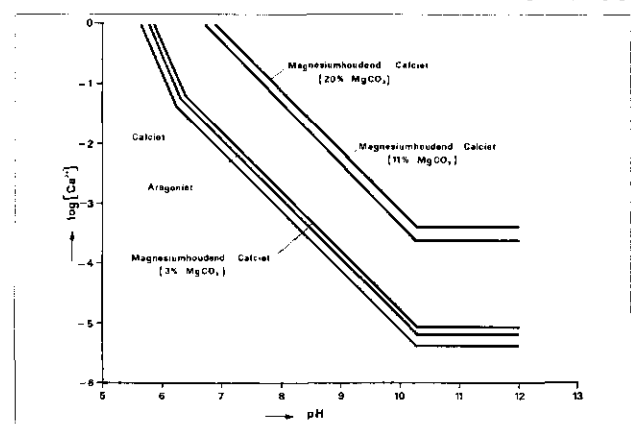
Als entmateriaal kan men zand of gebroken marmerkorrels gebruiken. Als meer dan 0,5 % zand in de korrels voorkomt, kan dit voor bepaalde toepassingen bezwaarlijk zijn. De diameter van het toe te voegen entmateriaal bedraagt ongeveer 0,3 mm. Nadat de korrels zijn aangegroeid tot een grootte van 2 mm, dienen zij te worden verwijderd, omdat de onthardingssnelheid waarschijnlijk als gevolg van het te kleine specifieke oppervlak gaat afnemen.

Zoals reeds in het voorgaande werd beschreven, is het doel van deze kristallisatie-ontharding het proces van de vorming van CaCO₃ zo snel mogelijk te laten verlopen en zo weinig mogelijk water in het afval m.a.w. zo weinig mogelijk slib te produceren.

Het grote voordeel van de kristallisatiekieming is nu, dat dit proces snel verloopt bij een pH, waarbij wel het oplosbaarheidsproduct wordt overschreden, maar in de homogene waterfase nog geen of vrijwel geen CaCO₃ wordt gevormd. Deze ideale conditie kan het meest worden benaderd als NaOH of helder kalkwater wordt gebruikt.

Bij grote capaciteiten is echter het gebruik van kalkwater vanwege de lage kalkconcentratie (< 2 gr/l) en

Afb. 1 - De oplosbaarheid van calciet, aragoniet en drie magnesiumhoudende calcieten als functie van de pH bij 25 °C, 1 atm. totaal druk en een carbonaatconcentratie van 10⁻³ g/mol/l [2].



de daaruit voortvloeiende grote hoeveelheden en grote installaties praktisch niet aantrekkelijk.

Kalk wordt daarom meestal bij installaties van enige capaciteit gebruikt in de vorm van kalkmelk. Omdat de oplosbaarheid van de kalkdeeltjes laag en bovendien afhankelijk is van de temperatuur, kan kalkmelk moeilijk op een constante concentratie worden gehouden.

Voorts worden de kalkdeeltjes zeer snel met een laagje CaCO_3 omgeven, zodra ze in aanraking komen met het harde water.

Dit heeft niet alleen het nadeel dat een vrij hoog percentage — soms wel 50 % — van de toegevoegde kalk niet effectief wordt gebruikt, maar zelfs dat kleine gesuspendeerde deeltjes (carry over) de onthardingsinstallatie verlaten. Deze deeltjes zijn vaak alleen met een coagulatie en een snelfiltratie te verwijderen. De totale kosten van de hardheidscorrectie en de hoeveelheid waterrijk slib kunnen hierdoor sterk stijgen. Indien men met NaOH werkt, heeft men geen problemen met oplossen. Men kan volstaan met een tank waaruit men de hoeveelheid pompt, die men op een bepaald moment nodig heeft. De kans op verstoppingen is hier zeer klein. De pH, waarbij de kristallisatie-ontharding verloopt, is slechts 0,5 à 1 pH-eenheid hoger dan de thermodynamische evenwichtswaarde. Hierbij treedt nog geen CaCO_3 -vorming op in de homogene waterfase. De troebelheid van het gecorrigeerde water neemt daarom niet toe ten opzichte van die van het te corrigeren water. Wanneer men met kalkmelk werkt, kan een deel van de gesuspendeerde kalkdeeltjes in de marmerkorrels worden ingesloten. De regelmaat in het kristalrooster wordt hierdoor echter verstoord. De kristallisationsnelheid zal hierdoor afnemen en de temperatuurgevoeligheid van het proces toenemen. Volgens de literatuur mag beneden een temperatuur van 6° à 10 °C een sterke afname in de onthardingsnelheid worden verwacht. Bij het gebruik van NaOH bleek binnen het traject van 1° tot 22 °C geen verschil in onthardingsnelheid aantoonbaar.

4. Keuze van chemicaliën

Zoals in 3 is vermeld kan bij de kristallisatiemethode gebruik worden gemaakt van NaOH of Ca(OH)_2 , al dan niet gecombineerd met Na_2CO_3 .

Welke van deze chemicaliën tot de meest gunstige resultaten leidt zal voor elk water met zijn specifieke verhouding van totale hardheid en bicarbonaat-gehalte apart

moeten worden onderzocht. Daartoe zijn voor het duinwaterleidingbedrijf te Leiduin en het plassenwaterleidingbedrijf te Weesperkarspel vergelijkingsberekeningen uitgevoerd voor chemicaliënverbruik, afvalproductie en kwaliteitsverandering. Deze berekeningen zijn gebaseerd op verrichte experimenten en de in tabel II vermelde kwaliteitsparameters van de beide watersoorten.

TABEL II

	pH	HCO ⁻ (meq/l)	Ca ²⁺ (meq/l)	Mg ²⁺ (meq/l)	totale hardheid (meq/l)
Pompstation Leiduin duinwater	8,0	3,35	4,64	0,95	5,59
Pompstation Weesper- karspel					
1e fase: alleen plassenwater	8,16	4,00	3,89	0,64	4,53
2e fase: 50 % plassenwater 50 % A'dam-Rijn- kanaalwater	8,00	3,50	3,91	0,80	4,71

Voor de chemicaliënkosten werd uitgegaan van de volgende richtprijzen:

NaOH . 100 % f 260,— per ton;

Ca(OH)_2 f 118,— per ton;

Na_2CO_3 0aq f 168,— per ton.

In navolging van het rapport van de Commissie Centrale Ontharding is gerekend met een ontharding tot een tijdelijke hardheid van 2 meq/l.

In tabel III en IV zijn de resultaten vermeld.

Verder is er bij de berekeningen, zowel voor de NaOH als voor de Ca(OH)_2 van uitgegaan, dat 90 % van de gedoseerde hoeveelheden overeenkomt met de theoretisch benodigde hoeveelheden, dat wil zeggen 10 % overdosering.

Uit de eigen experimenten is gebleken, dat dit voor de NaOH gerechtvaardigd is. Voor de Ca(OH)_2 bleek het rendement slechts 50 à 60 % te bedragen.

In het geval dat tot centrale hardheidscorrectie wordt overgegaan, zal Gemeentewaterleidingen om de volgende redenen kiezen voor de kristallisatiemethode met NaOH:

- minimale chemicaliën-kosten;
- minimale investeringskosten;

TABEL III

Pompstation Leiduin	Productie 83 miljoen m ³ /jaar			
	NaOH	NaOH + $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 0\text{aq}$	Ca(OH)_2 + $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 0\text{aq}$	
Chemicaliënverbruik				
dosis (mg/l)	60	79	55	145
verbruik (ton/j)	5.040	6.560	4.570	12.100
kosten (ct/m ³)	1,56	2,05	0,65	2,44
totale kosten (ct/m ³)	1,56	2,76		3,09
jaarkosten	f 1.294.800	f 2.291.000		f 2.565.000
Korrelproductie				
g/m ³ onthard water	135	180		205
ton/dag	37	41		47
ton/jaar	11.200	14.940		17.015
Kwaliteit van onthard water				
totale hardheid (meq/l)	2,89	2,00		2,00
bicarbonaatgehalte (meq/l)	2,00	2,00		2,00
toegevoegd Na ⁺ (mg/l)	34,50	63		66

TABEL IV

Pompstation Weesperkarspel		Productie in 1e fase 30 miljoen m ³ /jaar			Productie in 2e fase 60 miljoen m ³ /jaar		
		NaOH	Ca(OH) ₂	+ Na ₂ CO ₃ · 0aq	NaOH	Ca(OH) ₂	+ Na ₂ CO ₃ · 0aq
Chemicaliënverbruik							
dosis	(mg/l)	56	82	146	60	61	153
verbruik	(ton/j)	1.680	2.460	4.380	3.600	3.660	9.180
kosten	(ct/m ³)	1,46	0,97	2,45	1,56	0,72	2,57
totale kosten	(ct/m ³)	1,46		3,42	1,56		3,29
jaarkosten		f 436.800	f 1.026.000		f 936.000	f 1.974.000	
Korrelproductie							
g/m ³ onthard water		127		236	136		219
ton/dag		10		19	22		37
ton/jaar		3.810		7.080	8.160		13.140
Kwaliteit van onthard water							
totale hardheid	(meq/l)	2,00		2,00	2,00		2,00
bicarbonaatgehalte	(meq/l)	2,74		2,00	2,15		2,00
toegevoegd Na ⁺	(mg/l)	32		63	34,5		66

- minimale Na⁺-belasting van het drinkwater en het milieu;
- eenvoudige bedrijfsvoering;
- minimale problemen met het afvalproduct;
- minimale belasting van de op de hardheidscorrectie volgende zuiveringstrap;
- geen waarneembare temperatuursinvloed;
- eenvoudige loogopslag en -dosering (stolpunt bij 25 % = -18 °C).

5. Onderzoek

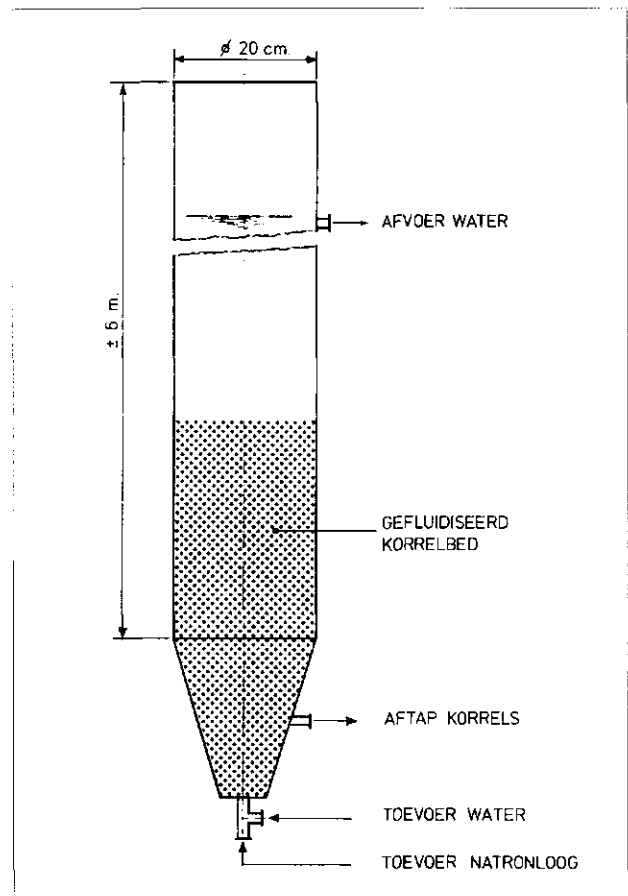
Zoals reeds werd vermeld, is de kristallisatiemethode nader onderzocht door Gemeentewaterleidingen Amsterdam. Daartoe zijn onthardingsexperimenten verricht met diverse watersoorten in verschillende zgn. hardheidsreductoren.

Om na te gaan hoe het kristallisatieproces als zodanig verloopt, is eerst met een reductor gewerkt met een diameter van 20 cm en een hoogte van 600 cm (afb. 2). Uit de eerste experimenten bleek, dat de kristallisatie inderdaad zeer snel verliep, zowel bij duinwater (Leiduin) in diverse stadia van zuivering (ruw gefiltreerd WRK-water, na snelfiltratie, rein water), als bij plassenwater (Weesperkarspel) na verschillende zuiveringstrappen. Bovendien bleek de onthardingssnelheid bij de onderzochte watersoorten vrijwel gelijk te zijn.

De variaties in watertemperatuur tussen 1 °C en 22 °C bleken geen invloed op de onthardingssnelheid te hebben. De verwijdering van kwik, fosfaat enz. was goed. Ten opzichte van de theoretisch benodigde hoeveelheid NaOH was een overmaat van 10 % ruimschoots toereikend om een voldoende hoge drijvende kracht in de CO₃²⁻-concentratie te verkrijgen.

Het is gewenst om de pH, waarbij de ontharding verloopt, zo laag mogelijk te houden. De kans op CaCO₃-vorming in de homogene waterfase, die de zgn. carry-over veroorzaakt, is dan minimaal. Hierdoor heeft het uit de reductor komende gecorrigeerde water geen hogere troebelings dan het inkomende nog te corrigeren water. Om het water na de hardheidscorrectie te stabiliseren is dan bovendien slechts een zeer geringe hoeveelheid zuur nodig.

Nadat het proces als zodanig was bestudeerd, is het onderzoek voortgezet om te komen tot een hardheids-



Afb. 2 - De eerste kleine kalkreductor ($\varnothing = 20$ cm) uitgevoerd met conisch onderstuk. In een later stadium is dit deel door een platte bodem vervangen. Axiaal zijn de invoeren van loog en water, concentrisch ten opzichte van elkaar.

reductor-ontwerp, waaraan de volgende eisen werden gesteld:

- de gewenste hardheid wordt verkregen bij minimaal loogverbruik;
- de capaciteit is zo groot mogelijk;
- capaciteitsvariatie moet mogelijk zijn over een voldoende breed traject;

— de kans op storingen, bijvoorbeeld door afzetting van CaCO_3 op uitstroomopeningen, moet zo klein mogelijk zijn.

Daartoe is in Weesperkarspel een hardheidsreductor van handelbare grootte opgesteld. Deze heeft een diameter van 60 cm, waarbij de optimale capaciteit ruim $40 \text{ m}^3/\text{h}$ bedraagt (afb. 3).

Onderzocht is of dezelfde resultaten werden verkregen als bij de kleine reductor van 20 cm diameter.

Voorts zijn diverse ontwerpen van sproei- en loog/water mengkoppen nader beproefd, waarbij ook het aantal sterk is gevarieerd.

Het ligt in de bedoeling om dit onderzoek voort te zetten aan een reductor met een diameter van 300 cm, met een capaciteit van $700 - 1.000 \text{ m}^3/\text{h}$.

Tezamen met het ingenieursbureau Dwars, Heederik en Verhey wordt intussen het onderzoek naar de optimale constructie en aantal mengkoppen per m^2 voortgezet.

6. Experiment met hardheidsreductoren

Aangezien het CaCO_3 zich op de kristallatiekiemen afzet, gaan deze in omvang groeien. Om te voorkomen, dat deze groeiende kiemen of CaCO_3 -korrels aan elkaar groeien tot een groot blok marmer, dienen zij ten opzichte van elkaar steeds in beweging te worden gehouden. Dit is slechts mogelijk door een opwaartse stroom van het te corrigeren water door een bed van deze korrels te voeren.

Als de korrels aldus in zwevende toestand worden gehouden, zegt men dat zij zich in gefluïdiseerde toestand bevinden. Het verschijnsel noemt men *fluïdisatie*. De superficiële snelheid van het water, waarbij de korrels juist in beweging komen, wordt de minimumfluïdisatiesnelheid (V_{mf}) genoemd.

Omdat altijd classificatie optreedt in het korrelmateriaal, zullen de grote korrels zich onderin en de kleine korrels zich bovenin het bed bevinden.

De superficiële snelheid in een reductor zal derhalve altijd groter dan de minimumfluïdisatiesnelheid behorende bij de grootste korrels moeten zijn.

Omdat in het verleden uitsluitend met kalk werd gewerkt bij kristallisatie-ontharding en de kans op verstoppingen daardoor zeer groot was, heeft men steeds één invoerpunt gebruikt voor de kalkdosering. Om vanuit dit punt met al het te corrigeren water een toch zo volledige mogelijke menging te verkrijgen, is steeds gebruik gemaakt van conische kristallisatoren. De classificatie in een dergelijke installatie is gering.

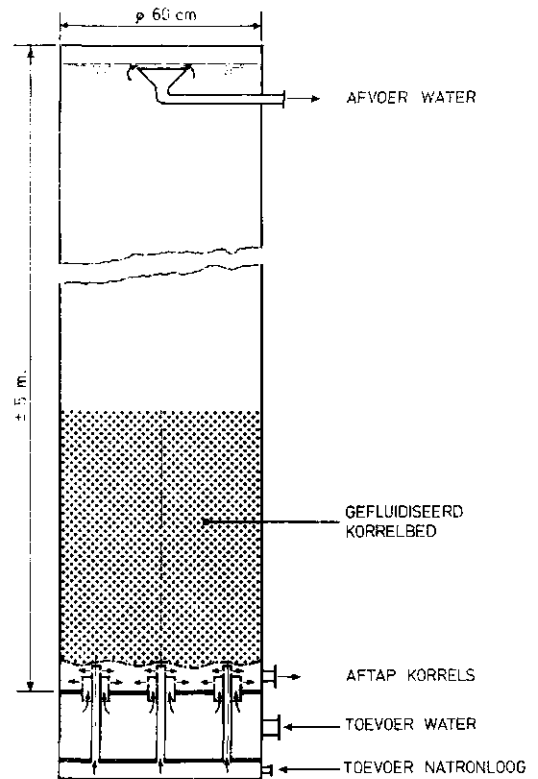
Bij gebruik van een 25 %-ige NaOH-oplossing is de mengverhouding loog/water globaal 1 op 5.000 delen. Dit betekent dat direct bij de invoer al een bijzonder goede menging moet plaatsvinden, immers hoger in het gefluïdiseerde bed treedt nauwelijks horizontale menging op.

Dit is opgelost door op meerdere punten loog en water in de reductor in te voeren en te mengen, hetgeen optimaal kan geschieden in een cilindrische reductor. Deze vorm heeft bovendien het grote voordeel van optimale classificatie van de korrels bij homogene fluïdisatie.

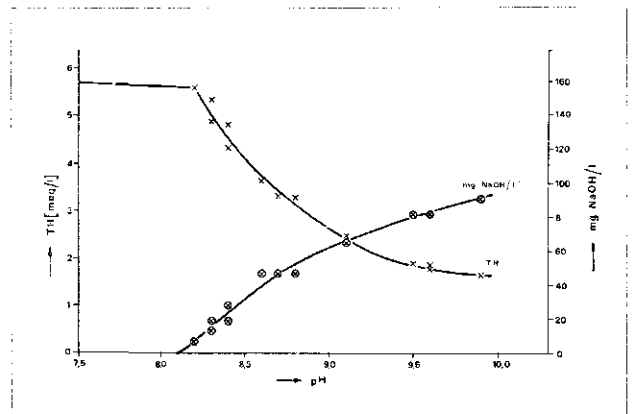
In de kleine reductor ($\varnothing 20 \text{ cm}$) met en zonder conisch onderstuk zijn de eerste experimenten verricht.

Een axiale looginvoer concentrisch binnen de waterinvoer bleek van groot belang.

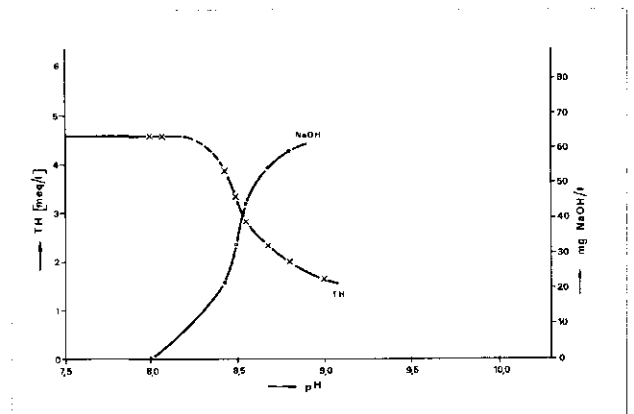
In de afb. 4 en 5 is resp. voor Leiduin en Weesperkarspel



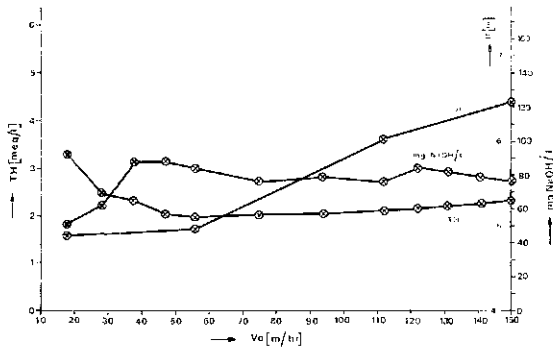
Afb. 3 - De grote kalkreductor ($\varnothing = 60 \text{ cm}$ met een capaciteit van $\pm 20 \text{ m}^3/\text{hr}$).



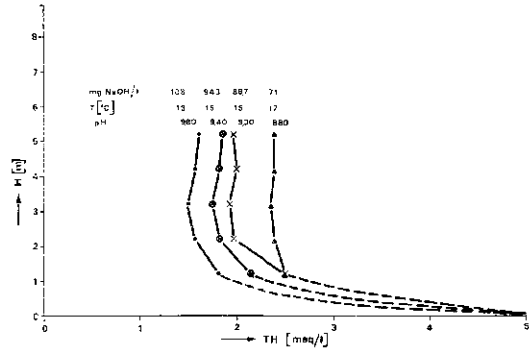
Afb. 4 - De totale hardheid (TH in meq/l) uitgezet als functie van de pH van het uitkomende water. Voor Leiduin-reinwater: $V_o = 84 \text{ m}^3/\text{hr}$; $d_{50 \text{ pct.}} = 1,68 \text{ mm}$.



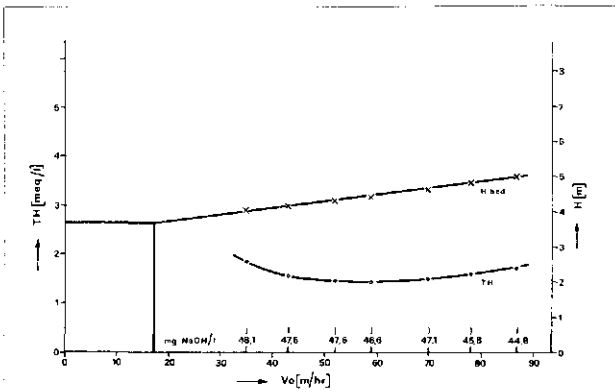
Afb. 5 - De totale hardheid uitgezet als functie van de pH. Voor Weesperkarspel: $V_o = 87 \text{ m}^3/\text{hr}$.



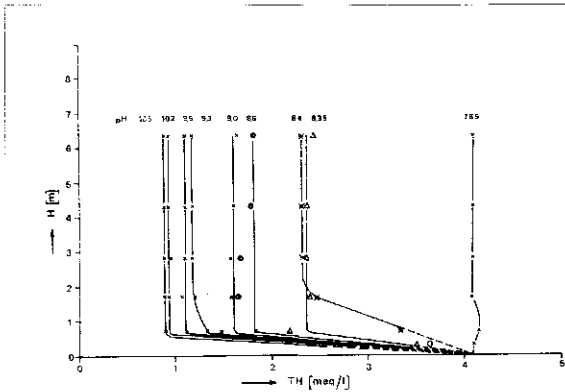
Afb. 6 - De totale hardheid (TH), het loogverbruik en de hoogte van het geëxpandeerde bed (H) als functie van de superficiële snelheid V_o .
 Voor Leiduin-reinwater: $\text{pH} = 9,10$.



Afb. 8 - De totale hardheid van watermonsters afgetapt op verschillende hoogten.
 Voor Leiduin-reinwater: $V_o = 112,5 \text{ m/hr}$, $T = 15-18 \text{ }^\circ\text{C}$ en $\text{pH} = 8,80-9,80$.



Afb. 7 - De totale hardheid en de geëxpandeerde bedhoogte als functie van de superficiële snelheid.
 Voor Weesperkarspel in de proefinstallatie na de ozonisatie: $\text{pH} = 8,99$.



Afb. 9 - De totale hardheid van watermonsters afgetapt op verschillende hoogten.
 Voor Weesperkarspel reinwater: $H_{\text{fixed}} = 1,0 \text{ m}$; $T = 4-6 \text{ }^\circ\text{C}$; $d_{30 \text{ pct.}} = 1,5 \text{ mm}$; $V_o = 30,35 \text{ m/hr}$; $\text{pH} = 7,85-10,5$.

een voorbeeld gegeven hoe de totale hardheid (TH) afneemt bij stijgende pH en loogdosering.

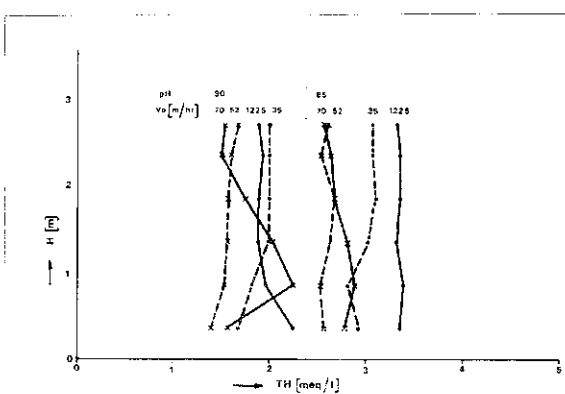
Afb. 6 en 7 tonen de totale hardheid als functie van de superficiële snelheid bij een bepaalde eind pH-waarde. Het traject waarover de uitkomende totale hardheid vrijwel gelijk blijft, is bij het reine water van Leiduin groter dan bij dat te Weesperkarspel.

De afb. 8 en 9 geven het experimentele verband tussen hoogte en de totale hardheid van het water dat op die hoogte in het gefluidiseerde bed is afgetapt bij verschillende pH-eindwaarden en bij de aangegeven superficiële snelheden. Hieruit blijkt dat de hardheid na 20 à 30 seconden zijn eindwaarden heeft bereikt.

In afb. 10 is de hardheid op de verschillende hoogten uitgezet, zoals deze in Weesperkarspel zijn gemeten aan de grote reductor ($\varnothing = 60 \text{ cm}$) bij verschillende superficiële snelheden en verschillende pH-eindwaarden.

Ook hier blijkt de eind-hardheid zeer snel bereikt te zijn. De monsterpunten zijn spiraalsgewijs in de wand van de cilindrische reductor aangebracht. De schommeling in de hardheid wordt waarschijnlijk veroorzaakt door het feit, dat het water en de loog door de verschillende loog/water mengkoppen in de bodem nog niet volledig homogeen zijn gemengd. Mogelijk dat toendertijd de constructie van deze koppen of het aantal van deze koppen nog niet optimaal was.

Hoewel de geëxpandeerde bedhoogte voldoende groot is



Afb. 10 - De totale hardheid als functie van de hoogte waarop de watermonsters zijn afgetapt van de grote kalkreductor ($\varnothing = 60 \text{ cm}$) te Weesperkarspel. $H_{\text{fixed}} = 1,0 \text{ m}$.

om tot een eindwaarde van de totale hardheid te komen, blijkt deze eindwaarde toch nog afhankelijk te zijn van de hoogte van het bed boven de hoogte, waar de eindhardheid wordt bereikt.

Om een verband te krijgen, dat niet van de superficiële snelheid afhankelijk is, wordt de pH, waarbij de eindhardheid van 2 meq/l ($\text{pH}_{2 \text{ meq/l}}$) wordt bereikt, uitgezet tegen de hoogte van het niet geëxpandeerde of vaste bed

(H_{fixed}), zoals in afb. 12 is gedaan voor gebroken CaCO_3 -korrels die als nieuw entmateriaal in de kleine reductor ($\varnothing 20 \text{ cm}$) zijn gebracht.

Hieruit blijkt dat, hoewel een $H_{\text{fixed}} = 1,0 \text{ m}$ voldoende is om de gewenste eindhardheid te bereiken, deze eindhardheid nog aanzienlijk kan worden verlaagd door met een grotere H_{fixed} te werken.

Voor de kleine reductor zijn in afb. 13 de pH waarden waarbij de eindhardheid van 2 meq/l wordt bereikt, uitgezet resp. bij hardheidscorrectie van het ruwe water, het snelfiltraat en het reine water te Leiduin.

Hieruit blijkt dat er geen verschil in onthardingssnelheid is bij het gebruik van dit gefiltreerde WRK-water na de verschillende zuiveringstrappen. Men is derhalve wat de hardheidscorrectie zelf betreft, vrij in de keuze van de plaats in het zuiveringsschema.

Omdat echter in de mengkoppelen wateruitstroombaten van een diameter van $0,5 \text{ cm}$ werden gebruikt, is de kans groot dat allerlei plantenresten verstopping zullen veroorzaken, indien het ruwe water eerst wordt onthard. Daarom is een grove zeving gewenst. Dit zou tevens een geringere belasting van de snelfilters kunnen geven.

7. Invloed van het hardheidscorrectieproces op de waterkwaliteit

Tijdens de experimenten zijn naast hardheidsbepalingen ook andere analyses verricht om de invloed van het kristallisatieproces op de waterkwaliteit te leren kennen. Zo is gebleken dat het kwikgehalte van het te ontharden water met $50 - 100 \%$ wordt verminderd tijdens de hardheidscorrectie, ondanks het feit dat bij de loogdosering gelijktijdig ca. $0,1 \text{ ppb Hg}$ aan het water wordt toegevoegd. Natronloog, zoals deze in de handel verkrijgbaar is, bevat kwik als gevolg van de bereidingswijze volgens het wikelektrolyseproces.

CaCO_3 bezit de eigenschap om kwik en andere zware metalen in haar kristalrooster in te bouwen.

De orthofosfaat-concentraties van ca. $100 \mu\text{g/l}$ blijken zowel bij de experimenten in Leiduin als bij die in Weesperkarspel met ongeveer de helft te worden verlaagd. Ook de Mg-hardheid wordt ongeveer voor 50% verwijderd.

Van een smaakverslechtering is niets waargenomen, vermoedelijk omdat de HCO_3^- -concentratie tijdens het correctieproces eveneens is verminderd. Er is geen merkbare daling van het KMnO_4 -getal waargenomen, terwijl het sulfaatgehalte slechts met enkele procenten wordt teruggebracht.

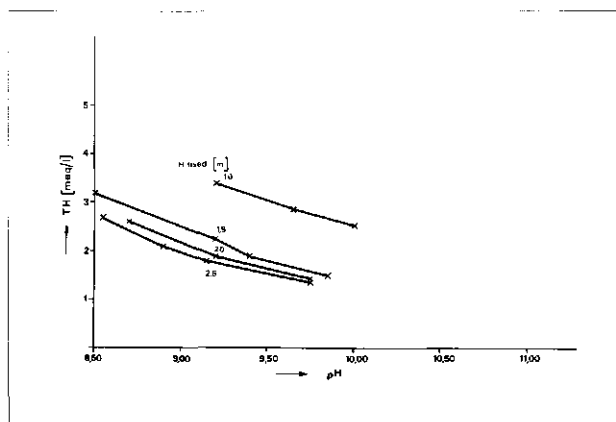
De troebeling tenslotte blijft gelijk of neemt met enkele tienden JTU toe.

8. Plaats van de hardheidscorrectie in het zuiveringsschema

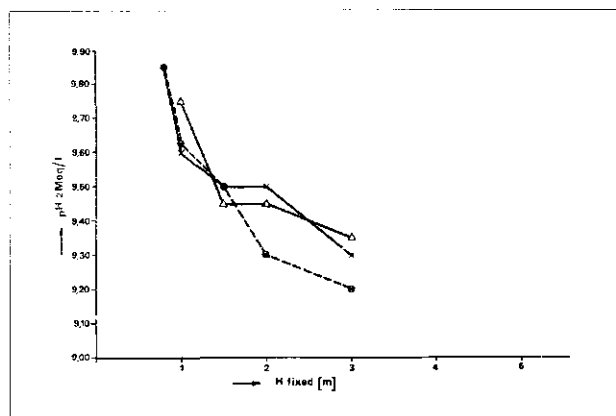
In de voorgaande parafen is getracht antwoord te geven op de vraag: Hoe moet de hardheid worden gecorrigeerd?

Is eenmaal besloten tot centrale hardheidscorrectie en is de keuze van de methode vastgesteld, dan blijft nog de vraag: Waar, op welke plaats in het zuiveringsschema? Strikt genomen zou dit voor elke watersoort en situatie apart moeten worden bestudeerd, maar uit de onderzoeken zijn wel een paar algemeen geldende regels naar voren gekomen.

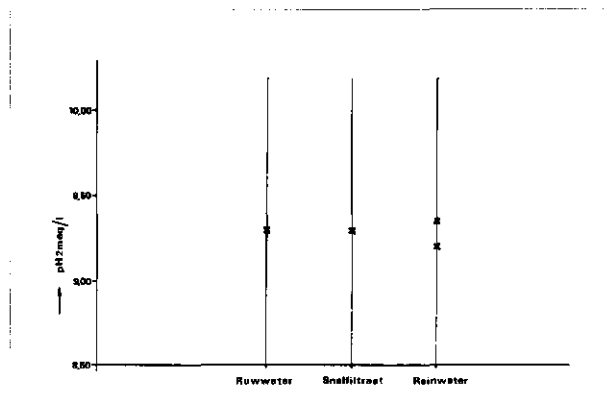
In het kristalrooster van calciet kunnen ferro- en mangano-ionen goed worden ingebouwd. Wanneer men



Afb. 11 - De totale hardheid als functie van de pH van het ontharde reinwater te Leiduin. $V_0 = 56 \text{ m/hr}$.



Afb. 12 - De pH, waarbij het water tot een hardheid van 2 meq/l wordt teruggebracht als functie van H_{fixed} bij een superficiële snelheid van 75 m/hr . Gebruikt is het reine water van Leiduin. Het entmateriaal was gebroken CaCO_3 -korrels.



Afb. 13 - Voor de waters na verschillende zuiveringstrappen te Leiduin zijn de pH-waarden uitgezet, waarbij de eindhardheid van 2 meq/l wordt bereikt. Namelijk voor het ruwe water, het snelfiltraat en het reine water.

nu de hardheid van ijzer- en mangaanhoudend grondwater wil corrigeren, kan dit om verschillende redenen in een aantal gevallen het gunstigst in het onbeluchte stadium worden uitgevoerd. Hiermede wordt bereikt dat de snelfilters na de hardheidscorrectie en beluchting met $50 - 70 \%$ minder ijzer en met 100% minder mangaan worden belast, dan wanneer de hardheidscorrectie na de snelfiltratie plaatsvindt. Voorts is slechts één pomptrap

nodig, waarbij wel aan enkele voorwaarden moet worden voldaan.

Zo zal een onderwaterpomp moeten worden gebruikt om te voorkomen dat zuurstof in het water komt, in welk geval uitvlokking van ijzer kan ontstaan. Voorts mag het ruwe grondwater niet teveel vrij koolzuur bevatten, anders wordt het loogverbruik te hoog, waardoor de kosten zullen stijgen. In dit geval kan de beluchting en eventueel ook de snelfiltratie beter aan de hardheidscorrectie voorafgaan.

Voor vrijwel alle *oppervlaktewatersoorten* is de beschreven kristallisatie-methode toepasbaar. De keuze van de plaats van hardheidscorrectie hangt sterk af van de wijze van zuivering. Dit zal worden toegelicht aan de hand van het volgende voorbeeld.

Voor het nieuwe Amsterdamse plassenwaterleidingbedrijf dat in Weesperkarspel wordt gebouwd, is het volgende zuiveringsschema gekozen:

ozonisatie — coagulatie — snelfiltratie — langzame zandfiltratie — veiligheidschlorering.

De ozonisatie verloopt het meest effectief bij een zo laag mogelijke pH, terwijl bij de coagulatie de door de ijzerdoserings ontstane pH-verlaging moet worden gecorrigeerd tot de voor de vlokvorming meest gunstige pH-waarde.

De plaats van de hardheidscorrectie is hiermede vastgelegd: Na de ozonisatie en vóór de coagulatie. De bij de hardheidscorrectie ontstane hoge pH wordt door de toevoeging van de ijzerzouten verlaagd. Of deze verlaging voldoende, te weinig of te veel is, zal afhangen van de hoeveelheid gedoseerd ijzer. Deze plaats van de hardheidscorrectie zal in ieder geval de kleinste hoeveelheid chemicaliën vergen.

Mocht bovendien nog enige carry-over ontstaan, dan kan dit het gunstigst bij de coagulatie worden verwijderd.

9. Samenvatting

Om de nadelen, die aan te hard water zijn verbonden, zo effectief mogelijk te bestrijden, zal men centraal, d.w.z. op de waterleidingbedrijven, de hardheid moeten verlagen met een methode, die een zo gunstig mogelijke oplossing biedt.

De vorming van CaCO_3 , door NaOH aan het water toe

te voegen, is voor vrijwel alle soorten oppervlaktewater en voor een aantal grondwatersoorten de meest geschikte methode uit oogpunt van chemicaliënkosten, Na^+ -belasting van het drinkwater en het milieu, en eenvoud van de loogopslag en -dosering.

Wanneer men bovendien het CaCO_3 laat ontstaan in de kristallijne vorm, dan zijn de bouwkosten, het loog- en eventueel zuurverbruik en de Na^+ -belasting minimaal, de bedrijfsvoering zo eenvoudig mogelijk en de problemen met de afzet van CaCO_3 gering. De nabehandeling en de temperatuursafhankelijkheid zijn te verwaarlozen. Heeft men echter een water met een relatief hoog bicarbonaat gehalte — in meq/l uitgedrukt ongeveer gelijk aan de totale hardheid — dan is het gebruik van kalkmelk met het oog op chemicaliënkosten en Na^+ -belasting misschien noodzakelijk. Men zal dan echter steeds met de meeste van de bovengenoemde factoren in een compromissituatie verkeren.

Als Gemeentewaterleidingen toestemming krijgt om over te gaan tot centrale hardheidscorrectie, dan zal deze worden uitgevoerd volgens de kristallisatie-methode met NaOH.

In de afgelopen jaren is onderzoek verricht om te komen tot een onthardingsinstallatie, die aan bovengenoemde criteria optimaal voldoet.

De schrijvers danken ir. C. van der Veen, directeur van de Gemeentewaterleidingen Amsterdam voor toestemming tot publiceren van dit onderzoek.

Voorts is dank verschuldigd aan dr. ir. W. C. Witvoet van het ingenieursbureau Dwars, Heederik en Verhey BV voor zijn bijdrage tot het tot stand komen van dit artikel.

Literatuur

1. Rapport van de Commissie Centrale Ontharding, KIWA, Rijswijk (ZH), 1971.
2. Held, H. D., Kühlwasser, Vulkan-Verlag dr. W. Classen, Essen, (1970) 110.
3. Hilson, M. A. and Law, F. Water Treatment and Examination, 19 (1970) 32.
4. Gledhill, E. G. B. and McCanlis, A. W. H., Water Treatment and Examination, 19 (1970) 51.
5. Veen, ir. C. van der. Ontharding, H_2O 3 (1970), pag. 341.