

# Fosfaatvrije inhibitoren alternatief voor ontharding?

H. BRINK, KIWA N.V., ONDERZOEK EN ADVIES
N. SLAATS, KIWA N.V., ONDERZOEK EN ADVIES
J. VAN EEKHOUT, WATERBEDRIJF GELDERLAND
C. VAN BENNEKOM, WATERLABORATORIUM OOST

*Nederlandse waterleidingbedrijven conditioneren op grote schaal, onder meer om koperafgifte door drinkwaterleidingen terug te dringen. Desalniettemin zijn in Nederland nog gebieden waarin relatief hoge kopergehalten in het drinkwater voorkomen. In deze gebieden wordt de situatie nijpend als binnenkort de norm voor koper in drinkwater wordt verlaagd van drie naar twee mg/l (na 16 uur stilstand). Ontharden is op deze locaties vaak duur, weinig effectief en op korte termijn niet haalbaar. Voor deze situaties is een nieuwe conditioneringtechniek beschikbaar: het doseren van fosfaatvrije inhibitoren: carbonaat-geactiveerde silicaten. De fosfaatvrije inhibitoren verlagen de koperafgifte in drinkwater met circa 30 tot 50% en vormen daarmee een alternatief voor ontharden. Fosfaten bieden een nog grotere effectiviteit bij het verlagen van de koperafgifte door drinkwaterleidingen, maar dosering van fosfaat staat haaks op het anti- eutrofieringsbeleid van de Nederlandse overheid.*

Koperafgifte door drinkwaterleidingen is één van de grootste bronnen voor de diffuse verspreiding van koper in het milieu. Koper komt via het drinkwater op rioolwaterzuiveringen, waar het gedeeltelijk met het rioolslib uit het water wordt verwijderd. Het resterende koper komt met het gezuiverde afvalwater in het oppervlaktewater.

De mate van koperafgifte door drinkwaterleidingen hangt af van de samenstelling van het drinkwater. Aan de wand van de koperen waterleidingbuis ontstaat een corrosielaag, die verdergaande corrosie remt. De samenstelling van deze corrosielaag hangt af van de watersamenstelling. Met name hoge gehaltes waterstofcarbonaat en sulfaat en een lage pH geven aanleiding tot veel koperafgifte (Kiwa mededeling 111).

## Werking van inhibitoren

Corrosie-inhibitoren beïnvloeden de samenstelling van de corrosielaag aan de binnenkant van de drinkwaterleiding, waardoor koperafgifte vermindert. In het algemeen verandert de samenstelling van de corrosielaag doordat de inhibitor slecht oplosbare neerslagen vormt met het metaal van de drinkwaterbuis. De vorming van dergelijke neerslagen is sterk afhankelijk van de watersamenstelling, in het bijzonder van de zuurgraad van het water.

Inhibitoren worden in landen als Duitsland, Engeland, Frankrijk en de Verenigde Staten al geruime tijd ingezet voor conditionering van drinkwater. Toepassing van inhibitoren is in de genoemde landen vooral gericht op afname van 'bruin water' klachten bij gietijzeren leidingen en op vermindering van loodafgifte door loden leidingen. In het algemeen is dosering van inhibitoren niet gericht op vermindering van koperafgifte, aangezien dit in het buitenland veel minder als een probleem wordt ervaren.

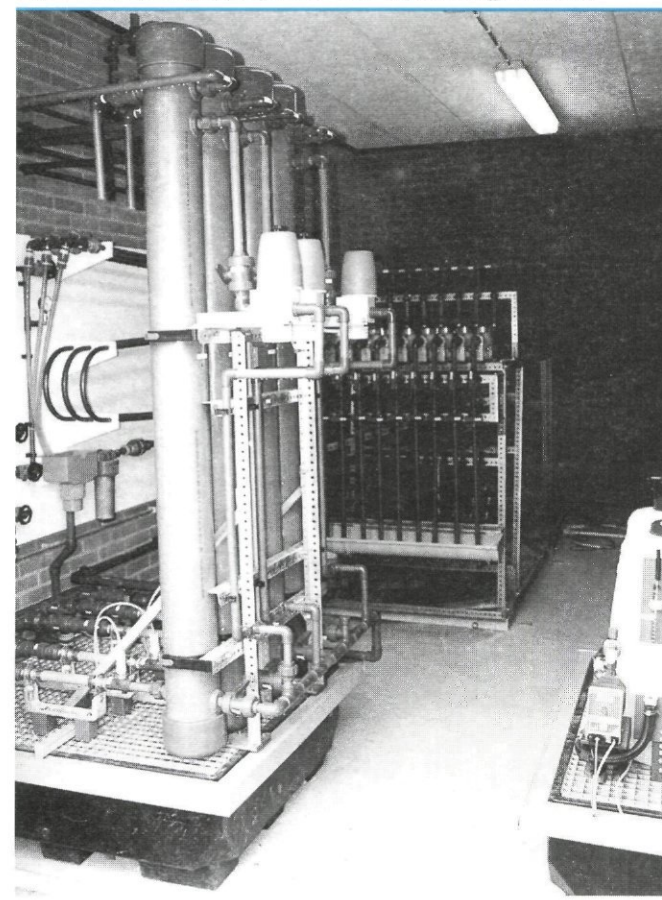
De belangrijkste en bekendste inhibitoren bij de drinkwaterbereiding zijn (zink-)orthofosfaat en polyfosfaat. In het verleden zijn ook silicaten onderzocht, maar de werking daarvan was zeer beperkt. Voor vermindering van koperafgifte is eind jaren tachtig nog gesteld dat geen van de genoemde inhibitoren effectief is (Van den Hoven, 1986).

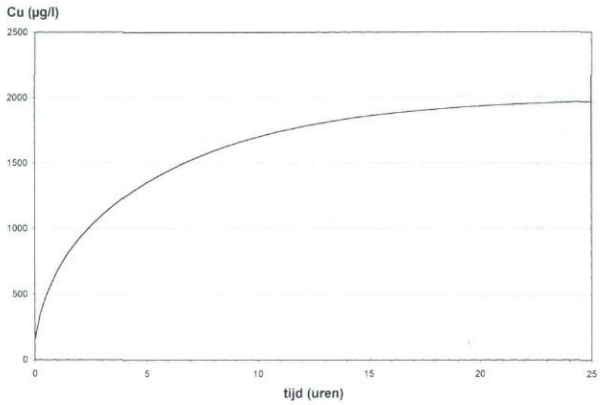
Eind jaren tachtig is in verschillende landen vastgesteld dat combinaties van verschillende inhibitoren een hogere werkzaamheid kunnen hebben dan individuele inhibitoren. In Duitsland is bijvoorbeeld vastgesteld dat een combinatie van ortho-fosfaat en polyfosfaat koperafgifte drastisch kan verminderen, terwijl dosering van de afzonderlijke producten niet effectief is. Begin jaren negentig is de Duitse firma Metakorin met een combinatie van silicaat en carbonaat, 'carbonaat-geactiveerde silicaat', op de markt gekomen, dat in eerste instantie in Duitsland werd toegepast bij problemen met bruin water door ijzerafgifte.

## Belangstelling in Nederland

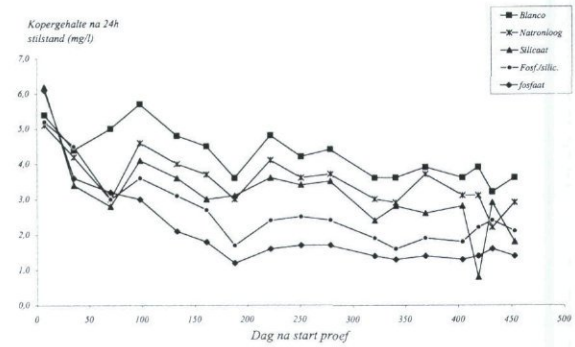
Ook in Nederland is belangstelling ontstaan voor deze fosfaatvrije inhibitor, vooral als gevolg van aangekondigde aanscherping van de norm voor koper in drinkwater. Volgens de huidige plannen wordt de norm voor koper verlaagd van drie naar twee mg/l. Op een groter aantal pompstations zal daardoor conditionering nodig worden, ook op locaties waarin de toekomst de kopernorm maar weinig overschreden wordt. Ontharding is op dergelijke locaties veelal kostbaar.

*Koperen buizenopstelling op pompstation Varsseveld (Waterbedrijf Gelderland).*






Afb. 1. In drinkwater, dat stilstaat in een koperen leiding, neemt het kopergehalte toe. Na ongeveer 10 tot 20 uur wordt een plateauwaarde bereikt, het 'koperoplossend vermogen' (Cumax) genaamd.




Afb. 2. Verloop van het koperoplossend vermogen in de tijd, met en zonder doseren van inhibitoren, op de locaties Varsseveld (a) en Kolff (b). Gestart is met nieuwe koperen buizen. Op beide locaties blijkt doseren van fosfaat de sterkste afname van het koperoplossend vermogen te geven. Het effect van carbonaatgeactiveerde silicaat is globaal ongeveer de helft van het effect van fosfaat.

In samenwerking met de inmiddels tot Waterbedrijf Gelderland gefuseerde Waterleiding Maatschappij Gelderland en Waterleidingmaatschappij Oostelijk Gelderland, Waterlaboratorium Oost en Kiwa is in 1994 gestart met een onderzoek naar de effectiviteit van deze nieuwe fosfaatvrije inhibitor op koperafgifte. Het onderzoek is uitgevoerd in het kader van het bedrijfstakonderzoek waterleidingbedrijven.

## Verminderde koperafgifte

Met standaard buizenopstellingen (zie ook Kiwa mededeling 111) is het effect van de carbonaat-geactiveerde silicaat op koperafgifte onderzocht. Ter vergelijking is ook het effect van doseren van fosfaat en van een combinatie van carbonaat-geactiveerde silicaat en fosfaat in het onderzoek betrokken. Door dosering van carbonaat-geactiveerde silicaat neemt de pH van het drinkwater enigszins toe. Ook door deze pH-verhoging zal koperafgifte verminderen. Om de invloed hiervan te bepalen is ook het effect van uitsluitend een pH-verhoging van dezelfde grootte gemeten. De proeven zijn uitgevoerd op pompstation Varsseveld en pompstation Kolff van Waterbedrijf Gelderland.

Met koperen buizenopstellingen wordt het 'koperoplossend vermogen' (Cumax) bepaald. Het koperoplossend vermogen is de hoogste concentratie koper die in het drinkwater ontstaat bij stilstand in een koperen waterleiding (afb. 1). Door het ontstaan van een deklaag neemt het koperoplossend vermogen de eerste maanden na ingebruikname van een nieuwe koperen buis af. Pas na ongeveer een jaar wordt een stabiele waarde voor het koperoplossend vermogen gemeten.

Bij dosering van circa 3 mg/l fosfaat blijkt het koperoplossend vermogen sterk te verminderen. De vermindering bedraagt 40 respectievelijk 70% op de twee onderzochte locaties (afb. 2).

Een dosering van circa 20 mg/l carbonaatgeactiveerde silicaat vermindert het koperoplossend vermogen met 30 respectievelijk 65%, maar daarbij moet bedacht worden dat bijna de helft van deze vermindering toegeschreven moet worden aan de opgetreden pH-verhoging zodat netto een vermindering van 15 respectievelijk 35% toe te schrijven is aan de werking van de inhibitor.

In de praktijk zijn verreweg in de meeste koperen buizen al deklagen aanwezig, doordat de buizen al jaren gebruikt worden. Om vast te stellen of de vermindering van de koperafgifte ook optreedt als gestart wordt met buizen waarin al een deklaag aanwezig is, zijn de proeven herhaald met buizen die eerst een jaar lang doorstroomd zijn met drinkwater. De resultaten zijn echter vrijwel gelijk aan de resultaten waarbij is uitgegaan van nieuwe buizen (afb. 3). Geconcludeerd mag worden dat het uiteindelijke koperoplossend vermogen alleen afhangt van de watersamenstelling, en niet van de historie van de koperen leiding.

## Neveneffecten

Kunnen inhibitoren zonder meer worden toegepast? Vooralsnog is enige terughoudendheid geboden. Voor geen van de inhibitoren is al een Attest Toxicologische Aspecten aangevraagd, zodat nog geen zekerheid is over de invloed op de volksgezondheid. Een eerste screening doet echter vermoeden dat uit oogpunt van volksgezondheid geen problemen zullen optreden. In Duitsland is het gebruik van dit type inhibitoren toegestaan en worden ze al sinds enkele jaren in de praktijk toegepast. Fosfaat is een nutrient, zodat er een risico is van een toename van nagroei tijdens distributie. Uit oriënterende proeven is gebleken dat dosering van fosfaat aan biologisch stabiel water niet leidt tot een significante toename van nagroei. Deze resultaten komen overeen met ervaringen gemeld in de internationale literatuur (Van den Hoven, 1986).

Oriënterende metingen van het kalkafzettend vermogen tonen aan dat kalkafzetting niet significant wijzigt door dosering van carbonaat-geactiveerde silicaat. Dosering van fosfaat (een mengsel van poly- en orthofosfaat) leverde een duidelijke vermindering van kalkafzetting op voor beide watertypen.

Laatste aandachtspunt vormt hinder voor industriële afnemers. Industriële afnemers kunnen hinder ondervinden van de aanwezigheid van fosfaten of silicaten in het drinkwater. Voorbeelden hiervan zijn de vervuiling van onthardingsinstallaties door precipitatie van calciumfosfaat, smaakbeïnvloeding van dranken die uit het drinkwater worden bereid en het ontstaan van silicaat-afzettingen in stoom- en koelwatersystemen.

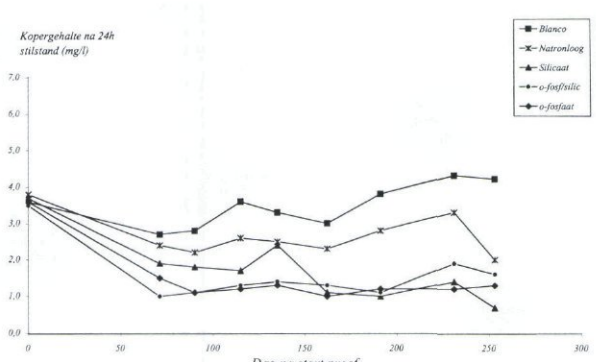
## Kosten

De kosten voor dosering van inhibitoren bestaan uit kapitaallasten van de installatie en kosten voor chemicaliën, onderhoud en bedrijfsvoering inclusief analysekosten. De kosten hangen sterk af van de grootte van de installatie en de omvang van het verbruik van de inhibitor. Aangezien in Nederland nog geen installatie operationeel is kan geen gedetailleerde kostprijs worden gegeven. Gebaseerd op gegevens vanuit Duitsland moet rekening worden gehouden met een totale kostprijs in de orde van 2 tot 4 cent per kubieke meter drinkwater.

## Doseren in de praktijk

Doseren van inhibitoren vergt een eenvoudige installatie, bestaande uit voorraadtanks, doseerpompen, doseerleidingen, mengvoorzieningen en bijbehorende meet- en regeltechniek.

Speciale aandacht verdient het doseerpunt. Carbonaat-geactiveerde silicaten verhogen de pH, waardoor ter plaatse van het doseerpunt lokaal de oververzadiging zover kan toenemen dat kalksteen wordt gevormd. De te nemen maatregelen komen overeen met die bij een natronloog- of chloorbleekloogdosering.




*Afb. 3. Verloop van het koperoplossend vermogen in de tijd, met en zonder doseren van inhibitoren, op de locaties Varsseveld (a) en Kolff (b). Gestart is met koperen buizen die al een jaar in gebruik waren (doorstroomd met drinkwater), zodat al een gepassieveerde deklaag in de buis aanwezig is bij de start van de proeven. Dit blijkt echter geen invloed te hebben op het uiteindelijke koperoplossend vermogen. Na verloop van tijd hangt het koperoplossend vermogen alleen af van de samenstelling van het water, en dus van het al dan niet doseren van inhibitoren.*

Voor doseren van fosfaat is gedurende de proeven vrijwel geen onderhoud nodig geweest. De doseerinstallatie van de carbonaat-geactiveerde silicaten moest één tot twee maal per jaar worden gereinigd om aankorsting en gekristalliseerd materiaal te verwijderen.

## Toepassingsmogelijkheden

Geconcludeerd kan worden dat het doseren van carbonaat-geactiveerde silicaten of fosfaat in Nederland in specifieke situaties een kansrijke conditioneringtechniek kan zijn. Carbonaat-geactiveerde silicaten zijn met name aantrekkelijk voor locaties waar de norm voor het koperoplossend vermogen beperkt wordt overschreden, en waar geen problemen met kalkafzetting zijn. Dit speelt bijvoorbeeld vaak bij watersoorten met een hardheid in de orde van grootte van 2 mmol/l. Ontharding is hier duur, terwijl de opbrengsten in termen van afname van de koperafgifte en vermindering van kalkafzetting gering zijn. Door de bezwaren van verhoging van het fosfaatgehalte in afvalwater is doseren van fosfaat niet algemeen toe te passen. Alleen op specifieke locaties, waar bijvoorbeeld defosfatering op de afvalwaterzuivering wordt toegepast, zou dosering van fosfaat een (tijdelijke) oplossing kunnen zijn, maar overleg met afvalwaterzuivering- en oppervlaktewaterbeheerder is noodzakelijk.

Verder is in deze studie gebleken dat de watersamenstelling een grote invloed heeft op de effectiviteit, zodat per locatie proeven dan wel monitoring gewenst zijn. Tot slot verdient het aanbeveling pas inhibitoren in de praktijk te doseren nadat hiervoor ATA's zijn afgegeven.

## Vervolg

Gezien de positieve effecten van inhibitoren op koperafgifte door drinkwaterleidingen acht waterbedrijf Gelderland het doseren van inhibitoren een zeer kansrijke techniek. Daarom gaat Waterbedrijf Gelderland gesprekken voeren met afvalwaterzuivering- en oppervlaktewaterbeheerders en met de inspectie van Volksgezondheid om de dosering in de praktijk te brengen. Afhankelijk van de uitkomsten wordt in een proefgebied begonnen de effectiviteit in een praktijksituatie vast te stellen.

### Literatuur

Hoven, Th. van den: 1986. 'Effect van fosfaten op de inwendige corrosie van metalen waterleidingen - een oriënterend literatuuronderzoek' Kiwa SWE 90.033.

Hoven, Th. van den, P. Baggelaar en G. Ekkers: 1990. 'Koperafgifte door drinkwaterleidingen'. Kiwa Mededeling 111.