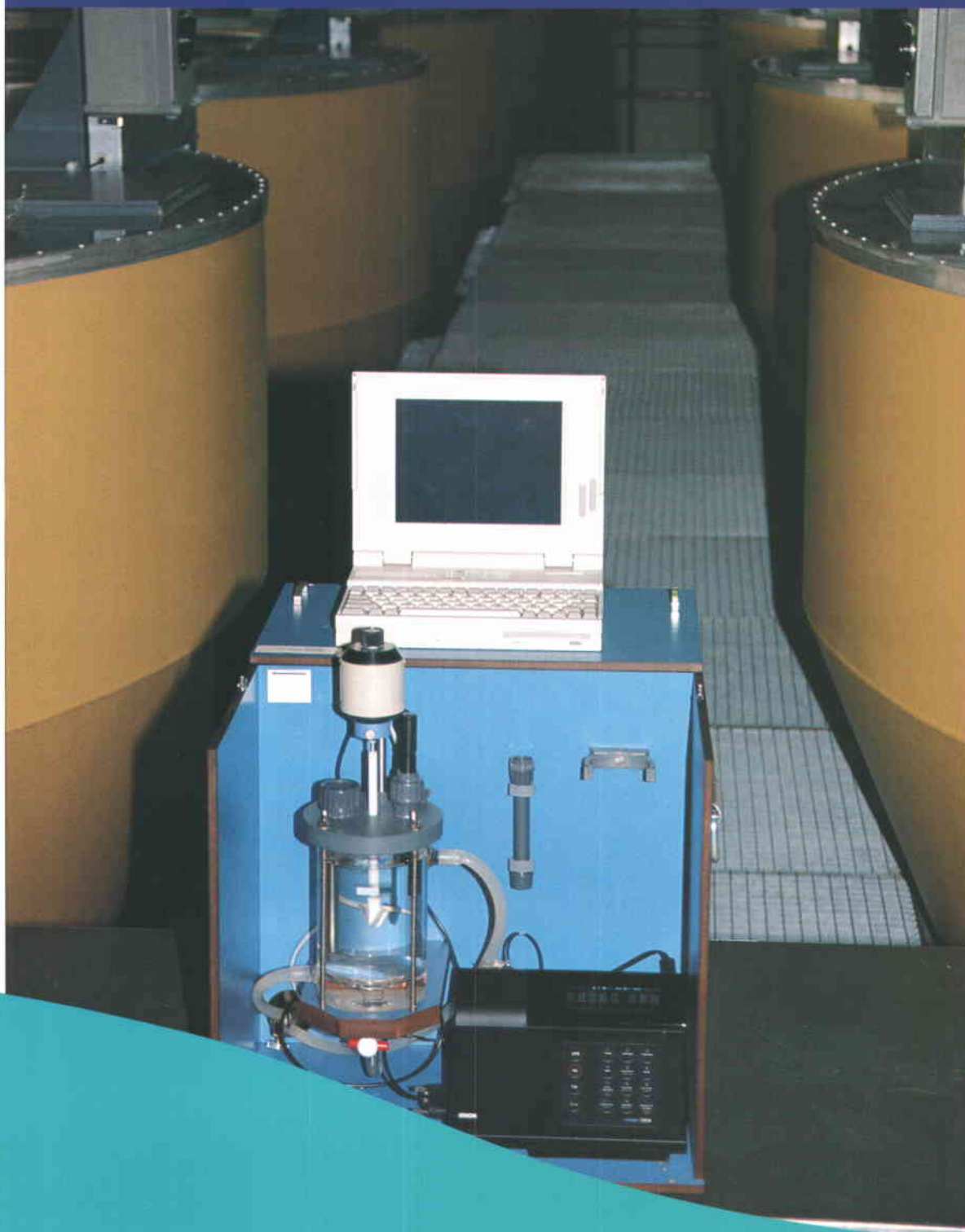


# Voorschrift meting nucleërend vermogen



VERENIGING VAN EXPLOITANTEN VAN WATERLEIDINGBEDRIJVEN IN NEDERLAND



**kiwa**

~ SWE 95.014

**SWE 95.014**

# voorschrift meting nucleërend vermogen

Opdrachtgever : VEWIN  
Opdrachtnummer : 100014.024  
Auteurs : G. Galjaard, H. Brink en H. van der Jagt  
Afdeling : Behandeling en Distributie

Onderzoek en Advies  
Nieuwegein, maart 1995

© 1995 Kiwa N.V.

Niets uit dit drukwerk mag worden veeelvoudigd en/of openbaar gemaakt worden door middel van druk, fotokopie, microfilm of welke andere wijze dan ook, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van Kiwa N.V., noch mag het zonder dergelijke toestemming worden gebruikt voor enig ander werk dan waarvoor het is vervaardigd.

# INHOUDSOPGAVE

1	INLEIDING .....	3
2	ONDERWERP .....	4
3	TOEPASSINGSGEBIED .....	4
4	BEGINSEL .....	5
5	TOESTELLEN EN GLASWERK .....	9
6	REAGENTIA .....	11
7	VOORBEREIDEN VAN EEN METING VAN HET NUCLEËREND VERMOGEN .....	12
	7.1 Opstellen nucleatiemeting .....	12
	7.2 IJken van de pH-electrode en instellen van de pH-meter .....	12
	7.3 Reinigen en spoelen van het dubbelwandig bekerglas .....	12
8	UITVOERING VAN EEN METING VAN HET NUCLEËREND VERMOGEN .....	13
	8.1 Monsterneming en inzetten van het monster .....	13
	8.2 Analyse van de watersamenstelling .....	13
	8.3 De instellingen ingeven .....	15
	8.4 De doseringen berekenen .....	15
	8.5 Calciumchloride en natronloog doseren .....	17
	8.6 De meting onderbreken .....	18
	8.7 Afsluiting van de meting .....	19
9	DE INDUCTIETIJD BEPALEN UIT DE MEETRESULTATEN .....	20
10	EVALUATIE RESULTATEN METING NUCLEËREND VERMOGEN .....	23
11	VERSLAG .....	24
12	LITERATUUR .....	25

**BIJLAGE 1**

**Samenstelling van de Werkgroep Kalkafzetting**

**BIJLAGE 2**

**Achtergronden bij het computerprogramma NUCLVERM**

**BIJLAGE 3**

**Analyseformulier bij de meting van het nucleërend vermogen**

**BIJLAGE 4**

**Voorbeeld van een verslag van de meting**

**BIJLAGE 5**

**Voorbeelden toepassingen meting van het Nuclëerend Vermogen**

# 1 INLEIDING

Afzettingen van kalksteen in drinkwaterinstallaties en warmwatertoestellen veroorzaken veel hinder voor de consument. Bovendien leidt kalkafzetting tot een toename van het energiegebruik en veel onderhoud aan huishoudelijke en industriële warmwatertoestellen. De Nederlandse waterleidingbedrijven streven ernaar om een zodanige kwaliteit drinkwater te distribueren, dat de consument zo weinig mogelijk wordt geconfronteerd met de problemen die door kalkafzetting worden veroorzaakt. Hiertoe wordt onder andere een groot deel van het water onthard. Uit ervaringen die aan het eind van de tachtiger jaren aan het licht kwamen bleek echter dat ontharding niet in alle gevallen leidde tot een vermindering van problemen met kalkafzetting (Van Eekhout e.a., 1991). In een aantal gevallen bleek zelfs dat datgene wat men met ontharding wilde voorkomen, namelijk het verstoppert van warmwatertoestellen, in verhevigde mate optrad na invoering van ontharding. Het onderzoek dat vervolgens is uitgevoerd heeft geleerd dat deze problemen werden veroorzaakt door microscopisch kleine deeltjes calciumcarbonaat. Deze microkristallen ontstaan tijdens de ontharding, en werden niet in alle gevallen voldoende door de na de ontharding geschakelde filtratie verwijderd (Van Ammers e.a., 1982).

Er was geen meetmethode beschikbaar, waarmee de invloed van microkristallen calciumcarbonaat op de kalkafzettingssnelheid snel en betrouwbaar kon worden vastgesteld. Kiwa N.V. Onderzoek en Advies heeft een gestandaardiseerde meting voor het bepalen van het 'nucleërend vermogen' ontwikkeld. Met deze meting wordt de invloed van het aanwezige kristallisatieoppervlak, zoals microkristallen, op de kalkafzettingssnelheid gemeten.

Voor de waterleidingbedrijven is deze meting een hulpmiddel voor beoordeling van de werking van onthardingsinstallaties en van de na de ontharding geschakelde filtratie. Daarnaast kan deze meetmethode worden ingezet bij de beoordeling van andere zuiveringsprocessen waarbij mogelijk microkristallen ontstaan, zoals natronloogdosering (pH-correctie) en marmerfiltratie. Tot slot kan de meting worden ingezet bij de analyse van het kalkafzettend vermogen van het drinkwater, zowel routinematig als ook naar aanleiding van klachten van consumenten.

De meting van het 'Nucleërend Vermogen' is één van de vier meetmethoden, die door Kiwa worden ontwikkeld om het kalkafzettend vermogen van drinkwater te kunnen beoordelen. Om een goede analyse van het kalkafzettend vermogen van drinkwater te maken zijn vier bepalingen nodig, te weten:

- de berekening van de  $TACC_{90}$ ;
- de meting van het 'Nucleërend Vermogen';
- de berekening van de  $SI_{90}$ ;
- de meting van hechting van kalk aan een warme wand.

Voor de berekening van de  $TACC_{90}$  en  $SI_{90}$  heeft Kiwa het computerprogramma TACC90 ontwikkeld (Brink, 1994). De meting van hechting van kalk aan een warme wand is momenteel (1994) nog in ontwikkeling. De ontwikkeling van deze meetmethoden voor het kalkafzettend vermogen van drinkwater is begeleid door de Kiwa-projectbegeleidingsgroep Kalkafzetting van de Commissie Conditionering. In bijlage 1 is een overzicht opgenomen van de samenstelling van deze projectbegeleidingsgroep.

De complete apparatuur voor de meting van het Nucleërend Vermogen is in een handzame kist beschikbaar, voor metingen in een laboratorium of op lokatie. Dit voorschrift beschrijft de uitvoering van de meting. De meting van het Nucleërend Vermogen en het voorschrift worden geleverd door, en zijn te bestellen bij:

Kiwa N.V. Onderzoek en Advies  
Sectie Conditionering en Membraantechnologie  
Postbus 1072  
3430 BB NIEUWEGEIN

## **2 ONDERWERP**

Dit voorschrift beschrijft de meting van het 'Nucleërend Vermogen' van drinkwater. Met deze meting wordt de invloed van in het water aanwezige kiemen (zoals microkristallen calciumcarbonaat) op de kalkafzettingssnelheid bepaald.

## **3 TOEPASSINGSGEBIED**

Dit voorschrift is van toepassing op drinkwater, zoals dat in Nederland wordt gedistribueerd. Daarnaast is dit voorschrift van toepassing op water tijdens de bereiding tot drinkwater. Voor toepassing van de meting dient het watermonster aan de volgende criteria te voldoen:

pH groter dan 7 en kleiner dan 9,5  
temperatuur kleiner dan 25°C  
Electrisch Geleidingsvermogen EGV kleiner dan 125 mS/m.

## 4 BEGINSEL

*De snelheid waarmee calciumcarbonaat neerslaat hangt af van het beschikbare kristallisatie-oppervlak*

De meting van het nucleërend vermogen is gebaseerd op het principe dat de snelheid waarmee calciumcarbonaat neerslaat afhangt van het beschikbare kristallisatie-oppervlak. De snelheid waarmee calciumcarbonaat neerslaat hangt ook af van de relatieve oververzadiging en van de temperatuur, maar deze worden bij de meting van het nucleërend vermogen op een vaste waarde ingesteld. Verschillen in gemeten neerslagsnelheden zijn dan ook toe te schrijven aan verschillen in kristallisatieoppervlak dat aanwezig is in het monster.

Eén en ander kan worden geïllustreerd met een vergelijking voor de snelheid waarmee calciumcarbonaat wordt gevormd uit oververzadigd water. In de literatuur worden hiervoor verschillende vergelijkingen gegeven, maar deze hebben meestal de volgende vorm (zie bijvoorbeeld Stumm en Morgan, 1982, pp. 315):

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

Hierin is

$$\frac{d[\text{CaCO}_3]}{dt} \quad \text{de snelheid waarmee de kalksteen wordt gevormd;}$$

S	het beschikbare kristallisatie-oppervlak
$k_g$	de reactiesnelheidsconstante. Deze hangt af van de temperatuur;
$F^{ie}(SI)$	een functie van de SI. In de literatuur worden hiervoor verschillende functies gegeven.

Het is een empirisch verband tussen de oververzadiging (SI), temperatuur en het beschikbare kristallisatie-oppervlak enerzijds en de kristalgroeisnelheid anderzijds. De SI geeft de relatieve oververzadiging aan. Het is de verhouding tussen het ionenproduct van calcium en carbonaat en het oplosbaarheidsproduct:

$$SI = \log\left(\frac{\{\text{Ca}^{2+}\} \{\text{CO}_3^{2-}\}}{K_s}\right)$$

Hierin zijn

$\{\text{Ca}^{2+}\}, \{\text{CO}_3^{2-}\}$	de activiteiten in mol/l
$K_s$	de oplosbaarheidsconstante voor calcië bij 90 °C, in mol <sup>2</sup> /l <sup>2</sup> .

Uit de formule voor de neerslagsnelheid blijkt dat de kristalgroeisnelheid afhangt van de temperatuur, van het beschikbare kristallisatie-oppervlak en van de relatieve oververzadiging.

#### *Definitie van het Nucleërend Vermogen*

De snelheid waarmee calciumcarbonaat neerslaat onder gecontrôleerde omstandigheden wordt het nucleërend vermogen genoemd. Dit wordt uitgedrukt in een inductietijd,  $t_{ind}$ . Deze inductietijd is in dit verband als volgt gedefinieerd:

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

De in de definitie bepaalde 0,05 mmol/l  $\text{CaCO}_3$  is een berekende hoeveelheid. Dit gehalte wordt berekend uit de afname van het  $\text{CO}_3^{2-}$ -gehalte. Korte inductietijden duiden op de aanwezigheid van een groot kristallisatie-oppervlak in de vorm van microkristallen calciumcarbonaat. Lange inductietijden duiden op het ontbreken van kristallisatie-oppervlak.

#### *Opzet van de meting*

In de meting van het Nucleërend Vermogen wordt het verloop van de calciumcarbonaat neerslagreactie gevolgd door de pH in de tijd te meten. Tijdens het neerslaan van calciumcarbonaat daalt de pH.

De meting wordt standaard bij een temperatuur van 20°C uitgevoerd. Hiertoe bestaat de opstelling uit een dubbelwandig bekersglas, waarbij de wand wordt doorstroomd met water dat met een thermostaatbad op 20°C wordt gehouden. Hiermee is de invloed van de temperatuur op de neerslagsnelheid uitgeschakeld.

Er wordt bij de meting een relatieve oververzadiging ingesteld, zodanig dat de Saturation Index (SI) 1,75 bedraagt. Voor water met veel microkristallen, zoals onbehandeld water uit onthardingsreactoren, is de neerslag bij deze SI dermate snel dat geen betrouwbare meting wordt verkregen (inductietijden korter dan 10 minuten). Indien inductietijden worden gemeten korter dan 10 minuten, wordt de meting daarom herhaald bij een SI van 1,5. In de rapportage wordt dit aangegeven.

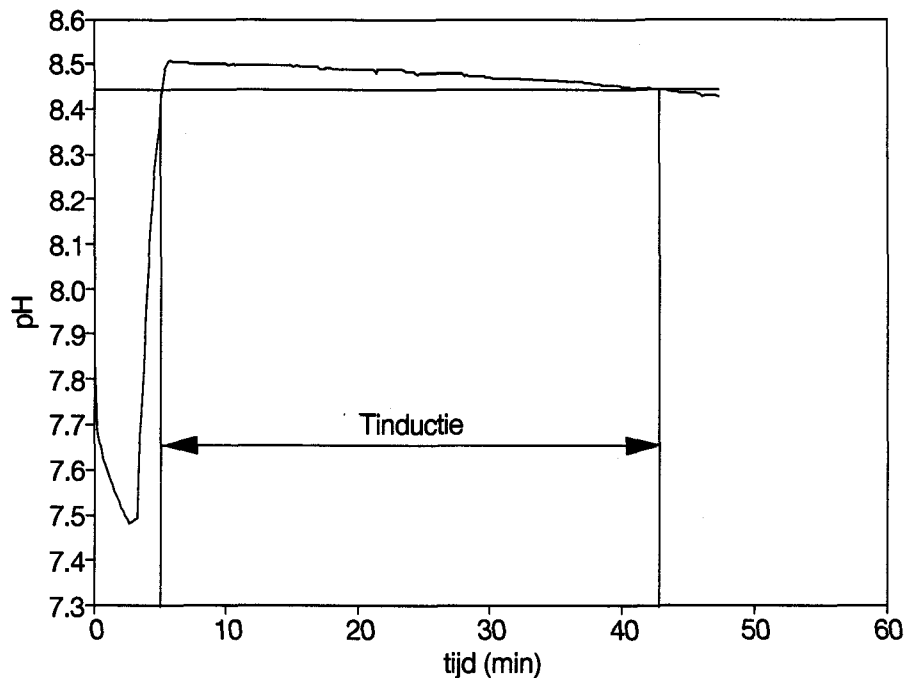
Om voor elke meting de juiste waarde voor de relatieve oververzadiging SI in te stellen worden twee chemicaliën gedoseerd, te weten calciumchloride ( $\text{CaCl}_2$ ) en natronloog (NaOH). De hoeveelheid te doseren calciumchloride wordt berekend met een computerprogramma NUCLVERM. Vervolgens wordt natronloog gedoseerd tot een pH van 8,5 is bereikt. De meting wordt uitgevoerd bij een pH van 8,5, omdat hiermee wordt bereikt dat:

- er vrijwel geen uitwisseling van koolzuur is met de lucht;



- de buffercapaciteit bij deze pH gering is, zodat betrouwbaar is te meten op welk moment 0,05 mmol/l calciumcarbonaat is neergeslagen.

In het onderstaande wordt het verloop van een meting beschreven en weergegeven. Met behulp van de analyse watersamenstelling, van het te meten monster, berekent het computerprogramma de benodigde calciumchloride dosering en de pH-daling die overeen komt met de vorming van 0,05 mmol calciumcarbonaat per liter.



*Figuur 1 Voorbeeld pH-verloop tijdens een meting van het Nucleërend Vermogen*

De calciumchloridedosering wordt gestart en de pH van het monster daalt (in figuur 1 daalt de pH van 7,82 naar 7,48). Dit wordt veroorzaakt door de vorming van de ionparen  $\text{CaCO}_3^0$  en  $\text{CaHCO}_3^+$ . Vervolgens wordt de pH omhoog gebracht door natronloog te doseren. De pH passeert tijdens de natronloogdosering de pH welke overeenkomt met de berekende eind-pH (8,50 minus de berekende pH-daling). Op dit moment begint de te meten tijd te lopen. De pH wordt op 8,50 gebracht. De SI bedraagt nu de gewenste waarde. Door de ingestelde oververzadiging zal calciumcarbonaat neerslaan op de aanwezige kiemen, dit uit zich in een pH-daling. De te meten tijd

wordt stopgezet wanneer de eind-pH bereikt is. De inductietijd is de tijd die het duurt totdat de berekende pH-daling is gerealiseerd.

In bijlage 2 wordt nader ingegaan op de achtergronden van het computerprogramma NUCLVERM. De werking met dit programma komt aan de orde bij de beschrijving van de uitvoering van de meting (hoofdstuk 8).

## 5 TOESTELLEN EN GLASWERK

Figuur 2 toont een foto met de Kiwa-opstelling voor de meting van het Nucleërend Vermogen.



Figuur 2 Foto van de Kiwa-opstelling voor de meting van het nucleërend vermogen

Deze opstelling bestaat uit:

- a1 een dubbelwandig bekglas met PVC-deksel;
- a2 een roermotor met vleugelroerder (0 tot 2000 min<sup>-1</sup>, regelbaar);
- a3 een pH-elektrode (Orion ROSS SURE-FLOW, of gelijkwaardig);
- a4 een pH-meter met een RS232C poort, pH-resolutie is 0,001 (Orion Model 720A, of gelijkwaardig);
- a5 een thermokoppel, PT-100 (ATC-Probe Orion, of gelijkwaardig);
  
- b1 een thermostaatbad (0 tot 100°C, nauwkeurigheid 0,5°C);
- b2 een kontaktthermometer (0 tot 25°C);
- b3 verbindingsslangen (4,0 m siliconenslang  $D_{\text{binnen}}=8$  mm);
  
- c1 een PC of laptop (486 of 386/286 met co-processor en RS232C poort);
- c2 een nul-modem kabel (aansluiting tussen pH-meter en PC);

- d1 een doseerburet, nauwkeurigheid 0,001 ml, instelbare doseersnelheid en doseervolume (Metrohm Dosimat 665, of gelijkwaardig);
- d2 twee wisseleenheden, 10 ml voor  $\text{CaCl}_2$  en NaOH (Metrohm, of gelijkwaardig);
- e een maatcilinder (1 liter, gecalibreerd op 800 ml bij 20°C) en een trechter.

Tekeningen van de opstelling en onderdelen zijn bij Kiwa verkrijgbaar.

## 6 REAGENTIA

- 6.1 Zoutzuur,  $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$ : Voeg 80,5 ml zoutzuur,  $c(\text{HCl})=37,6\%$  m/m toe aan 750 ml gedemineraliseerd water. Vul met gedemineraliseerd water aan tot 1 liter. Toepassing; het reinigen van het glaswerk.
- 6.2 Natriumhydroxide-oplossing,  $c(\text{NaOH}) = 100 \text{ mmol/l}$ : Vul een 100 mmol/l NaOH ampul aan tot 1000ml met gedemineraliseerd water en stel de titer van deze oplossing vast volgens NEN 3103 (Richtlijnen voor het stellen van de titer van titervloeistoffen).
- 6.3 Calciumchloride-oplossing,  $c(\text{CaCl}_2) = \text{circa } 3,00 \text{ mol/l}$ : Weeg 441 g gehydrateerd calciumchloride ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) af en voeg dit toe aan 500 ml gedemineraliseerd water. Warm het geheel al roerend op tot  $100^\circ\text{C}$ . Gebruik hiervoor een kookplaat met magneetroerder. Als de oplossing helder is, laat deze dan afkoelen tot kamertemperatuur. Vul de oplossing met gedemineraliseerd water aan tot 1 liter. Filtreer de oplossing over een  $0,45 \mu\text{m}$  membraanfilter en vervolgens over een  $0,05 \mu\text{m}$  membraanfilter. Bepaal het calciumgehalte op een honderste mol/l nauwkeurig volgens NEN 6446, aangepast voor water. Kleine afwijkingen van de  $3,00 \text{ mol/l CaCl}_2$  is mogelijk, echter de concentratie moet wel op een honderste nauwkeurig bepaald zijn of vastgesteld worden volgens NEN 6446, aangepast voor water (bepaling van het gehalte aan calcium in water met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie, o.a.g.  $0,1 \text{ mg/l}$ ).

## **7 VOORBEREIDEN VAN EEN METING VAN HET NUCLEËREND VERMOGEN**

### **7.1 Opstellen nucleatiemeting**

Stel de meting voor het Nucleërend Vermogen op (Hoofdstuk 5). Noodzakelijke voorzieningen zijn een afvoer en stromend water (koelwater voor het thermostaatbad). Zet de opstelling niet te dicht bij krachtstroom apparatuur. Elektro-magnetische straling en statische-elektriciteit kunnen storingen veroorzaken in de pH-meting.

### **7.2 Ijken van de pH-electrode en instellen van de pH-meter**

Ijk, na het opstellen van de meetopstelling, de pH-electrode. De elektrode wordt gebruikt bij een temperatuur van 20°C. Verwarm de bufferoplossingen daarom in afgesloten flesjes met behulp van het thermostaatbad tot 20°C. Ijk hiermee de elektrode volgens de procedure die wordt beschreven in de handleiding van de pH-meter. Plaats de elektrode na het ijken in het bekersglas.

Verwijder de temperatuur-opnemer (ATC-probe) van de pH-meter en stel handmatig de temperatuur in op 20°C. Controleer vervolgens of de nulmodem-kabel goed is aangesloten. Stel op de pH-meter de data/print instellingen in volgens de procedure die wordt beschreven in de handleiding van de pH-meter. Zie voor de standaardinstellingen paragraaf 8.3. De pH-meter verstuurt nu de pH-waarden naar de computer.

### **7.3 Reinigen en spoelen van het dubbelwandig bekersglas**

Reinig, na het ijken van de pH-electrode, het dubbelwandig bekersglas. Dit moet gebeuren om de eventueel aanwezige calciumcarbonaat-aanslag op het bekersglas, de roerder en de pH-electrode te verwijderen. Vul het bekersglas met 800 ml gedemineraliseerd water en voeg zoveel 1 M zoutzuur toe totdat de pH kleiner is dan 2 (circa 25 ml). Spoel het bekersglas drie keer na met gedemineraliseerd water.

## 8 UITVOERING VAN EEN METING VAN HET NUCLEËREND VERMOGEN

### 8.1 Monsterneming en inzetten van het monster

Voor het meten van het Nucleërend Vermogen is minimaal 2 liter monster nodig. Houd het tijdstip tussen monsterneming en de meting zo kort mogelijk (monsters mogen niet langer dan een uur blijven staan). Dit is om te voorkomen dat:

- de watersamenstelling in de tussentijd is veranderd;
- deeltjes aan de wand van de monsterfles gaan kleven;
- kiemvorming en groei van deeltjes op gaan treden.

Het wordt daarom aanbevolen om de meting op lokatie dicht bij het monsternemingspunt uit te voeren.

Spoel de maatcilinder, het bekersglas, de elektrode en de roerder na met het te meten monster. Meet vervolgens nauwkeurig 800 ml monster af met behulp van de maatcilinder. Vul het bekersglas met het monster, dicht de vulopening in de deksel af en zet het toerental van de roerder op 250 omwentelingen per minuut (stand 4). Controleer de temperatuur van het warmtebad (20,0°C) en stel indien nodig de thermostaat bij. Laat het monster nu in circa 20 minuten opwarmen tot 20,0° C.

### 8.2 Analyse van de watersamenstelling

De analyse van de watersamenstelling is noodzakelijk voor de berekening van de doseringen. Het heeft de voorkeur om de watersamenstelling op lokatie te bepalen overeenkomstig genormaliseerde bepalingmethode. Dit om aangroei, oplossen of agglomeratie van deeltjes te voorkomen. Het betreft:

- de temperatuur in °C, volgens NEN 6414;
- de pH, volgens NEN 6411;
- de ionensterkte in mmol/l, volgens NEN 6535;
- het waterstofcarbonaatgehalte in mmol/l, volgens NEN 6531/6532;
- het calciumgehalte in mmol/l, volgens DIN 38406 Deel 3.

De ionensterkte kan worden bepaald uit de bepaling van de soortelijke geleiding (NEN 6412). Als de soortelijke geleiding van een watermonster is bepaald en kleiner is dan 100 mS/m, kan de ionensterkte worden geschat met de formule:

$$I = 0,165 \cdot \tau_{20}$$

waarin:

I is de ionensterkte, in mmol/l

$\tau_{20}$  is de soortelijke geleiding bij 20 °C, in mS/m.

Vul de watersamenstelling in op het analyseformulier "*bepaling van het Nucleërend Vermogen*" (bijlage 3).



### 8.3 De instellingen ingeven

De eerste keer wordt de meting altijd uitgevoerd met de standaard-instellingen, te weten:

volume watermonster	:	800	ml
concentratie NaOH	:	0,10	mol/l
concentratie CaCl <sub>2</sub>	:	3,xx	mol/l (zie paragraaf 6.3)
temperatuur	:	20	°C
in te stellen SI	:	1,75	-
data/print mode	:	5	sec.

Met deze standaard-instellingen kunnen inductietijden gemeten worden tussen de 10 minuten en één uur. Wordt er verwacht dat de inductietijd langer is dan één uur dan moet de data/print mode gewijzigd worden naar 10 seconden (het programma kan namelijk maar 800 datapunten opslaan). Is de inductietijd korter dan 10 minuten, dan moet de meting opnieuw worden uitgevoerd, waarbij de in te stellen SI verlaagd wordt naar 1,50.

### 8.4 De doseringen berekenen

Start het computerprogramma *Nucleërend Vermogen* op door achter de DOS-prompt te typen:

**NUCLVERM**

gevolgd door het aanslaan van de <Enter>-toets.

```

      NUCLEATIE
Berekening van de pH en de dosering van natronloog voor de meting
van het Nucleërend Vermogen van Drinkwater en vastlegging van de
verkregen resultaten

Copyright en informatie bij:
KIWA N.V.
Sectie Conditionering
Postbus 1072
3430 BB NIEUWEGEIN
03402 - 69511

Geef <RETURN>
```

Het programma begint met het titelblad. Op dit titelblad staan het adres en het telefoonnummer van Kiwa N.V. weergegeven. Geef <Enter>

```

NUCLEATIE

Instellingen

Volume watermonster 0.80 liter
Concentratie CaCl2 2.98 mol/l
Concentratie NaOH 0.10 mol/l
Temperatuur 20.00 °C
In te stellen SI 1.75

Instellingen OK [J/N]: J

```

Het programma geeft vervolgens een overzicht van de standaard-instellingen (zie paragraaf 8.3). Controleer de instellingen. Let daarbij vooral op de concentratie van de CaCl<sub>2</sub>-oplossing en de in te stellen SI. Verander indien nodig de instellingen met behulp van de cursortoetsen en de <Delete>-toets. Geef <j> indien de instellingen kloppen.

```

NUCLEATIE

Watersamenstelling

Naam invoerfile: kiwa.dat
Proefnaam: tap Nieuwegein

Calcium 1.82 mmol/l
Waterstofcarbonaat 4.30 mmol/l
Ionsterkte 8.03 mmol/l
pH 7.85
Temperatuur 20.00 °C

Watersamenstelling OK [J/N]: J

Watersamenstelling naar file [J/N]: J

Naam uitvoerfile: kiwa.dat

```

Vervolgens vraagt het programma om een invoerfile. De invoerfile bevat de watersamenstelling. Bestaat er nog geen invoerfile geef dan een <Enter> en vul de watersamenstelling in. Bestaat er wel een invoerfile, type dan de naam van de invoerfile en geef dan een <Enter> gevolgd door <j>.

Het programma wil nu weten of deze watersamenstelling bewaard moet worden.

Indien u de file wilt bewaren geeft u een <j>. Type de filenaam en geef de file de extensie ".DAT". Geef <Enter>.

```

NUCLEATIE

In te stellen pH      : 8.50
Ingestelde SI        : 1.75
Dosering CaCl2       : 1.90 ml
Doseertijd CaCl2     : 36 sec
Dosering NaOH        : 3.65 ml
Doseertijd NaOH      : 109 sec
pH daling bij inductietijd : 0.054

Geef <RETURN> en begin met meten, of geef
<ESC> als u geen meting wilt uitvoeren:

```

Zodra de file is opgeslagen begint het programma de berekening uit te voeren. De berekening is afgelopen indien het programma het hierboven weergegeven scherm vertoont.

Vul de berekende doseringen en de berekende pH-daling in op het analyse formulier "*Bepaling van het Nucleërend Vermogen*" (bijlage 3).

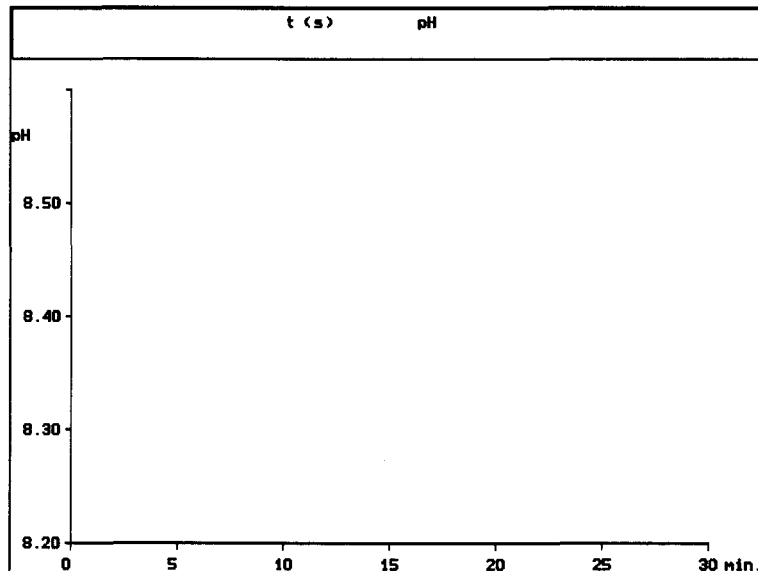
## 8.5 Calciumchloride en natronloog doseren

Zeer grote plaatselijke oververzadigingen moeten tijdens het doseren van de calciumchloride en de natronloog worden voorkomen. Deze oververzadigingen, welke veroorzaakt worden door te snel te doseren, kunnen namelijk spontane kiemvorming tot gevolg hebben. Vandaar dat het programma een minimale doseertijd voor beide doseringen berekent. De doseersnelheid, voor de buret, wordt in milliliters per minuut ingesteld. Daarvoor moet het berekende volume gedeeld worden door de doseertijd en vermenigvuldigd met 60.

Nadat de benodigde doseringen zijn berekend en het monster is opgewarmd tot 20 °C kan de calciumchloride en de natronloog worden gedoseerd. De buret wordt ingesteld met de berekende parameters voor de calciumchloride dosering (volume en doseersnelheid). Spoel vervolgens de buitenkant van de pipet grondig schoon met gedemineraliseerd water en maak deze droog met behulp van een tissue.

Stel het toerental van de roermotor in op 500 min<sup>-1</sup> (stand 8). Open de doseeropening in het deksel van het bekglas.

Geef een <Enter> op de computer (laatste scherm paragraaf 8.4) zodat het programma data van de pH-meter begint te lezen. Het scherm op de volgende bladzijde verschijnt.



Plaats het uiteinde van de pipet ter hoogte van de vleugelroerder en start de dosering. Tijdens het doseren van de calciumchloride zal de pH dalen. Verwissel het opzetstuk met calciumchloride voor het opzetstuk met natronloog nadat de gewenste hoeveelheid calciumchloride gedoseerd is.

Op de buret wordt nu alleen de berekende doseersnelheid ingesteld. Spoel de pipet grondig met gedemineraliseerd water en droog deze weer af.

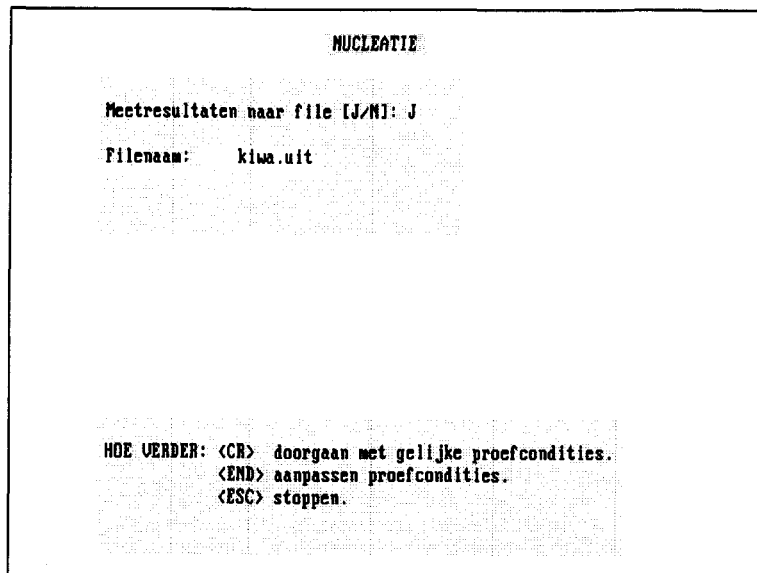
Plaats het uiteinde van de pipet weer ter hoogte van de vleugelroerder. Doseer handmatig naar een pH van 8,50. Verwijder de pipet, sluit de doseeropening en breng het toerental van de roermotor weer terug op 250 omwentelingen per minuut (stand 4).

Druk op <Alt> om de berekende pH-daling in de grafiek op het beeldscherm te tonen. Schrijf de totaal gedoseerde hoeveelheid natronloog op het formulier 'Bepaling van het Nucleërend Vermogen' (bijlage 3). De meting van het Nucleërend Vermogen loopt.

## 8.6 De meting onderbreken

Indien de meting moet worden beëindigd of afgebroken (bijvoorbeeld als de berekende pH-daling is gerealiseerd) wordt eerst de <Ctrl> en vervolgens de <Alt> toets ingedrukt.

Op het scherm verschijnt de mededeling <meting afgebroken>. Sla vervolgens de <Enter>-toets aan. Het programma vraagt nu of de meetresultaten bewaart moeten worden. Geef de uitvoerfile een herkenbare naam (maximaal 8 karakters), bijvoorbeeld de datum en het bijbehorende monsterpunt, met de extensie ".UIT".



## 8.7 Afsluiting van de meting

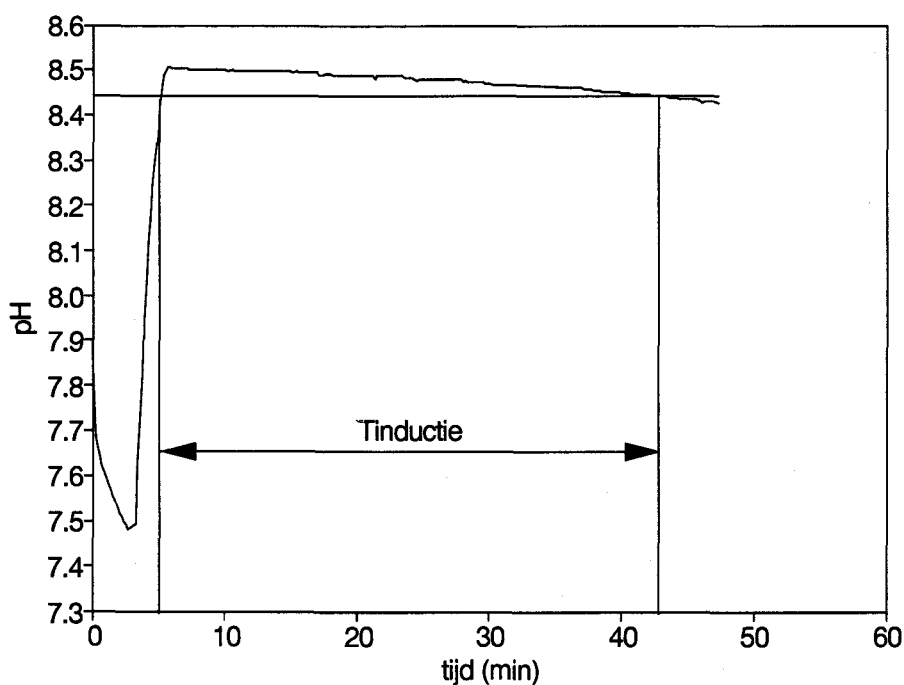
Vul na elke meting het dubbelwandig bekersglas, de pH-elektrode en de roerder met 800 ml gedemineraliseerd water en voeg daarbij 1 M HCl toe totdat de pH kleiner is dan 2. Spoel hierna alles minimaal driemaal grondig na met gedemineraliseerd water.

## 9 DE INDUCTIETIJD BEPALEN UIT DE MEETRESULTATEN

De inductietijd is gedefinieerd als de tijd die het duurt totdat 0,05 mmol calciumcarbonaat per liter is neergeslagen (hoofdstuk 4). Deze 0,05 mmol/l wordt aangegeven door de berekende pH-daling. Wordt de definitie nu vertaald naar de praktijk, dan is de inductietijd als volgt gedefinieerd:

$t_{ind}$  = de tijd, die het duurt, totdat de berekende pH-daling is gerealiseerd

Daarbij is het tijdstip waarop de tijd begint te lopen, het punt waarop de pH tijdens de natronloog dosering, door de berekende eind-pH gaat (zie figuur 3).



*Figuur 3 Voorbeeld meting van het Nucleërend Vermogen*

Als de pH 8,50 bedraagt is de SI op de gewenste waarde. Door de ingestelde oververzadiging zal calciumcarbonaat neerslaan op de aanwezige kiemen. Dit uit zich in een pH-daling. De inductietijd kan vanuit het figuur, welke tijdens de meting ontstaat, ruw bepaald worden (in dit voorbeeld circa 37 min).

Om de inductietijd exact te bepalen moet de uitvoerfile worden ingelezen in een spreadsheet programma (in dit voorbeeld Quattro Pro). De uitvoerfile is een tekstfile maar kan indien nodig worden omgezet naar alleen cijfers met behulp van het spreadsheet programma. Wanneer de uitvoerfile is ingelezen wordt eerst de eind-pH berekend:

$$\text{pH-eind} = 8,500 - \text{de berekende pH-daling}$$

Stel de berekende pH-daling is 0,058 dan is pH-eind:

$$\text{pH-eind} = 8,500 - 0,058 = 8,442$$

pH-eind (Teind) is dezelfde pH-waarde als de pH-waarde waarbij de meettijd begint te lopen (Tbegin), zie figuur 3. Zoek nu deze twee pH-waarden met de bijbehorende tijdstippen (zie figuur 4).

	B	C	D	E	F	G	H	I
30	pH	tijd						
31		(sec)						
32	7.848	0						
33	7.687	10.4						
34								
35	8.357	295.1						
36	8.441	305.6	<----- Tbegin					
37	8.467	315.1						
38	8.488	325.5						
39	8.501	477.5						
40								
41	8.446	2481.3						
42	8.446	2491.7						
43	8.445	2501.5						
44	8.445	2511.9						
45	8.445	2521.7						
46	8.443	2531.5						
47	8.443	2541.9						
48	8.443	2551.7						
49	8.443	2562.1						
50	8.442	2572.5	<----- Teind					
51	8.441	2581.7						

Figuur 4 Het bepalen van de inductietijd met behulp van een spreadsheet programma

$$t_{\text{inductie}} = t_{\text{eind}} - t_{\text{begin}}$$

In het voorbeeld van figuur 4 betekent dit:

$$t_{\text{inductie}} = 2572,5 - 305,6 = 2266,9 \text{ s} = 37,8 \text{ minuten}$$

Het komt vaak voor dat de twee gezochte pH-waarden niet op een duizendste pH-eenheid overeenkomen met de berekende eind-pH. Dit komt vaker voor bij het vaststellen van Tbegin dan bij het vaststellen Teind. Neem in dit

geval de dichtsbijliggende waarde. Bij het bepalen van  $T_{\text{eind}}$  kan het ook voorkomen dat van meerdere achterelkaar staande logpunten de pH overeen komt met de berekende eind-pH. De pH-daling vindt dan langzaam plaats (lange inductietijden). Neem in dit geval de middelste pH-waarde met bijbehorende tijd.



## 10

## EVALUATIE RESULTATEN METING NUCLEËREND VERMOGEN

Er zijn nog geen grenswaarden bekend waaraan de inductietijd moet voldoen om problemen met kalkafzetting te voorkomen. Eén van de projecten in het VEWIN-onderzoekprogramma is er op gericht om een dergelijke grenswaarde te formuleren. Dit onderzoek wordt uitgevoerd onder begeleiding van de Kiwa-Projectbegeleidingsgroep Kalkafzetting.

Ondanks dat voor de uitkomsten van de meting nog geen criteria beschikbaar zijn (absolute waarden) kan de meting wel al worden ingezet bij optimalisatie van onthardingsreactoren of andere trend bepalingen (relatieve waarden). Bovendien kan met de meting een indruk worden verkregen van het kalkafzettend vermogen door de uitkomsten te vergelijken met uitkomsten die op andere lokaties zijn verkregen. In tabel 1 is een overzicht opgenomen van een aantal metingen van het nucleërend vermogen van drinkwater, zoals dat in Nederland wordt gedistribueerd. In bijlage 5 staan voorbeelden van toepassingen weergegeven.

*Tabel 1 Inductietijden, gemeten in monsters van verschillende typen drinkwater in Nederland*

Lokatie	$T_{ind}$ (minuten)	Opmerkingen
1	12	Met natronloog onthard water
2	15	Hard water
3	21	Hard water
4	35	
5	< 10 ( $T_{ind SI=1,5} < 10$ )	Met kalkmelk onthard water
6	30	Zacht water, opgehard met marmerfiltratie
7	165	Monster genomen in voorzieningsgebied
8	16	Monster genomen in voorzieningsgebied

## 11 VERSLAG

Vermeld in het verslag:

- de eventuele code van het monster;
- de instellingen waarbij de meting is uitgevoerd:
  - . het volume van het monster (standaard: 800 ml);
  - . de molariteit van de calciumchloride-oplossing (standaard circa 3,00 mol/l);
  - . de molariteit van de natronloogoplossing (standaard 0,10 mol/l);
  - . de temperatuur (standaard: 20 °C);
  - . de SI (standaard 1,75 of 1,5);
- de watersamenstelling van het monster:
  - . het calciumgehalte in mmol/l;
  - . het waterstofcarbonaatgehalte in mmol/l;
  - . de ionsterkte in mmol/l;
  - . de pH;
  - . de temperatuur waarbij het water is geanalyseerd in °C. Indien de verschillende bepalingen bij verschillende temperaturen zijn uitgevoerd hier de temperatuur opgeven waarbij de pH is gemeten.
- de door het programma berekende doseringen:
  - . voor calciumchloride in ml;
  - . voor natronloog in ml;
- de werkelijk gedoseerde hoeveelheden
  - . calciumchloride in ml;
  - . natronloog in ml;
- de door het computerprogramma NUCLVERM berekende pH waarbij 0,05 mmol/l calciumcarbonaat is neergeslagen
- de meetwaarden van de pH in de tijd;
- de inductietijd die hieruit is bepaald in min.

Het computerprogramma NUCLVERM heeft de optie om een standaard-verslag aan te maken, door ervoor te kiezen de meetresultaten naar een file te schrijven. Alle meetwaarden van de pH in de tijd worden dan echter weergegeven. Om het verslag niet al te lang te maken heeft het de voorkeur om de meetwaarden in een grafische vorm weer te geven. Een voorbeeld-verslag is opgenomen in bijlage 4.

De uitkomst van de meting van het nucleërend vermogen wordt in rapporten opgegeven in de eenheid minuten, met 1 decimaal. Bijvoorbeeld:

$$t_{\text{ind}} = 15,2 \text{ min.}$$

Indien de inductietijd bij een SI van 1,75 korter is dan 10 minuten, en de meting is herhaald bij een SI van 1,5 wordt dit als volgt beschreven:

$$t_{\text{ind}} < 10 \text{ min, } t_{\text{ind SI}=1,5} = 22,7$$

AMMERS, M. VAN: 1982. *H<sub>2</sub>O* 15, pp. 485

EEKEREN, M.W.M. VAN, H. BRINK en TH.J.J. VAN DEN HOVEN: 1991. '*Ontharden van drinkwater: recent onderzoek in Nederland*'. De Ingenieur, 103 nr. 2, pp. 16-19.

EELHOOT, J.M.J.M. VAN, K.J. HOOGSTEEN, B.J.A.M. HARING en M.W.M. VAN EEKEREN: 1991. '*Problemen met kalkafzetting*'. *H<sub>2</sub>O* 24 nr. 12, pp. 310-314.

EELHOOT, J.M.J.M. VAN, M.W.M. VAN EEKEREN en H. BRINK: 1992. '*Kiwa-workshop: Voorkomen en voorkomen van kalkafzetting*'. *H<sub>2</sub>O* 25 nr. 25, pp. 697-699.

MERKS, C.W.A.M., M.M. NEDERLOF: 1995. '*Stand van zaken ontharden in korrelreactoren in Nederland*'. SWE 95.001, Nieuwegein.

MOREL, F.M.M. and J.G. HERING: 1993. '*Principles and applications of aquatic chemistry*'. Wiley & Sons, London.

NEDERLANDS NORMALISATIE INSTITUUT: 1990. '*Nederlandse Praktijk Richtlijn 6538 - Toelichting bij de bepaling van agressiviteit ten opzichte van calciumcarbonaat en de berekening ten behoeve van de ontzuring volgens NEN 6533 en 6536*'.

PLUMMER, L.N. en E. BUSENBERG: 1982. '*The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O solutions between 0 and 90°C*'. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 46, pp. 1011-1040.

SONTHEIMER, H., P. SPINDLER en U. ROHMAN: 1980. '*Wasserchemie für Ingenieure*'. Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe. ZfGW-Verlag GmbH, Frankfurt/Main.

STUMM, W. en J.J. MORGAN: 1982. '*Aquatic chemistry*'. Wiley & Sons, London.

**BIJLAGE 1**  
**Samenstelling van de Werkgroep Kalkafzetting**

***van de tweede helft van 1989 tot 8 juni 1994***

ir. J.M.J.M. van Eekhout (voorzitter)  
NV Waterleidingmaatschappij Gelderland

ir. H. Brink (secretaris)  
Kiwa N.V.

ing. C.A. van Bennekom (tot en met 1992)  
Stichting Waterlaboratorium Oost

ir. R.H.M. Bos  
NV Waterleidingmaatschappij 'Drenthe'

drs. L.A.C. Feij  
Stichting Waterleidinglaboratorium Zuid

ir. W.G.J. van der Meer  
NV Waterleiding Friesland

ing. J. Poortenga  
NV Waterleidingmaatschappij 'Drenthe'

drs. P.G.G. Slaats  
Kiwa N.V.

ing. E.A.M. van Soest  
Gemeentewaterleidingen Amsterdam

***na 8 juni 1994***

drs. M.J.C. van Raalte (voorzitter)  
NV Waterleiding Friesland

ir. H. Brink (secretaris)  
Kiwa N.V.

drs. L.A.C. Feij  
Stichting Waterleidinglaboratorium Zuid

drs. P.G.G. Slaats  
Kiwa N.V.

drs. G. Veenendaal  
Stichting Waterlaboratorium Noord

ing. E.A.M. van Soest  
Gemeentewaterleidingen Amsterdam

P.P.R. Vaal  
NV Delta Nutsbedrijven

## BIJLAGE 2

### Achtergronden bij het computerprogramma NUCLVERM

Het computerprogramma NUCLVERM.EXE is gebaseerd op het computerprogramma 'TACC90.EXE'. Het rekenhart is identiek. Voor de berekeningen van de doseringen calciumchloride en natronloog zijn twee extra iteraties toegevoegd. De structuur van het programma is als volgt.

- Berekening watersamenstelling zonder doseringen:
  - . Berekening van de evenwichtsconstanten bij 20 °C;
  - . Iteratie van de ionsterkte
    - . Berekening van de activiteitscoëfficiënten
    - . Iteratie ionparen  $\text{CaHCO}_3^+$  en  $\text{CaCO}_3^0$
  - . Berekenen van de  $\text{SI}_{20}$
- Berekening doseringen:
  - . iteratie hoeveelheid calciumchloride
  - . iteratie hoeveelheid natronloogtot een pH van 8,5 en totdat  $\text{SI}_{20} = \text{SI}_{\text{ingesteld}}$ .

Elke iteratie bestaat uit de volgende stappen:

- initialiseren door een ondergrens en bovengrens van de te berekenen component te definiëren
- een nieuwe schatting maken (halveringsmethode)
- met deze schatting de evenwichtssamenstelling berekenen
- toetsen of de nieuw berekende waarde van de component te hoog of te laag is, en daarmee de ondergrens en bovengrens aanpassen
- stoppen als het verschil tussen onder- en bovengrens kleiner wordt dan de beoogde nauwkeurigheid.

Formules met nadere toelichting zijn gegeven in de 'handleiding TACC90 versie 1.2'(SWS 94.504, september 1994).

### BIJLAGE 3

#### Analyseformulier bij de meting van het nucleërend vermogen

##### Lokatie

Pompstation :  
Datum :

##### Monstername

Omschrijving monster :  
Door :  
Tijdstip :  
Temperatuur : (°C)

##### Analyse watersamenstelling

Door :  
Tijdstip :

Naam invoerfile :  
[Ca<sup>2+</sup>] : (mmol/l)  
[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] : (mmol/l)  
Ionensterkte : (mmol/l)  
pH : (-)  
Temperatuur : (°C)

Geleidbaarheid : (µS/cm)  
[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] : (mmol/l)

##### Uitvoer

Naam uitvoerfile :  
SI : (-)  
Molariteit CaCl<sub>2</sub>-oplossing : (mol/l)

CaCl<sub>2</sub>-dosering : (ml)  
Doseertijd CaCl<sub>2</sub> : (sec)  
NaOH-dosering : (ml)  
Doseertijd NaOH : (sec)  
pH-daling bij 0,05 mmol/l CaCO<sub>3</sub> ↓ : (-)

##### Meetresultaten

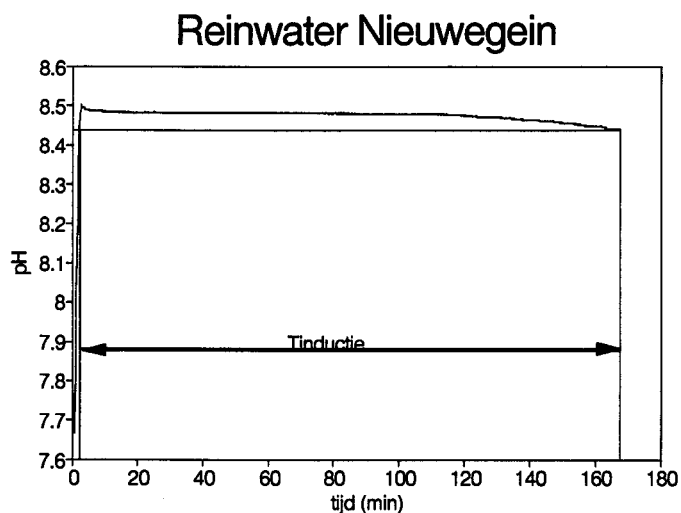
NaOH gedoseerd tot pH = 8,50 : (ml)  
T<sub>begin</sub> : (sec)  
T<sub>eind</sub> : (sec)  
T<sub>inductie</sub> ((T<sub>eind</sub> - T<sub>begin</sub>)/60) : (min)

##### Opmerkingen:

**BIJLAGE 4**  
**Voorbeeld van een verslag van de meting**

Datum: 7 december 1993

Code : 071293



**Instellingen**

Volume monster : 0.80 liter  
Concentratie  $\text{CaCl}_2$  : 2.98 mol/l  
Concentratie NaOH : 0.10 mol/l  
Temperatuur : 20.0 °C  
In te stellen SI : 1.75

**Watersamenstelling**

$[\text{Ca}^{2+}]$  : 1.82 mmol/l  
 $[\text{HCO}_3^-]$ : 4.29 mmol/l  
 $\mu$  : 8.02 mmol/l  
pH : 7.85  
 $T_{\text{leidingnet}}$  : 11.0 °C

**Uitvoer berekeningen**

$\text{CaCl}_2$  dosering : 1.90 ml  
Doseertijd  $\text{CaCl}_2$  : 38 sec  
NaOH dosering : 3.69 ml  
Doseertijd NaOH : 107 sec  
pH-daling bij 0,05 mmol/l  $\text{CaCO}_3 \downarrow$  : 0.053

**Resultaten**

NaOH gedoseerd tot pH = 8.50 : 3.21 ml  
Inductietijd : 164.4 min

## BIJLAGE 5

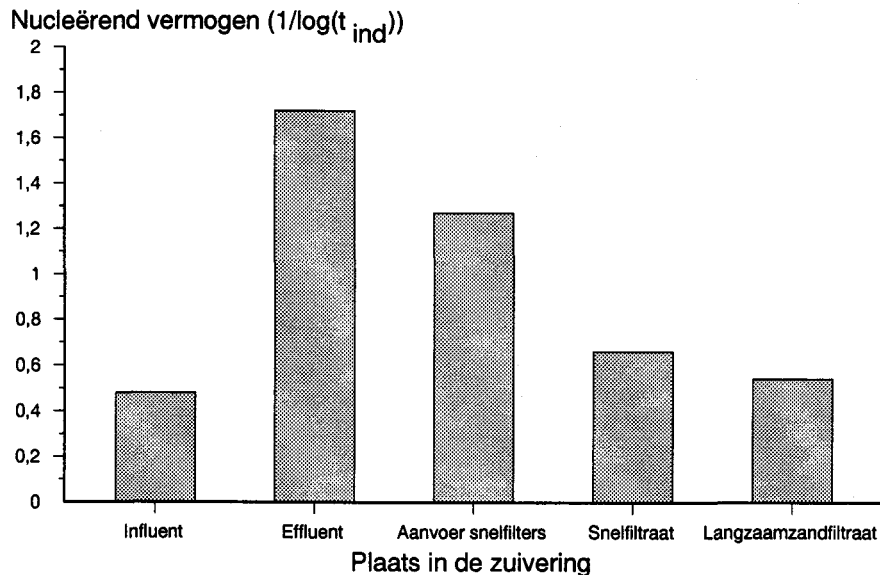
### Voorbeelden toepassingen meting van het Nucleërend Vermogen

Een neveneffect van ontharding is dat er microkristallen calciumcarbonaat worden gevormd door een mogelijk hoge oververzadiging in de reactor. In de onderstaande tabel staan inductietijden weergegeven van water op verschillende plaatsen in de zuivering. Op het desbetreffende pompstation wordt met kalkmelk onthard.

Tabel 2 Resultaten metingen nucleërend vermogen op verschillende plaatsen in de zuivering (bij ontharding met kalkmelk).

SI = 1,5 (-)	Influent reactor	Effluent reactor	Filtraat
$t_{ind}$ (min)	91,4	1,3	15,1

Uit de tabel blijkt dat bij ontharding microkristallen calciumcarbonaat worden gevormd. Door de nageschakelde filters wordt een gedeelte van deze microkristallen verwijderd. De inductietijd (SI=1,5) van het filtraat is 15,1 minuten. Dit duidt op een relatief grote hoeveelheid microkristallen in het filtraat (ter vergelijking: voor het effluent van reactoren waarin met natronloog wordt onthard zijn inductietijden gemeten, die variëren tussen 12 en 35 minuten).



Figuur 1 Het nucleërend vermogen van het water op verschillende plaatsen in de zuivering op een pompstation waar onthard wordt met kalkmelk.

Figuur 1 geeft de resultaten van de meting van het Nucleërend Vermogen van het water op verschillende plaatsen in de zuivering op een ander pompstation waarin eveneens met kalkmelk wordt onthard. Op de y-as is de



grootheid  $1/\log(t_{\text{ind}})$  uitgezet. Dit is een maat voor de hoeveelheid aanwezige microkristallen.

Uit de figuur blijkt dat ook bij de ontharding op dit pompstation microkristallen calciumcarbonaat worden gevormd. Door menging van het reactoreffluent met niet-onthard water wordt de hoeveelheid microkristallen in het water, dat naar de nageschakelde filters wordt geleid, verlaagd. In de nageschakelde snelfiltratie worden de meeste microkristallen verwijderd, maar ten opzichte van het ingenomen water is nog wel een verhoging te zien. Door de langzaamzandfiltratie wordt het aantal microkristallen terug gebracht tot een nivo vergelijkbaar met het ingenomen water.