

Kalkudfældninger og blødgøring

Der er i de senere år kommet meget fokus på dansk drikkevands høje indhold af kalk og de gener som det hårde vand medfører for forbrugeren. Det medfører overvejelser om vandet skal blødgøres. Blødgøring er allerede implementeret på flere vandværker, og er efterhånden udbredt i private husstande og virksomheder. Men hvornår er vandet hårdt, hvor meget kalk udfældes, og hvordan blødgøres vandet?

MARTIN RYGAARD

Hvad er hårdt vand?

I Danmark måles vandets hårdhed som koncentrationen af calcium og magnesium, selvom hårdhed oprindeligt dækker alle divalente metalkationer i vandet. I de fleste tilfælde udgør calcium og magnesium den dominerende del af hårdheden, men der kan være lokaliteter hvor fx strontium også kan bidrage. Af hensyn til internationale sammenligninger bør hårdhed angives i millimol eller omregnet til mg/L som CaCO_3 . I Danmark er der tradition for at bruge tyske hårdhedsgrader $^\circ\text{dH}$, defineret ud fra molvægten af calciumoxid CaO , således at:

$$1 \text{ mmol hårdhed} = 100 \text{ mg CaCO}_3 = 56,1 \text{ mg CaO} = 5,6^\circ\text{dH}$$
$$1^\circ\text{dH} = 10 \text{ mg CaO} = 17,8 \text{ mg CaCO}_3 = 0,178 \text{ mmol hårdhed}$$

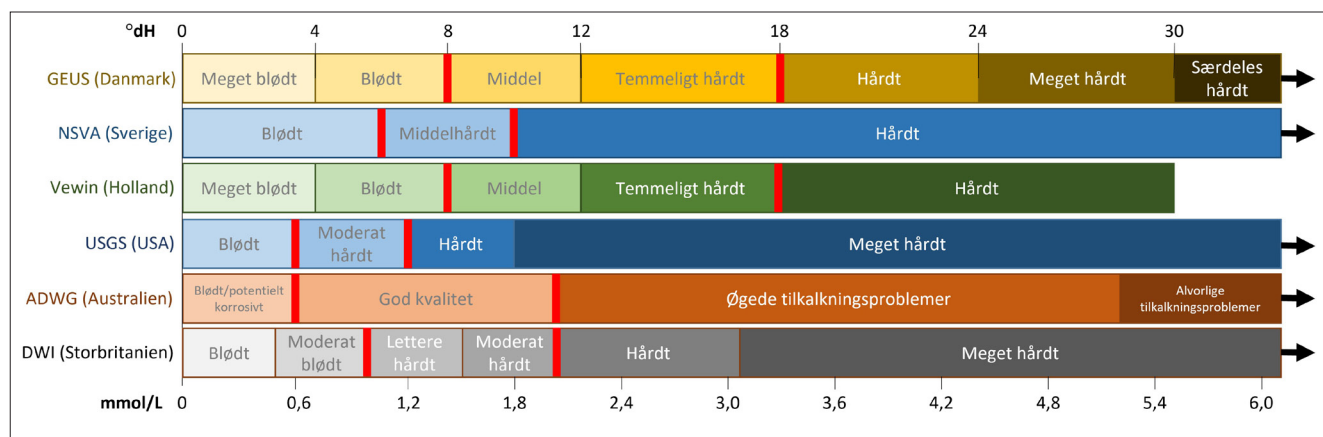
I USA defineres vand som moderat/jævnt hårdt allerede fra 0,6 mmol/L (3°dH) og meget hårdt over 1,8 mmol/L (10°dH), mens vi i Danmark først bruger betegnelsen middelhårdt fra 1,4 mmol/L og meget hårdt over 4,3 mmol/L. På tværs af flere lande, er der dog enighed om, at vand under 0,7 mmol/L er blødt og over 3,2 mmol/L er det hårdt eller meget hårdt, mens ca. 1,8 mmol/L oftest kan betegnes middel/passende (Figur 1).

Store dele af Danmarks drikkevandsforsyning indvindes fra kalkmagasiner, hvor grundvandet har opnået ligevægt med kalken. På vandets vej fra jordoverfladen til grundvandsmagasinet kan atmosfærisk CO_2 , bionedbrydning, nitrifikation og pyritoxidation tilføre vandet syre og i kalkmagasinet opløse calcium, hydrogencarbonat og andre mineraler til

drikkevandet til der opstår ligevægt /1/. Dette forklarer, hvorfor 64-69% af de danske vandværker og den producerede vandmængde må betegnes som hårdt drikkevand. Kun 9% af vandværkerne leverer vand betegnet som blødt, mens ca. 25% af danske vandforsyninger og deres udpumpede vandproduktion kan betegnes som middel/passende hårdhed efter internationale standarder (Tabel 1).

Kalkudfældningspotentialet (CCPP)

Hårdheden er ikke et direkte udtryk for, hvor meget kalk, der vil udfældes i rør og installationer, i elkedlen, eller brusenichen. Det er derfor vanskeligt at anbefale et optimalt hårdhedsniveau. Kalkudfældningspotentialet (CCPP, efter Calcium Carbonate Precipitation Potential) er formentlig et bedre udtryk for kalkafsætningen, vi oplever i vandsystemet og hos forbrugeren. CCPP er et teoretisk udtryk for mængden af calciumcarbonat [mmol/L] der skal opløses eller udfældes for at vandet



Figur 1. Hårdhedsdefinitioner i udvalgte lande. Oversat til dansk af forfatteren. Røde markeringer viser grænsen til henholdsvis betegnelserne blødt og hårdt vand.

opnår ligevægt. CCPP afspejler således forsyningens og forbrugers oplevelser af kalkudfældninger, som udover hårdheden afhænger af vandets pH, temperatur, ionstyrke, bufferkapacitet, og konkurrerende kompleksdannelse. Der kan være hårdt vand, hvor CCPP er meget lav, eller negativ, dvs. vandet er kalkopløsende, på trods af høje calciumkoncentrationer. For at beregne CCPP kræves det, at pH, alkalinitet, temperatur og calciumkoncentration er kendt. En mere præcis CCPP-beregning opnås, når også Mg, Na, K, Cl, PO₄, NO₃, og SO₄ kendes. En metodebeskrivelse til beregning af CCPP findes i /3/.

Blandt 2641 danske vandværker fordelte den beregnede CCPP sig mellem -2,5 mmol/L og 0,73 mmol/L ved 10°C (Figur 2). Overraskende viste det sig, at 29% af vandværkerne har leveret vand med en negativ CCPP, dvs. potentielt kalkopløsende. Når vandet opvarmes, stiger CCPP og ved 60°C er blot 4% af CCPP-værdierne negative. Når vandet forlader vandhanen eller brusehovedet, forøges CCPP-værdierne yderligere, da CO₂ frigives til atmosfæren, så blot 2% af både vandværker og den udpumpede mængde vand var negative ved 10°C (Figur 2). I dette åbne system var CCPP-værdierne fordelt mellem -1,7 og 3,3 mmol/L.

CCPP-beregningen fortæller at 98% af forbrugerne i de undersøgte vandforsyninger vil have oplevet drikkevandet som kalkfældende, fordi opvarmning og kontakt med luft øger CCPP og dermed drives kalkaflejring i elkedlen, badeværelset mv.

Kalkudfældningen i vandforsyningen eller hos forbrugeren kan skitses i fire trin /4/: 1) Først skal opløste ioner mødes og danne svagt opløselige saltmolekyler, der 2) danner mikrokrystaller, som 3) samles i større krystaller. 4) til sidst bliver krystalstrukturene store og falder til bunds eller sætter sig fast på rør eller installationer. Vandets bevægelse og andre fysiske påvirkninger har vist sig at have betydning for dannelsen af mikrokrystaller, de tungere krystalstrukturer og udfældningen på installationsmaterialer. Krystalliseringsprocessen er ud over CCPP vigtig for hastigheden og mængden af kalkudfældninger. Ujævne overflader, suspendede partikler eller eksisterende kalkminerale kan accelerere kalkudfældningen /4/.

Kalkudfældningens effekter

Traditionelt set har vandforsyninger ønsket, at drikkevandet var svagt kalkfældende, som led i en korrosionsbeskyttelse. Kalkaflejring og -partikler kan lukke små revner i rørledninger og danne et beskyttende lag på indersiden af rørene. Tidligere mente man, at kalkbelægning på rør var en generelt effektiv beskyttelse

Table 1. Hårdheden (Ca + Mg) af dansk drikkevand som den fordelte sig i den seneste udvidede drikkevandsprøve (afgang værk) fra danske vandværker registreret i Jupiterdatabasen februar 2022 /2/. Den udpumpede vandmængde er oplyst af GEUS og kendes for 51% af de 2641 værker med en udvidet drikkevandsprøve. Hårdhedskategorier tilpasset internationale konventioner (jf. Figur 1).

	mmol/L	°dH	Vandværker	Vandproduktion
Blødt	<1,4	<8	9%	8%
Middelhårdt	1,4-2,1	8-12	26%	23%
Hårdt	2,1-3,2	12-18	46%	42%
Meget hårdt	>3,2	>18	18%	27%
Antal værker			2641	1351
Vandmængde (10 ⁶ m ³)			Ukendt	278

mod korrosion, men siden 1980'erne har det været anerkendt, at korrosion af jern, kobber/messing mm. ikke påvirkes af kalkaflejringerne /5/, ligesom udbredelsen af plastrør må have ændret betydningen af korrosionseffekter i ledningsnet.

Alt for store kalkudfældninger kan skabe problemer på vandværker, hvor sandfiltre tilstoppes og behovet for skyllevand øges. I ledningsnettet kan rør tilstoppes og over tid blive så snævre, at det påvirker forsyningstrykket til gene for forbrugeren. Kraftige kalkaflejring i rør og beholdere kan skabe lommer med lange opholdstider eller iltfattige forhold, som er problematiske for den mikrobielle vandkvalitet.

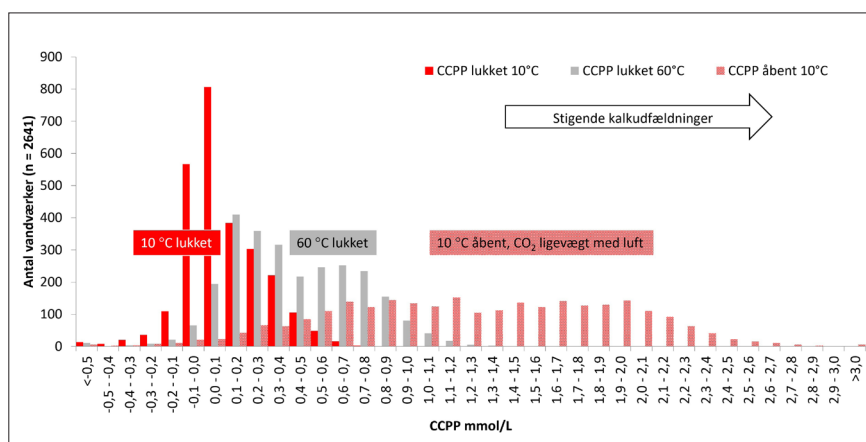
Hos forbrugeren sætter kalken sig i varme-anlæg, elkedler, vaskemaskiner, badeværelser og køkkener, ligesom at perlatorer i vandhaner stoppes til og toiletters skyllefunktion reduceres og skal løbende vedligeholdes /6/. Det koster kemikalier, knofedt og tid at holde kalken væk, og flere studier har vist, at det er økonomisk og miljømæssigt ønskeligt at reducere vandets kalkfældningspotentiale centralt på vandværket /7/. Hollandske studier har vist, at selvom vandbehandlingen kræver flere ressourcer, kan blødgøring spare samfundet for 20 til 60% af vandforsyningens

samlede CO₂-udledninger /8/. Beparelsen forudsættes af, at blødgøringen sker centralt på vandværket og ikke i decentrale anlæg i den enkelte husstand. Både miljømæssigt og økonomisk er det en fordel at blødgøringen sker centralt på vandværket frem for lokalt i den enkelte husstand.

Flere danske vandforsyninger har besluttet at blødgøre drikkevandet efter hollandsk forbillede, og som konsekvens af et forbrugerønske om færre gener af kalk i husholdningen. I det følgende gennemgås typiske blødgøringsteknologier, deres væsentlige fordele og ulemper, og deres påvirkning af hårdheden og CCPP.

Pelletblødgøring

Større vandværker har implementeret pelletblødgøring, hvor en base, typisk lud (NaOH), tilsættes vandet i en lodret cylinder (kolonne) hvorved pH forøges. Den højere pH øger kalkfældningspotentialet, og der dannes mikrokrystaller af CaCO₃. I kolonnen holdes fine sandkorn svævende i vandsøjlen, hvilket fremprovokerer udfældning af kalk på sandkornets overflade. Derved dannes større kugler (pellets), hvis masse primært består af CaCO₃ (85-100%), sandkornet (<15%), og små mængder af andre mineraler fx Mg, Fe (<1%)



Figur 2. CCPP beregnet for henholdsvis 10 og 60°C i den seneste udvidede drikkevandsprøve (afgang værk) fra danske vandværker registreret i Jupiterdatabasen februar 2022 (2). Lukket/åbent angiver om beregningen baserer CO₂-indholdet på den målte pH-værdi (lukket), eller om der antages opnået ligevægt med atmosfærisk CO₂ (åbent).

/9/. Pelletblødgøring kan kun fjerne den del af calcium-hårdheden, der svarer til vandets indhold af hydrogencarbonat (carbonathårdheden). Derudover er tilsætningen af NaOH begrænset af, at drikkevandet ikke må have et natriumindhold over 175 mg/L. Det betyder, at pelletblødgøring reducerer CCPP, men sjældent kan fjerne hårdheden fuldstændigt. Efter blødgøringen, må vandets pH stabiliseres ved tilsætning af CO₂. Pellets udgør et restprodukt, som illustrerer hvor meget kalk, der potentielt kan afsættes i husholdningerne hvis vandet ikke blødgøres. Frederiksberg Forsyning oplyser fx, at pelletproduktionen alene i deres forsyningsområde udgør ca. 4,5 tons per dag, og der arbejdes på at finde gode afsætningsveje, fx som jordforbedringsmiddel i landbruget.

Ionbytter- og membranblødgøring

Blødgøring på små vandværker og i den enkelte husstand foregår ofte med ionbytteranlæg, hvor en ionbyttermasse (resin) først skylles i en saltopløsning, så overfladen mættes med natriumioner. Når ionbyttermassen gennemstrømmes af drikkevandet, bytter natriumionerne plads med calcium og magnesium, hvorved hårdheden i vandet reduceres. Hvor pelletblødgøring primært reducerer calciumkoncentrationen, vil en almindelig ionbytter fjerne forskellige kationer, primært calcium og magnesium, i forhold til deres startkoncentration (10). En ionbytter kan fjerne hårdheden fuldstændigt og også reducere magnesiumindholdet, hvilket i mange tilfælde ikke er ønskeligt af hensyn til korrosion, sundhed og smagen af vandet /7/. Ionbytteren udleder et salt spildevandskoncentrat når resinet regenereres, hvilket i større mængder kan blive et problem for spildevandshåndteringen.

Danske vandforsyninger udfordres af miljøfremmede stoffer i grundvandsressourcen, og skal der renses til drikkevandskvalitet, er membranfiltrering en mulig løsning. Omvendt osmose- og nanofiltreringsmembraner kan fjerne miljøfremmede stoffer, men vil samtidigt også blødgøre vandet. Vandet passerer

den finmaskede membran, der tilbageholder opløste salte og molekyler. Omvendt osmose kan fjerne opløste salte, både monovalente og divalente ioner. Nanofiltrering fjerner typisk 50 til 99% af de divalente ioner, herunder calcium og magnesium /10/. De afviste molekyler ledes bort i en koncentratstrøm. Efter membranfiltrering skal vandet remineraliseres eller opblandes med mineralrigt drikkevand, så det endelige produkt indeholder den ønskede mineralsammensætning og CCPP. Koncentratstrømmen udgør typisk 5-25% af den producerede vandmængde og skal håndteres som spildevand eller udledes til havet, hvilket kan være vanskeligt i nogle områder.

Blødgøringen kommer

Enkelte af landets vandforsyninger har allerede taget beslutning om at blødgøre drikkevandet, og flere går med overvejelser om det samme. Imens breder decentrale ionbytteranlæg sig i danske ejendomme. Hvor der til en start har været fokus på hårdheden af drikkevandet, er der også kommet opmærksomhed på kalkfældningspotentialt CCPP som indikator for effekterne af mineralrigt dansk drikkevand. Ovenstående må blot betragtes som en introduktion til hårdhed, blødgøring og kalkfældningspotentialt, men kan trods alt illustrere en del af kompleksiteten bag beslutningerne om at blødgøre og hvilken teknologi, der skal anvendes.

Tak til

Mathilde Jørgensen Hedegaard og Laure Lopato, HOFOR, for kritisk gennemgang af et udkast til artiklen.

Referencer

- /1/ L. Ramsay, "Grundvandskemi" i Vandforsyning, Erik Karlsen, Inga Sørensen, red., Nyt Teknisk Forlag, København, 3. udgave., 2014), pp. 123–156.
- /2/ M. Rygaard, "Danish Water Works CCPP Calculation 2022". 2022, datasæt <https://doi.org/10.11583/DTU.19107278.v1>
- /3/ Tang, C, Godskesen, B, Aktor, H, Rijn, MV, Kristensen, JB, Rosshaug, PS, Albrechtsen, H-J & Rygaard, M 2021, "Procedure for Calculating the Calcium

Carbonate Precipitation Potential (CCPP) in Drinking Water Supply: Importance of Temperature, Ionic Species and Open/Closed System", Water, vol. 13, no. 1, 42. <https://doi.org/10.3390/w13010042>

- /4/ Li, C.-., Liu, C., Xu, W.-., Shan, M.-. & Wu, H.-. 2022, "Formation mechanisms and supervisory prediction of scaling in water supply pipelines: A review", Water research, vol. 222, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118922>
- /5/ Richards, C.S., Wang, F., Becker, W.C. & Edwards, M.A. 2018, "A 21st-Century Perspective on Calcium Carbonate Formation in Potable Water Systems", Environmental Engineering Science, vol. 35, no. 3, pp. 143-158. <https://doi.org/10.1089/ees.2017.0115>
- /6/ Godskesen, B, Albrechtsen, H-J & Rygaard, M 2019, "Før- og eftermålinger af effekter af blødgøring i Brøndby: Et samarbejdsprojekt mellem DTU og HOFOR". DTU Miljø, Kgs. Lyngby, <https://orbit.dtu.dk/en/publications/før-og-eftermålinger-af-effekter-af-blødgøring-i-brøndby-et-samar>
- /7/ Rygaard, M & Albrechtsen, H-J 2020, "Blødgøring af drikkevand i Aarhus - Forventede konsekvenser", Danmarks Tekniske Universitet (DTU), Kgs. Lyngby, <https://orbit.dtu.dk/en/publications/bl%C3%B8dg%C3%B8ring-af-drikkevand-i-aarhus-forventede-konsekvenser>
- /8/ Beefink, M., Hofs, B., Kramer, O., Odegard, I. & van der Wal, A. 2021, "Carbon footprint of drinking water softening as determined by life cycle assessment", Journal of Cleaner Production, vol. 278. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123925>
- /9/ Tang, C, Hedegaard, MJ, Lopato, L & Albrechtsen, H-J 2019, "Softening of drinking water by the pellet reactor - Effects of influent water composition on calcium carbonate pellet characteristics", Science of the Total Environment, vol. 652, pp. 538-548. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.157>
- /10/ Tang, C, Rygaard, M, Rosshaug, PS, Kristensen, JB & Albrechtsen, HJ 2021, "Evaluation and comparison of centralized drinking water softening technologies: Effects on water quality indicators", Water Research, vol. 203, 117439. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117439>

MARTIN RYGAARD, PhD, Senior specialist og strategisk planlægger, HOFOR A/S, marryg@hofor.dk