

Gedeeltelijke ontharding van water

1. Inleiding

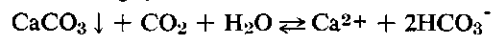
Wanneer de Nederlandse waterleidingbedrijven tot centrale ontharding willen overgaan vereist dit een grondige theoretische voorbereiding. De gebruikelijke beschouwingen over ontharding betreffen voor het grootste deel een zoveel mogelijk totale ontharding zoals die o.a. voor ketelwater wordt verlangd. Op grond van medische en technische overwegingen willen de waterleidingbedrijven echter niet verder gaan dan tot een resthardheid van 2 meq/l [1].

De voornaamste argumenten van de commissie om gedeeltelijke centrale ontharding aan te bevelen zijn de kosten veroorzaakt door een hoger verbruik van wasmiddelen en door extra onderhoud en grotere slijtage van waterverwarmingstoestellen. In deze toestellen wordt bij gebruik van hard water ketelsteen gevormd die bij normaal drinkwater, dat niet hoger dan tot 100 °C wordt verhit, volgens de commissie uitsluitend uit calciumcarbonaat bestaat. Hieruit volgt dat het calciumgehalte de belangrijke factor is en dat de hardheid geen goede parameter is. Dit geldt ook ten aanzien van het verbruik van wasmiddelen. Als twee watersoorten even hard zijn, maar het eerste water bevat uitsluitend calcium en het tweede een kleiner gehalte aan calcium maar daarnaast magnesium dan zal het eerste water zonder voorzorgsmaatregelen met zeep een grotere afscheiding van calciumzeep geven, daar de oplosbaarheidsconstante verder wordt overschreden. Bij het tweede water daarentegen blijft zowel wat calcium als wat magnesium in oplossing in overeenstemming met de oplosbaarheidsconstanten van calcium- en magnesiumzeep en de totale afscheiding van vaste stoffen zal geringer zijn dan in het eerste geval. Een soortgelijke redenering geldt voor de complexvorming met polyfosfaat bij synthetische wasmiddelen. Niet de som van calcium en magnesium is van belang, maar het gehalte van elk van beide ionen. Daar het gehalte aan magnesiumionen bij verreweg de meeste watersoorten een fractie is van de concentratie van de calciumionen zal waarschijnlijk in veel gevallen een afscheiding van magnesiumzeep of magnesiumhydroxide niet plaats vinden.

De ontharding kan op twee manieren gebeuren, met behulp van ionenwisselaars of door toevoeging van calcium- of natriumhydroxide. De tweede methode zal wel het meeste gekozen worden bij de behandeling van grote hoeveelheden water omdat er weinig agressieve afvalprodukten ontstaan en omdat de hoeveelheid hydroxide zo gedoseerd kan worden dat de ontharding niet volledig is. Daar komt nog bij dat eerst het calcium wordt verwijderd en dan pas het magnesium. Om dit na te gaan is het nodig het onthardingsproces nauwkeurig te volgen. Dit kan gebeuren met de methode van Tillmans, Heublin en Auerbach [2, 3] uit 1912 en volgende jaren of met die van Langelier [4] opgesteld in 1936. Terwijl Tillmans c.s. de kooldioxideconcentratie als parameter kiezen, gebruikt Langelier de pH. Nu is de pH wel gemakkelijker te meten maar de waterstofionenconcentratie is geen additieve grootte, d.w.z. bij menging van twee watersoorten is de concentratie in het mengsel niet direct te berekenen uit de concentraties voor menging en de

mengverhouding. Afhankelijk van de buffercapaciteit kan de pH van het mengsel bij niet te extreme mengverhoudingen elke waarde aannemen die ligt tussen de pH-waarden van de beide watersoorten afzonderlijk. Evenmin volgt de pH uit stoichiometrische beschouwingen bij het onthardingsproces. De kooldioxideconcentratie is daarentegen in bijna alle gevallen veel groter dan de concentraties van het waterstofion of het hydroxylion en in die gevallen is de kooldioxideconcentratie additief en gaat de voorkeur uit naar deze grootte als parameter.

Het belangrijkste evenwicht is



Wanneer regenwater kooldioxide uit de lucht oplost en daarna op kalkrotsen valt, is na evenwichtinstelling de calciumconcentratie de helft van de waterstofcarbonaatconcentratie. De vergelijking van het evenwicht

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

wordt dan vereenvoudigd tot

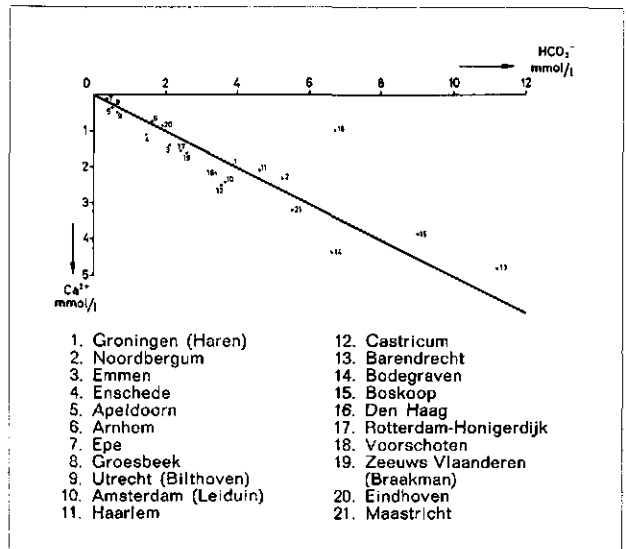
$$[\text{CO}_2] = \frac{1}{2K} [\text{HCO}_3^-]^3$$

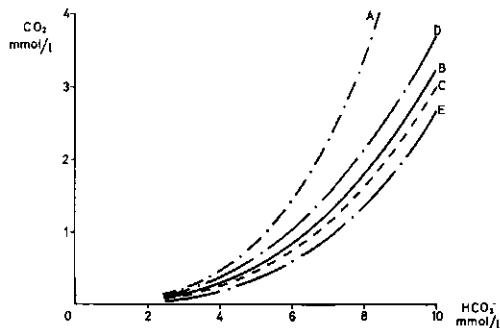
De grafische voorstelling van deze vergelijking wordt aangeduid als de kromme van Tillmans.

In afb. 1 is voor een twintigtal watersoorten die als grondstof dienen voor Nederlandse waterleidingbedrijven [5] de ligging in de calcium-waterstofcarbonaat-grafiek aangegeven. Het blijkt dat de punten wel in de nabijheid van de lijn $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{1}{2} [\text{HCO}_3^-]$ liggen, maar dat vrij belangrijke afwijkingen voorkomen (zie ook tabel I).

In afb. 2 is de kromme van Tillmans (A) weergegeven bij 10 °C. Niet alleen is de ligging van de kromme sterk afhankelijk van de temperatuur, ook het in aanmerking

Afb. 1 - Het calcium- en waterstofcarbonaatgehalte van verschillende Nederlandse watersoorten, die gebruikt worden als grondstof voor de drinkwatervoorziening.





- A. zonder correlatie voor de onderlinge beïnvloeding der ionen.
- B. met correctie voor de onderlinge beïnvloeding der ionen als de minimale HCO_3^- en Ca^{2+} -ionenconcentraties aanwezig zijn.
- C. als bovendien een extra ionensterkte van 0,005 aanwezig is.
- D. als $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{1}{2} [\text{HCO}_3^-] + 0,001$ met correctie voor minimale ionensterkte.
- E. als $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{1}{2} [\text{HCO}_3^-] - 0,001$ met correctie voor minimale ionensterkte.

Afb. 2 - De kromme van Tillmans bij 10 °C.

nemen van de onderlinge beïnvloeding van de ionen geeft een geheel ander verloop van de curve. Kromme B geldt voor water waarin alleen de in de grafiek aangegeven waterstofcarbonaatconcentratie en de daarbij behorende calciumionen aanwezig zijn. De afwijking is bijzonder groot omdat in de evenwichtsformule alleen in de teller ionconcentraties voorkomen. Zijn bovendien vreemde ionen aanwezig en wel een extra ionensterkte van 0,005, overeenkomende met bijv. 5 mmol/l natriumchloride dan is kromme C het resultaat. (De ionensterkte is de halve som van de produkten van de ionconcentraties en de kwadraten van de ionladingen). Voor water dat meer calciumion bevat dan overeenkomt

met het waterstofcarbonaatgehalte, nl. $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{1}{2} [\text{HCO}_3^-] + 0,001$, maar slechts de minimale ionensterkte bevat, geeft kromme D het verband tussen kooldioxide en waterstofcarbonaat. Tenslotte is kromme E de uitkomst wanneer bij overigens minimale ionensterkte $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{1}{2} [\text{HCO}_3^-] - 0,001$.

2. De ruimtefiguur

Bij het kalk-koolzuurevenwicht gaat het in eerste instantie om drie grootheden, de kooldioxide-, de waterstofcarbonaat- en de calciumconcentratie. Uit tabel I en afb. 1 blijkt dat de benadering van Tillmans-Auerbach voor een aantal natuurlijke watersoorten vrij grof is. Afhankelijk van de oorspronkelijke samenstelling en de wijze van ontharding ontstaat bij gedeeltelijke ontharding een water dat in het algemeen relatief sterk van de 1 : 2 verhouding voor calcium en waterstofcarbonaat kan afwijken. Dit betekent dat alleen een ruimtefiguur de verschijnselen goed kan beschrijven. Axt [6] en ook Oehler [7] geven in plaats van de afbeelding van Tillmans drie grafieken. De eerste grafiek geeft het verband tussen de kooldioxide- en de waterstofcarbonaatconcentratie bij verschillende waarden van de calciumconcentratie (afb. 3), de tweede het verband tussen calcium en waterstofcarbonaat bij gefixeerde kooldioxideconcentraties (afb. 4) en de derde de kooldioxide-calciumkrommen bij constante waterstofcarbonaatconcentraties (afb. 5). In het laatste geval zijn de lijnen bij Axt en Oehler recht omdat zij geen rekening houden met de oplopende ionensterkte. Gebeurt dit wel dan zijn de lijnen licht gebogen.

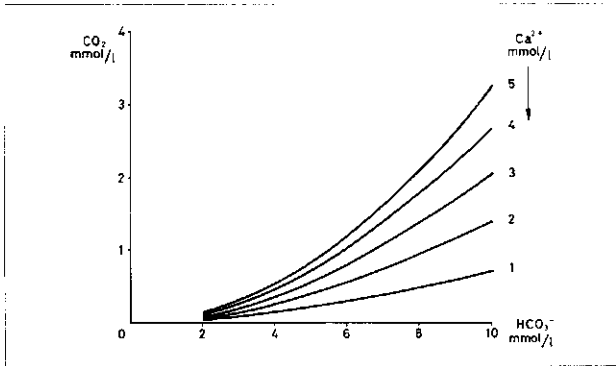
De drie grafieken zijn de projecties van doorsneden van het gebogen vlak dat de evenwichtstoestand van de drie grootheden weergeeft met vlakken evenwijdig aan het vlak waarop geprojecteerd wordt. In afb. 6 is de ruimtefiguur afgebeeld bij 10° en voor minimale ionensterkte. Het evenwichtsvlak geeft hogere waarden van kooldioxide zowel bij stijging van waterstofcarbonaat als bij stijging van calcium. In deze ruimtefiguur is de kromme van Tillmans de doorsnede van het evenwichtsvlak met het vlak gevormd door de kooldioxide-as en de lijn

TABEL I - Calcium-, magnesium-, waterstofcarbonaatgehalten en waarden voor hardheid, ionensterkte en de constante van het calciumcarbonaatkooldioxide-evenwicht gecorrigeerd voor ionensterkte.

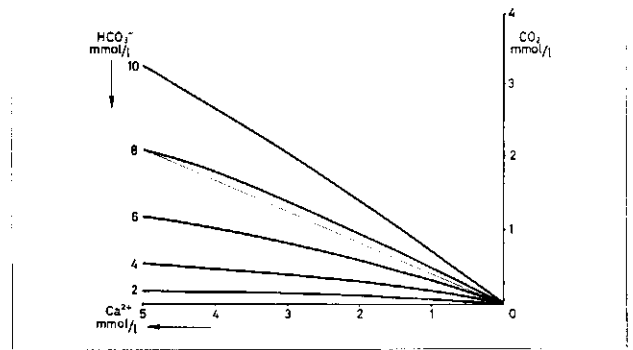
plaats	Ca mmol/l	Mg mmol/l	HCO_3^- mmol/l	hardheid meq/l	ionensterkte $\times 10^3$	calcium-kooldioxide evenwicht ($K/F_1^2F_2$) $\times 10^6$
1. Groningen (Haren)	1,97	0,29	3,87	4,52	8,82	131
2. Noordbergum	2,27	0,37	5,25	5,28	9,60	135
3. Emmen	1,36	0,23	2,07	3,18	6,68	123
4. Enschede	1,08	0,30	1,44	2,76	7,62	127
5. Apeldoorn	0,27	0,07	0,48	0,68	1,53	96
6. Arnhem	0,74	0,11	1,61	1,70	2,90	105
7. Epe	0,17	0,06	0,33	0,46	1,10	93
8. Groesbeek	0,26	0,09 *)	0,52	0,70	1,52	96
9. Utrecht (Bilthoven)	0,43	0,15	0,62	1,16	2,60	103
10. Amsterdam (Leiduin)	2,39	0,35	3,66	5,48	11,75	143
11. Haarlem	2,13	0,25	4,57	4,76	8,56	130
12. Castricum	2,51	0,36	3,56	5,74	12,00	143
13. Barendrecht	4,82	1,11	11,20	11,86	22,34	174 **)
14. Bodegraven	4,37	0,84	6,57	10,42	20,18	169
15. Boskoop	3,87	1,82	9,02	11,38	24,11	179 **)
16. Den Haag	2,16	0,35	3,43	5,02	10,52	139
17. Rotterdam (Honingerdijk)	1,54	0,38	2,39	3,84	8,20	129
18. Voorschoten	0,94	1,19	6,69	4,26	16,88	160
19. Zeeuws Vlaanderen (Braakman)	1,60	0,33	2,61	3,86	8,34	129
20. Eindhoven	0,85	0,11	1,90	1,92	3,48	109
21. Maastricht	3,18	0,71	5,51	7,78	12,80	146

*) gecorrigeerde waarde

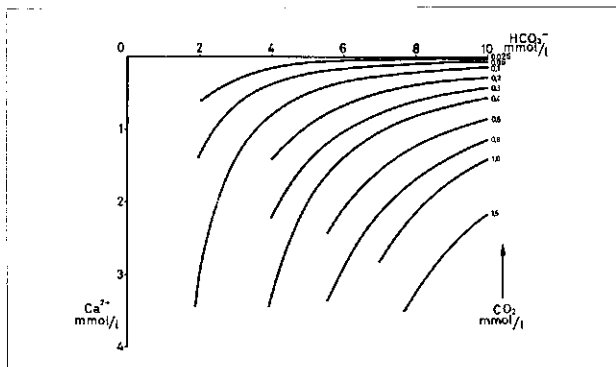
***) onzekere waarden (geëxtrapoleerd)



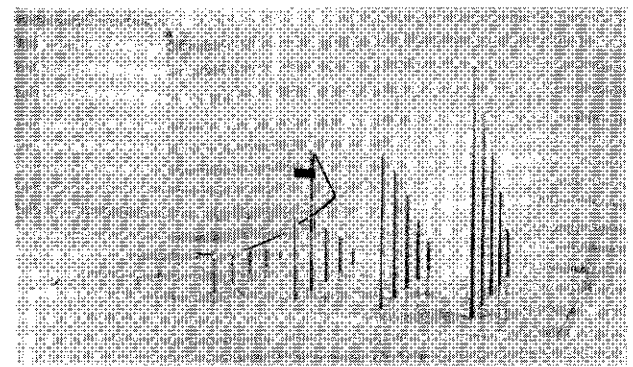
Afb. 3 - Het calciumcarbonaat-koolstofdioxide-evenwicht. Verband tussen koolstofdioxide en waterstofcarbonaat bij constante waarden van calcium. Temperatuur 10°. Correctie voor minimale ionensterkte toegepast.



Afb. 5 - Het calciumcarbonaat-koolstofdioxide-evenwicht. Verband tussen koolstofdioxide en calcium bij constante waarden van waterstofcarbonaat. Temperatuur 10°. Correctie voor minimale ionensterkte toegepast.



Afb. 4 - Het calciumcarbonaat-koolstofdioxide-evenwicht. Verband tussen calcium en waterstofcarbonaat bij constante waarden van koolstofdioxide. Temperatuur 10°. Correctie voor minimale ionensterkte toegepast.



Afb. 6 - Afbeelding voor de ruimtefiguur van het calciumcarbonaat-koolstofdioxide-evenwicht. Temperatuur 10°. Correctie voor minimale ionensterkte toegepast. Ontzuring en ontharding door toevoeging van calciumhydroxide.

$[Ca^{2+}] = \frac{1}{2} [HCO_3^-]$ gelegen in het vlak van de calcium- en waterstofcarbonaatassen. De krommen D en E van afb. 2 zijn de doorsneden van het evenwichtsvlak met vlakken evenwijdig aan het vlak waarin de kromme van Tillmans ligt. Elke watersamenstelling die in de ruimtefiguur boven het evenwichtsvlak ligt is agressief t.o.v. calciumcarbonaat. Watersoorten, waarvan de concentraties van de drie componenten een punt geven onder het evenwichtsvlak zijn oververzadigd aan calciumcarbonaat. Axt heeft er reeds op gewezen dat bij menging van twee watersoorten, die in evenwicht verkeren met calciumcarbonaat, de mengsels zowel agressief, opnieuw in evenwicht als oververzadigd aan calciumcarbonaat kunnen zijn. Mengsels van in evenwicht verkerende watersoorten met gelijk calciumgehalte zijn agressief, bij menging van watersoorten in evenwicht met gelijk koolstofdioxidegehalte ontstaat een aan calciumcarbonaat oververzadigd water, terwijl vermenging van twee evenwichtswaters met gelijk waterstofcarbonaatgehalte zonder correctie voor oplopende ionensterkte een opnieuw in evenwicht verkerend water zou geven. Met correctie voor oplopende ionensterkte blijkt dat het mengsel in het laatste geval in zeer geringe mate oververzadigd is aan calciumcarbonaat.

In de ruimtefiguur is het resultaat van de menging van twee geheel willekeurige, in evenwicht verkerende watersoorten gemakkelijk af te lezen. Ligt de lijn die de beide punten op het evenwichtsvlak overeenkomstig met de watersamenstellingen verbindt boven het evenwichtsvlak dan zijn de mengsels agressief. Loopt de verbindingslijn

onder het evenwichtsvlak dan ontstaan aan calciumcarbonaat oververzadigde waters. Ook is het mogelijk dat de verbindingslijn gedeeltelijk boven en gedeeltelijk beneden het evenwichtsvlak ligt, in dat geval zijn de mengsels afhankelijk van de samenstelling zeer zwak agressief, in evenwicht of in geringe mate oververzadigd. Menging van zich in evenwicht bevindend water met grote en met geringe calciumconcentratie geeft meestal agressief water, menging van in evenwicht verkerend water met een overmaat van calcium t.o.v. waterstofcarbonaat en water eveneens in evenwicht maar met een tekort aan calcium in vergelijking met waterstofcarbonaat geeft een mengsel dat of vrijwel in evenwicht is, of oververzadigd is aan calciumcarbonaat.

Wanneer door ontsnapping of opneming van koolstofdioxide het water van Amsterdam en Haarlem in de evenwichtstoestand gebracht wordt is het mengsel ook in evenwicht. Menging van op dezelfde wijze behandeld water van Rotterdam en Haarlem geeft water dat agressief is t.o.v. calciumcarbonaat. Daarentegen ontstaat bij menging van in evenwicht verkerend water van Amsterdam met het zich eveneens in evenwicht bevindend water van Voorshoten een mengsel dat oververzadigd is aan calciumcarbonaat (tabel II).

3. Ontzuring en gedeeltelijke ontharding door toevoeging of onttrekking van chemische stoffen

Bij een zo volledig mogelijke ontharding met behulp van chemicaliën gaat het alleen om stoichiometrische verhou-

TABEL II - Menging van door wijziging van de kooldioxideconcentratie in evenwicht met calciumcarbonaat gebrachte watersoorten.

	Amsterdam	Haarlem	mengsel 1 : 1
Ca ²⁺	2,4	2,1	2,25
HCO ₃ ⁻	3,7	4,6	4,15
ionensterkte x 10 ³	11,8	8,6	10,2
CO ₂ berekend	0,22	0,34	0,28
CO ₂ na menging			0,28

	Rotterdam	Haarlem	mengsel 1 : 1
Ca ²⁺	1,5	2,1	1,8
HCO ₃ ⁻	2,4	4,6	3,5
ionensterkte x 10 ³	8,2	8,6	8,4
CO ₂ berekend	0,07	0,34	0,17
CO ₂ na menging			0,205

	Amsterdam	Voorschoten	mengsel 1 : 1
Ca ²⁺	2,4	0,9	1,65
HCO ₃ ⁻	3,7	6,7	5,2
ionensterkte x 10 ³	11,8	16,9	14,3
CO ₂ berekend	0,22	0,26	0,295
CO ₂ na menging			0,24

Concentraties in mol/l.

Gebruikte formules:

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

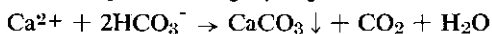
$$[\text{CO}_2] = \frac{f_2 f_1^2}{K} [\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]^2$$

z_i lading van het ion

f₂ activiteitscoëfficiënt voor calcium

f₁ activiteitscoëfficiënt voor waterstofcarbonaat

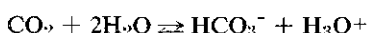
dingen en is de volgorde waarin de processen plaats vinden van weinig belang. Dit is anders bij de gedeeltelijke ontharding. In de ruimtefiguur kan de samenstelling van het te ontharden water liggen boven, op of onder het evenwichtvlak. In het laatste geval, dus bij oververzadiging aan calciumcarbonaat, zal tijdens het onthardingsproces een groter overmaat aan calciumcarbonaat ontstaan en het calciumcarbonaat zal neerslaan volgens de vergelijking



Dit betekent dat in de ruimtefiguur een lijn naar het evenwichtsvlak gevolgd wordt die ligt in een vlak evenwijdig aan dat waarin de kromme van Tillmans ligt.

Wanneer de samenstelling van het water in de ruimtefiguur gelegen is boven het evenwichtsvlak wordt eerst een rechte lijn gevolgd naar het evenwichtsvlak, waarbij een deel van het kooldioxide verdwijnt. Dit is de ontzuring die aan de ontharding voorafgaat.

In alle gevallen wordt op het evenwichtsvlak een kromme lijn gevolgd, waarbij het calciumgehalte afneemt door neerslaan van calciumcarbonaat. Bij de meest gebruikelijke methoden van ontharding wordt tevens de verhouding van kooldioxide tot waterstofcarbonaat kleiner, dit betekent dat de pH hoger wordt. Immers voor de eerste dissociatie van kooldioxide

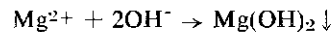


geldt

$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}$$

De vorming van uitsluitend calciumcarbonaat gaat door totdat de pH zo hoog geworden is dat de oplosbaarheids-

constante van magnesiumhydroxide wordt overschreden.



$$K_s = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

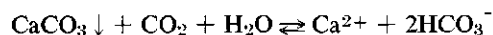
Dan begint ook magnesiumhydroxide neer te slaan.

Daar de concentratie van magnesium in de meeste watersoorten klein is in vergelijking met de calciumconcentratie, de pH waarbij magnesium begint neer te slaan nogal hoog is en een gedeeltelijke ontharding niet verder hoeft te gaan dan tot 2 meq/l zal in bijna alle gevallen bij voorzichtige en goede menging magnesiumhydroxide niet neerslaan. Een duidelijke uitzondering vormt het water van Boskoop met een magnesiumgehalte van 3,6 meq/l. Veel geringer is de overschrijding bij het zeer harde water van Barendrecht (2,2 meq/l) en het matig harde water van Voorschoten (2,4 meq/l).

De wijze, waarop een agressief water het evenwichtsvlak bereikt bij de eerste fase van de ontharding — de ontzuring — en het verloop van de ontharding in het evenwichtsvlak verschillen naar gelang van de methode van ontharding. Hieronder is dit voor de voornaamste methoden van ontharding door onttrekking of toevoeging van chemische stoffen nagegaan.

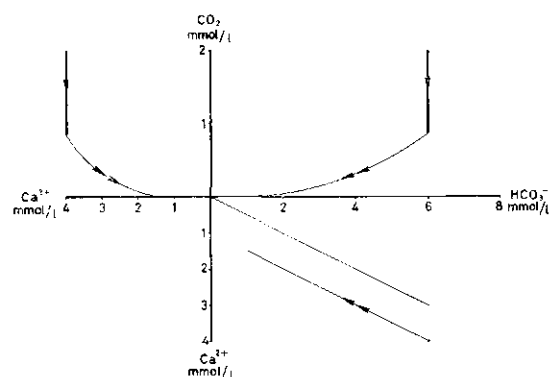
3.1. Ontzuring en ontharding door onttrekking van kooldioxide

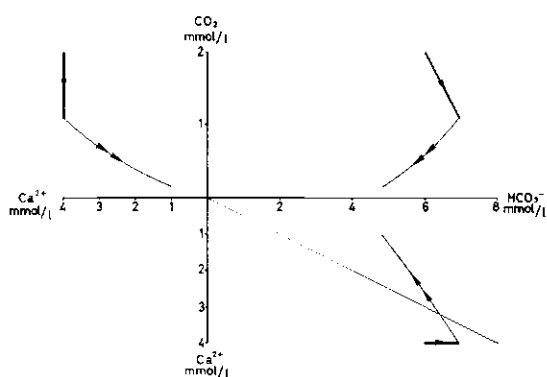
Door het versproeien van het water in een atmosfeer die arm is aan kooldioxide of door lucht met een gering gehalte aan kooldioxide in de vorm van kleine bellen in het water te laten opstijgen kan een groot deel van het in het water aanwezige kooldioxide ontsnappen. Wanneer de oorspronkelijke samenstelling bijv. is calcium 4 mmol/l, waterstofcarbonaat 6 mmol/l, kooldioxide 2 mmol/l en een ionensterkte van 9×10^{-3} wordt in de ruimtefiguur een verticale lijn doorlopen tot het evenwichtsvlak is bereikt (afb. 7). Na de ontzuring verdwijnt ook een deel van het evenwichtskooldioxide, waardoor het evenwicht



naar links gaat en calciumcarbonaat neerslaat. De kromme lijn die bij de ontharding gevolgd wordt ligt in een vlak dat evenwijdig loopt aan het vlak door de kooldioxide-as en de lijn $2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-]$ in het grondvlak, het vlak waarin de kromme van Tillmans ligt.

Afb. 7 - Ontzuring en ontharding door onttrekking van kooldioxide (ionensterkte van het ruwe water 19×10^{-3}).





Afb. 8 - Ontzuring en ontharding door toevoeging van natriumhydroxide (ionensterkte van het ruwe water 19×10^{-3}).

Bij gebruik van lucht met de normale hoeveelheid kooldioxide, 0,017 mol/l bij 10°, ligt het punt dat theoretisch bereikt kan worden bij een waterstofcarbonaatgehalte van 1,2 mmol/l en een calciumgehalte van 1,6 mmol/l. Voor toepassing in de praktijk van de waterzuivering is de evenwichtinstelling te traag, maar op deze wijze worden kalksteenafzettingen in grotten gevormd.

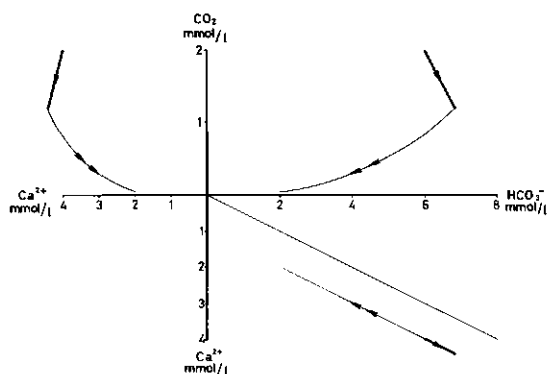
3.2. Ontzuring en ontharding door toevoeging van natriumhydroxide

Is weer de samenstelling van het monster calcium 4 mmol/l, waterstofcarbonaat 6 mmol/l, kooldioxide 2 mmol/l en een ionensterkte van 19×10^{-3} dan vindt eerst ontzuring plaats volgens



De samenstelling verloopt langs een lijn in de ruimtefiguur evenwijdig aan het kooldioxide-waterstofcarbonaatvlak daar het calciumgehalte constant blijft en in schuine richting daar kooldioxide evenveel afneemt als waterstofcarbonaat toeneemt (afb. 8). Het evenwichtsvlak wordt bereikt in het punt calcium 4 mmol/l, waterstofcarbonaat 6,9 mmol/l en kooldioxide 1,1 mmol/l. De ontharding verloopt volgens een lijn op het even-

Afb. 9 - Ontzuring en ontharding door toevoeging van calciumhydroxide (ionensterkte van het ruwe water 19×10^{-3}).



wichtsvlak waarvan alle projecties kromme lijnen zijn en waarvan het verloop op de volgende wijze voor een ontharding tot 3 mmol/l calcium gevonden wordt:

$$\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$$

begintoestand	4	6,9	1,1 mmol/l
toevoeging			
mmol/l NaOH		+ x	- x
reactie	- 1	- 2	+ 1
eindtoestand	3	4,9 + x	2,1 - x

$$\text{Uit } \frac{[\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_2]} = \frac{K}{f_2 \cdot f_1^2}$$

kunnen dan de concentraties berekend worden als een goede schatting van de uiteindelijke ionensterkte is gemaakt.

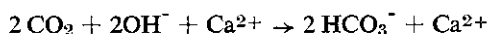
Het resultaat is

$$[\text{Ca}^{2+}] = 3, [\text{HCO}_3^-] = 6,3, [\text{CO}_2] = 0,7 \text{ mmol/l}$$

Uit de ligging van de lijn in de calcium-waterstofcarbonaatprojectie volgt dat natriumhydroxide goede resultaten geeft bij watersoorten met overmaat calcium t.o.v. waterstofcarbonaat.

3.3. Ontzuring en ontharding door toevoeging van calciumhydroxide

Bij de ontzuring met calciumhydroxide



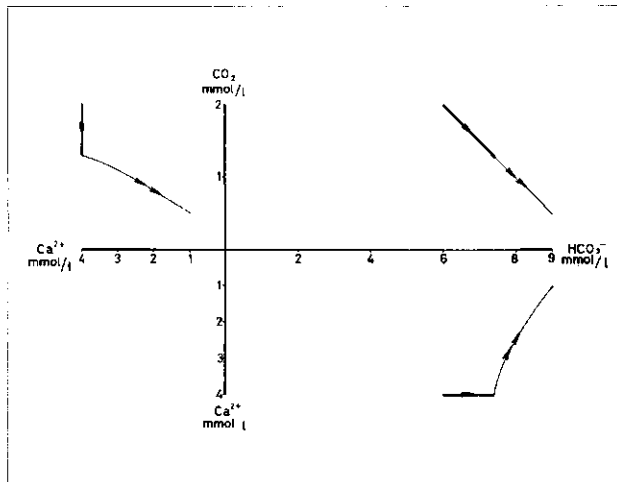
neemt het calciumgehalte toe (afb. 9).

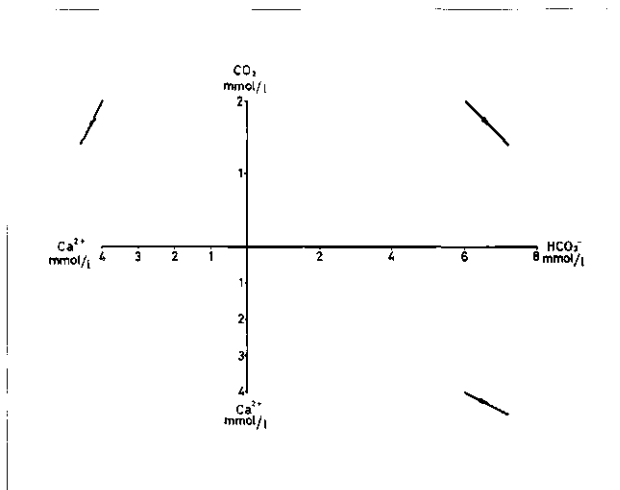
Met water van dezelfde samenstelling als in de vorige gevallen wordt dan de evenwichtstoestand bereikt in het punt

$$[\text{Ca}^{2+}] = 4,4, [\text{HCO}_3^-] = 6,8, \text{CO}_2 = 1,2 \text{ mmol/l}$$

De ontharding verloopt dan volgens de snijlijn van het evenwichtsvlak en een vlak evenwijdig aan het $2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-]$ -vlak, waarin het bovenstaande punt is gelegen. De berekening van de punten van de snijlijn gaat als volgt:

Afb. 10 - Ontzuring en ontharding door toevoeging van natriumcarbonaat (ionensterkte van het ruwe water 19×10^{-3}).





Afb. 11 - Ontzuring met calciumcarbonaat (ionensterkte van het ruwe water 19×10^{-3}).

$$\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$$

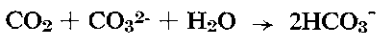
begintoestand	4,4	6,8	1,2 mmol/l
+y mmol/l			
Ca(OH) ₂	+y	+2y	-2y
reactie	-y -0,4	-2y -0,8	+y + 0,4
evenwicht	4	6	1,6 - y

Uit de evenwichtsformule is dan de kooldioxideconcentratie te berekenen.

Een ontharding met calciumhydroxide is vooral doeltreffend als het water meer waterstofcarbonaat bevat dan equivalent is met het calciumgehalte.

3.4. Ontzuring en ontharding met natriumcarbonaat

De ontzuring verloopt volgens de vergelijking



Voor elke molecuul kooldioxide dat wordt weggenomen ontstaan twee ionen waterstofcarbonaat (afb. 10). Wanneer het monster dezelfde samenstelling heeft als in de voorgaande gevallen wordt het evenwichtsvlak bereikt bij het punt

$$[\text{Ca}^{2+}] = 4, [\text{HCO}_3^-] = 7,4, \text{CO}_2 = 1,3 \text{ mmol/l}$$

De ontharding verloopt volgens

$$\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$$

begintoestand	4	7,4	1,3 mmol/l
+z mmol/l			
Na ₂ CO ₃		+2z	-z
reactie	-1	-2	+1
evenwicht	3	5,4 + 2z	2,3 - z

Als een goede schatting van de ionensterkte na de nieuwe evenwichtsinstelling is gemaakt, volgen uit de evenwichtsformule de onbekende concentraties.

Zoals te verwachten was is natriumcarbonaat minder geschikt om carbonaathardheid te reduceren maar aangewezen voor de verwijdering van calcium als weinig waterstofcarbonaat aanwezig is.

3.5. Ontzuring met vast calciumcarbonaat

De daling naar het evenwichtsvlak gebeurt zo dat voor

elk molecuul kooldioxide dat verdwijnt twee ionen waterstofcarbonaat en een ion calcium in het water komen (afb. 11).

4. Grenzen van geldigheid

Naast calcium-, waterstofcarbonaat- en kooldioxidegehalte zijn ook carbonaat-, hydroxide- en magnesiumconcentratie parameters bij het onthardingsproces.

Het carbonaatgehalte is bij een calciumconcentratie van ongeveer 10^{-3} mol/l zeer klein

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_s}{f_2^2}$$

$\frac{K_s}{f_2^2}$ varieert van 7×10^{-9} bij ionensterkte 0 tot $2,1 \times 10^{-8}$ bij ionensterkte 0,020.

De carbonaatconcentratie ligt bij de genoemde calciumconcentratie tussen 7×10^{-6} en $2,1 \times 10^{-5}$.

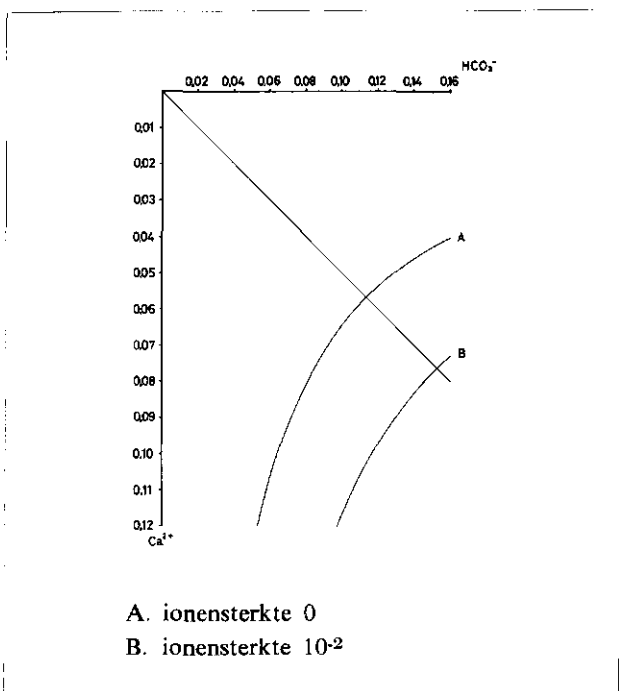
Dit betekent dat pas in de buurt van een calciumconcentratie van 10^{-4} mol/l afwijkingen gaan optreden. Voor de gedeeltelijke ontharding is deze concentratie niet van belang.

Wat de hydroxylienen betreft gaan vlakken van gelijke hydroxylienenconcentratie (en dus ook gelijke pH) door de calciumas op grond van

$$K_1 = \frac{f_1^2 [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}$$

Als de invloed van de ionensterkte verwaarloosd wordt zijn het platte vlakken, wordt daarentegen de in de richting zowel van de calcium- als de waterstofcarbonaatas stijgende ionensterkte in aanmerking genomen dan zijn het licht gebogen vlakken (met uitzondering van de vlakken van gelijke hydroxylienenconcentratie). Het vlak

Afb. 12 - Projectie van de lijn in het evenwichtsvlak waarvoor de hydroxylienenconcentratie 10^{-4} is op het vlak van de calcium- en de waterstofcarbonaatas.



A. ionensterkte 0
B. ionensterkte 10^{-2}

met de hoogste hydroxideconcentratie ligt het dichtst bij de waterstofcarbonaatas. Het evenwichtsvlak bereikt het vlak van een hoge hydroxylionconcentratie het eerst bij een laag calcium- en een laag waterstofcarbonaatgehalte. In afb. 12 is het verloop van de lijn $[\text{OH}^-] = 10^{-4}$ op het grondvlak geprojecteerd. De er bij behorende formule luidt:

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-] = \frac{K K_w}{f_2 f_1^2 K_1} \cdot 10^{+4}$$

Een hoge hydroxideconcentratie treedt alleen op, wanneer òf de calcium- òf de waterstofcarbonaatconcentratie zeer laag is, dus in gebieden die voor de toepassing van de gedeeltelijke ontharding niet belangrijk zijn.

Een neerslag van magnesiumhydroxide ontstaat alleen bij hoge hydroxylionconcentratie, daar de oplosbaarheidsconstante van magnesiumhydroxide bij 10° , $7,15 \times 10^{-11}$ bedraagt.

$$\frac{7,15 \times 10^{-11}}{f_2^2 f_3} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$

Bij een ionensterkte van 10^{-2} wordt het eerste lid $1,3 \times 10^{-10}$ en bij een hydroxylionconcentratie van 10^{-4} geeft een magnesiumconcentratie van 13 mmol/l — een waarde ver boven de normale bij drinkwater — pas een neerslag. Dit betekent dat bij een goede initiële menging een neerslag van magnesiumhydroxide alleen zal optreden als bij de gedeeltelijke ontharding meer dan de voor het verwijderen van het calciumion nodige hoeveelheid onthardingsmiddel wordt toegevoegd.

Samenvatting en conclusies

1. Daar bij gebruik van hard water dat niet hoger dan tot 100° wordt verwarmd uitsluitend ketelsteen uit calciumcarbonaat ontstaat is uit dien hoofde het calciumgehalte en niet de hardheid van betekenis.
2. Bij het wassen met zeep en synthetische wasmiddelen geeft het bijna altijd in grotere concentratie aanwezige calcium eerder en meer neerslag bij onvoldoende toevoeging van onthardingsmiddelen dan het in kleinere concentratie voorkomende magnesium.
3. Het verdient daarom aanbeveling een te hoge calciumconcentratie gedeeltelijk te verwijderen alvorens het drinkwater te distribueren.
4. Als grens voor het calciumgehalte kan 0,50 tot 0,75 mmol/l of 1,00 tot 1,50 meq/l aanbevolen worden.
5. Daar ionenwisselaars tweewaardige ionen in gelijke mate verwijderen, is in een grote installatie de verwijdering van calcium met calcium- of natriumhydroxide efficiënter.

6. Voor de beschrijving van de gedeeltelijke calciumverwijdering zijn de drie parameters van het calcium-kooldioxide-evenwicht — calcium, waterstofcarbonaat en kooldioxide — voldoende. In een ruimtefiguur kan het evenwichtsvlak worden aangebracht.
7. Het algemene geval van de menging van twee water-soorten kan worden afgelezen in de ruimtefiguur.
8. Bij het calciumcarbonaat-kooldioxide-evenwicht mag de correctie voor de ionensterkte niet worden weggelaten en moet de dalende ionensterkte bij de verwijdering van calcium in rekening gebracht worden.
9. De parameter kooldioxide verdient de voorkeur boven de pH als parameter daar de kooldioxideconcentraties in het betrokken gebied additief zijn en pH's of waterstofionconcentraties niet. Bovendien is de kooldioxideconcentratie van water in evenwicht met de atmosfeer constant.
10. De gedeeltelijke verwijdering van calcium door ont-trekking van kooldioxide, door toevoeging van natriumhydroxide, calciumhydroxide of natriumcar-bonaat evenals de ontzuring met calciumcarbonaat wordt beschreven met behulp van de ruimtefiguur.
11. Bij een gedeeltelijke verwijdering van calcium vormt zich vrijwel nooit een neerslag van magnesiumhydroxide, wanneer een plaatselijke overmaat van reagens wordt vermeden.
12. Afhankelijk van de gevolgde methode ontstaat bij de calciumverwijdering met chemicaliën een van de meeste natuurlijke watersamenstellingen sterk afwijkende verhouding van de positieve ionen onderling met naar evenredigheid o.a. meer magnesium en meer natrium. Een nadelige invloed vooral bij mensen die lijden aan stoornissen in de stofwisseling is niet uitgesloten en dient nader te worden onder-zocht.

Literatuur

1. *Centrale ontharding*. Rapport van de commissie centrale ontharding, KIWA, 1971.
2. Tillmans, J. en Heublein, O. *Ueber die kohlen-sauren Kalk angreifende Kohlsäure der natürlichen Wässer*. Gesundheitsing 1912, 35, 669-677.
3. Auerbach, F. *Ueber die kohlen-sauren Kalk angreifende Kohlen-säure der natürlichen Wässer*. Gesundheitsing 1912, 35, 869-871.
4. Langolier, W. F. *The analytical control of anti-corrosion water treatment*, Journ. Am. Water Works Ass. 1936, 28, 1500-1521.
5. *Statistisch overzicht der Waterleidingen in Nederland*, 1958-1963, VEWIN, 1968.
6. Axt, G. *Mischwasser und Kalkaggressivität*, Vom Wasser, 1965, 32, 423-439.
7. Oehler, K. E. *The use of mixed waters of different origins*. International Water Supply Association eight congress, Vienna, 1969, special subject no. 5.