

Paweł Markowicz, Urszula Olsińska

## Próba zmiękczenia wody podziemnej w procesie krystalizacji heterogenicznej w złożu fluidalnym z użyciem ługu sodowego

Wody podziemne ujmowane z głębszych warstw często charakteryzują się zwiększoną lub nawet znaczną twardością ( $>500 \text{ gCaCO}_3/\text{m}^3$ ). Jakkolwiek twardość wody nie jest czynnikiem powodującym bezpośrednie zagrożenie zdrowia konsumentów, to jednak może prowadzić do wielu niepożądanych skutków ubocznych. Woda o małej twardości ogólnej może być powodem wzrostu ryzyka zachorowań na choroby układu krążenia, stąd jej wartość nie powinna być mniejsza od  $60 \text{ gCaCO}_3/\text{m}^3$  [1]. Woda miękka, o twardości mniejszej niż  $100 \text{ gCaCO}_3/\text{m}^3$ , ma także małą pojemność buforową i z uwagi na agresywny charakter może powodować przyspieszoną korozję metali. Jednocześnie woda o podwyższonej twardości może nie być społecznie akceptowalna z powodu smaku. Wyczuwalny smak pojawia się przy zawartości jonów wapnia  $100\div 300 \text{ gCa}/\text{m}^3$  (w zależności od wartości pH wody), a w przypadku związków magnezu zawartość ta jest jeszcze mniejsza.

W przypadku wód o podwyższonej twardości, przy braku równowagi węglanowo-wapniowej, obserwowane jest również odkładanie się osadów węglanu wapnia w rurociągach i armaturze, co w konsekwencji prowadzi do zmniejszenia przepustowości przewodów, wzrostu strat hydraulicznych w sieciach i instalacjach wodociągowych, wzrostu zużycia energii na transport wody, a w skrajnych przypadkach powoduje konieczność wymiany przewodów. Dodatkowo węglan wapnia wytrąca się w postaci osadu trwale związanego z powierzchnią różnych elementów gospodarstwa domowego, przyczyniając się do skrócenia ich przydatności do użycia oraz do nieekonomicznej pracy wymienników ciepła w systemach grzewczych. Zwiększona twardość wody powoduje również przyspieszenie korozji często stosowanych w instalacjach rur miedzianych oraz zwiększenie zużycia detergentów, których nadmiar w ściekach bytowo-gospodarczych może utrudniać prawidłową eksploatację urządzeń do oczyszczania ścieków. W celu uniknięcia tych uciążliwości w wielu gospodarstwach domowych instalowane są lokalne systemy do zmiękczenia wody. Wynika stąd, że twardość wody nie tylko może stwarzać problemy natury estetycznej, ograniczając komfort jej używania, ale ma też wymiar ekonomiczny.

Aby ograniczyć skalę tych problemów zaleca się, aby twardość ogólna wody nie przekraczała  $500 \text{ gCaCO}_3/\text{m}^3$ , jakkolwiek preferowana wartość tego wskaźnika wynosi  $100\div 150 \text{ gCaCO}_3/\text{m}^3$  [2]. Jednocześnie zawartość jonów magnezu w wodzie przeznaczonej do spożycia, zalecana

jako niezbędna w profilaktyce niedoboru tego pierwiastka, powinna wynosić  $30 \text{ gMg}/\text{m}^3$ , przy czym nie powinna ona przekraczać tej wartości, gdy ilość siarczanów(VI) w wodzie jest równa lub większa niż ich zawartość dopuszczalna ( $250 \text{ gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$ ) [1]. Dodatkowo preferowane jest utrzymanie odpowiedniej zawartości wodorowęglanów w wodzie w celu zapewnienia wystarczającej pojemności buforowej potrzebnej do zapewnienia stabilności chemicznej wody [3].

Spośród metod zmiękczenia wody (chemiczne strącanie, wymiana jonowa, odwrócona osmoza, nanofiltracja, elektrodializa odwracalna, krystalizacja) do najczęściej stosowanych w technologii uzdatniania wody przeznaczonej do spożycia zalicza się procesy krystalizacji i nanofiltracji. Proces krystalizacji heterogenicznej polega na przesunięciu równowagi węglanowo-wapniowej przez dawkowanie zasady ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) lub  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i wprowadzeniu do strumienia wody zarodków krystalizacji. Chemizm tego procesu i hydraulika urządzeń stosowanych do jego realizacji wskazują, że zmiękczenie wody metodą krystalizacji nie wymaga jej wstępnego oczyszczania – może być on stosowany zarówno na początku układu technologicznego, jak i po komorach napowietrzania [4, 5].

W pracy omówiono wyniki badań pilotowych nad skutecznością zmniejszania twardości wody w procesie krystalizacji heterogenicznej w złożu fluidalnym, przy założeniu jednoczesnego usunięcia nadmiaru kationów żelaza i manganu z wody. Dodatkowo proces krystalizacji porównano z alternatywnie proponowanym do zmiękczenia wody procesem nanofiltracji.

### Przedmiot i metody badań

Badania nad możliwością zmniejszenia twardości wody podziemnej, wraz z jednoczesnym usunięciem z niej kationów żelaza i manganu, prowadzono od lutego do maja 2017 r. W tym celu wykorzystano instalację pilotową wyposażoną w zbiornik odpowietrzająco-wyrównawczy o pojemności  $0,15 \text{ m}^3$ , zapewniający czas przetrzymania 5 min, reaktor o średnicy  $0,15 \text{ m}$  i wysokości  $6,0 \text{ m}$ , wypełniony warstwą piasku kwarcowego pełniącego rolę zarodków krystalizacji (gęstość  $1,54 \text{ kg}/\text{dm}^3$ , granulacja  $0,20\div 0,58 \text{ mm}$ ) o wysokości  $1,5 \text{ m}$ , a także zbiornik reagenta ( $\text{NaOH}$ ) i dwie pompy (dawkująca i obiegowa). Instalację badawczą włączono równolegle do układu hydraulicznego, na początku ciągu technologicznego stacji oczyszczania wody podziemnej, przed jej napowietrzaniem poprzedzającym filtrację pospieszną.

Badania przeprowadzono przy stałej wydajności hydraulicznej stacji pilotowej równej  $1,8 \text{ m}^3/\text{h}$ , z zachowaniem warunków ustalonego przepływu wody z prędkością mniejszą od prędkości krytycznej ( $<121 \text{ m/h}$ ), zapewniającą 170-procentową ekspansję złoża, przy jego początkowej porowatości równej 60%. Czas przetrzymania wody w reaktorze zmieniał się w wąskim zakresie  $3,6\text{--}3,8 \text{ min}$ . Dawkę NaOH dobrano proporcjonalnie do wartości strumienia objętości wody, na podstawie równania stechiometrycznego. W wyniku krystalizacji węglanu wapnia na powierzchni zarodków zwiększała się ich masa, wskutek czego ziarna przebywające najdłużej w reaktorze gromadziły się w jego dolnej części, skąd były sukcesywnie usuwane.

Analizy fizyczno-chemiczne próbek wody pobranych na dopływie i odpływie z reaktora obejmowały pomiary podstawowych wskaźników jakości wody, takich jak pH, twardość ogólna, wapń i magnez oraz żelazo i mangan. Zawartość kationów wapnia, magnezu, żelaza i manganu oznaczono za pomocą spektrofotometru absorpcji atomowej Varian AA-100. Pozostałe analizy przeprowadzono na podstawie zaleceń norm PN-EN ISO. W tabeli 1 przedstawiono wartości wybranych wskaźników jakości wody podziemnej poddawanej zmiękczeniu, obliczone na podstawie sześciokrotnych powtórzeń pomiarów poszczególnych wskaźników fizyczno-chemicznych.

Tabela 1. Wartości wybranych wskaźników jakości ujmowanej wody podziemnej  
Table 1. Selected parameters of raw groundwater quality

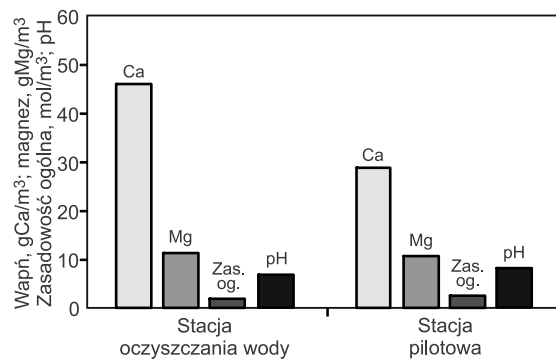
Wskaźnik, jednostka	Wartość
pH	$6,2\text{--}6,6 \pm 0,03$
Zasadowość ogólna, $\text{gCaCO}_3/\text{m}^3$	$95\text{--}150 \pm 4,5$
Twardość ogólna, $\text{gCaCO}_3/\text{m}^3$	$160\text{--}166 \pm 3,1$
Wapń, $\text{gCa}/\text{m}^3$	$46\text{--}54 \pm 0,6$
Magnez, $\text{gMg}/\text{m}^3$	$9,8\text{--}11,0 \pm 0,17$
Dwutlenek węgla wolny, $\text{gCO}_2/\text{m}^3$	$1,1\text{--}1,3 \pm 0,06$
Żelazo ogólne, $\text{gFe}/\text{m}^3$	$0,44\text{--}0,66 \pm 0,028$
Mangan, $\text{gMn}/\text{m}^3$	$0,16\text{--}0,23 \pm 0,023$
Sód, $\text{gNa}/\text{m}^3$	$9,35\text{--}9,80 \pm 0,011$

## Dyskusja wyników badań

Proces krystalizacji heterogenicznej pozwala na regulację skuteczności jej zmiękczenia przez zmianę warunków procesowych (stopień przesylenia roztworu, powierzchnia właściwa krystalizacji, warunki hydrauliczne) [6], co jest szczególnie istotne w przypadku zakładów oczyszczania wody o zmiennej wydajności. W badaniach prezentowanych w niniejszej pracy zastosowano regulację stopnia zmniejszenia twardości wody przez zmianę dawki wodorotlenku sodu. Wstępnie zastosowana dawka NaOH, odpowiadająca dawce teoretycznej ( $80 \text{ g}/\text{m}^3$ ), umożliwiła zmniejszenie twardości ogólnej wody do  $60 \text{ gCaCO}_3/\text{m}^3$ , to jest o 62%. Jednak w przypadku wody użytej do badań tak duży stopień zmniejszenia twardości nie był wskazany. Aby proces zmiękczenia wody był technologicznie i ekonomicznie uzasadniony, dawkę reagenta zmniejszono o 50%, w wyniku czego skuteczność procesu w pierwszej dobie eksperymentu zmalała do 38%, a po kolejnych 12 h pracy instalacji badawczej ustabilizowała się na poziomie 40%. W wyniku krystalizacji  $\text{CaCO}_3$  na powierzchni ziaren piasku i wzrostu ich średnicy sukcesywnie malała

powierzchnia właściwa krystalizacji, powodując pogorszenie skuteczności procesu w czwartej i piątej dobie eksperymentu, odpowiednio do 37% i 33%. Ponowne uzyskanie skuteczności 40% było możliwe po częściowej (około 15% objętości) wymianie złoża. Należy jednak podkreślić, że częstość usuwania ziaren złoża pokrytych osadem  $\text{CaCO}_3$  z części przydennej reaktora oraz objętość dodawanych nowych zarodków krystalizacji zależą od intensywności procesu krystalizacji, dlatego powinna być ona ustalana indywidualnie w danych warunkach procesowych.

Obserwowane zmniejszenie twardości wody wynikało głównie z usunięcia kationów wapnia, a kationy magnezu (których obecność w wodzie przeznaczonej do spożycia jest korzystna) były usuwane tylko w nieznacznym stopniu (około 4%). Zmianę zawartości obu kationów w zmiękczonej wodzie, uzyskaną w trzeciej dobie pracy instalacji pilotowej, przedstawiono na rysunku 1. Analizując zmiany pozostałych wskaźników jakości wody można także stwierdzić wzrost wartości pH (w zakresie  $0,5\text{--}1,5$ ) oraz zasadowości ogólnej wody (o prawie  $50 \text{ gCaCO}_3/\text{m}^3$ ).



Rys. 1. Wpływ procesu zmiękczenia na wartości wybranych wskaźników jakości wody

Fig. 1. Effect of softening process on selected water quality parameters

Stosowanie wodorotlenku sodu wiąże się ze wzrostem zawartości kationów sodu w oczyszczonej wodzie. Jakkolwiek prawidłowo przeprowadzony proces zmiękczenia tą metodą zazwyczaj nie powoduje występowania sodu w oczyszczonej wodzie w ilości większej od dopuszczalnej ( $200 \text{ gNa}/\text{m}^3$  [1]), to jego ilość powinna być monitorowana, a w przypadku wód o znacznej zasadowości należy rozważyć zmianę reagenta.

Jeżeli w wodzie obecne są rozpuszczone związki żelaza i manganu, to są one wbudowywane w strukturę kryształów wytrącającego się węglanu wapnia i wraz z nim usuwane z oczyszczonej wody. Obserwowany (przy obniżonej dawce wodorotlenku sodu w warunkach ustabilizowanej pracy złoża fluidalnego) stopień usunięcia manganu z wody wynosił  $71\text{--}74\%$ , natomiast żelaza –  $41\text{--}43\%$ .

Zawartość jonów żelaza w oczyszczonej wodzie była nadal większa od wartości dopuszczalnej ( $0,2 \text{ gFe}/\text{m}^3$ ), przy czym zawartość manganu była bliska tej wartości ( $0,05 \text{ gMn}/\text{m}^3$ ). Po napowietrzaniu i filtracji pospiesznej ilości obu kationów nie przekraczały odpowiednich wartości dopuszczalnych w wodzie przeznaczonej do spożycia. Uzupełnienie ciągu technologicznego oczyszczania wody o proces zmiękczenia umożliwiło poprzestanie na jednym stopniu napowietrzania i filtracji.

Lepszą skuteczność w usuwaniu związków żelaza i manganu osiągnięto stosując 100% dawki teoretycznej NaOH. Uzyskane rezultaty (skuteczność usuwania żelaza – 75%, a manganu – 81%) były zbliżone do wyników

przedstawionych w pracy [7], której autorzy realizowali proces krystalizacji ciśnieniowej w warunkach znacznego przesylenia wody zasadą. Taki sposób prowadzenia procesu krystalizacji powodował wzrost pH wody powyżej 9,5 i wymagana była jego korekta przed skierowaniem wody na filtry pospieszne.

Zmniejszenie zawartości Fe(II) i Mn(II) w wodzie przed procesem napowietrzania i filtracji pospiesznej ma szereg zalet, ponieważ umożliwia:

- ograniczenie intensywności napowietrzania, co jest równoznaczne ze zmniejszeniem zużycia energii przez wentylatory,

- zmniejszenie obciążenia filtrów pospiesznych (wydłużenie cyklu filtracyjnego i ograniczenie zawartości zawiesin w wodach popłucznych),

- osiągnięcie jakości wody zgodnej z wymogami [1] po jednym stopniu napowietrzania i filtracji pospiesznej.

Zastosowanie procesu zmiękczenia wody metodą krystalizacji na początku układu technologicznego ma też pewne wady. Przede wszystkim wymagana jest większa dawka zasady, gdy ujmowana woda zawiera dwutlenek węgla, a ponadto usuwane ziarna piasku są zanieczyszczone kationami Fe(II) i Mn(II), co częściowo ogranicza możliwości ich zagospodarowania (na przykład w fermach drobiarskich). Zmiękczenie wody napowietrzanej pozwala natomiast na zmniejszenie zużycia reagentów, a usuwane ze złoża ziarna piasku pokryte węglanem wapnia są wysokiej czystości, lecz ze względu na możliwy wzrost mętności wody konieczne może być wprowadzenie dodatkowego stopnia filtracji pospiesznej. Piasek z wykrystalizowanym na jego powierzchni węglanem wapnia, po odsączeniu wody, która jest zawracana do układu oczyszczania, stanowi pełnowartościowy surowiec o wielu możliwościach wykorzystania (surowiec w budownictwie, źródło wapnia na potrzeby ferm drobiarskich produkujących jaja, nawóz do odkwaszania gruntów ornych itp.). Na podstawie sporządzonego bilansu strumieni wody w stacji pilotowej stwierdzono możliwość wykorzystania ponad 99% ilości oczyszczanej wody.

### Porównanie skuteczności zmiękczenia wody metodą krystalizacji heterogenicznej i nanofiltracji

Jako alternatywne rozwiązanie w stosunku do zmiękczenia wody metodą chemicznego strącania i wymiany jonowej najczęściej rozważana jest nanofiltracja. Właściwości separacyjne membran nanofiltracyjnych pozwalają na oddzielenie jonów dwuwartościowych od jednowartościowych oraz zatrzymanie substancji organicznych o masie cząsteczkowej w przedziale 300÷500 Da. Ponadto niższe ciśnienie eksploatacyjne – od 0,2 MPa w przypadku niskociśnieniowych membran nanofiltracyjnych – i większa wydajność, w porównaniu do membran stosowanych w procesie odwróconej osmozy, przyczyniają się do coraz powszechniejszego ich wykorzystania nie tylko w technologii oczyszczania wód procesowych, ale także w przygotowaniu wody przeznaczonej do spożycia, w tym do jej zmiękczenia [8–10]. Oprócz najczęściej stosowanych membran niskociśnieniowych (ciśnienie <0,5 MPa), na przykład NF 270 i NF 90, do zmiękczenia wody można wykorzystać kapilarne membrany nowej generacji – LbL15C [10].

Zarówno nanofiltracja, jak i krystalizacja zazwyczaj umożliwiają ograniczenie twardości wody do wymaganego poziomu. Wartość współczynnika retencji zależy od typu

zastosowanej membrany oraz składu wody i waha się od 59% do 95%. W procesie nanofiltracji skutecznie są usuwane zarówno jony wapnia, jak i magnezu. Stopień usunięcia kationów Mg(II) w układach z membranami starszej generacji (ciśnienie transmembranowe 0,5÷0,9 MPa) mieści się w przedziale 70÷98% (wyższa wartość jest osiągnięta w przypadku roztworów siarczanu(VI) magnezu, niższa – chlorku magnezu), natomiast w układach z membranami LbL15C (ciśnienie 0,2÷0,4 MPa) skuteczność usuwania jonów Mg(II), w zależności od składu chemicznego roztworu modelowego i ciśnienia roboczego, mieści się w zakresie 83,4÷99,2% i jest większa niż jonów Ca(II) (54,5÷78,9%) [10]. Tak duży stopień usunięcia jonów Mg(II) z wody przeznaczonej do spożycia zazwyczaj nie jest wskazany. W tym względzie korzystniejszym rozwiązaniem jest zastosowanie krystalizacji heterogenicznej, która umożliwia zachowanie zawartości jonów magnezu na poziomie zbliżonym do ich zawartości w ujmowanej wodzie, przy jednoczesnym ograniczeniu zawartości jonów wapnia o 40%÷60%.

W przeciwieństwie do zmiękczenia wody metodą krystalizacji heterogenicznej, nanofiltracja wymaga użycia większej ilości związków chemicznych. Schemat technologiczny zmiękczenia wody metodą nanofiltracji obejmuje – poza systemem membranowym – jej wstępne przygotowanie (dodawanie kwasu siarkowego/solnego i antyskalantów, filtrację przez maty filtracyjne o porach 5 µm) oraz instalację do dawkowania inhibitorów korozji, ze względu na znaczne obniżenie zasadowości wody (>15%). Dodatkowo, w celu zmniejszenia dawki reagentów koniecznych do ograniczenia zjawisk blokowania membran nanofiltracyjnych (tzw. fouling i scaling) w trakcie eksploatacji woda powinna być wstępnie oczyszczona.

Zużycie energii elektrycznej, podobnie jak zużycie reagentów chemicznych, uzależnione jest od jakości wody poddawanej procesowi zmiękczenia i rodzaju zastosowanych membran, przy czym energochłonność procesu nanofiltracji wielokrotnie przewyższa zużycie energii potrzebnej w procesie zmiękczenia wody metodą krystalizacji. Porównując energię potrzebną do wytworzenia najniższego ciśnienia transmembranowego (0,2 MPa) z energią niezbędną do tłoczenia wody przez reaktor o typowej wysokości (6 m), przy tej samej wydajności obu układów można stwierdzić, że nanofiltracja jest ponad 3-krotnie bardziej energochłonna.

Krystalizacja jest procesem bezodpadowym i zapewnia prawie całkowite wykorzystanie strumienia oczyszczanej wody. W procesie nanofiltracji powstają natomiast silnie stężone ścieki w ilości 20÷30% strumienia wejściowego, wymagające zagospodarowania. Do oczyszczania koncentratów proponuje się między innymi strącanie chemiczne, koagulację i wymianę jonową [11], których realizacja wiąże się ze zwiększeniem zużycia środków chemicznych i/lub energii.

Zaletą obydwu porównywanych procesów jest skuteczne ograniczenie przenikania kationów miedzi do wody wodociągowej z domowych instalacji miedzianych [3], a także możliwość pełnej automatyzacji tych procesów oraz małe zapotrzebowanie na powierzchnię pod zabudowę i brak konieczności bieżącej obsługi urządzeń. Ważny jest także aspekt ekonomiczny.

Jednostkowy koszt zmiękczenia wody na drodze krystalizacji z użyciem NaOH (100% dawki teoretycznej), obejmujący koszty eksploatacyjne i amortyzację urządzeń, oszacowany na przykładzie stacji oczyszczania wody

o wydajności 1000 m<sup>3</sup>/d wynosi w polskich warunkach 0,60 zł/m<sup>3</sup>, z czego 50% stanowi koszt reagentów, a tylko 2,2% koszt energii elektrycznej. Koszty eksploatacyjne maleją wraz ze wzrostem wydajności stacji oczyszczania, przy czym są one jednak wyższe w przypadku wody bardzo twardej ( $\geq 700$  gCaCO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>) [4].

W warunkach europejskich całkowity jednostkowy koszt oczyszczania wody z wykorzystaniem membran nanofiltracyjnych (obejmujący amortyzację, eksploatację i konserwację) w przypadku instalacji o wydajności 20 tys. m<sup>3</sup>/d szacuje się na 0,23 euro/m<sup>3</sup> [12], przy udziale kosztów energii elektrycznej na poziomie 30%. Koszt reagentów w procesie membranowym jest zbliżony do kosztu reagenta użytego w procesie krystalizacji.

W trakcie eksploatacji następuje stopniowe zużycie membran, czego konsekwencją jest konieczność ich wymiany co trzy do siedmiu lat. Koszt wymiany membran stanowi w warunkach krajowych ponad 50% kosztu budowy nowej instalacji. W celu obniżenia kosztów eksploatacyjnych procesu nanofiltracji, poddaje się jej tylko część strumienia oczyszczanej wody [8], którego wielkość zależy od wymaganego stopnia obniżenia jej twardości. Należy jednak pamiętać, że rzeczywisty koszt ponoszony przez przedsiębiorstwa wodociągowe jest wyższy, ze względu na konieczność wstępnego oczyszczenia wody i zagospodarowania powstającego koncentratu.

Jednak w ogólnym bilansie zysków i strat, korzyści wynikające z dystrybucji wody o obniżonej twardości przewyższają dodatkowo ponoszone koszty (zmniejszenie zużycia środków czystości, środków chemicznych do odkameniania, wydłużenie czasu eksploatacji armatury).

## Podsumowanie

W badaniach pilotowych nad zmiękczeniem wody w procesie krystalizacji heterogenicznej z użyciem ługu sodowego wykazano możliwość zmniejszenia twardości ogólnej wody o 40% przy użyciu dawki NaOH o połowę mniejszej od stechiometrycznej oraz selektywnego usuwania jonów wapnia, przy stosunkowo niewielkim zmniejszeniu zawartości jonów magnezu, a także jednoczesnego usunięcia z wody związków żelaza i manganu.

Przeprowadzona analiza porównawcza procesu nanofiltracji i krystalizacji heterogenicznej potwierdziła przydatność obu procesów do obniżania twardości wody wprowadzanej do systemu dystrybucji i eliminację jej negatywnych skutków.

## LITERATURA

1. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. *Dziennik Ustaw RP* 2017, poz. 2294.
2. WHO Guidelines: Quality for Drinking Water, Vol. 1, Recommendations. WHO, 4<sup>th</sup> Ed., Geneva 2011.
3. J. HOFFMAN, O. KRAMER, J. P. van der HOEK, M. NEDERLOF, M. GROENENDIJK: Twenty years of experience with central softening in the Netherlands: Water quality – environmental benefits – costs. Proc. of the 'International Symposium on Health Aspects of Calcium and Magnesium in Drinking Water', Washington D.C. 2006, pp. 1–11.
4. U. OLSIŃSKA, A. OLSIŃSKI: Zastosowanie procesu krystalizacji heterogenicznej w uzdatnianiu twardej wody podziemnej. W: J. A. OLESZKIEWICZ, M. M. SOZAŃSKI [red.]: Zaopatrzenie w wodę i jakość wód, PZITS Oddział Wielkopolski, Poznań 2002, ss. 639–648.
5. J. C. van DIJK, D. A. WILMS: Water treatment without waste materials – fundamentals and state of the art of pellet softening. *Journal of Water STR – Aqua* 1991, Vol. 40, No. 5, pp. 263–280.
6. A. GIESEN, H. ERWEE, R. WILSON, M. BOTHA, S. FOURIE: Experience with crystallization as sustainable, zero-waste technology for treatment of wastewater. Proc. of the 'International Mine Water Conference', Cilla Taylor Conference, South Africa 2009, pp. 401–406.
7. J. SNEDECOR, T. PETERS, M. LARSEN: Pellet softening: Hardness, iron and manganese removal. Proc. of the conf. 'Water – our Heritage, our Legacy', PNWS-AWWA Conference, Vancouver, Washington 2008.
8. S. GHIZELLAOUI, A. CHIBANI, S. GHIZELLAOUI: Use of nanofiltration for partial softening of very hard water. *Desalination* 2005, Vol. 179, No. 1–3, pp. 315–322.
9. O. LABBAN, C. LIU, T. H. CHONG, J. H. LIENHARD V: Fundamentals of low-pressure nanofiltration: Membrane characterization, modeling, and understanding the multi-ionic interaction in water softening. *Journal of Membrane Science* 2017, Vol. 521, pp. 18–32.
10. C. LIU, R. SHI, R. WANG: Crosslinked layer-by-layer polyelectrolyte nanofiltration hollow fibre membrane for low-pressure water softening with the presence of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in feed water. *Journal of Membrane Science* 2015, Vol. 486, pp. 169–176.
11. S. E. H. COMSTOCK, T. H. BOYER, K. C. GRAF: Treatment of nanofiltration and reverse osmosis concentrates: Comparison of precipitative softening, coagulation, and anion exchange. *Water Research* 2011, Vol. 45, pp. 4855–4865.
12. A. GORENFLO, D. VALAZQUEZ-PADRON, F. H. FRIMMEL: Nanofiltration of a German groundwater of high hardness and NOM: Performance and costs. *Desalination* 2002, vol. 145, pp. 293–298.

**Markowicz, P., Olsinska, U. An Attempt at Softening of Groundwater by Heterogeneous Crystallization in the Fluidized Bed Using Sodium Hydroxide. *Ochrona Srodowiska* 2018, Vol. 40, No. 2, pp. 51–54.**

**Abstract:** Hardness of water caused by calcium and magnesium salts does not pose any health risk to consumers. However, harder water may not be widely accepted due to the build-up of scale deposits. Hence, hardness reduction becomes a critical factor of water usage comfort. Water hardness may be reduced via chemical or physical processes, such as ion exchange, membrane processes, stripping or crystallization. Potential application of heterogeneous crystallization to groundwater hardness reduction, including iron and manganese removal, was determined empirically at the pilot station with fluidized bed reactor of arenaceous quartz, serving as a nuclei of crystallization for calcium carbonate. Total hardness of groundwater was ranging from 160 to 166 gCaCO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>, the iron content

– from 0.44 to 0.66 gFe/m<sup>3</sup>, while the manganese – from 0.16 to 0.23 gMn/m<sup>3</sup>. Sodium hydroxide (NaOH) was used for the purpose of water softening, at the amount close to the stoichiometric dose required for the calcium ion removal. Pilot studies on groundwater softening using the heterogeneous crystallization with sodium hydroxide revealed a possibility to reduce the total water hardness by 40% at the half stoichiometric point. Selective calcium ion removal was demonstrated with relatively small reduction in magnesium content. Iron and manganese cations were co-removed. A comparative analysis of heterogeneous crystallization and nanofiltration confirmed suitability of the both processes for hardness reduction of water entering the distribution system and elimination of its adverse effects.

**Keywords:** Groundwater, water treatment, total hardness, water softening, fluidized bed, crystallization, sodium hydroxide, calcium carbonate, calcium, magnesium, iron, manganese, nanofiltration.