



Jink Gude, TU Delft
 Frank Schoonenberg Kegel, Vitens
 Hans van Dijk, TU Delft
 Peter de Moel, TU Delft

Wordt ons drinkwater minder agressief?

Vanuit meerdere pompstations van Vitens wordt drinkwater gedistribueerd dat wat betreft de saturatie-index niet voldoet aan de norm van het Waterleidingbesluit 2001 ($SI > -0,2$). Dit jaar zal een nieuw Drinkwaterbesluit van kracht worden, dat de norm voor agressiviteit versoepelt door toetsing van de SI op basis van het jaargemiddelde. Hierdoor zal het aantal overschrijdingen aanzienlijk afnemen. Desondanks neemt Vitens geen genoegen met alleen de resultaten die voortvloeien uit het aanpassen van de norm en is een investerings- en optimalisatieprogramma voor conditionering voorbereid om de resterende normoverschrijdingen aan te pakken. Om de resterende normoverschrijdingen voor agressiviteit aan te pakken heeft Vitens een investerings- en optimalisatieprogramma voor conditionering voorbereid. Technische maatregelen omvatten onder meer aanpassingen in de bedrijfsvoering, aanvullende dosering van natronloog, en vervanging van halfgebrande dolomiet door marmer. Daarnaast wordt onderzoek gedaan naar de dosering van microkristallijn $CaCO_3$ (als slurry), zoals dit ook in Noorwegen wordt toegepast. Na implementatie van het investerings- en optimalisatieprogramma zullen bij Vitens de overschrijdingen van de Nederlandse norm voor agressiviteit tot het verleden behoren.

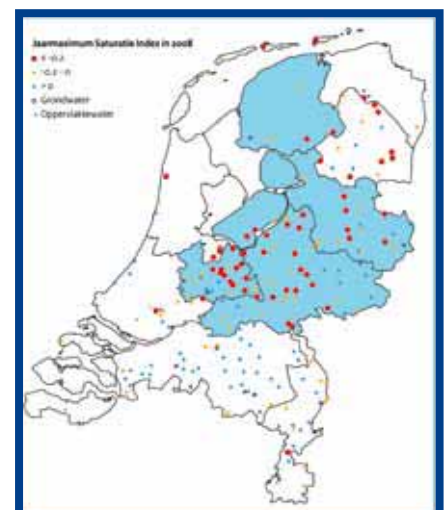
De kwaliteit van drinkwater moet in Nederland voldoen aan de grenswaarden, zoals vastgelegd in het Waterleidingbesluit van 9 februari 2001. Deze waarden zijn gebaseerd op de Europese richtlijn voor de kwaliteit van voor menselijke consumptie bestemd water (98/83/EG, PbEG L 330). In Nederland is de EU-normstelling 'het drinkwater mag niet agressief zijn' vertaald in een combinatie van normen: een minimumwaarde voor SI, een toelaatbare bandbreedte voor de totale hardheid (Ca + Mg) en de pH, en een minimumwaarde voor waterstofcarbonaat (HCO_3^-). Tabel 1 geeft de normwaarden voor deze parameters. Deze zijn grotendeels bepalend

voor de agressiviteit van drinkwater met betrekking tot cementgebonden materialen zoals beton en asbestcement (zie het kader 'Wat is agressief water' op pagina 36). De agressiviteit met betrekking tot metalen komt in de richtlijnen aan de orde via grenswaarden voor gehalten aan schadelijke en hinderlijke metalen, waaronder koper.

Uit de jaarlijkse rapportage over de drinkwaterkwaliteit in Nederland, zoals opgesteld door het RIVM in opdracht van de VROM-Inspectie¹⁾, blijkt dat in 2008 972 overschrijdingen voor drinkwater 'af pompstation' zijn waargenomen, waarvan 700 overschrijdingen van de SI-norm

(72 procent van het totaal van de overschrijdingen). Van de 6284 SI-metingen voldeed 11,14 procent niet aan de norm van $SI > -0,2$. De overschrijdingen zijn op 47 pompstations gemeten. In afbeelding 1 is te zien dat het overgrote deel van de pomp-

Afb. 1: Nederlandse productielocaties voor drinkwater waar in 2008 SI-normoverschrijdingen zijn waargenomen¹⁾. Het voorzieningsgebied van Vitens is in blauw aangegeven.



Tabel 1: Europese en Nederlandse wettelijke normen voor hardheid en agressiviteit.

parameter	EU 1998	Waterleidingbesluit 2001	Drinkwaterbesluit 2011
pH	$\geq 6,5$ en $\leq 9,5^*$	$> 7,0$ en $< 9,5$	$> 7,0$ en $< 9,5$
SI	-	$> -0,2$	$> -0,2^{**}$
Ca + Mg (mmol/l)	-	$> 1,0$ en $< 2,5$	$> 1,0^{***}$
HCO_3^- (mg/l)	-	> 60	> 60

* Het water mag niet agressief zijn. ** Als jaargemiddelde. *** Alleen bij toepassing van ontharding en ontzouting, geldt als 90 percentiel.

stations met SI-normoverschrijdingen in het voorzieningsgebied van Vitens ligt. Het merendeel daarvan concentreert zich rond de Veluwe. Het grondwater van de zuiveringen aldaar voldoet echter na geringe zuivering aan de kwaliteitseisen, met uitzondering van de SI die vaak net iets onder de norm ligt. In de rapportage van het RIVM wordt bij de SI-overschrijdingen telkens gemeld dat deze geen directe invloed hebben op de volksgezondheid. Mede hierdoor hebben drinkwaterbedrijven in het verleden niet veel prioriteit gegeven aan het verminderen van deze overschrijdingen.

Normwijziging

Door de introductie van het Drinkwaterbesluit 2011 wordt de toetsing van de SI-norm versoepeld van 'elke meting' naar 'jaargemiddelde' (zie tabel 1). Daarnaast is de maximale waarde voor totale hardheid verdwenen.

Het effect van de wijziging in de toetsing van de SI-norm voor Vitens is weergegeven in tabel 2, gebaseerd op de Vitens-kwaliteitsmetingen uit 2009. Hierin is de huidige situatie (toetsing conform Waterleidingbesluit 2001) vergeleken met de toekomstige situatie (toetsing conform Drinkwaterbesluit 2011). Tabel 2 laat zien dat het aantal pompstations met een SI-normoverschrijding afneemt van 44 naar 10. De afname van het aantal overschrijdingen is nog veel groter: van 445 naar 10. Uit de toetsing aan het nieuwe Drinkwaterbesluit bleek verder dat Vitens nog drie pompstations heeft waarin de grenswaarde voor HCO_3^- in 2009 werd overschreden (32 metingen), één pompstation waar de minimale pH werd overschreden (één meting) en drie pompstations waar de minimale hardheid bij ontzouting/ontharding werd overschreden (31 metingen).

Investeringsprogramma van Vitens

In 2008 heeft Vitens een meerjareninvesteringsprogramma opgesteld voor de periode 2010-2015 om de conditionering van het drinkwater te verbeteren en de normoverschrijdingen aan te pakken. Dit programma is herijkt met betrekking tot de genoemde aanpassing van de normstelling. Bij deze herijking is onderscheid gemaakt in twee typen overschrijdingen: overschrijdingen door sub-optimale bedrijfsvoering en

onderdeel	totaal aantal	overschrijdingen volgens	
		Waterleidingbesluit 2001	Drinkwaterbesluit 2011
pompstations	99	44	10
metingen	3.351	445	10

Tabel 2: SI-normoverschrijdingen bij Vitens conform de huidige en toekomstige norm (metingen van 2009).

structurele overschrijdingen vanwege een niet-optimaal ontwerp van de zuivering.

Naast overschrijdingen die ontstaan door technische storingen (bijvoorbeeld het uitvallen van natronloogdoseringen), kan een deel van de (incidentele) overschrijdingen worden teruggebracht door het continue optimaliseren van de zuivering. In de dagelijkse praktijk betekent dit bijvoorbeeld dat gekeken wordt naar het optimaal schakelen van winputten en het monitoren van de bedhoogte in marmersfilters. Voor het oplossen van deze incidentele overschrijdingen zullen de investeringen verwaarloosbaar zijn en behoeft slechts de bedrijfsvoering verbeterd te worden. Strikt genomen leiden deze incidentele storingen niet tot een overschrijding op basis van een jaargemiddelde.

In het tweede geval is verbetering van het ontwerp van de zuivering noodzakelijk. Primair wordt hierbij gekeken naar de pompstations waar het jaargemiddelde voor de SI niet aan de toekomstige norm voldoet. Secundair is gekeken naar productiebedrijven die weliswaar aan de toekomstige norm voldoen, maar die een grote variatie in reinwaterkwaliteit vertonen, met als uitgangspunt de wens om een constante waterkwaliteit aan de klant te leveren. De voorgestelde aanpassingen zullen worden geïllustreerd aan de hand van een aantal typische conditioneringsprocessen (zie ook het kader 'Conditioneren').

Voorbeeld 1: torenbeluchting

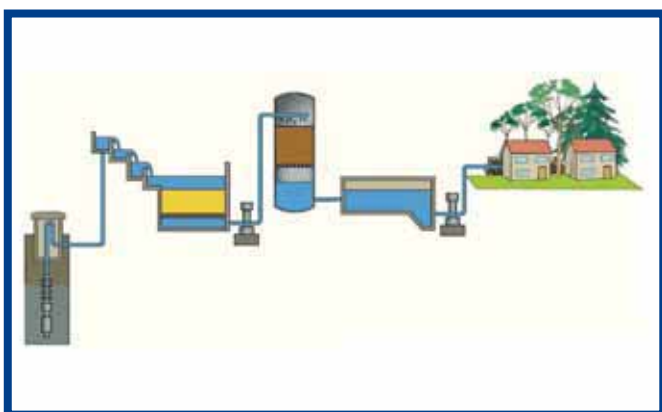
In torenbeluchters wordt kooldioxide verwijderd, waardoor de pH en de SI hoger worden. Een voorbeeld is weergegeven in afbeelding 2. Bij dit pompstation wordt de kooldioxide die niet in de cascadebeluchting is verwijderd en de kooldioxide die in de

voorgeschakelde filters wordt gevormd bij de oxidatie van ijzer, mangaan en ammonium, verwijderd in de torenbeluchters. De 13 metingen in 2009 bleken alle een te lage SI te hebben (gemiddeld -0,38), hetgeen erop wijst dat de verwijdering van kooldioxide onvoldoende is.

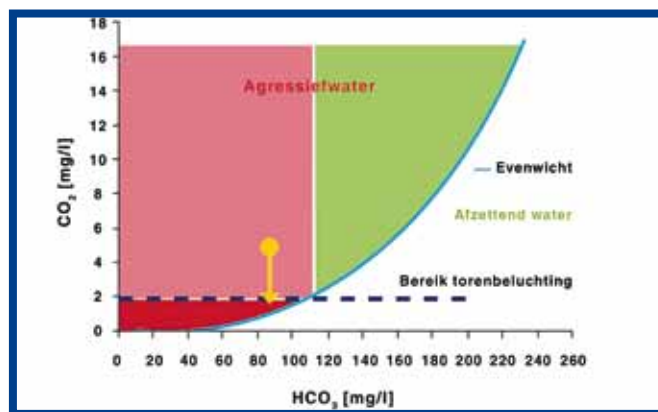
Dit komt doordat een volledige verwijdering van kooldioxide met torenbeluchters in de praktijk moeilijk te realiseren is. Uit de metingen van 2009 bleek dat de concentratie kooldioxide in de torenbeluchters daalde van gemiddeld 4,8 naar 1,8 mg/l. Voor lagere waarden zou een hogere torenvulling, ander contactmateriaal danwel een groter luchtdebiet nodig zijn. Op dit pompstation is de evenwichts-pH van het water 8,2. De concentraties Ca^{2+} en HCO_3^- zijn namelijk aan de lage kant met respectievelijk 27 en 86 mg/l. Voor een grenswaarde van $\text{SI} = -0,2$ moet derhalve de pH in het water minimaal 8,0 zijn. Hiertoe moet het kooldioxidegehalte lager zijn dan 1 mg/l. Afbeelding 3 geeft de verandering van het kooldioxidegehalte weer in de torenbeluchters. Uit de afbeelding blijkt dat voor deze torenbeluchters dit water minimaal een HCO_3^- -gehalte moet hebben van 100 tot 120 mg/l om het evenwichtsgelalte aan kooldioxide te bereiken.

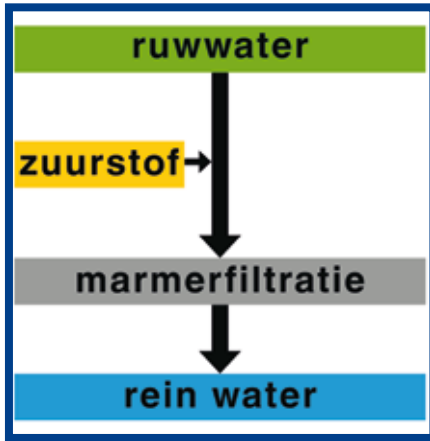
Voor dit voorbeeld is de inzet van torenbeluchters dus onvoldoende. Vooralsnog is besloten voor dergelijke pompstations een natronloogdosering na te schakelen. Voor deze locatie zal dit in de loop van dit jaar gereed zijn. Opgemerkt dient te worden dat dit pompstation een concentratie HCO_3^- heeft die weliswaar hoger is dan de minimale waarde van het Waterleiding/Drinkwaterbesluit, maar iets lager dan de streefwaarde van Vitens (90 mg/l of meer). De mogelijkheden danwel de wenselijkheid van verhoging is nog

Afb. 2: Processchema van een pompstation met cascadebeluchting, zandfiltratie en torenbeluchting.



Afb. 3: Toepasbaarheidsgebied van torenbeluchting om water voldoende te conditioneren (voorbeeld voor specifieke waterkwaliteit en ontwerp/bedrijfsvoering torenbeluchters).





Afb. 4: Proces van pompstation met marmersfiltratie.

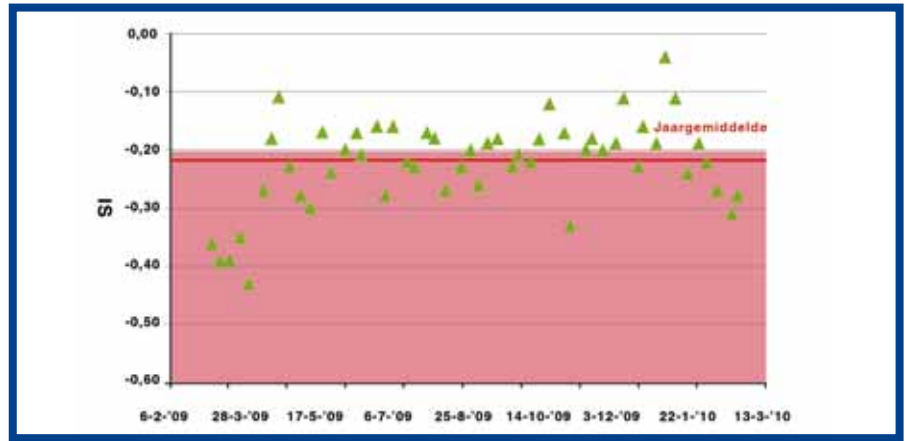
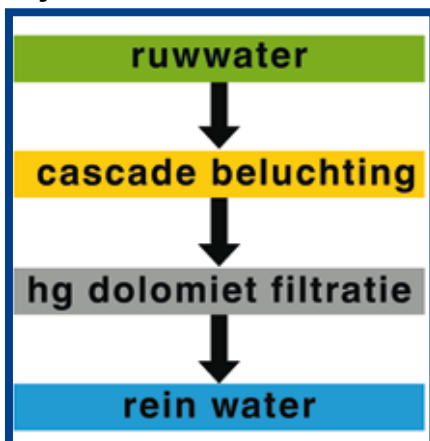
onderwerp van nadere studie. Opties hiervoor zijn dosering van natronloog of micro-kristallijn CaCO_3 in het ruwe water danwel vervanging van het filterzand door marmer.

Voorbeeld 2: marmersfiltratie

Grondwater filteren over marmer (CaCO_3) is een robuuste manier om de pH te verhogen en de agressiviteit te verlagen. Vaak moet grondwater toch gefilterd worden om ijzer en mangaan te verwijderen. Tijdens dit proces reageert het 'agressieve' CO_2 in het water met het marmer en stijgen de pH en de concentraties Ca^{2+} en HCO_3^- . Een voorbeeld van een zuivering met marmersfiltratie bij Vitens is weergegeven in afbeelding 4. Hierin wordt het water belucht middels een 'zuivere' zuurstofdosing, waardoor geen CO_2 wordt verwijderd.

Theoretisch lost het marmer op tot het evenwicht is bereikt ($\text{SI} = 0$). De oplosreactie verloopt evenwel niet snel, waardoor vrij lange contacttijden moeten worden aangehouden. Afbeelding 5 geeft de gemeten SI weer in het reine water van het voorbeeldpompstation. Hierin is te zien dat de huidige SI-norm regelmatig niet wordt gehaald. De SI ligt tussen -0,4 en -0,1. De schijnbare contacttijd ligt hierbij doorgaans tussen de 14 en 18 minuten, met extremen van 10 tot 25 minuten. Het jaargemiddelde voor SI voldoet net niet aan de toekomstige grenswaarde. De variatie in SI wordt voornamelijk veroorzaakt door wisselende debieten en daardoor wisselende contacttijden. Bij Vitens worden veel marmers-

Afb. 6: Proces van een pompstation met filtratie over halfgebrande dolomiet.



Afb. 5: SI van het drinkwater, gemeten op een pompstation met marmersfiltratie.

filters toegepast en zelden wordt door alleen marmersfiltratie het water volledig geneutraliseerd. Voor deze pompstations is besloten de pH en de SI te verhogen via een nageschakelde natronloogdosering. Voor toekomstige pompstations kan ook voor langere contacttijden gekozen worden.

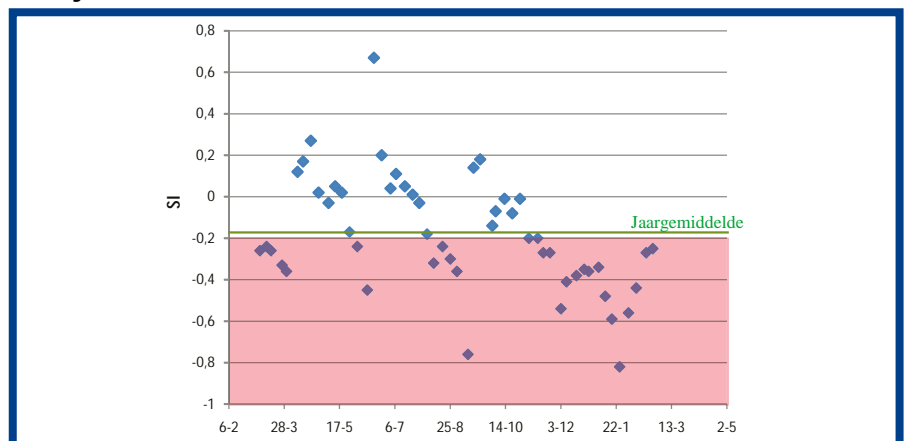
Op een aantal pompstations met marmersfiltratie is het gehalte HCO_3^- lager dan de Vitens-streefwaarde van 90 mg/l en ligt in enkele gevallen zelfs onder de wettelijke minimumwaarde van 60 mg/l. Voor deze pompstations zal worden bekeken in hoeverre de CO_2 -verwijdering tijdens de beluchting beperkt kan blijven. Eventueel kan extra kooldioxide worden gedoseerd na de beluchting en voor de marmersfiltratie.

Voorbeeld 3: filtratie over halfgebrande dolomiet

Afbeelding 6 geeft het processchema van een pompstation van Vitens, waarbij filtratie over halfgebrande dolomiet wordt toegepast.

De zuivering van dit pompstation begint met een cascadebeluchting waar zuurstof in het water wordt gebracht en waarbij tevens een deel van de kooldioxide wordt verwijderd. Vervolgens wordt het water door filters met halfgebrande dolomiet ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgO}$) geleid. Op dit pompstation werd in 2009 geregeld de huidige SI-normwaarde overschreden. Het jaargemiddelde viel met een waarde van -0,18 wel binnen de toekomstige norm.

Afb. 7: SI gemeten 'af pompstation' in 2009/2010. In het rood gearceerde deel staan de overschrijdingen volgens de huidige norm.

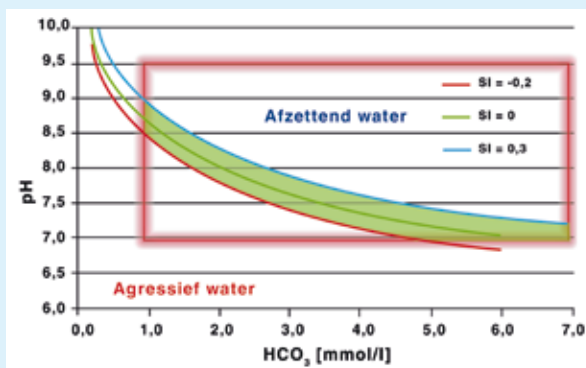


Zoals te zien is in afbeelding 7 zijn de wisselingen in reinwaterkwaliteit enorm. De SI varieert van -0,8 tot +0,3! Aanvankelijk werd gedacht dat deze fluctuatie wordt veroorzaakt door sterk variërende debieten. Uit nadere analyse van de productiegegevens bleek echter dat dit pompstation in deze periode werd ingezet voor een basislastproductie van 110 tot 120 kubieke meter per uur. Dit debiet leidt tot een gemiddelde schijnbare contacttijd van elf minuten. Het typische zaagtandpatroon moet derhalve worden toegeschreven aan de periodieke bijvulling van de filters met dolomiet.

Halfgebrande dolomiet bestaat uit CaCO_3 en MgO . MgO reageert nagenoeg direct volledig met het water, terwijl CaCO_3 langzaam oplost door de reactie met CO_2 . Gedurende de levensduur van de korrels zal het aandeel CaCO_3 aan de buitenzijde hoger worden en hiermee de oplosnelheid van het inwendige MgO belemmeren (diffusie). Voor nieuw halfgebrande dolomiet is zo'n 'remmende schil' evenwel nog niet ontwikkeld en komt relatief veel reactief MgO vrij. Dit leidt tot een sterke verhoging van de pH, die zelfs zo hoog kan worden dat de SI positief wordt en lokaal CaCO_3 kan neerslaan. Het gevolg is niet alleen een sterk wisselende pH en SI, maar ook verkleving/cementering van de filterkorrels. Vanwege deze bezwaren heeft Vitens besloten het halfgebrande dolomiet in deze filters te gaan vervangen door marmer. Hierbij zal een dosering van natronloog worden nageschakeld om alsnog

Wat is agressief water en waarom is het ongewenst?

Agressiviteit van drinkwater is een begrip dat gerelateerd is aan het oplossen/uitloggen/corroderen van leidingmaterialen. Van oudsher wordt water als agressief aangeduid als het in staat is om kalksteen (CaCO_3) op te lossen. Heyer toonde al in 1888 aan dat de agressiviteit van water te verminderen is door contact met kalksteen. Kalkagressief water heeft een te lage pH en kan leidingen van beton en asbestcement aantasten. Kalkafzettend water heeft een te hoge pH, hetgeen kan resulteren in afzettingen van ketelsteen. Om beide situaties te vermijden, moet het water in evenwicht zijn (kalk-koolzuurevenwicht). De SI geeft feitelijk een waarde voor de drijvende kracht in de neerslag- of oplosreactie. De praktijk leert dat bij een waarde van de SI tussen -0,2 en +0,3 de reacties zo traag zijn dat geen noemenswaardige effecten optreden. De grenswaarden voor SI zijn weergegeven in de grafiek hiernaast, voor een watersamenstelling waarbij de verhouding HCO_3^- : Ca^{2+} gelijk is aan 2:1. Daarnaast zijn de grenswaarden voor pH en HCO_3^- aangegeven (rode rechthoek). Het groene vlak geeft aan binnen welke bandbreedte de pH mag variëren om nog steeds aan de SI-norm te voldoen.



de gewenste SI te verkrijgen. In 2013 worden middels een renovatie van dit pompstation de SI-problemen opgelost.

Voorbeeld 4: dosering van microkristallijn CaCO_3

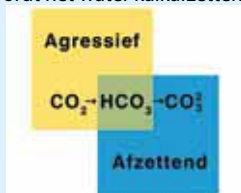
In Nederland wordt zuiver CaCO_3 uitsluitend toegepast in marmersfilters. In Noorwegen conditioneer men sinds 1992 op een aantal pompstations oppervlaktewater door dosering van een verpompbare slurry van fijn (microkristallijn) calciumcarbonaat (MCCS) met een gemiddelde deeltjesdiameter van circa 1,0 μm . De gewenste hoeveelheid CaCO_3 kan precies aan het ruwwater gedoseerd worden. Door het hoge specifiek oppervlak van de deeltjes lossen ze snel op in het water door reactie met CO_2 . Een mogelijke toepassing van dit microkristallijn CaCO_3 in Nederland is het doseren aan ruw grondwater, voor de beluchting. Bij de beluchting gaat immers vaak CO_2 verloren. Dosering van microkristallijn zou dus de mogelijkheid bieden CO_2 nog voor de verwijdering om te zetten in HCO_3^- . Hierdoor wordt ook de pH verhoogd, hetgeen gunstig is voor de verwijdering van ijzer, mangaan en ammonium. De oplosnelheid van poedervormig CaCO_3 is in een afstudeerproject onderzocht en afhankelijk van deeltjesgrootte en dosering kan een aanzienlijke oplossing van de calcietdeeltjes worden verkregen in 20 minuten²⁾. De toepasbaarheid van deze techniek binnen Vitens wordt nog nader bezien.

Evaluatie

De normstelling voor SI binnen het Waterleidingbesluit is jarenlang een punt van discussie geweest. In het nieuwe Drinkwaterbesluit is de norm versoepeld door uit te gaan van het jaargemiddelde en niet meer van elke individuele meting. Hierdoor zal deze parameter in de toekomst tot veel minder overschrijdingen leiden. Om daarnaast de resterende normoverschrijdingen voor agressiviteit aan te pakken,

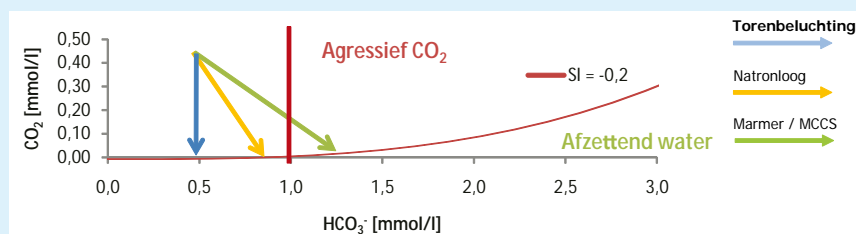
Conditioneren

Door CO_2 te verwijderen of om te zetten in HCO_3^- wordt de agressiviteit verminderd. Bij een te vergaande omzetting ontstaat CO_3^{2-} en wordt het water kalkafzettend:



Bij deze processen worden de pH en de SI verhoogd:

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

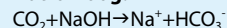


heeft Vitens een investeringsprogramma voor conditionering voorbereid. Technische maatregelen omvatten onder meer aanpassingen in de bedrijfsvoering, aanvullende dosering van natronloog, vervanging van halfgebrande dolomiet door marmer, en eventueel de dosering van microkristallijn CaCO_3 (slurry), zoals dit ook in Noorwegen wordt toegepast.

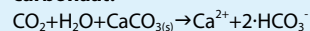
Na implementatie van het investeringsprogramma zullen bij Vitens de overschrijdingen van de Nederlandse norm voor agressiviteit tot het verleden behoren en is de klant verzekerd van drinkwater van de allerhoogste kwaliteit.

Torenbeluchting: $\text{CO}_2 - \text{CO}_2 \rightarrow -$

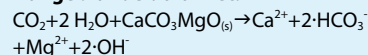
Natronloog:



Marmer of (microkristallijn) calciumcarbonaat:



Halfgebrande dolomiet:



Uit onderstaande afbeelding blijkt dat om een gehalte aan $\text{HCO}_3^- > 60 \text{ mg/l}$ (= 1,0 mmol/l = rode verticale lijn) te verkrijgen het noodzakelijk kan zijn marmer of MCCS toe te passen.

LITERATUUR

- 1) Versteegh J. en H. Dik (2009). De kwaliteit van het drinkwater in 2008. VROM-Inspectie.
- 2) Gude J., F. Schoonenberg Kegel, W. van de Ven, J. Verberk, P. de Moel en H. van Dijk (2011). Micronized CaCO_3 : a feasible alternative to limestone filtration for conditioning and (re) mineralization of drinking water? Ingediend voor publicatie in Aqua.