



Peter de Moel, TU Delft

Hans van Dijk, TU Delft

Walter van der Meer, Vitens / TU Delft, thans Oasen

Waterchemie voor drinkwater modeleren met PHREEQC

Voor geohydrochemici is PHREEQC de defacto standaard als het gaat om geochemische berekeningen. Hiermee kan de waterkwaliteit van grondwater op wetenschappelijke basis gemodelleerd worden. In PHREEQC zijn alle relevante chemische evenwichten en reacties opgenomen. Buiten de geochemie is PHREEQC geheel onbekend. Uit recente afstudeeropdrachten blijkt dat PHREEQC ook uitstekend toepasbaar is voor de chemie van drinkwater en voor processen bij de drinkwaterproductie. Daarom is een onderwijsmodule voor drink-en afvalwatertoepassingen ontwikkeld. Het eerste deel hiervan is beschikbaar via het OpenCourseWare-programma van de TU Delft.

Vanaf 1980 ontwikkelde PHREEQC zich tot de standaard voor waterchemie, in het bijzonder de waterchemie in de ondergrond (geohydrochemie). Het programma wordt wereldwijd gebruikt op universiteiten. In de wetenschappelijke literatuur duikt PHREEQC dan ook in toenemende mate op. Het programma is ontwikkeld door de United States Geological Survey (USGS), waar nog steeds actief gewerkt wordt aan de verdere ontwikkeling. De ontwikkeling van PHREEQC kent een belangrijke bijdrage vanuit Nederland (VU Amsterdam). Het programma is te zien op de USGS-website¹⁾, inclusief uitgebreide documentatie met voorbeelden en aanverwante programma's waaronder een grafische schil (PHREEQCI) en modules voor inbouw in eigen programmeeromgeving (IPHREEQC).

In PHREEQC zijn de belangrijkste chemische evenwichten in water opgenomen. De gehele chemische basis van PHREEQC is voor een ervaren gebruiker geheel navolgbaar en inzichtelijk. Naast de waterfase kent PHREEQC ook gasfasen (zoals lucht) en vaste stof fasen (zoals CaCO₃ neerslag), waarbij PHREEQC zorgt voor sluitende massa-balansen bij een fase-overgang. Afbeelding 1 geeft dit weer, met de bijbehorende sleutelwoorden voor PHREEQC en de basisgegevens voor massabalansen. Voor de chemische evenwichten rekent PHREEQC niet met concentraties maar met thermodynamische activiteiten. Voor de relatie tussen deze grootheden maakt PHREEQC

gebruik van conversiemodellen. Daarnaast rekent PHREEQC met molariteiten in water (mol per kgw), hetgeen voor praktisch gebruik gelijk gesteld kan worden aan mol/L.

Om de instap in PHREEQC te vereenvoudigen, zijn binnen de TU Delft Excel-versies ontwikkeld, zoals controle van een drinkwateranalyse of de ontharding van grondwater in een korrelreactor. Deze omvatten ook een bijbehorend invoerbestand voor PHREEQC, alsmede de volledige uitvoer. Het gebruik van PHREEQC voor drinkwater wordt in dit artikel geïllustreerd aan de hand van de analysestaat van pompstation Oldeholtspade van Vitens (zie afbeelding 2). Deze geeft ook niet-

chemische parameters, zoals troebelheid en koloniegetal, die uiteraard niet in PHREEQC ingevoerd kunnen worden (paars in afbeelding 2). Daarnaast bestaat een aantal microverontreinigingen, zoals arseen, kwik en negen andere zware metalen, die niet ingevoerd kunnen worden omdat deze elementen niet in het gebruikte achtergrondbestand zijn gedefinieerd (oranje). Voor deze elementen moet een meer uitgebreid achtergrondbestand gebruikt worden.

Voor het voorbeeld zijn de analyse-resultaten van de monsternamen van 26 april 2011 gebruikt. Op de analysestaat staan ook diverse parameters die zich met PHREEQC laten berekenen, zoals verzadigingsindex,

Afb. 1: PHREEQC gaat altijd uit van een waterige oplossing, met eventueel een vaste en/of gasfase. De bijbehorende steutelwoorden en defaultwaarden zijn aangegeven.

gas <small>(optioneel)</small>	PHASES (of EQUILIBRIUM_PHASES) (of GAS_PHASE)	1 atm
vloeistof	SOLUTION (of SOLUTION_SPREAD)	1 kg H2O temp 25 C pH 7,0 pe 4,0 1 kg/L
vaste stof <small>(optioneel)</small>	PHASES (of EQUILIBRIUM_PHASES)	10 mol per stof

Afb. 2: De analysestaat van een pompstation kan deels in Phreeqc worden ingevoerd (geel) en deels door Phreeqc worden berekend (groen). Parameters die niet ingevoerd kunnen worden, zijn niet-chemische parameters (paars) en parameters die niet zijn gedefinieerd in de database (oranje). In de invoer van Phreeqc zijn de invoerwaarden geel.

totale hardheid, kooldioxide, agressief kooldioxide en geleidingsvermogen (groen in afbeelding 2).

Ionenbalans

Uit de ingevoerde gegevens berekent PHREEQC dat in totaal 0,34 meq/kgw meer positieve dan negatieve ionen in het water zouden zitten, ofwel een onbalans van 3,8 procent (verschil/som). Deze onbalans is aanzienlijk groter dan de twee procent die de Amerikaanse Standard Methods 1030E accepteert. Met PHREEQC kan worden berekend dat voor een sluitende balans het HCO₃⁻ gehalte elf procent hoger zou moeten zijn. Voor andere parameters zou een grotere relatieve afwijking nodig zijn.

Geleidingsvermogen

PHREEQC berekent een geleidingsvermogen (EGV) van 31,4 mS/m bij de temperatuur van het water. Viten rapporteert een EGV bij 20°C, die met behulp van NEN-ISO 7888 terug te rekenen is tot 31,2 mS/m. De berekende en de gemeten waarden komen dan nagenoeg overeen. Met PHREEQC kan worden berekend dat een elf procent hoger HCO₃⁻ gehalte een EGV van 32,4 mS/m zou geven.

Verzadigingsindex

PHREEQC berekent een verzadigingsindex (SI) voor calciet van +0,18. Dit komt redelijk overeen met de door Viten berekende SI van +0,16. Viten hanteert zoals alle Nederlandse

drinkwaterbedrijven de berekeningswijze conform NEN 6533 (1990), die gezien moet worden als een gedateerde norm die afwijkt van internationaal gehanteerde berekeningswijzen (DIN, Standard Methods). In Standaard Methods 2330²⁾ wordt PHREEQC genoemd als één van de mogelijke berekeningsmethoden, waarbij wordt opgemerkt dat uitgebreide computermodellen zoals PHREEQC een veel groter toepassingsgebied hebben dan de klassiek toegepaste meer simpele berekeningsmethoden die niet of slechts in beperkte mate rekening houden met ionpaarbinding (zoals NEN 6533).

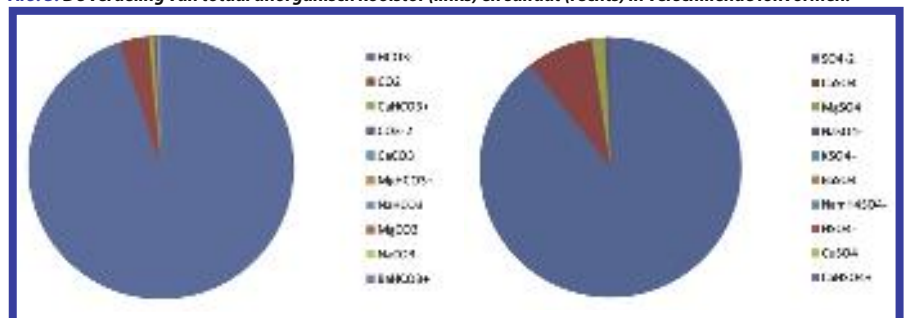
In de TU Delft Excelversie van PHREEQC voor drinkwater worden ook de SI-waarden van een andere kristalvorm van calciumcarbonaat (argoniet), gips, dolomiet en hydroxyapatiet weergegeven. In PHREEQC zelf

worden voor dit water en dit achtergrondbestand nog 36 andere neerslagvormen berekend. De vele ijzer-, mangaan- en silikaatverbindingen zijn meer van belang in andere situaties. Een voorbeeld hiervan is de menging van water uit verschillende grondwaterputten³⁾.

Ionvormen

PHREEQC berekent de concentraties van verschillende ionvormen. Afbeelding 3 toont de resultaten voor de ionvormen van totaal anorganisch koolstof (TAC) en sulfaat. Het totaal anorganisch koolstof is voor 95,4 procent aanwezig als HCO₃⁻ en voor 3,1 procent als CO₂. De overige 1,5 procent zit voornamelijk in CaHCO₃⁺ en in mindere mate in CO₃²⁻, CaCO₃⁰ en MgHCO₃⁺. Sulfaat is voor 89,5 procent aanwezig als SO₄²⁻, voor 8,2 procent als CaSO₄⁰, voor 1,7 procent

Afb. 3: De verdeling van totaal anorganisch koolstof (links) en sulfaat (rechts) in verschillende ionvormen.



als MgSO_4^0 en voor 0,7 procent als NaSO_4^- . De andere 16 door PHREEQC berekende ionvormen van sulfaat kunnen worden verwaarloosd. Het zijn juist al deze verschillende ionvormen die niet of in onvoldoende mate worden meegenomen in de simpele berekeningswijzen voor de saturatieindex⁴⁾. Ook NEN 6533 houdt geen rekening met ionparen voor magnesium en sulfaat.

CO₂

PHREEQC berekent uit de ingevoerde pH en alkaliteit (HCO_3^- -gehalte) een CO_2 -gehalte van 4,4 mg/kgw, hetgeen nagenoeg overeen komt met de door Vitens berekende waarde van 4,5 mg/L. Het totaal anorganisch koolstof (TAC) is bij beide berekeningen ook gelijk (40 mg/kgw). Voor de berekening van het gehalte agressief CO_2 danwel theoretisch afzetbaar calciumcarbonaat laten we in PHREEQC het water in evenwicht komen met calciet ($\text{SI} = 0$). Hierbij geeft PHREEQC aan dat daarbij 0,05 mmol/kgw neerslaat, ofwel -2,2 mg CO_2 per kgw. Vitens berekent een waarde van minder dan 1 mg/L.

Corrosie

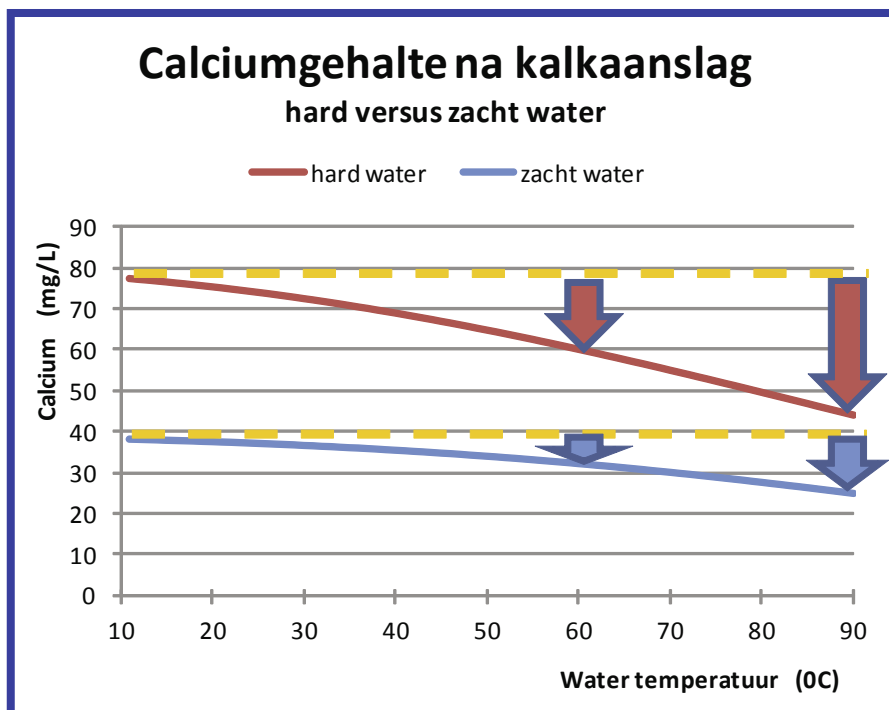
Binnen de Excel-versie van PHREEQC zijn alle concentraties bekend die gebruikt worden bij de bepaling van corrosie-indexen, zoals gedefinieerd in de norm NEN-EN 12502-3, maar ook het lood- en koperoplossend vermogen van Kiwa-mededeling 100. Bij corrosie speelt ook de buffercapaciteit van het water een rol. In de Excel-versie van PHREEQC wordt de buffercapaciteit uitgerekend uit de pH-verandering na dosering van 0,01 mmol/kgw HCl en het effect op de pH van 0,1 mmol/kgw uit zuurvorming.

Kalkneerslag in heet water

Voor een temperatuur van 90°C wordt uitgerekend dat 0,39 mmol/kgw neerslaat tot het evenwicht. Deze waarde wordt vaak aangegeven als de TACC90 (theoretische afzetbaar calciumcarbonaat bij 90°C). PHREEQC rekent op soortgelijke wijze de TACC60 uit als 0,20 mmol/kgw. Het berekende fenomeen is algemeen bekend als kalkaanslag in boilers en wasmachines (TACC60) en als witte troebelings in theewater (TACC90). Door ontharding van het water op de pompstations zorgen Nederlandse drinkwaterbedrijven ervoor dat deze kalkaanslag beperkt blijft. Het verschil tussen kalkaanslag bij hard en zacht water wordt voor dit pompstation weergegeven in afbeelding 4. Te zien is dat in het qua volume meest voorkomende temperatuurstraject (bad- en douchewater naar 60°C) het relatieve verschil tussen beide watersoorten zelfs veel groter is dan bij 90°C.

Oplosbaarheid gassen

Uit de theorie van chemische evenwichten is bekend dat SI voor gasvormige stoffen gedefinieerd is als $\text{SI} = \log(p_a)$, waarin p_a de partiële gasdruk weergeeft (in atm danwel bar). PHREEQC geeft voor het water van Oldeholtspade een SI van -0,68 voor zuurstof (O_2), -1,88 voor water (H_2O) en 2,70 voor koolzuur (CO_2). Dit komt overeen met partiële gasdrukken van 10^{-68} = respectievelijk 0,21, 0,013 en 0,0025 bar. De partiële gasdruk



Afb. 4: De afname van het calciumgehalte door kalkaanslag (tot $\text{SI} = 0$) bij het verwarmen van hard versus zacht water, is zichtbaar te maken met de directe uitvoer van PHREEQC in Excel.

van zuurstof komt overeen met die in de atmosfeer (0,21 bar ofwel 0,21 volume%), wat aangeeft dat door de intensieve beluchting in de zuivering een volledig evenwicht met atmosferische lucht ontstaat.

Stikstof

In PHREEQC worden ammonium, nitriet en stikstofgas in zuurstofhoudend water automatisch omgezet in nitraat op basis van thermodynamische evenwichten. In de praktijk is de kinetiek zo langzaam dat deze stoffen zich bijna als inerte stoffen gedragen. Dit probleem is bij TU Delft ondervangen via een aangepast achtergrondbestand voor PHREEQC. Hierin zijn zowel N_2 als NH_4^+ als inerte stoffen gedefinieerd.

Waterbehandeling

Bij de waterbehandeling is niet alleen het chemisch evenwicht van belang. Door de relatief korte verblijftijden speelt de kinetiek een overheersende rol. Toch zal wel steeds een aanzienlijk deel van de beoogde reacties ook daadwerkelijk verlopen binnen de zuiveringsprocessen. Binnen het onderzoeksprogramma van TU Delft worden deze kinetische processen verder onderzocht en gekwantificeerd.

Conclusie

Uit de getoonde voorbeelden blijkt dat PHREEQC geschikt is voor de berekening van chemische kwaliteitsparameters zoals SI , CO_2 -gehalte en gehalte agressief CO_2 , oplosbaar zuurstofgehalte, corrosie-index, etc. Vanwege de wetenschappelijke basis met internationale erkenning wil de vakgroep Gezondheidstechniek van de TU Delft PHREEQC verder ontwikkelen voor modellering van waterbehandeling. Voor toepassing in het onderwijs van TU Delft is PHREEQC ingebouwd in diverse Excel-varianten, waardoor studenten voor specifiek toepassingen direct gebruik

kunnen maken van de kennis die in PHREEQC is ingebouwd. Deze modules komen voor iedereen gratis beschikbaar via het OpenCourseWare programma van de TU Delft⁵⁾.

LITERATUUR

- 1) US Geological Survey (2011). PHREEQC (Version 2). www.wr.ccr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/
- 2) Standard Methods (2000). 2330 Calcium Carbonate Saturation. WPHA/AWWA/WEF.
- 3) Van Dijk T. (2011). SLIMM(M) schakelen van winputten bij de drinkwaterzuivering. BSc thesis Hogeschool Utrecht (chemische technologie).
- 4) De Moel P. en H. van Dijk (1983). Zakrekenmachines en het kalk- koolzuurevenwicht. *H₂O* nr. 15, pag. 336-338.
- 5) www.ocw.tudelft.nl/courses/watermanagement/aquatic-chemistry-for-engineers