



Luc Palmen, Waterleiding Maatschappij Limburg
 Wim Oorthuizen, Dunea
 Hay Koppers, Reststoffenunie
 Bas Hofs, KWR Watercycle Research Institute

Calciet als alternatief entmateriaal bij ontharding produceert hoogwaardige kalkkorrel

Kalkkorrels die als restproduct ontstaan bij drinkwaterontharding, worden als (secundaire) grondstof contractueel afgezet naar afnemers in diverse sectoren. Deze kalkkorrels bestaan uit twee componenten: een kern van entzand en een schil van kalk (calciumcarbonaat). In 2010 hebben Waterleiding Maatschappij Limburg en het samenwerkingsverband tussen Dunea, Waternet en PWN (DPW), in samenwerking met KWR Watercycle Research Institute en de Reststoffenunie, onderzocht of het mogelijk is om calciet in plaats van zand als entmateriaal toe te passen. Het voordeel van ontharden met calciet (calciumcarbonaat) is dat de gevormde kalkkorrels voor nagenoeg 100 procent uit kalk zullen bestaan. Daardoor is een hoogwaardige afzet van kalkkorrels mogelijk.

Uit proefonderzoek bij Waterleiding Maatschappij Limburg (WML) en Dunea bleek dat calciet als alternatief voor zand goed toepasbaar is zonder concessies te doen aan de drinkwaterkwaliteit. Uit de eerste bedrijfs-economische afweging (waarbij de kosten van het entmateriaal zijn afgewogen tegen de opbrengsten van de kalkkorrels) blijkt dat een overgang van granaatzand op calciet voor WML haalbaar is. Maar de onthardingsvarianten met commercieel verkrijgbaar calciet bij Dunea kwamen ongunstiger uit ten opzichte van de varianten met entzand. WML overweegt om over te stappen op calciet, verkennt in samenwerking met de Reststoffenunie de interesse van potentiële afnemers van kalkkorrels en onderzoekt de toepasbaarheid van commercieel verkrijgbare calciëtenproducten. In DPW-verband wordt dit jaar de mogelijkheid onderzocht om kalkkorrels zelf te vermalen en een gezeefde fractie calciumcarbonaat te hergebruiken als entmateriaal.

Drinkwaterontharding en reststoffen

Uit overwegingen van comfort, gezondheid en milieu wordt op een groot aantal drink-

waterproductiebedrijven in Nederland ontharding toegepast. Ontharding wordt in Nederland vrijwel uitsluitend in korrelreactoren uitgevoerd. Ongeveer de helft van het Nederlandse drinkwater wordt op deze wijze behandeld. In deze reactoren bevindt zich een fluide bed met entmateriaal (zilver-, rivier- of granaatzand) en kalkkorrels. Door toevoeging van kalkmelk of natronloog raakt calciumcarbonaat oververzadigd en kristalliseert het op het oppervlak van het entmateriaal en de kalkkorrels. De kalkkorrels bestaan uit een kern van zand en een schil van kalk. Periodiek worden de kalkkorrels afgetapt wanneer deze één tot drie millimeter groot zijn.

Chemische en fysische parameters bepalen waar de kalkkorrels als product afgezet kunnen worden. De korrelkleur kan variëren van spierwit tot donkerbruin. Kalkkorrels worden donkerder van kleur als het water meer ijzer, mangaan, en/of organische stof bevat. Wanneer deze stoffen afwezig zijn, zoals het geval is in de kalksteengronden in Zuid-Limburg, zijn de korrels wit van kleur.

Vanaf het midden van de jaren '90 zijn de kalkkorrels vooral ingezet bij de productie

Proefreactor van Dunea in Scheveningen.



van staal en opwekking van energie uit fossiele brandstof. In de laatste vijf jaar vinden de kalkkorrels ook hun weg naar de bouw- en glasindustrie, de mineralen-grondstoffenhandel en de agrarische sector. In het voorjaar van 2011 is de levering van kalkkorrels aan de staalindustrie beëindigd.

Nieuwe afzetmogelijkheden vragen om aanpassing onthardingsproces

Voor de glas- en papierindustrie vormen interessante nieuwe afzetmarkten voor kalkkorrels¹⁾. Bij deze industrieën is een hogere korrelkwaliteit van belang, ten aanzien van het ijzergehalte, kleur en type entmateriaal. Het gewichtsperscentage ijzer (als Fe) dient onder de 0,1 gew-% te zitten, bij voorkeur zelfs onder de 0,01 gew-%²⁾. Voor toepassing in de papierindustrie dienen de kalkkorrels vermalen te worden. De kalk mag geen zandkorrels bevatten, omdat zand slijtage van de machines veroorzaakt en leidt tot een slechtere papierkwaliteit. Bij verwerking in de glasindustrie worden de kalkkorrels gesmolten, zodat er alleen eisen zijn ten aanzien van ijzergehalte en kleur.

Het ijzer in de korrel is afkomstig uit het water en/of uit het entmateriaal. Het ijzergehalte en de kleur van de korrel worden door enkele factoren bepaald:

- procesconfiguratie. Bij directe ontharding van anaeroob (onbelucht) water wordt ijzer en mangaan in carbonaatvorm ingebouwd in de kalkkorrel. Ongeacht de keuze van het entmateriaal ontstaat een bruine korrel die niet kan worden afgezet naar de glas- dan wel papierindustrie;
- kwaliteit te ontharden water. Wanneer de ontharding in het zuiveringsproces na de verwijdering van ijzer en mangaan is geplaatst (bijvoorbeeld snelfiltratie), kan het water nog steeds organische stof en wellicht kleine ijzerdeeltjes bevatten,

welke de kwaliteit van de kalkkorrel beïnvloeden;

- type entmateriaal. Vanuit het perspectief van het ijzergehalte bezien is de aanwezigheid van granaatzand als entmateriaal een nadeel. Dit entmateriaal bestaat voor circa 30 gew-% uit ijzeroxide en maakt dat het ijzergehalte van de kalkkorrel alleen hierdoor al kan oplopen tot boven de grenswaarde. Zilver- of rivierzand als entmateriaal vormt in beginsel geen bezwaar voor de glasindustrie, wel voor de papierindustrie. Calciet (calciumcarbonaat) als entmateriaal is voor beide toepassingsgebieden gunstig, omdat daarmee kalkkorrels worden gevormd die nagenoeg volledig uit kalk bestaan;
- soort onthardingschemicaliën. Het gebruik van kalkmelk levert doorgaans een betere kwaliteit kalkkorrel op dan bij gebruik van natronloog. Er wordt dan immers tweemaal zoveel kalkkorrels geproduceerd en daarmee halveert de concentratie van de meeste 'verontreinigingen', zoals ijzer of mangaan.

De procesconfiguratie en de samenstelling van het water zijn relatief lastig te beïnvloeden. De gebruikte hulpstoffen (entmateriaal en chemicaliën) zijn factoren die gemakkelijker zijn te beïnvloeden. Een alternatief entmateriaal, zoals calciet, kan dus zorgen voor de productie van een homogene kwaliteit kalkkorrels die daardoor hoogwaardig afzetbaar zijn. Voorop staat steeds de kwaliteit van het drinkwater, maar drinkwaterbedrijven hebben binnen zekere grenzen mogelijkheden om de kwaliteit van de kalkkorrel en daarmee de afzetmogelijkheid van deze reststof te beïnvloeden.

Proefonderzoek calciet als entmateriaal

Om de kansen van afzet van kalkkorrels bij

bovengenoemde industrieën te vergroten zijn enkele onderzoeken uitgevoerd:

- WML en Dunea hebben in 2010 proefonderzoek uitgevoerd met calciet als entmateriaal. Door te ontharden op calciet ontstaat een korrel die uit één component bestaat (kalk), welke eenvoudiger verwerkt kan worden in het vervolgotraject. Scheiding van zand en kalk is daardoor niet nodig en het ijzergehalte van de korrel wordt niet bepaald door het entmateriaal maar alleen nog door de kwaliteit van het te ontharden water;
- Voorafgaand aan bovengenoemd onderzoek is door Reststoffenunie, WML en verschillende andere partijen onderzocht in hoeverre het mogelijk is om kalkkorrels te vermalen en het zand en de kalk daarna te scheiden. Dit bleek dermate complex en kostbaar dat besloten is om het onderzoek te richten op ontharding met calciet.

De onderzoeksdoelen voor de projecten van WML en Dunea zijn vierledig:

- vaststellen van de mogelijkheden van het gebruik van calciet als alternatief entmateriaal en aantonen dat ontharden op calciet mogelijk is;
- bepalen wat de gevolgen zijn voor de waterkwaliteit;
- het produceren van geschikte calcietkorrels voor de bepaling van de afzetmogelijkheden, waarbij kwaliteitscontrole door Reststoffenunie plaatsvindt;
- en achterhalen wat het calcietverbruik is en vaststellen of de toepassing van calciet (financieel) haalbaar is.

Onderzoek WML

Onthardingsproductiebedrijf IJzeren Kuilen heeft een capaciteit van 15 miljoen kubieke meter per jaar en omvat vijf onthardingsreactoren. De reactoren kragen niet uit aan de bovenkant, waardoor geen snelheidsverlaging optreedt. Het ruwwater is afkomstig uit vijf verschillende satellieten waar water gewonnen wordt uit de kalksteen pakketten. Het water wordt met kalkmelk onthard van 3,8 naar 1,7 mmol/l. In deze installatie is het full scale proefonderzoek uitgevoerd met calciet als entmateriaal.

Eén reactor is gedurende een half jaar gevoed met calciet. In die periode is één van de twee entmateriaal-silo's en -wassers gereserveerd voor calciet. Gekozen is voor een geleidelijke overgang van granaatzand op calciet in plaats van een start met een reactor zonder kalkkorrels en maagdelijk calciet. In de betreffende periode is 40 ton calciet verbruikt met de volgende eigenschappen: dichtheid 2.700 kg/m³, stortgewicht 1.450 kg/m³ en een d₅₀ van 0,6 millimeter (deeltjesgrootte tussen 0,4 en 0,7 mm). Er is gestuurd op een kalkkorrel met een d₅₀ van 1,3 millimeter. In de referentiesituatie wordt onthard op granaatzand met een grootte van tussen de 0,212 en 0,425 millimeter.

Om te achterhalen of de overgang op calciet leidt tot een verandering van de kwaliteit van het effluent van de reactor, is de prestatie van de proefreactor vóór en na calciet met

Full scale onthardingsreactor van WML (IJzeren Kuilen).





Kalkkorrels van verschillende Nederlandse installatie's.

elkaar vergeleken en zijn de prestaties van de proefreactor en een referentiereactor vergeleken om uit te zoeken of variaties in de waterkwaliteit veroorzaakt worden door calciet of door andere factoren. De vergelijking beperkt zich tot de effluentkwaliteit, omdat het wegens bedrijfsvoeringstechnische redenen niet mogelijk was om een representatieve vergelijking te maken van de nafiltraten.

De belangrijkste onderzoeksresultaten zijn³⁾:

- Ontharding op calciet is mogelijk en de gewenste eindhardheid kan gehaald worden;
- Er zijn geen negatieve gevolgen voor de waterkwaliteit. Dit dient bevestigd te worden middels bepaling van de kalkafzettendheid van het water na filtratie;
- Het calcietverbruik is circa een factor drie hoger dan het granaatzandverbruik;
- Op basis van een bedrijfseconomische afweging lijkt de overgang op calciet financieel haalbaar. De verwachte hogere opbrengsten wegen op tegen de hogere verbruikskosten van entmateriaal;
- Op basis van een afweging van niet-financiële criteria scoort de calcietvariant positief. Dit wordt voornamelijk bepaald door de positieve score ten aanzien van duurzaamheid wegens de herkomst van het entmateriaal (granaatzand is afkomstig uit Australië, calciet uit Europa) en afzettoepassing (toepassing in herbruikbare producten).

Onderzoek Dunea

In Scheveningen is in een proefinstallatie-onderzoek uitgevoerd naar ontharding, in het bijzonder naar calciet als alternatief entmateriaal. Het onderzoek richtte zich op de vergelijking van verschillende entmaterialen (rivierzand, granaatzand en calciet), onthardingschemicaliën (kalkmelk en natronloog) en de opschaalfactor van de proefinstallatie (diameter 43 cm).

Het bij Dunea uitgevoerde onderzoek komt voort uit het DPW-onderzoeksplan 2010. De DPW-bedrijven zijn vooral vanuit het oogpunt van duurzaamheid geïnteresseerd in onderzoek naar calciet als entmateriaal en hebben dit onderzoek gezamenlijk en in samenwerking met KWR Watercycle Research Institute begeleid. Voor Dunea is het verschil tussen kalkmelk en natronloog van belang, omdat Dunea bij de ontharding in Scheveningen zal overstappen van kalkmelk op natronloog. Bij Dunea en Waternet wordt op dit moment onthard met granaatzand en natronloog, bij Dunea in Scheveningen nog met rivierzand en kalkmelk.

Allereerst is ontharding met rivierzand en kalkmelk in een proefreactor vergeleken met de praktijkreactoren. Een tweede onderzoek naar de ontharding met granaatzand en natronloog was niet succesvol vanwege het doorslijten van de reactorbodem. Ten derde is ontharding met calciet en natronloog onderzocht. Bij alle combinaties zijn verschillende doseercurven (onder andere totale hardheid versus pH) en relevante onthardingsparameters bepaald. Tevens zijn pH-profielen en korreldiameterprofielen over de hoogte van de proef- en praktijkreactor bepaald.

De belangrijkste onderzoeksresultaten zijn⁴⁾:

- Onderzoek met rivierzand en kalkmelk toont aan dat de ontharding in de proefreactor vergelijkbaar is met de praktijkreactoren;
- Onderzoek naar ontharding met calciet en natronloog laat zien dat de ontharding goed verloopt en een vergelijkbare waterkwaliteit behaald wordt als bij ontharding met granaatzand en natronloog;
- De chemische samenstelling van de kalkkorrels met calcietkern is bepaald: de korrels bestaan uit 97 gew-% CaCO_3 met ijzer als belangrijkste 'verontreiniging' (0,08 gew-% Fe). De röntgendiffractiemetingen laten zien dat zowel het entmateriaal als de korrels voornamelijk uit calciet bestaan;
- Uit de onderzoeken naar de mogelijke onthardingsvarianten blijkt de huidige situatie (rivierzand en kalkmelk) het voordeligst te zijn. De hogere kosten voor calciet (hoger dan kosten entzand) wegen niet op tegen de opbrengsten zoals nu voorzien.

De verschillen tussen de zakelijke afwegingen van WML en Dunea worden veroorzaakt doordat de verwachte opbrengsten van de kalkkorrels voor beide bedrijven onderscheidend zijn en doordat de referentiesituatie verschillend is (WML gebruikt nu granaatzand dat duurder is dan calciet, Dunea gebruikt rivierzand dat goedkoper is dan calciet).

Uit aanvullend DPW/KWR-onderzoek in 2011 bleek dat kalkkorrels met calcietkern zeer goed kunnen worden vermalen tot entmateriaal met de gewenste afmetingen (50 procent opbrengst). Naar verwachting geldt dit ook voor kalkkorrels met een zandkern. Hierdoor is het in principe mogelijk om zelf lokaal het entmateriaal voor ontharding te produceren, wat een positief effect kan hebben op de bedrijfseconomische haalbaarheid. Lokaal hergebruik van vermalen en gezeefde kalkkorrels is

naar verwachting de duurzaamste optie. In combinatie met afzet naar bijvoorbeeld de papierindustrie - die juist de vermalen kalkkorrels wil -, is dit mogelijk een interessante optie.

Conclusies en vervolg

Op basis van het onderzoek bij WML en Dunea kunnen de volgende gemeenschappelijke conclusies worden getrokken:

- Ontharding met calciet als entmateriaal is mogelijk;
- Met calciet als entmateriaal kan de gewenste eindhardheid gehaald worden en zijn geen negatieve effecten op de waterkwaliteit aangetoond.

Bij een eventuele toepassing van calciet zijn de volgende zaken van belang:

- Vanwege de geringe hardheid van calciet is aandacht nodig voor het transport;
- De certificering van calciet en de borging van de leveringsketen dient geregeld te worden. Tevens is aandacht nodig voor de microbiologische betrouwbaarheid.

Op basis van een brede afweging overweegt WML om bij verschillende installaties over te stappen op calciet. WML vervolgt haar onderzoek met het verkleinen van de onzekerheden in de bedrijfseconomische afweging en voert daartoe gesprekken met potentiële calcietleveranciers en verkent de afzetmarkt in nauw overleg met Reststoffenunie. Tevens wordt een implementatieplan opgesteld voor het omschakelen van onthardings-productiebedrijf IJzeren Kuilen op calciet.

In DPW-verband zal bij Waternet vervolgonderzoek worden uitgevoerd naar het vermalen, zeven en wassen van (calciet) korrels om de toepasbaarheid van dit entmateriaal vast te stellen. Gekeken zal worden naar het mogelijke effect van slijtage van de maalmachine op de waterkwaliteit. Omdat bij Waternet de watertemperatuur beneden de 5°C komt, zal het verloop van het onthardingsproces met vermalen kalkkorrels bij deze lage temperaturen onderzocht worden. Ook zal een duurzaamheidsstudie worden meegenomen. Op basis van deze resultaten zal de bedrijfseconomische afweging in DPW-verband worden geactualiseerd.

LITERATUUR

- 1) Brink H. en H. Koppers (2008). Investeren in betere verwerking reststoffen loont. H_2O nr. 22, pag. 8-9.
- 2) Mondelinge mededeling Hay Koppers.
- 3) WML (2010). Rapportage calcietproef OPB IJzeren Kuilen.
- 4) DPW/KWR (2011). Calciet als alternatief entmateriaal; proefinstallatieonderzoek DPW. KWR 2010.108.