



# Berekening van kalk- koolzuurevenwichten in drinkwater

Ontwikkelingen in de afgelopen twintig jaar

**BTO 2013.206 (s)**  
**Januari 2013**

# Berekening van kalk- koolzuurevenwichten in drinkwater

Ontwikkelingen in de afgelopen twintig jaar

**BTO 2013.206 (s)**  
**Januari 2013**

© 2013 KWR

Alle rechten voorbehouden.

Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.

# Colofon

**Titel**

Kalk-koolzuurevenwichten in drinkwater

**Opdrachtnummer**

B111810

**Rapportnummer**

BTO 2013.206 (s)

**Onderzoeksprogramma**

Drinkwaterbehandeling

**Projectmanager**

Dirk Vries

**Opdrachtgever**

CvO

**Kwaliteitsborgers**

Jan Post (KWR), Leo Keltjens (Aqualab Zuid), Stephan van de Wetering (Brabant Water), Luc Palmen (WML), Jacques van Paassen (Vitens), Marlies van Rijn (Vitens)

**Auteur(s)**

Roberta Hofman-Caris

**Verzonden aan**

PBC Waterbehandeling

Dit rapport is selectief verspreid onder BTO-participanten en is openbaar

# Voorwoord

In 1988 verscheen Mededeling 100: Optimale samenstelling van drinkwater. Hierin wordt ook aandacht gegeven aan kalkevenwichten en kalkafzetting. Aangezien de inzichten de laatste 25 jaar veranderd (kunnen) zijn, hebben de drinkwaterbedrijven gevraagd om deze Mededeling 100 te herzien. Daartoe is een aantal onderzoeksvragen gedefinieerd, die in het kader van het BTO moesten worden beantwoord:

- Inventarisatie van lood, koper en nikkel aan de tap
- Eenduidige berekening van het kalkevenwicht
- Overzicht van de "kookproef"

In dit rapport worden de bevindingen weergegeven met betrekking tot de berekening van het kalkevenwicht. In de projectgroep "Mededeling 100" bestond behoefte aan een uniforme berekeningsmethode voor de SI voor de waterbedrijven. Dit impliceerde een betere onderbouwing van de berekeningen zoals die in het programma "AquaCalc" worden uitgevoerd, met name aan de hand van (recentere) literatuur.

AquaCalc wordt veel toegepast om de kalkafzettendheid in de vorm van theoretisch afzetbaar calciumcarbonaat (TACC) uit te rekenen, waarbij wordt uitgegaan van de standaard fysisch-chemische achtergronden met betrekking tot calciumcarbonaat. Een van de veranderingen die sinds het verschijnen van Mededeling 100 heeft plaatsgevonden, is dat er nu veel meer bekend is over evenwichtsprocessen waarin calcium betrokken is en die een rol kunnen spelen in drinkwater. Dit zijn in principe niet alleen kalk-koolzuurevenwichten (waar AquaCalc op gebaseerd is), maar bijvoorbeeld ook evenwichten van calcium met humus- en fulvinezuren, fosfaat en ammoniumsulfaat. De effecten van deze evenwichten kunnen berekend kunnen worden met behulp van het programma PHREEQC. Dit programma houdt rekening met allerlei mineralen in water, en berekent speciaties en verzadigingsindexen. Het is oorspronkelijk ontwikkeld voor grondwater, maar kan ook worden toegepast voor de berekening van kalk-koolzuurevenwichten in drinkwater, waarbij rekening wordt gehouden met de invloed van allerlei andere evenwichtsreacties.

Op verzoek van de PBC Drinkwaterbehandeling is daarom een literatuuronderzoek uitgevoerd naar de laatste inzichten omtrent kalkevenwichten en kalkafzetting, en is een vergelijking gemaakt tussen twee programma's waarmee deze kalkevenwichten berekend kunnen worden: AquaCalc en PHREEQC. Deze resultaten zijn weergegeven in dit rapport. De informatie in dit rapport zal worden gebruikt bij het schrijven van de herziene versie van Mededeling 100.

De vergelijking van kalk-koolzuurevenwichtsberekeningen uitgevoerd met behulp van de programma's AquaCalc en PHREEQC is gemaakt door mevr. Drs. M. v. Rijn van Vitens.



# Samenvatting

In dit rapport wordt een overzicht gegeven van de factoren en parameters die een rol spelen in kalkevenwichten en het inschatten van het risico op kalkafzetting: Totale Hardheid (TH), verzadigingsindex (SI), PACC (in praktijk afzetbaar calcium carbonaat), TACC<sub>90</sub> (theoretisch afzetbaar calciumcarbonaat bij 90 °C), TAC (totaal anorganisch koolstof) en de nucleatie index (NI). De betekenis en eventuele grenswaarden voor deze grootheden zijn in dit rapport aangegeven:

- $1,0 < TH < 1,8$  (mmol/L) Hierbij is de ondergrens een wettelijke eis voor drinkwater dat een hardheidscorrectie of ontzouting heeft ondergaan. De bovengrens is een aanbeveling;
- $SI > -0,2$
- $TAC > 1,0$  mmol/L
- Bij TACC<sub>90</sub> < 0,6 mol/L geen noemenswaardige problemen verwacht met kalkafzetting, bij  $0,6 < TACC_{90} < 1,2$  mogelijk problemen bij verwarming.

In Nederland speelt opname van calcium (en magnesium) vanuit drinkwater geen rol in de volksgezondheid, omdat de inname via voedsel voldoende is.

Er is een vergelijking gemaakt van twee programma's waarmee kalkevenwichten in water berekend kunnen worden: AquaCalc en PHREEQC. Het verschil tussen beide programma's is dat PHREEQC rekening houdt met veel meer interacties tussen componenten in het water. Hiervan is in drinkwater het kalk/koolzuur evenwicht echter verruit het belangrijkste. Uit de vergelijking blijkt dan ook dat voor kalkberekeningen in de praktijk het niet veel uitmaakt: de verschillen tussen de uitkomsten van beide programma's zijn erg klein (in de tweede decimaal), en daarmee kleiner dan de experimentele onzekerheid in de voor de berekening benodigde metingen, zoals de pH-bepaling. Het is dan ook niet nodig om een programma als AquaCalc aan te passen voor degenen die hiervan gebruik maken. Voor mensen die overwegen gebruik te gaan maken van een dergelijk rekenprogramma verdient PHREEQC mogelijk wel de voorkeur, maar alleen omdat dit programma ook allerlei andere evenwichten en interacties in water (bijvoorbeeld van speciaties van metalen) kan berekenen, en daarmee vollediger is. AquaCalc heeft als voordeel dat het ook de mogelijkheid biedt uit te rekenen hoeveel zuur of base nodig is voor conditionering van het water.

Het verdient aanbeveling bij de vaststelling van normen (ISO, EN, NEN, DIN) gebruik te gaan maken van evenwichtsvergelijkingen, zoals dat gebeurt in een programma als PHREEQC of AquaCalc, omdat daarmee eenduidig berekende resultaten worden verkregen.



# Inhoud

<b>Voorwoord</b>	<b>1</b>
<b>Samenvatting</b>	<b>3</b>
<b>Inhoud</b>	<b>5</b>
<b>1 Inleiding</b>	<b>7</b>
<b>2 Calcium in water</b>	<b>9</b>
2.1 Totale hardheid	9
2.2 Belang van calcium en magnesium in drinkwater	9
2.3 Wettelijke eisen	10
2.4 Streefwaarden voor drinkwaterkwaliteit Q21	10
2.5 De verzadigingsindex SI	11
2.5.1 Betekenis van SI	12
<b>3 Parameters als index voor mogelijke kalkafzetting</b>	<b>15</b>
3.1 Kalkafzettend vermogen versus totale hardheid	15
3.2 TACC	15
3.3 Nucleatie Index NI/ $PACC_{mu}$	16
3.4 PACC	16
3.5 Afzetting op douchewanden	17
<b>4 Evenwichtsberekeningen</b>	<b>19</b>
4.1 AquaCalc	19
4.2 PHREEQC	19
4.3 Vergelijking van AquaCalc en PHREEQC	19
<b>5 Conclusies en aanbevelingen</b>	<b>23</b>
5.1 Conclusies	23
5.2 Aanbeveling	23
<b>6 Literatuur</b>	<b>25</b>
<b>I Nucleatie index NI</b>	<b>29</b>
<b>II PACC bepaling</b>	<b>31</b>





# 1 Inleiding

Het conditioneren van drinkwater is al jaren de praktijk bij de Nederlandse drinkwaterbedrijven [Kostense, 1988]. Bij een te lage pH hebben metalen als lood en koper de neiging om in water op te lossen. Dit is niet alleen slecht voor de volksgezondheid, maar leidt ook tot een emissie van koper. Dit kan worden verminderd door de pH te verhogen, maar dat kan leiden tot de afzetting van kalk. Door het water te ontharden kan deze kalkafzetting ook bij hogere pH worden verminderd, waardoor een hogere pH kan worden toegepast. De aantasting van metalen leidingen en van asbestcement en beton hangt eveneens samen met de pH, de alkaliniteit en de hoeveelheid calcium in het water [Mons et al., 2007]. Overigens komen loden leidingen nauwelijks meer voor, en blijkt de emissie van koper lager te zijn dan enkele jaren geleden werd gedacht.

Anderzijds kan de vorming van hinderlijke afzettingen van calciumcarbonaat in leidingen en toestellen veel ongemak en kosten voor de consument met zich meebrengen. Het leidt tot een verhoogd energieverbruik, een versnelde slijtage en veel onderhoud bij huishoudelijke en industriële warmwatertoestellen. Bovendien zijn bij een hoger calciumgehalte het wasmiddelengebruik en het gebruik van schoonmaakmiddelen ook hoger. Vaak wordt de vorming van kalk in verband gebracht met de hardheid van het water, maar dat is slechts één van de parameters die hierin een rol spelen. In feite is de neerslag van kalk vooral afhankelijk van de combinatie van de calcium- en waterstofcarbonaatconcentratie, en is wat de klant ziet als afzetting op spiegels, wastafels en toiletten de “droogrest” (de som van de ionen in het water).

In dit rapport is gekeken naar factoren die kalkafzetting beïnvloeden, en praktische parameters die (kunnen) worden gebruikt om mogelijke problemen met kalkafzetting te voorspellen. Hierbij is tevens gekeken naar wettelijke grenswaarden en streefwaarden die de afgelopen tijd zijn gehanteerd. Bovendien wordt ingegaan op het belang van calcium in drinkwater en het begrip “kalkagressiviteit”. Er zijn tegenwoordig verschillende programma’s (AquaCalc en PHREEQC) in gebruik waarmee kalk-koolzuurevenwichten berekend kunnen worden, en waarmee relevante parameters, als bijvoorbeeld de verzadigingsindex, berekend kunnen worden. In dit rapport is een vergelijking van deze beide programma’s gemaakt op basis van literatuurgegevens. Op grond hiervan wordt een advies gegeven voor de berekening van kalkevenwichten.



## 2 Calcium in water

Het belangrijkste kalk-evenwicht waarmee men in drinkwater te maken krijgt is het kalk-koolzuurevenwicht. De calciumconcentratie speelt hierin natuurlijk een grote rol, maar is niet alles bepalend. In dit hoofdstuk wordt ingegaan op de definitie en betekenis van het begrip "hardheid", eventuele aspecten met betrekking tot de volksgezondheid, en de berekening en betekenis van de verzadigingsindex (SI) voor calciumcarbonaat.

### 2.1 Totale hardheid

De (totale) hardheid (TH) van drinkwater komt overeen met de totale hoeveelheid tweewaardige metalen in het water, uitgedrukt in mmol/L. In de drinkwaterpraktijk komt dit neer op de totale hoeveelheid calcium en magnesium. Een andere maat voor de TH is de Duitse graad (°D). Eén mmol/L TH correspondeert met 5,6 °D.

De parameter hardheid is vooral van belang in relatie tot de zeepbindende eigenschappen van calcium en magnesium met de meestal anionogene zepen. Hierdoor moet bij hogere hardheid meer zeep worden gebruikt om dezelfde waswerking te verkrijgen. In doseervoorschriften van wasmiddelen in Nederland wordt onderscheid gemaakt in drie categorieën voor de hardheid van water: tot 1,8 mmol/L (10 °D) minimale dosering, van 1,8 tot 2,9 mmol/L (10-16 °D) gemiddelde dosering en vanaf 2,9 mmol/L (16 °D) maximale dosering. Om droogvlekken op de vaat te voorkomen wordt in vaatwassers het spoelwater onthard met behulp van ionenwisseling met een onthardingszout (NaCl). Bij lagere ingaande hardheid is uiteraard minder onthardingszout nodig.

Normaal gesproken wordt de Totale Hardheid van drinkwater vastgesteld door middel van ICP/MS, en af en toe wordt titratie of FIA gebruikt. In de recente literatuur zijn methoden beschreven om de Totale Hardheid in drinkwater eenvoudig en snel te kunnen meten. Hierbij wordt gebruik gemaakt van FIA (flow injection analysis) titraties met EDTA [Vahl, 2010], of van microtitraties met EDTA [Liu, 2012; Zhuo, 2012]. Meestal wordt echter vlamionisatie (FID) gebruikt voor het bepalen van de hoeveelheden calcium en magnesium.

Tabel 2-1: Hardheidgegevens Vewin

Hardheid in DH	Hardheid in mmol/L	Vewin-aanduiding
0 - 4	0 - 0,71	Zeer zacht water
4 - 8	0,71 - 1,43	Zacht water
8 - 12	1,43 - 2,14	Gemiddeld
12 - 18	2,14 - 3,2	Vrij hard water
18 - 30	3,2 - 5,35	Hard water
> 30	>5,35	

### 2.2 Belang van calcium en magnesium in drinkwater

Er is in het verleden veel onderzoek gedaan naar de samenstelling van drinkwater in relatie tot de volksgezondheid [Akoteyon, 2011; Calisevici, 2011]. De WHO heeft zich uitgebreid gebogen over het belang van de inname van calcium en magnesium via drinkwater voor de volksgezondheid [WHO, 2005]. Over het algemeen is aangetoond dat calcium van belang is voor het verkrijgen van stevige botten, en dat de hardheid van water mogelijk een rol kan spelen in het voorkomen van hoge bloeddruk en hart- en vaatziekten, al lijkt dat vooral gerelateerd te zijn aan het magnesiumgehalte. Een te laag calciumgehalte wordt verder in verband gebracht met bepaalde neurodegeneratieve ziekten, vroeggeboortes, te lage geboortegewichten en bepaalde typen kanker. De resultaten met betrekking tot

het belang van calcium en magnesium in drinkwater zijn echter niet eenduidig, zeker aangezien de opname van calcium en magnesium via voedsel sterk afhankelijk is van de cultuur en de omstandigheden [Sinclair en Schlosser, 2006; van de Veerdonk en Mons, 2006; van de Veerdonk et al., 2007]. Bovendien worden in dergelijke statistische studies andere risicofactoren, zoals roken en een gebrek aan beweging, meestal niet meegenomen. Voor de zekerheid heeft de WHO in 2005 voor drinkwater een minimum Ca-gehalte aanbevolen van 20 mg/L, met een optimumgehalte van 50 mg/L. Uit studies van Leurs et. al. [Leurs, 2010], waarbij leef- en eetgewoonten wel werden meegenomen, bleek geen relatie tussen de totale hardheid van water (of het calcium- of magnesiumgehalte) en het voorkomen van hart- en vaatziekten in Nederland. Ook de Jongh et al. [de Jong et al., 2010] vonden geen relatie tussen de totale hardheid of het calcium- of magnesiumgehalte van drinkwater en sterfte aan hart- en vaatziekten. Wel leek er een relatie te kunnen bestaan tussen het magnesiumgehalte van drinkwater en het voorkomen van een beroerte bij mannen die via hun dieet te weinig magnesium binnenkrijgen, maar dat effect was relatief klein. Een andere studie [Al-Mahasneh, 2010] toonde ook aan dat bij mensen die te weinig calcium en/of magnesium binnenkrijgen via hun dieet het gehalte in drinkwater een rol kan spelen. In Nederland is dit echter niet aan de orde, aangezien de bijdrage van drinkwater aan de totale inname beperkt is.

### 2.3 Wettelijke eisen

De kwaliteitseis voor hardheid in het huidige Drinkwaterbesluit is:

1,0 mmol/L < totale hardheid

Deze eis voor totale hardheid geldt alleen voor water dat een hardheidscorrectie ondergaat, en dus niet voor water dat van nature een lagere hardheid heeft.

In het Waterleidingbesluit uit 2001, werd als bovengrens nog 2,5 mmol/L gehanteerd, maar deze eis is in 2011 komen te vervallen.

### 2.4 Streefwaarden voor drinkwaterkwaliteit Q21

In het rapport "Drinkwaterkwaliteit Q21" [van de Kooij, 2010] zijn kritische kwaliteitsaspecten geïdentificeerd voor de waterkwaliteit van de 21<sup>ste</sup> eeuw. Op basis van milieuaspecten, via het beperken van het zeepverbruik, het energieverbruik, via het beperken van overmatige kalkafzetting, en gebruikerscomfort, via het ontkalken van apparaten voor warm water en het verwijderen van kalkvlekken, wordt als streefwaarde voor de hardheid voorgesteld:

Totale Hardheid < 1,8 mmol/L (streefwaarde)

In Nederland is het niet nodig een ondergrens te stellen in verband met volksgezondheidsaspecten. Daarom is voorgesteld de wettelijke ondergrens uit het Waterleidingbesluit voor water dat een hardheidscorrectie ondergaat te hanteren als streefwaarde voor alle andere voorkomende gevallen:

Totale Hardheid > 1,0 mmol/L (na ontharding of ontzouting)

In Nederland wordt ongeveer 50% van het drinkwater op het ogenblik onthard, waarna de Totale Hardheid ligt tussen 1,0 en 1,8 mmol/L, meestal op 1,5 mmol/L. Technieken die vaak voor ontharding worden toegepast zijn (1) chemische precipitatie in korrelreactoren (75%), (2) ontharding in het bekken (20%), (3) verwijdering met behulp van nanofiltratie of omgekeerde osmose (4,5%), en (4) ionenwisseling. Korrelreactoren verwijderen alleen calcium in combinatie met anorganisch koolstof) de nanofiltratie en omgekeerde osmose kunnen bijvoorbeeld ook andere zouten of organische stoffen die de kleur van het water verhogen uit het water verwijderen (ionenwisseling wordt vooral voor kleurverwijdering in combinatie met hardheidsverlaging toegepast).

## 2.5 De verzadigingsindex SI

De verzadigingsindex (saturation index) SI is gedefinieerd als de logaritme van de verzadiging. De verzadiging wordt berekend als het product van de ionenactiviteit van een specifiek mineraal (in dit geval  $\text{CaCO}_3$ ) gedeeld door het oplosbaarheidsproduct:

$$SI = \log ([\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] / K_s) \quad (1)$$

$$SI = \log[\text{Ca}^{2+}] + \log [\text{CO}_3^{2-}] + pK_s \quad (2)$$

Als  $SI > 0$  dan is er sprake van oververzadiging, bij  $SI < 0$  van onderverzadiging. In de praktijk kan de verzadigingsindex SI als volgt worden bepaald aan de hand van de pH:

$$SI = \text{pH} - \text{pH}_s \quad (3)$$

Berekening vindt plaats volgens NEN 6533 (1990) (berekening SI en agressiviteit water) en NPR 6538 (1990). Oorspronkelijk werd ook NEN 6536 (1990) (berekening ten behoeve van ontzuring van agressief water) gebruikt, maar deze norm is inmiddels ingetrokken, en de term "agressief water" komt niet meer voor in het Drinkwaterbesluit (zie ook paragraaf 2.6). De activiteitsconstanten kunnen worden bepaald volgens NPR 6538, en de ionensterkte volgens NEN 6535 (1986). Hierbij worden de volgende formules gehanteerd:

$$\text{Activiteitsconstante: } p f_i = (0,5 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}) / (1 + \sqrt{I}) \quad (4)$$

met

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum c_i \cdot z_i^2 \quad (5)$$

Hier in I de ionensterkte (mmol/L),  $c_i$  de concentratie van ion i (mmol/L), en  $z_i$  het ladingsgetal van ion i. Dit is een vereenvoudigde formule, want eigenlijk zou ook de temperatuursafhankelijkheid meegenomen moeten worden in de berekening van de activiteitsconstante:

$$p f_i = (A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}) / (1 + B \cdot a_i \cdot \sqrt{I}) + b_i \cdot I \quad (6)$$

Bij  $0 < T < 30$  °C geldt voor formule (6):

$$A = -0,275813 + 0,0017439 \cdot T + (79,5346/T) \quad (7)$$

$$B = 0,2829 + 0,0001533 \cdot T \quad (8)$$

Bij  $T > 30$  °C wordt dit:

$$A = 0,15889 + 0,0011653 \cdot T \quad (9)$$

$$B = 0,27616 + 0,0001533 \cdot T \quad (10)$$

En verder geldt:

$$a_i = a_{\text{Ca}} = 5,0$$

$$a_i = a_{\text{HCO}_3} = 5,4$$

$$b_i = b_{\text{Ca}} = 0,165$$

$$b_i = b_{\text{HCO}_3} = 0$$

Schatting van de ionensterkte gebeurt met behulp van vergelijking (11):

$$I = 0,165 \cdot \gamma_{20} \quad (11)$$

Waarin  $\gamma_{20}$  (mS/m) het elektrisch geleidingsvermogen bij 20 °C is [van Rijn, 2012]. De SI-waarde is afhankelijk van de temperatuur. Om kalkafzetting te voorkomen, zou als streefwaarde een bovengrens voor de SI aangehouden kunnen worden, bv.  $SI_{90} < 1.0$ , zoals gesuggereerd door van Raalte-Drewes et al. (van Raalte-Drewes, 2004), maar een harde bovengrens is er niet.

Deze NEN en NPR normen houden geen rekening met ionpaarvorming. Dat hoeft geen probleem te zijn, maar met de huidige kennis en computers is het een factor die relatief eenvoudig kan worden meegenomen. Bovendien maken ze gebruik van verouderde waarden voor de reactieconstanten.

### 2.5.1 Betekenis van SI

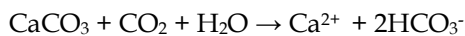
De SI is een maat voor het kalkafzettend vermogen van water. In het verleden werd aangenomen dat drinkwaterleidingen van metaal of asbestcement aan de binnenzijde worden beschermd door de afzetting van kalk. In kalkagressief water worden deze kalklagen niet gevormd, maar kan kalk uit het oppervlak van asbestcementleidingen zelfs worden opgelost. Bij metaalagressiviteit (waarbij vooral de pH en sommige macro-ionen een rol spelen) kunnen metalen uit het leidingmateriaal worden opgelost. Het effect dat ontharding lijkt te hebben op het koperoplossend vermogen wordt niet veroorzaakt door de hardheid of de ontharding, maar door de pH. Uit metingen is gebleken dat het verschil in koperafgifte voor en na ontharding kleiner is dan eerst werd berekend. Metaalagressiviteit valt echter buiten het bereik van dit rapport. In de herziene versie van Mededeling 100, die in 2013 zal uitkomen, zal in detail op de metaalagressiviteit worden ingegaan.

In de EG-richtlijn is de SI niet opgenomen, maar wel in het Drinkwaterbesluit. Om aantasting van het asbestcement te voorkomen is vastgelegd dat

$SI > -0,2$  (ondergrens voor jaargemiddelde; wettelijk vastgelegd)

In het Waterleidingbesluit van 2001 was hierbij de opmerking geplaatst dat het water “niet agressief mag zijn”, maar in het Drinkwaterbesluit van 2011 is die opmerking vervallen. Dit laatste is eigenlijk onterecht, want het is niet alleen de SI-waarde die de agressiviteit van het water ten opzichte van asbestcement bepaalt (van Rijn, 2012).

De zogenaamde “Tillmans curve”, die het verband aangeeft tussen watersamenstelling en kalkafzettend dan wel -oplossend vermogen, is gebaseerd op het volgende evenwicht:



Hiervoor geldt de evenwichtsvergelijking:

$$K_a = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{HCO}_3^-]^2 / [\text{CO}_2] \quad (12)$$

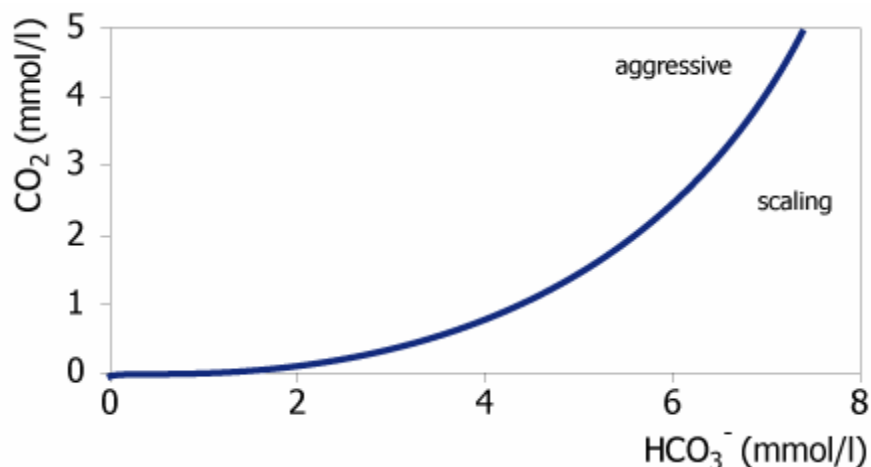
Met, als gevolg van de aanwezigheid van voornamelijk  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , de relatie

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{1}{2} \cdot [\text{HCO}_3^-] \quad (13)$$

Wat leidt tot:

$$[\text{HCO}_3^-]^3 = 2 \cdot K_a \cdot [\text{CO}_2] \quad (14)$$

Dit verband is weergegeven in Figuur 2-1. Bij een watersamenstelling boven de curve is er sprake van kalkagressief water, bij een samenstelling onder de curve is er sprake van mogelijke kalkafzetting



Figuur 2-1: Tillmans curve. Bij een watersamenstelling boven de curve is er sprake van kalkagressief water, bij een samenstelling onder de curve is er sprake van mogelijke kalkafzetting

Uit onderzoek is gebleken dat het ontharden van drinkwater, waarbij de SI afneemt, juist leidt tot een lagere afgifte van koper en lood, als gevolg van de verhoging van de pH en de verlaging van het gehalte waterstofcarbonaat (bij ontharding door middel van korrelreactoren). Andersom garandeert een hogere SI niet automatisch dat het water niet agressief is ten opzichte van metalen. Ook de alkaliniteit speelt hierin een rol.

De alkaliniteit wordt meestal uitgedrukt als Totaal Anorganisch Koolstof (TAC). In het gebruikelijke pH-gebied komt dit neer op de concentratie waterstofcarbonaat. Om de vorming van een beschermende laag te bevorderen wordt door Mons et al. [Mons et al., 2007] als ondergrens aangehouden:

TAC > 1,0 mmol/L (maar bij voorkeur > 2,0 mmol/L; streefwaarde)

Deze eis werd gesteld in combinatie met de eisen:

$-0,2 < SI$

en

$7,8 < pH < 8,3$

De bovengrens voor de pH-waarde is hierin gerelateerd aan het voorkomen van ontzinking van leidingen en koppelstukken. In de herziene versie van Mededeling 100 zal hier in meer detail op worden ingegaan. De ondergrens is afhankelijk van lood. Hiervoor kan echter ook de oplosbaarheid van koper worden genomen, waarbij een pH-waarde hoort die afhangt van TAC.





# 3 Parameters als index voor mogelijke kalkafzetting

## 3.1 Kalkafzettend vermogen versus totale hardheid

De verdampingsrest die achterblijft bij verwarming en/of koken van water wordt door consumenten als hinderlijk ervaren. Kalkafzetting treedt vooral op bij verwarming van water, doordat calciumcarbonaat bij hogere temperaturen slechter oplosbaar is. Kalkafzetting leidt tot hinder en financiële schade (door extra onderhoud en versnelde vervanging) bij consumenten, en moet dus zo minimaal mogelijk zijn. Hoewel de Totale Hardheid wel een rol speelt in de kalkafzetting is deze factor niet bepalend voor het kalkafzettend vermogen van drinkwater (deze is wel van belang voor het wasmiddelverbruik bij consumenten). Ook de pH en concentratie waterstofcarbonaat spelen bijvoorbeeld een rol. Dit wordt samengevat in vier parameters die gemeten kunnen worden [van Raalte-Drewes, 1997 en 2004; Brink, 2004]:

- TACC<sub>90</sub> (theoretisch Afzetbaar CalciumCarbonaat gehalte bij 90 °C in mmol/L)
- SI<sub>90</sub> (Saturatie Index bij 90 °C)
- NI (nucleatie Index)
- PACC (in Praktijk afgezette CalciumCarbonaat in mmol/L gemeten met een hechtingsmeting).

De TACC<sub>90</sub> en de SI<sub>90</sub> beschrijven samen de thermodynamische drijvende kracht voor de kalkafzettingsreactie. De NI geeft aan in hoeverre kalkafzetting wordt versneld door in het water aanwezige kiemen. De PACC betreft een meting onder praktijkomstandigheden, waarmee de hoeveelheid afgezette kalk in warmwatertoestellen wordt gemeten [Keltjens et al, 2004; Keltjens en Brink, 2005].

## 3.2 TACC

De TAC is de totale hoeveelheid anorganisch koolstof, waarvoor geldt:

$$\text{TAC} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2] \quad (15)$$

De TACC<sub>90</sub> geeft aan hoeveel CaCO<sub>3</sub> er in een gesloten systeem maximaal kan ontstaan bij verwarming tot 90 °C (zonder ontgassing), met andere woorden hoe groot het verschil is tussen de actuele totale calciumconcentratie en de totale calciumconcentratie bij evenwicht in mmol/L (bij 90 °C) [Brink, 2004]. Hiervoor geldt de volgende berekening:

$$\text{TACC}_{90} = [\text{Ca}_{\text{totaal}}]_{\text{actueel}} - [\text{Ca}_{\text{totaal}}]_{\text{evenwicht}} \quad (16)$$

Dit is een thermodynamische parameter, die informatie geeft over de mogelijkheid dat kalkafzetting optreedt, zonder uitspraak te doen over de snelheid waarmee dat zou kunnen gebeuren. Voor de TACC<sub>90</sub> zijn grenswaarden opgesteld na vergelijking en inventarisatie van kalkafzettingsproblemen in verschillende voorzieningsgebieden. Over het algemeen kunnen de volgende categorieën worden onderscheiden:

- TACC<sub>90</sub> > 1,2 mmol/L: er kan veel kalkafzetting optreden bij verwarming van het drinkwater
- TACC<sub>90</sub> < 0,6 mmol/L: problemen met kalkafzetting zijn niet of nauwelijks te verwachten
- 0,6 < TACC<sub>90</sub> < 1,2 mmol/L: bij verwarming zou kalkafzetting kunnen optreden.

In de "Handleiding TACC<sub>90</sub> versie 1.2" [H. Brink, 1995] wordt de berekening van de TACC<sub>90</sub> beschreven. Het TACC<sub>90</sub> programma was gebaseerd op de evenwichtsconstanten zoals die waren afgeleid door Plummer en Busenberg [Plummer, 1982]. Het berekende de concentraties CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> en

$\text{CaHCO}_3^+$ , de  $\text{TACC}_{90}$  en de  $\text{SI}_{90}$ . De TACC werd berekend op basis van een wateranalyse na verwarming tot 90 °C. Hiervoor werd uitgegaan van de ionsterkte van het water, die meestal echter niet als zodanig gemeten wordt. Aan de hand van de elektrische geleidbaarheid bij 20 °C, die wel vaak wordt gemeten, kon de ionsterkte berekend worden (in de praktijk is de watertemperatuur meestal lager). Andere in te voeren variabelen waren het calciumgehalte, het gehalte waterstofcarbonaat en de pH. Bij de berekening werden ook de temperatuurafhankelijkheid van de evenwichtsconstanten en de aanwezigheid van andere zouten in het water meegewogen.

Destijds zijn de resultaten van het  $\text{TACC}_{90}$  programma vergeleken met resultaten verkregen met het programma PHREEQC, dat inmiddels was ontwikkeld om chemische evenwichten in grondwater te berekenen [Parkhurst, 1999; Appelo, 2005]. Het PHREEQC programma gebruikte als invoerparameters de pH, de temperatuur, de redoxpotentiaal en de totale concentraties van de te onderzoeken elementen (C, Ca, X en Y). Het programma berekende daaruit zelf in welke concentratie en in welke hoedanigheid (ionen, ionparen of moleculen) de elementen aanwezig zijn in het water. Het programma gebruikte twee methoden om de temperatuurafhankelijkheid van evenwichtsconcentraties te berekenen, en drie manieren om de activiteitscoëfficiënt te berekenen. Uit een vergelijking van de resultaten van PHREEQC en  $\text{TACC}_{90}$  bleek dat er geen noemenswaardige verschillen optraden tussen de resultaten van beide methodes.

Naast de  $\text{TACC}_{90}$  wordt ook de  $\text{TACC}_{10}$  gebruikt, omdat drinkwater in leidingsystemen vaak een temperatuur van ongeveer 10 °C heeft. Bij een  $\text{TACC}_{10} < 0$  is het water kalkagressief, en bij een  $\text{TACC}_{10} > 0$  is het kalkafzettend. Een negatieve  $\text{TACC}_{10}$  komt overeen met de hoeveelheid agressief  $\text{CO}_2$ .

### 3.3 Nucleatie Index NI/ $\text{PACC}_{\text{mu}}$

De Totale Hardheid wordt vaak in verband gebracht met problemen met kalkafzetting. Dat de TH op zich niet de hoofdoorzaak van die problemen was, bleek wel toen bedrijven na het invoeren van ontharding eind jaren 80 van de vorige eeuw juist meer met kalkafzetting in warmwatertoestellen te maken kregen. Vooral bij toepassing van korrelreactoren met NaOH als onthardingschemicalie bleek dit voor te komen.

Onderzoek wees uit dat dit het gevolg was van een relatief hoge concentratie kleine deeltjes. Bij een plaatselijk hoge oververzadiging ten aanzien van  $\text{CaCO}_3$  (spontane kiemvorming) en door erosie van onthardingskorrels kan microkristallijn calciumcarbonaat gevormd worden. Kleine deeltjes fungeren als nucleatiekern voor de vorming van kalk. De “nucleatie index” (NI) is gedefinieerd als een maat voor de aanwezigheid van kiemen. In de praktijk wordt deze meting echter niet meer toegepast. Details over de NI zijn te vinden in appendix I.

De aanwezigheid van deeltjes kan een effect hebben op het kalkafzettend vermogen. Om een idee te krijgen van het belang van deze parameter wordt naast de  $\text{PACC}_k$  ook de  $\text{PACC}_{\text{mu}}$  gemeten (zie paragraaf 3.4).

### 3.4 PACC

Eind jaren 1980 traden onverwachte problemen op met verstopping van warmwatertoestellen door kalk, nadat het water was onthard. Er is toen onderzoek gedaan naar een meetmethode waarmee dergelijke kalkafzetting snel en eenduidig kon worden gemeten. Daarvoor is een gestandaardiseerde methode ontwikkeld, bestaande uit een ‘verkleind warmwatertoestel’. Nadeel van deze meting was, dat het alsnog ongeveer een dag kostte om een meting uit te voeren en dat de kosten relatief hoog waren (zie Appendix II). Daarom is er in 2005 een gestandaardiseerde kookproef ontwikkeld [ $\text{PACC}_k$ ; Keltjens en Brink, 2005], waarmee het kalkafzettend vermogen eenvoudig bepaald kan worden. Deze methode is een goede maat voor de kalkafzetting die de consument in de dagelijkse praktijk ervaart bij het gebruik van warmwatertoestellen en koken, hoewel de mogelijkheid bestaat dat de gevormde kalkdeeltjes niet worden afgezet maar in de vloeistof aanwezig blijven. De methode geeft een goede praktische indicatie of er mogelijk problemen met kalkafzetting te verwachten zijn. Overigens kan deze methode niet op ruw water worden toegepast, omdat dan aanwezige deeltjes de meting verstoren.

Uit vergelijking met gegevens over verstopping van warmwatertoestellen in de praktijk bleek dat onder een grenswaarde van 0,4 – 0,6 mmol/L geen problemen met kalkafzetting te verwachten zijn. Het via een kookproef bepaalde kalkafzettende vermogen wordt meestal  $PACC_k$  genoemd. Deze waarde blijkt redelijk overeen te komen met de  $TACC_{90}$ . Indien dit niet het geval is, spelen er veelal andere factoren een rol, zoals de aanwezigheid van (kalk)deeltjes, en wellicht NOM en fosfaat. Als de  $TACC_{90}$  en de  $PACC_k$  wel gelijk zijn, kan verder volstaan worden met meting van de  $TACC_{90}$ . Indien onverwacht problemen met kalkafzetting optreden, is de  $PACC_k$ -bepaling een handig technologisch hulpmiddel. Het kan ook worden toegepast bij het finetunen van het onthardingsproces, doordat bij de  $PACC_k$  ook de invloed van TOC en deeltjes wordt meegenomen.

Overigens wordt bij uitvoering van de  $PACC_k$  het water eerst gefiltreerd, waardoor deeltjes boven een bepaalde grootte worden verwijderd. Bij een  $PACC_{mu}$  bepaling gebeurt dit niet, en daardoor geeft deze meting een indruk van het effect van de aanwezigheid van die deeltjes op kalkafzetting in warmwatertoestellen.

### **3.5 Afzetting op douchewanden**

Consumenten ondervinden ook hinder van de afzetting van kalk en vooral zouten op douchewanden. Er zijn echter (nog) geen specifieke parameters beschikbaar waarmee dit effect kan worden beschreven of gekwantificeerd.



# 4 Evenwichtsberoeeningen

## 4.1 AquaCalc

Het programma TACC90 berekende slechts één parameter. Dit programma vormde de basis voor een uitgebreidere kalk-koolzuur berekening, waarmee de watersamenstelling na ontharding, loog- of zuurdosering, beluchting, marmerfiltratie en/of menging kon worden bepaald. Dat werd het programma AquaCalc [Eggen, 1997]. De invoerparameters van dit programma komen overeen met die voor TACC90: Ca, Mg, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Na, SO<sub>4</sub>, Cl, ionsterkte (mmol/L), temperatuur en pH.

AquaCalc gaat uit van een kalk-koolzuurevenwicht gebaseerd op ionsterkte, Ca<sup>2+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>2</sub> en pH. In de berekeningen wordt gebruik gemaakt van activiteiten, die worden berekend door de concentraties te vermenigvuldigen met een berekende activiteitscoëfficiënt. De gebruikte evenwichtsconstanten zijn gebaseerd op de vergelijkingen van Plummer en Busenberg [Plummer, 1982]. In de vergelijkingen wordt rekening gehouden met acht componenten: H<sub>2</sub>O, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup> en CaCO<sub>3</sub>. Als invoerparameters worden het totale calciumgehalte, het totale gehalte aan HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> en de pH genomen. Het programma berekent daarmee het m-getal (de alkaliniteit):

$$m\text{-getal} = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] + \text{H}_3\text{O}^+ \quad (17)$$

Verder berekent het programma het totale calciumgehalte, en het totaal anorganisch koolstofgehalte (TAC):

$$\text{TAC} = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (18)$$

Tevens kan het programma de parameters toetsen aan ingestelde normwaarden. Het programma kan worden toegepast voor de berekening van TACC en SI, van het koper- en loodoplossend vermogen, de corrosie-index van een bepaald watertype, het effect van verwijdering van CO<sub>2</sub> door beluchting, en van de watersamenstelling na ontharding, menging, marmerfiltratie, loog- of zuurdosering.

## 4.2 PHREEQC

In (grond)water kunnen echter veel meer evenwichten van calcium een rol spelen, dan door AquaCalc in de berekeningen worden meegenomen, zoals calcium-fosfaat interacties en interacties met ammoniumsulfaat en NOM [Schäfer, 1998; Liu, 2009; Hsu, 2009; Mañas 2012; Yamanaka, 2012; de Moel, 2012]. Met betrekking tot de interactie tussen calcium en NOM is veel onderzoek gedaan in verband met fouling van membranen, en het effect hierop van het verwijderen van het calcium met behulp van bijvoorbeeld anionenwisselaars [Hsu, 2009]. Doordat de samenstelling van NOM in de praktijk behoorlijk varieert, is deze interactie moeilijk in een model te verwerken. Het programma PHREEQC [Parkhurst, 1999; Appelo, 2005] modelleert de waterkwaliteit van (grond)water door toepassing van zoveel mogelijk relevante chemische evenwichten en reacties, en wordt veel toegepast in de geohydrologie en de geohydrochemie. In drinkwatertechnologie blijkt het echter ook prima toepasbaar te zijn. Toen AquaCalc werd ontwikkeld, was PHREEQC nog weinig gebruiksvriendelijk, maar tegenwoordig kan de invoer van parameters ook bij PHREEQC via een spreadsheet plaatsvinden. AquaCalc en PHREEQC verschillen wel in de manier waarop de parameters moeten worden ingevoerd. Bij AquaCalc worden de speciaties (ionen) ingevoerd. Bij PHREEQC worden de elementen ingevoerd, eventueel voorzien van een code die verwijst naar samengestelde ionen of moleculen in de database [de Vries, 2012]. Het programma berekent vervolgens de speciaties.

## 4.3 Vergelijking van AquaCalc en PHREEQC

In het verleden zijn vergelijkingen uitgevoerd van resultaten verkregen met behulp van het programma TACC<sub>90</sub> of AquaCalc (versie 2) en PHREEQC. Hieruit bleek dat de verschillen verwaarloosbaar klein waren. Wel was het van belang om enkele aanpassingen door te voeren, om beide programma's te

kunnen vergelijken (zo zijn er bijvoorbeeld verschillen in berekening van de temperatuurafhankelijkheid van evenwichtsconstanten in de programma's).

Onlangs is door M. v. Rijn (Vitens) [van Rijn, 2012] een uitgebreide vergelijking gemaakt van verschillende programma's waarmee kalkevenwichten kunnen worden berekend (waaronder Aquacalc, Kalkoo en PHREEQC). Hieruit bleek dat de afwijkingen tussen de waarden die Aquacalc en PHREEQC berekenen, bijvoorbeeld voor de SI, erg klein zijn (in de tweede of derde decimaal), en in elk geval veel kleiner dan de onzekerheden in de meetgegevens (zoals temperatuur en pH). Een voorbeeld van een vergelijking van SI-berekeningen volgens AquaCalc en PHREEQC, uitgevoerd door M. v. Rijn, is gegeven in Tabel 4-1. Uit deze resultaten blijkt duidelijk dat de verschillen in SI hooguit enkele honderdsten bedragen. Dit is kleiner dan de gebruikelijke onzekerheid in de pH-meting (en de temperatuurbepaling), waaruit geconcludeerd kan worden dat deze verschillen niet significant zijn. Dit betekent dat beide programma's in de praktijk zeer goed bruikbaar zijn. PHREEQC heeft alleen het voordeel, dat alle mogelijke interacties en ook andere elementen in de speciaties kunnen worden meegenomen (al blijken die bij kalkevenwichten geen rol van betekenis te spelen). Daar staat tegenover dat het werken met PHREEQC toch wat ervaring vereist, al is het op het ogenblik vaak wel mogelijk om de parameters relatief eenvoudig via een excelsheet in te voeren [de Moel, 2012]. AquaCalc is gebruiksvriendelijker dan PHREEQC. Bovendien biedt AquaCalc de mogelijkheid om uit te rekenen hoeveel base of zuur voor conditionering nodig is, en die mogelijkheid geeft PHREEQC niet. AquaCalc rekent de TACC<sub>90</sub> uit (theoretisch kalkafzettend vermogen bij 90 °C, terwijl met PHREEQC de TACC<sub>60</sub> (idem bij 60 °C uitgerekend kan worden. TACC<sub>90</sub> is wel uit te rekenen met behulp van gegevens uit PHREEQC die dan vervolgens in een excelsheet moeten worden ingevuld. Beide programma's geven voorspellingen die goed overeenkomen met praktijkgegevens, waaruit blijkt dat moeilijk te modelleren interacties als tussen Ca<sup>2+</sup> en NOM een ondergeschikte rol spelen in kalkafzettingprocessen. Dit is wel het geval bij membraanprocessen, waarbij hierdoor fouling kan ontstaan, en hiervoor biedt een berekening via PHREEQC dus duidelijk voordelen. PHREEQC berekent bovendien niet alleen de agressiviteit, maar ook de ionpaar- en complexvorming, en gebruikt hiervoor internationaal geaccepteerde K-waarden.

Naast de vergelijking van AquaCalc en PHREEQC zijn ook NEN (6533, 6535, 6536) en NPR (6538) vergeleken met de Duitse DIN normen (Trinkwasser Verordnung 2011 en DIN 38404-10). Die DIN normen blijken beter te zijn dan de verouderde NEN en NPR normen, maar PHREEQC geeft nog betrouwbaardere resultaten dan de berekeningen volgens DIN normen. M. van Rijn suggereert dan ook dat door standaard berekeningen op PHREEQC te baseren dergelijke normen overbodig zouden kunnen worden, en overal op dezelfde manier betrouwbare resultaten kunnen worden verkregen. Dergelijke modellen zijn echter (nog) niet opgenomen in de NEN- en NPR-voorschriften.

Tabel 4-1: Vergelijking SI-berekeningen volgens AquaCalc en PHREEQC (bron: M.v. Rijn, Vitens)

Parameter/Component	Eenheid	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Temperatuur in situ	°C	10.4	10.5	10	10.5	12.7	12.5	11	11.3	11.1	12.2	10.9	12.6	11.3	10.7	12
Zuurstof	mg/l	9.3	11.4	8.1	11.5	11.8	12	8.9	8.9	11.3	10.1	11	9.6	6.7	10.7	7
Zuurgraad (pH)	pH	7.8	8.09	7.86	7.74	7.93	7.95	8.04	8.15	8.17	8.02	8.3	8.26	7.87	8.13	7.93
Geleidingsvermogen bij 20 °C (EGV)	mS/m	39.7	39.4	20.4	52.8	18.1	15.9	27.8	28.9	25.6	39	25.8	64.5	20.2	20.7	16.5
Waterstofcarbonaat	mg/l	145	137	71	205	95	86	100	110	128	274	73	204	115	99	93
Chloride	mg/l	30	24	13	40	8	6	24	33	14	5	22	93	6	10	4
Sulfaat	mg SO <sub>4</sub> / l	37	66	24	68	8	8	19	18	12	<2	33	42	8	18	7
Natrium (Na), na aanzuren	mg/l	28.6	15.2	10.5	19.1	8.91	6.48	19.8	24.5	15.5	12.6	16.5	64.2	6.09	8.95	5.5
Kalium (K), na aanzuren	mg/l	2.5	2.4	1.1	3	0.8	0.7	1.5	2.3	0.8	1	1.5	6.2	0.6	1	0.5
Calcium (Ca), na aanzuren	mg/l	53.2	63.7	28.6	90.3	28.8	26	36	34.2	40.7	75.7	30.4	60.1	35.2	32.3	28.3
Magnesium (Mg), na aanzuren	mg/l	6.04	5.65	2.85	8.12	2.44	2.17	4.48	4.25	2.4	6.44	5.4	11.7	3.14	4.16	2.25
Nitraat	mg NO <sub>3</sub> / l	24.5	<1,0	7.9	3.4	1.02	<1,0	7.6	1.1	1.6	<1,0	6.9	5	<1,0	<1,0	<1,0
Verzadigingsindex (SI)	Phreeqc	0.02	0.35	-0.45	0.31	0.20	0.26	0.02	0.11	0.27	0.69	0.02	0.67	-0.12	0.02	0.22
Verzadigingsindex (SI)	Aquacalc	0.04	0.38	-0.43	0.33	0.19	0.25	0.00	0.12	0.28	0.74	0.04	0.70	-0.11	0.04	0.21





# 5 Conclusies en aanbevelingen

## 5.1 Conclusies

1. Voor de TH van drinkwater wordt vaak een waarde tussen 1,0 en 1,8 mmol/L aangehouden, waarbij 1,8 mmol/L een aanbeveling is, en de ondergrens een wettelijke normwaarde is die alleen geldt ingeval ontharding of ontzouting wordt toegepast. Voor de volksgezondheid in Nederland is het calcium- en/of magnesiumgehalte van drinkwater niet van belang, omdat de inname van die beide elementen via voedsel voldoende is. Bij een lagere TH is het verbruik van wasmiddel en schoonmaakmiddel ook lager.
2. Voor het kalkafzettend vermogen van water is niet de TH, maar vooral de concentratie van  $\text{Ca}^{2+}$  en  $\text{HCO}_3^-$  ionen in combinatie met de pH van belang.
3. In de bepaling van mogelijke kalkafzetting spelen drie parameters een rol: de  $\text{TACC}_{90}$ , de  $\text{SI}_{90}$  en de NI. De NI speelt geen belangrijke rol, en wordt in de praktijk vrijwel nooit bepaald. Hiervoor in de plaats is de  $\text{PACC}_{\text{mu}}$  gekomen. De overige parameters ( $\text{TACC}_{90}$  en  $\text{SI}_{90}$ ) zijn thermodynamische grootheden, en kunnen via modellen worden berekend. Bij een  $\text{TACC}_{90} < 0,6$  mmol/L zijn geen noemenswaardige problemen met kalkafzetting bij verwarming te verwachten, bij een  $\text{TACC}_{90} > 1,2$  mmol/L kan er veel kalkafzetting optreden. Doordat in Nederland op grote schaal ontharding wordt toegepast, is de SI vaak hoog. Omdat het water minder calcium en waterstofcarbonaat bevat is de kalkafzetting gering.
4. De SI wordt bepaald als het verschil tussen de actuele pH en de pH bij evenwicht ( $\text{pH}_s$ ). Bij een  $\text{SI} < 0$  kan water in principe kalkagressief zijn. Of er daadwerkelijk kalk uit asbestcementleidingen zal oplossen, hangt mede af van de alkaliniteit. De wettelijke ondergrens is een jaargemiddelde  $\text{SI} > -0,2$ . Overigens kan water ook metaalagressief zijn, maar dat valt grotendeels buiten het bereik van dit rapport.
5. De  $\text{PACC}_k$  kan worden bepaald door middel van de zogenaamde “kookproef”, waarbij onder een grens van 0,4 – 0,6 mmol/L in de praktijk geen problemen met kalkafzetting te verwachten zijn. Deze methode geeft de meest directe informatie over het kalkafzettend vermogen van water.
6. NEN en NPR normen op het gebied van kalkevenwichten zijn verouderd. Voor de berekening van kalkevenwichten in drinkwater zijn in principe twee programma's in gebruik in Nederland: AquaCalc en PHREEQC, die beide gebaseerd zijn op kalk-koolzuurevenwichtsberekeningen. PHREEQC houdt rekening met veel meer interacties die een rol kunnen spelen. De invloed van deze interacties op het kalk-koolzuurevenwicht blijkt echter in drinkwater marginaal, waardoor de verschillen in de resultaten van beide programma's verwaarloosbaar zijn (de experimentele onzekerheid in de in te voeren parameters, zoals de pH, is minstens een orde groter). AquaCalc heeft het voordeel dat het gebruiksvriendelijker is en het ook gebruikt kan worden om uit te rekenen hoeveel base of zuur voor conditionering moet worden toegevoegd.
7. De Duitse DIN normen zijn in principe beter gedefinieerd dan de inmiddels verouderde NEN en NPR normen. Een programma als PHREEQC of AquaCalc berekent rechtstreeks de relevante gegevens met betrekking tot kalk-koolzuurevenwichten.

## 5.2 Aanbeveling

In plaats van normen, waarin allerlei rekenregels worden voorgeschreven, zou het beter zijn één gestandaardiseerde methode te gebruiken, die uitgaat van actuele gegevens met betrekking tot evenwichtsconstanten en reacties in het water. In principe kan zowel AquaCalc als PHREEQC daarvoor gebruikt worden. Beide programma's zijn gebaseerd op dezelfde kalk-koolzuurevenwichten, waarbij AquaCalc iets meer gericht is op de praktijk van de drinkwaterbereiding (conditionering), terwijl PHREEQC rekening houdt met alle mogelijke interacties die in het water plaatsvinden. In het geval van drinkwater, is de invloed van die interacties echter relatief klein, zeker in verhouding tot de fout in de meetwaarden (pH en temperatuur). Dat betekent dat het in de praktijk niet echt uitmaakt, of men

gebruikt maakt van AquaCalc of PHREEQC. Het is wel belangrijk, dat de berekeningen zijn gebaseerd op kalk-koolzuurevenwichtsberekeningen, en dat hiervoor de actuele evenwichtsconstanten worden gebruikt.

# 6 Literatuur

Akoteyon, I.S., Omotayo, A.O., Soladoye, O., Olaoye, H.O. (2011); Determination of water quality index and suitability of urban river for municipal water supply in Lagos-Nigeria; Eur. J. Sci. Res., 54 (2), 263-271

Al-Mahasneh, M., Mousa, H., Jalamneh, H., Hani, J.B., Zawahreh, M. (2010); Evaluation of calcium content of drinking water supplies and its effect on calcium deficit in Jordan; Desal. Wat. Treatm., 21, 181-188

Appelo, C.A.J., Postma, D. (2005); Geochemistry, groundwater and pollution, secc. Ed., Balkema, Amsterdam, 648.

Brink, H., Ekkers, G.H. (1995); Handleiding TACC90 versie 1.2; VEWIN en KIWA rapport SWS95.505

Brink, H., Slaats, P.G.G., van Eekeren, M.W.M. (2004); Scaling in domestic heating equipment: getting to know a complex phenomenon; Wat.Sci.Technol., 49 (2), 129-136

Calisevici, M.N., Perju, D.M., Lysandrou, M.C., Dumitrele, G.A., Glevitzky, M. (2011); Determination of anion and cation contents in Cyprus drinking waters by HPIC method; J. Food, Agricult. Environm., 9 (1), 65-68

De Jongh, C., Mons, M., van Wezel, A.M. (2010); Resultaat onderzoek relatie calcium en magnesium in drinkwater en hart- en vaatziekten; H<sub>2</sub>O, 43 (8), 43-45

De Moel, P., van Dijk, H., van der Meer, W. (2012); Watechemie voor drinkwater modeleren met PHREEQC; H<sub>2</sub>O, 45 (3), 34-36

De Vries, D. (2012); KWR Memo AquaCalc d.d. 17-07-2012

DIN 38404-10 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Physikalische und physikalisch-chemische Stoffkenngrößen (Gruppe C) – Teil 10: Berechnung der Calcitsättigung eines Wassers (C10) (oorspronkelijk 1995, concept 2012)

Eggen, G.J.P.M., Brink, H., Nederlof, M.N. (1997); Aquacalc versie 2.0 Handleiding; SWS97.510

Exalto, D. (1993); Uitgangspunten bij het ontwerp van de hechtingsmeting; Kiwa SWI 193.172

Galjaard, G., Brink, H., van der Jagt, H. (1995); Voorschrift meting nucleërend vermogen; VEWIN en KIWA rapport SWE 95.014

Heinen, J.J.G. (1994a); Oriënterende metingen met de hechtingsmeter Pmac 4000; Kiwa SWI 94.162

Heinen, J.J.G. (1994b); Handleiding hechtingsmeting Pmac 4000; Kiwa SWI 94.163

Hofman, J., v.d. Hoek, J.P., Nederlof, M., Groenendijk, M. (2007); Twenty years of experience with centralized softening in The Netherlands: water quality, environmental benefits, and costs. Water 21, 21-24

Hsu, S., Singer, P.C. (2009); Application of anion exchange to control NOM interference on lime softening. J. AWWA, 101 (6), 85-94

Keltjens, L., Brink, H., Hopman, J., Harmsen, D. (2004); Validatie nieuwe kookproef kalkafzetting; KWR 04.055

Keltjens, L.L.M., Brink, H. (2005); Met nieuwe kookproef snel informatie over kalkafzetting; *H<sub>2</sub>O*, 38 (7), 30-32

Kostense, A. (1988); Conditioneren van drinkwater, Mededeling 103

Leurs, L.J., Schouten, L.J., Mons, M.N., Goldbohm, R.A., van den Brandt, P.A. (2010); Relationship between Tap Water Hardness, Magnesium and Calcium concentration and mortality due to Ischemic Heart Disease or Stroke in the Netherlands; *Environm. Health, Persp.*, 118 (3), 414-420

Liu, J.C., Warmadewanthi, Chang, C.-J (2009); Precipitation flotation of phosphate from water; *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 347, 215-219

Liu, J., Zhuo, Y., Gao, J., Liu, Y., Kang, Z. (2012); Determination of Total Hardness in Drinking Water by microscale chemistry experiment; *Adv. Mat.Res.*, 518-523, 1506-1509

Mañas, A., Pocquet, M., Biscans, B., Sperandio, M. (2012); Parameters influencing calcium phosphate precipitation in granular sludge sequencing batch reactor; *Chem.Eng. Sci.*, 77, 165-175

Mons, M., van Dijk, H., Gatel, D., Hesse, S., Hofman, J., Nguyen, M.-L. (2007); Drinking water hardness: reasons and criteria for softening and conditioning of drinking water; *GWRC rapport BTO 2007.019*

NEN 6533 (1990); Water: bepaling van de agressiviteit ten opzichte van calciumcarbonaat en berekening van de verzadigingsindex.

NEN 6535 (1986); Water: berekening of schatting van de ionensterkte.

NEN 6536, 1990; Water: berekeningen ten behoeve van de ontzuring van agressief water met chemicaliën en basische filters. Ingetrokken per 11-02-2009.

NPR 6538 (1990); Water: toelichting bij de bepaling van de agressiviteit ten opzichte van calciumcarbonaat en de berekeningen ten behoeve van de ontzuring volgens NEN 6533 en NEN 6536.

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J. (1999); User's guide to PHREEQC (version 2) – a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations. *U.S. Geol. Surv. Open-File Water-Resour. Invest. Rep.*, 312

Plummer, N.L., Busenberg, E. (1982); The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O solutions between 0 and 90 °C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O; *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1011-1040

Schäfer, A.I., Fane, A.G., Waite, T.D. (1998); Nanofiltration of natural organic matter: removal, fouling and the influence of multivalent ions. *Desalination*, 109-122.

Seters, R.H.J., Daamen, M. (1994); Optimalisatie meetmethode voor het nucleërend vermogen; *Kiwa SWI* 193.121

Sinclair, M., Schlosser, O. (2006); Evaluating the epidemiological evidence on the effects of calcium and magnesium in drinking water and cardiovascular disease rates. *GWRC rapport BTO 2007.20*

Trinkwasser Verordnung 2011

Vahl, K., Kahlert, H., Scholz, F. (2010); Rapid automatic determination of calcium and magnesium in aqueous solutions by FIA using Potentiometric Detection; *Electroanalysis*, 22 (19), 2172-2178

Van der Kooij, D., van Genderen, J., Heringa, M., Hogenboom, A., de Hoogh, C., Mons, M., Puijker, L., Slaats, N., Vreeburg, J., van Wezel, A. (2010); Drinkwaterkwaliteit Q21: een horizon voor onderzoek en actie; BTO 2010.42

Van der Veerdonk, C., Mons, M. (2006); Drinkwatersector discussieert over relatie hardheid en hart- en vaatziekten. H<sub>2</sub>O, 6, 17

Van der Veerdonk, C., v.d. Hoek, J.P., Groenendijk, M., Nederlof, M., Mons, M. (2007); Reactie drinkwatersector op WHO discussie over mineralen. H<sub>2</sub>O, 14/15, 14-15

Van de Lisdonk, C.A.C. (1995); Optimalisatie van de instellingen van de hechtingsmeting; invloed van microkristallen; Kiwa SWI 95.141

Van Raalte-Drewes, M.J.C., Brink, H., Feij, L.A.C., Slaats, P.G.G., van Soest, E.A.M., Vaal, P.P.R., Veenendaal, G. (1997); Nieuwe parameters voor het kalkafzettend vermogen van water; Samenhang met problemen in de praktijk; VEWIN en KIWA rapport SWE 97.008

Van Raalte-Drewes, M.J.C., Brink, H., Feij, L.A.C., Slaats, P.G.G., van Soest, E.A.M., Vaal, P.P.R., Veenendaal, G. (2004); Scaling propensity of water; new predictive parameters; Water Intelligence Online; IWA Publishing / UNIQUE ID: 200603RF1843390477

Van Rijn, M.; PHREEQC voor drinkwater; SI berekening (en meer); Vakantiecursus PHREEQC, TU Delft, aug. 2012.

Van Rijn, M.; Vergelijking SI-berekening volgens AquaCalc en PHREEQC

WHO (2005); Nutrients in Drinking Water; Water, Sanitation and Health Protection and the Human Environment, World Health Organization; Geneva

Yamanaka, M. (2012); Contributions of C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub> organic materials and carbonate rock to dissolved inorganic carbon in a karst groundwater system on Miyakojima Island, southwestern Japan; J. Hydrol., 412-413, 151-169

Zhuo, Y., Liu, J., Gao, J., Liu, Y., Kang, Z. (2012); Research on the determination of Total Hardness in Drinking Water by microscale chemistry experiment; Appl. Mech. Mat., 157-158, 784-787



# I Nucleatie index NI

De snelheid waarmee calciumcarbonaat wordt gevormd uit oververzadigd water wordt gegeven door een empirisch verband:

$$d[\text{CaCO}_3]/dt = S * k_g * F^{ie}(SI) \quad (8)$$

Hierin is  $d[\text{CaCO}_3]/dt$  de snelheid waarmee kalksteen wordt gevormd,  $S$  het beschikbare kristallisatieoppervlak,  $k_g$  de reactiesnelheidsconstante (afhankelijk van de temperatuur) en  $F^{ie}(SI)$  een functie van de verzadigingsindex  $SI$ . Voor  $F^{ie}(SI)$  worden in de literatuur verschillende functies beschreven [Seters, 1993; Galjaard, 1995].

Wanneer zowel de temperatuur als de  $SI$  constant worden gehouden, is er dus een lineair verband te verwachten tussen de vormingssnelheid van calciumcarbonaat en het beschikbare kristallisatieoppervlak. Deze snelheid wordt het "nucleërend vermogen" genoemd, wat wordt uitgedrukt in de inductietijd  $t_{ind}$  (bij een bepaalde  $SI$  en temperatuur). De inductietijd is als volgt gedefinieerd:

$t_{ind}$  = de tijd (min.) die het duurt totdat 0,05 mmol (5 mg) calciumcarbonaat per liter is neergeslagen.

De hoeveelheid van 0,05 mmol in deze definitie wordt berekend aan de hand van de pH daling, die het gevolg is van de afname van de carbonaatconcentratie. De meting wordt uitgevoerd in een gethermostreerd systeem bij 20 °C. Door toevoeging van  $\text{CaCl}_2$  en  $\text{NaOH}$  wordt de oververzadiging  $SI$  ingesteld. De dosering van deze beide chemicaliën moet niet te snel gebeuren, om een te sterke lokale oververzadiging te voorkomen (aangezien dit zou kunnen leiden tot extra vorming van nucleatiekernen). Meestal wordt de  $SI$  ingesteld op 1,75, maar in het geval van water met veel microkristallen leidt dit tot een te snelle neerslag van het  $\text{CaCO}_3$  (minder dan 10 minuten voor het neerslaan van 0,05 mmol  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ ). In dat geval wordt een  $SI$  ingesteld van 1,5. Er wordt berekend wat de pH van de oplossing zal worden, indien 0,05 mmol  $\text{CaCO}_3$  per liter zal zijn neergeslagen, en vervolgens wordt gemeten hoe lang het duurt voordat deze pH daling is bereikt. Deze waarde (in minuten) is de inductietijd [Galjaard et al., 1995]. De "nucleatie index" (NI) is als volgt gedefinieerd [Brink, 2004]:

$$NI = 1/\log t_{ind} \quad (9)$$

In Nederland varieert de waarde van NI van < 0,4 tot 2

Bij een  $NI > 0.85$  komen in het water kiemen voor die het optreden van kalkafzetting kunnen versnellen. Bij een  $NI < 0.85$  is er geen indicatie voor de aanwezigheid van kiemen in het water.

Er bestaat geen streefwaarde voor de NI. Aangezien de bepalingmethode niet erg praktisch is wordt de NI meestal niet gemeten.





## II PACC bepaling

Oorspronkelijk werd de PACC bepaald in een gestandaardiseerd klein warm waterapparaat [Exalto, 1993; Heinen, 1994 a en b; v.d. Lisdonk, 1995]. Gedurende een paar uur werd hierbij water door een capillair gepompt en verwarmd, waarbij het verschil in calciumgehalte van het water voor en na het capillair werd bepaald. Dit verschil (in mmol/L) is de PACC. In de praktijk bleek dat bij  $PACC < 0,2$  mmol/L geen klachten over kalkafzetting bij verwarming te verwachten waren.

Bij de later ontwikkelde en veel praktischer "kookproef" wordt meer kalk afgezet dan bij de traditionele PACC-meting, enerzijds doordat het water 5 minuten wordt gekookt (in plaats van enkele seconden te worden verwarmd) en anderzijds doordat er tijdens het koken  $CO_2$  uit het water ontwijkt (terwijl de PACC in een afgesloten capillair wordt bepaald). Het bleek dat een  $PACC_k$  van 0,4 - 0,6 mmol/L overeenkomt met de PACC van 0,2 mmol/L. Aangezien de  $PACC_k$  eenvoudiger uitvoerbaar is en resultaten geeft die rechtstreeks gerelateerd zijn aan wat consumenten waarnemen aan kalkafzetting, wordt in de praktijk tegenwoordig alleen de  $PACC_k$  nog toegepast.

