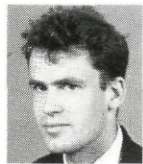


Nikkelverwijdering uit grondwater

Inleiding

In het ruwe water kunnen sporenelementen als aluminium, nikkel en zink in concentraties tot boven de drinkwater-norm aanwezig zijn [VEWIN, 1989; Van Beek en Reijnen, 1990]. Uit onderzoek [Van Beek *et al.*, 1990; Van Beek *et al.*, 1991] is bekend dat, vooral in kwetsbare gebieden, vermesting en verzuring leiden tot stijgende concentraties van nitraat, sulfaat en hardheid.



J. W. N. M. KAPPELHOF
Kiwa NV
Onderzoek en Advies



F. SCHOONENBERG KEGEL
Kiwa NV
Onderzoek en Advies



J. P. VAN DER HOEK*
Kiwa NV
Onderzoek en Advies

Verwacht wordt dat vermesting en verzuring ook zal leiden tot een verdere stijging van de concentraties van anorganische microverontreinigingen zoals aluminium, nikkel en zink.

In het kader van het VEWIN-onderzoekprogramma 'Verzuring' is door Kiwa onderzoek uitgevoerd naar verwijdering van deze anorganische microverontreinigingen. Uit voorgaand onderzoek [Reijnen *et al.*, 1992] is gebleken dat aluminium goed te verwijderen is uit grondwater. Van de verwijdering van nikkel is minder bekend.

Uit een beperkte literatuurstudie blijkt dat nikkel te verwijderen is door:

- vorming en precipitatie van slecht oplosbare sulfiden, carbonaten, silicaten of hydroxyden [Bauch *et al.*, 1990; Cowling *et al.*, 1992];
- adsorptie aan andere verbindingen, zoals ijzerhydroxyden of bruinsteen [Sharma *et al.*, 1991];
- filtratie over beringiet (aluminium-silicaten omgeven met verschillende aluminiumhydroxyden) [Blom *et al.*, 1991];
- ionenwisseling [Waitz, 1979];
- membraanfiltratie [Huxstep en Sorg, 1988; Khedr *et al.*, 1992].

In samenwerking met de NV Waterleiding

Samenvatting

In het ruwe water van verschillende grondwaterbedrijven blijkt nikkel aanwezig te kunnen zijn in concentraties hoger dan de wettelijke norm voor drinkwater (50 µg/l). In de traditionele zuiveringen wordt nikkel slechts ten dele verwijderd. Een van de bedrijven die te kampen hebben met hoge gehalten nikkel is de NV Waterleiding Maatschappij Limburg. Pompstation Helden wordt geconfronteerd met een toename van het nikkel-, aluminium- en zinkgehalte in het ruwe water. In de huidige zuivering worden aluminium en zink goed verwijderd. De nikkelconcentratie in het ruwe water benadert echter incidenteel de MTC-waarde van 50 µg/l. Ook onderschrijft het waterstofcarbonaatgehalte in het ruwe water (82 mg/l) de VEWIN-aanbeveling. Op pompstation Helden is onderzoek uitgevoerd gericht op het verlagen van de nikkelconcentratie tot beneden 10 µg/l en op het verhogen van de waterstofcarbonaatconcentratie tot 120 mg/l.

Eerst is onderzocht of door aanpassingen in de oorspronkelijke zuivering de doelstellingen gerealiseerd kunnen worden. Het beperken van beluchting, het toepassen van natfiltratie in plaats van droogfiltratie over zand en filtratie over marmer in plaats van zand leiden niet tot de gewenste nikkelverwijdering. Wel kan zo de gewenste stijging van het waterstofcarbonaatgehalte worden gerealiseerd.

Vervolgens is met kolomproeven het effect van loogdosering aan het voorfilteraat op het nikkelgehalte en het waterstofcarbonaatgehalte in het ruwe water onderzocht. Uit de kolomproeven blijkt dat door loogdosering de gewenste nikkelverwijdering kan worden bereikt. Bij te hoge pH echter treedt ontharding op, waardoor het nafiltraat verstopt.

Tot slot is een computermodel toegepast waarmee de speciatie (verdeling van nikkel in zijn anorganische verschijningsvormen) kan worden berekend. De speciatie van nikkel is als functie van de pH berekend. Uit de berekeningen blijkt dat nikkel bij toenemende pH in toenemende mate als nikkelhydroxyde-complexen aanwezig is. Bij pH waarden groter dan 9 treedt precipitatie van nikkelhydroxyde op. Deze waarde is echter hoger dan de pH waarbij in de kolommen nikkelverwijdering optreedt. Waarschijnlijk wordt nikkel niet slechts door precipitatie van Ni(OH)₂ verwijderd maar ook door adsorptie en/of coprecipitatie.

Op basis van de resultaten van de kolomproeven en de modelberekeningen wordt aanbevolen loog te doseren als eerste stap in de zuivering voor een optimale nikkelverwijdering in de zuivering.

Maatschappij Limburg en de Stichting Waterleidinglaboratorium Zuid is op het pompstation Helden de verwijdering van nikkel, zink en aluminium onderzocht. Naast een toename van deze anorganische microverontreinigingen, heeft dit pompstation te kampen met een laag waterstofcarbonaatgehalte in het ruwe water. Hierdoor kan putcorrosie in koperen leidingen optreden [Van den Hoven en Van Eekeren, 1988]. Ondanks filtratie over marmer onderschrijft het waterstofcarbonaatgehalte de VEWIN-aanbeveling van 120 mg/l.

In de huidige conventionele grondwaterzuivering (verwijdering van ijzer, ammonium en mangaan) worden aluminium en zink redelijk goed verwijderd.

Het nikkelgehalte in het ruwe water dat gemiddeld 40 µg/l bedraagt wordt in de zuivering verlaagd tot gemiddeld 20 µg/l. Incidenteel is het nikkelgehalte in het ruwe water echter veel hoger dan 40 µg/l waardoor het nikkelgehalte in het ruwe water de MTC-waarde van 50 µg/l

benadert. Bovendien wordt verwacht dat de nikkelconcentratie in het ruwe water verder zal stijgen. Derhalve is een verbetering van de zuivering noodzakelijk. Hiertoe is in de periode 1990-1992 onderzoek uitgevoerd op pompstation Helden met de volgende doelstellingen:

- het verlagen van het nikkelgehalte tot beneden de concept VEWIN-aanbeveling van 10 µg/l [Van Dijk-Looijaard, 1993];
- het verhogen van het waterstofcarbonaatgehalte tot de VEWIN-aanbeveling van 120 mg/l;
- het verder verlagen van het aluminium- en zinkgehalte.

Gestreefd werd naar een zo gering mogelijke aanpassing van de bestaande zuivering.

Hoewel in het onderzoek ook de verwijdering van aluminium en zink is onderzocht [Galjaard *et al.*, 1992; Kappelhof *et al.*, 1992], wordt in dit artikel alleen ingegaan op het verwijderen van nikkel en het verhogen van het waterstofcarbonaatgehalte.

* Thans Gemeentewaterleidingen Amsterdam.

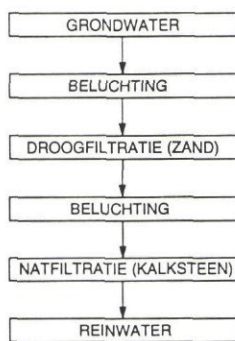
Opzet van het onderzoek

Het onderzoek is in twee fasen uitgevoerd. In de eerste fase is onderzocht of door het aanpassen van de huidige zuivering de gewenste verlaging van het nikkelgehalte en de gewenste verhoging van het waterstofcarbonaatgehalte kan worden gerealiseerd. Vervolgens is in de tweede fase, nadat bleek dat aanpassen van de huidige zuivering onvoldoende effect sorteerde, met kolomproeven het effect van pH verhoging op het nikkelgehalte en het waterstofcarbonaatgehalte onderzocht.

Naast deze experimenten is ook de speciatie van verschillende anorganische verbindingen berekend met behulp van een computermodel. De resultaten van deze berekeningen zijn vergeleken met de resultaten van de kolomexperimenten.

De oorspronkelijke zuivering

De zuivering te Helden bestaat uit 6 filterstraten. Iedere filterstraat bestaat uit een voor- en een nafiltraat (zie voor opbouw van één filterstraat afb. 1). In het voorfilter



Afb. 1 - Schema van de oorspronkelijke zuivering op pompstation Helden.

wordt het ruwe water versproeid waarna droogfiltratie over zand volgt. Door de gedeeltelijke nitrificatie en ontijzing in het voorfilter, is in het voorfiltraat de pH lager dan in het ruwe water (zie tabel I). In het voorfilter wordt vrijwel geen nikkel, aluminium en zink verwijderd, terwijl het aanwezige waterstofcarbonaat vrijwel volledig wordt omgezet in CO₂. Tijdens de nafiltraat wordt na versproeiing, natfiltratie over marmer toegepast. Door de verhoging van de pH wordt een goede verwijdering van aluminium en zink verkregen terwijl de nikkelconcentratie daalt van gemiddeld 40 µg/l tot gemiddeld 20 µg/l (zie tabel I). Het waterstofcarbonaatgehalte in het nafiltraat is gemiddeld 54,6 mg/l wat beduidend lager is dan de streefwaarde van 120 mg/l.

Experimenten met de zuivering

Uitgevoerde experimenten

De zuivering is gemodificeerd om de verwijdering van nikkel te verbeteren en het waterstofcarbonaatgehalte te

TABEL I - Gemiddelde samenstelling van het water van de oorspronkelijke zuivering (filterstraat 6, dag 0 t/m dag 301, aantal waarnemingen: 36).

	Ruw water		Voorfiltraat		Nafiltraat	
	\bar{x}	s	\bar{x}	s	\bar{x}	s
pH	5,75	0,17	4,55	0,30	7,81	0,14
HCO ₃ ⁻ [mg/l]	13,7	1,9	0,7	2,0	54,6	13,2
Ni [µg/l]	40	12,8	39	13,3	20	7,9
Al [µg/l]	36	4,9	33	3,7	10	3,0
Zn [µg/l]	80	31,6	70	44,0	16	9,8

\bar{x} : gemiddelde waarde s: standaard deviatie

TABEL II - Aanpassingen in de praktijkinstallatie.

Experiment	Referentie	1	2	3	4
filterstraat dag	6 0-301	5 175-301	6 301-500	5 308-500	4 268-500
Eerste beluchting Voorfilter	versproeiing droogfiltratie zand	versproeiing droogfiltratie zand	beperkt door korte valpijp droogfiltratie zand	minimaal door valpijp natfiltratie zand	minimaal door valpijp natfiltratie marmer
Tweede beluchting Nafiltraat marmer	versproeiing natfiltratie marmer	minimaal door valpijp natfiltratie	versproeiing natfiltratie marmer	minimaal door valpijp natfiltratie marmer	minimaal door valpijp natfiltratie marmer

dag 0 = 26 juli 1990 dag 175 = 17 januari 1991
 dag 268 = 29 april 1991 dag 301 = 30 mei 1991
 dag 308 = 6 juni 1991

TABEL III - Gemiddeld nikkelverwijderingsrendement per experiment.

	Filterstraat	Dag	Ni-verwijderingsrendement		
			\bar{x}	s	n
referentie	6	0-301	0,48	0,17	36
exp. 1	5	175-301	0,55	0,13	15
exp. 2	6	301-500	0,39	0,12	28
exp. 3	5	308-500	0,34	0,14	24
exp. 4	4	301-500	0,26	0,19	28

\bar{x} : gemiddelde waarde s: standaard deviatie n: aantal waarnemingen

verhogen. Door verhoging van de pH en het carbonaatgehalte zal het nikkelgehalte mogelijk kunnen dalen door neerslagvorming. Door te voorkomen dat CO₂ ontwijkt voordat marmerfiltratie wordt toegepast zal het waterstofcarbonaatgehalte stijgen. De beluchting is beperkt door het toepassen van een valpijp en natfiltratie. Door marmerfiltratie als voorfiltratie toe te passen zijn het carbonaatgehalte, het waterstofcarbonaatgehalte en de pH verhoogd.

Totaal zijn 4 experimenten uitgevoerd met filterstraat 6 als referentie. In filterstraat 6 is de oorspronkelijke zuiveringsopzet gehandhaafd tot dag 301.

In *experiment 1* is alleen de beluchting in filterstraat 5 in het nafiltraat beperkt door een valpijp toe te passen.

In *experiment 2* is in filterstraat 6 de beluchting in het voorfilter beperkt door het toepassen van een korte valpijp. Het voorfilter is als droogfilter gehandhaafd, waardoor toch enige CO₂ ontwijking op kan treden.

In *experiment 3* is in filterstraat 5 de beluchting in het voorfilter beperkt door een valpijp en natfiltratie in plaats van

droogfiltratie toe te passen.

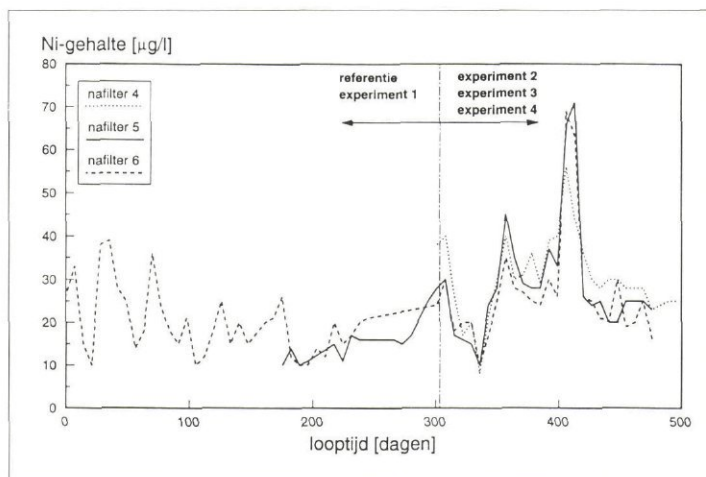
In *experiment 4* is in filterstraat 4 het voorfilter gevuld met marmer in plaats van zand. Zowel in het voorfilter als in het nafiltraat is de beluchting geminimaliseerd door een valpijp (geen versproeiing) en natfiltratie toe te passen. Hierdoor wordt een maximale hoeveelheid CO₂ in HCO₃⁻ omgezet.

De modificaties van de filterstraten zijn samengevat in tabel II.

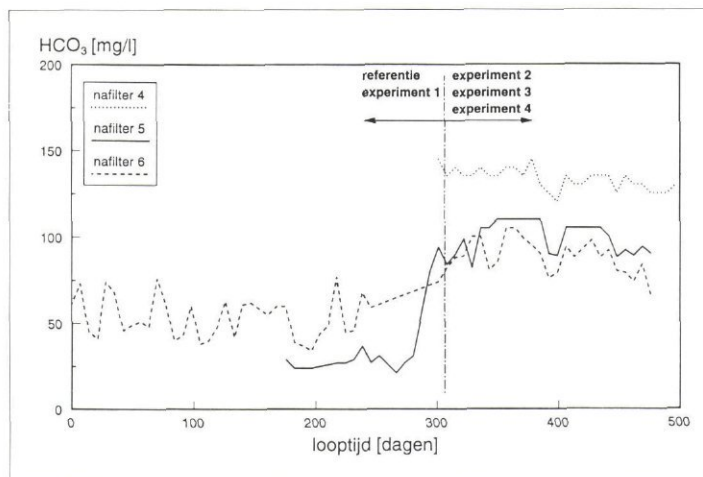
Resultaten en discussie van de experimenten met de zuivering

In afbeelding 2 is het nikkelgehalte in het effluent van nafiltraat 4, 5 en 6 weergegeven als functie van de tijd. Om het effect van de modificaties goed te kunnen beoordelen is het gemiddelde nikkelverwijderingsrendement ($(Ni_{\text{influent}} - Ni_{\text{effluent}}) / Ni_{\text{influent}}$) weergegeven in tabel III. Met behulp van deze gemiddelden en afbeelding 3 zijn de volgende conclusies te trekken over de verwijdering van nikkel en verhoging van het waterstofcarbonaatgehalte in het nafiltraat:

- het beperken van de beluchting in het nafiltraat (*experiment 1*) lijkt een positief

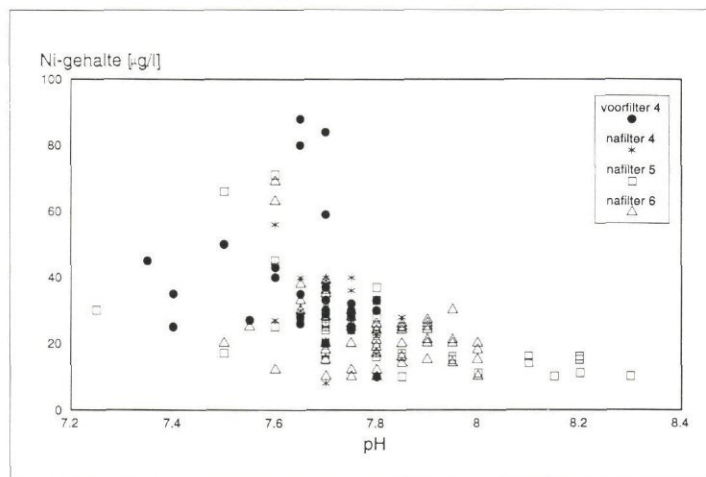


Afb. 2 - Het nikkelgehalte in het effluent van nafilter 4, 5 en 6. In voorfilter 5 is vanaf dag 301 respectievelijk dag 308 natfiltratie en een valpijp toegepast. Vanaf dag 301 is in voorfilter 6 een korte valpijp toegepast.

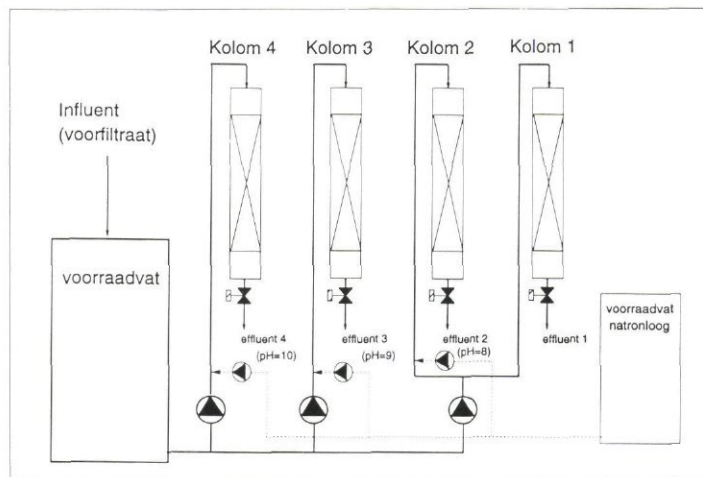


Afb. 3 - Het waterstofcarbonaatgehalte in het effluent van nafilter 4, 5 en 6. In voorfilter 5 is vanaf dag 301 respectievelijk dag 308 natfiltratie en een valpijp toegepast. Vanaf dag 301 is in voorfilter 6 een korte valpijp toegepast.

Afb. 4 - Het nikkelgehalte in het nafiltraat als functie van de pH tijdens de experimenten met de oorspronkelijke zuivering.



Afb. 5 - De proefopstelling voor de kolomexperimenten.



effect te hebben op de nikkelverwijdering. Het waterstofcarbonaatgehalte was tijdens dit experiment lager dan de referentie. De oorzaak hiervoor is waarschijnlijk een beter werkende beluchting in filterstraat 5. Hierdoor wordt in het nafiltraat een hogere pH bereikt (zie afb. 4);

- wanneer slechts de beluchting van het voorfilter wordt beperkt (experiment 2) wordt de nikkelverwijdering minder goed. De waterstofcarbonaatconcentratie is wel hoger maar voldoet nog niet aan de VEWIN-aanbeveling;

- wanneer zowel de beluchting van het voorfilter wordt beperkt als natfiltratie wordt toegepast (experiment 3) wordt het nikkelverwijderingsrendement lager. De waterstofcarbonaatconcentratie is hoger maar voldoet nog niet aan de VEWIN-aanbeveling;

- het vullen van het voorfilter met marmer en toepassen van natfiltratie heeft een negatief effect op de nikkelverwijdering (experiment 4). Het waterstof-

carbonaatgehalte stijgt bij dit experiment tot meer dan 120 mg/l.

De voor waterstofcarbonaat gunstige veranderingen hebben dus een negatief effect op de nikkelverwijdering. Wel blijkt dat het nikkelgehalte in het effluent daalt bij een stijgende pH (afbeelding 4). Dit wijst op de mogelijkheid van verwijdering van nikkel als nikkelhydroxyde of nikkelhydroxyde-complexen of op pH afhankelijke adsorptie.

Kolomexperimenten

Uitgevoerde experimenten

Het effect van loogdosering (pH verhoging) in het nafilter is met kolomproeven onderzocht. Voor de kolomproeven is gebruik gemaakt van vier parallel opgestelde filters (afb. 5). De vier identieke filters hebben een diameter van 9 cm en een filterbedhoogte van 33 cm (3 cm steunlaag en 30 cm filtermateriaal).

Hiermee zijn twee experimenten uit-

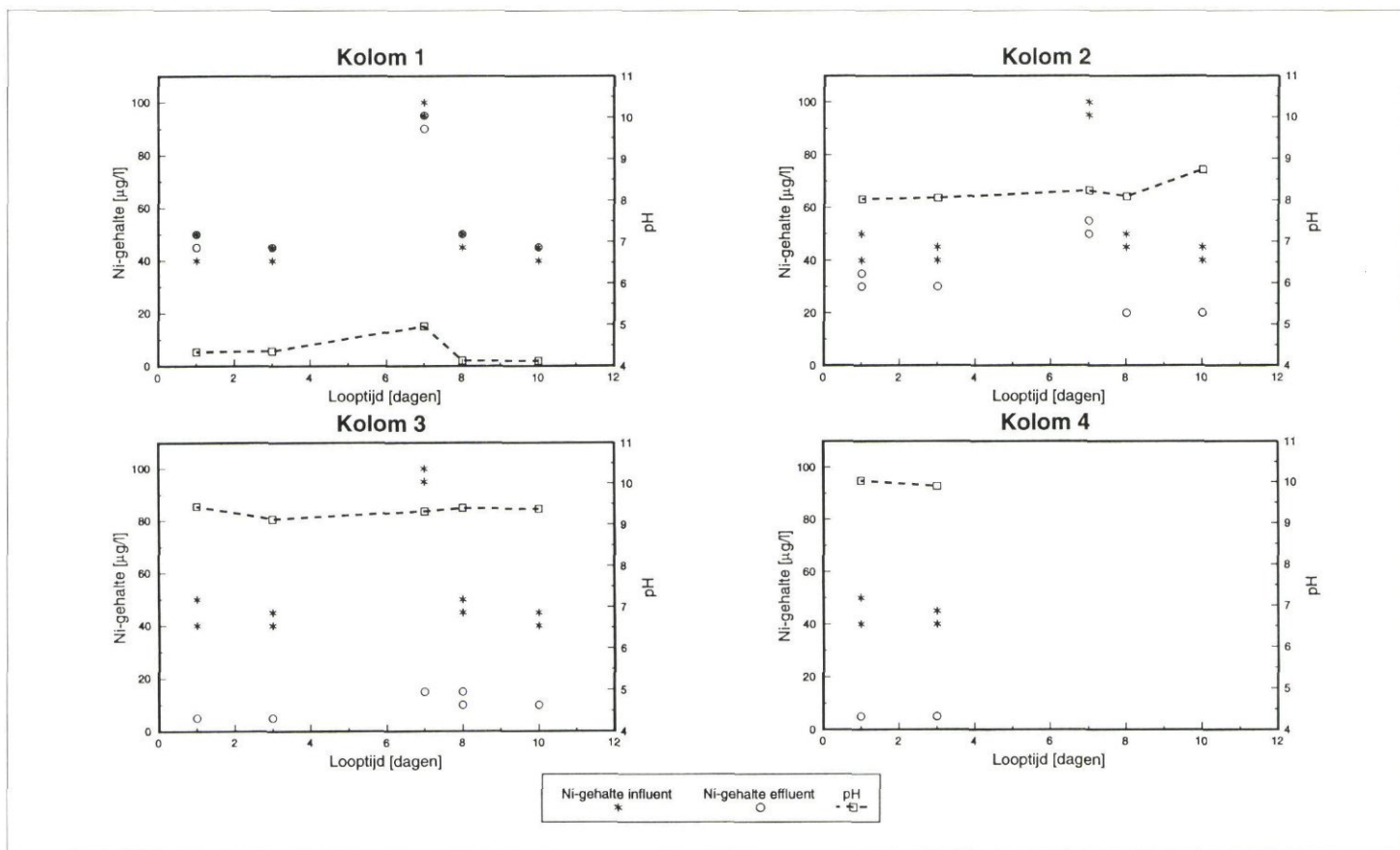
gevoerd. Bij beide experimenten is als filtermateriaal zand 0,4-1,4 mm gebruikt. De hydraulische belasting is in beide experimenten voor alle filters gelijk en bedraagt 1 m/h (6,3 l/h) zodat de verblijftijd 20 minuten is, die vergelijkbaar is met de verblijftijd in de nafiltraat te Helden.

De vier kolommen worden gevoed met voorfiltraat van de filterstraten 4 en 5 van de gewijzigde praktijkinstallatie.

In experiment A is aan voorfiltraat 5 (versproeiing en droogfiltratie over zand) loog gedoseerd. In voorfiltraat 5 zijn mangaan en een restant ijzer en ammonium nog aanwezig.

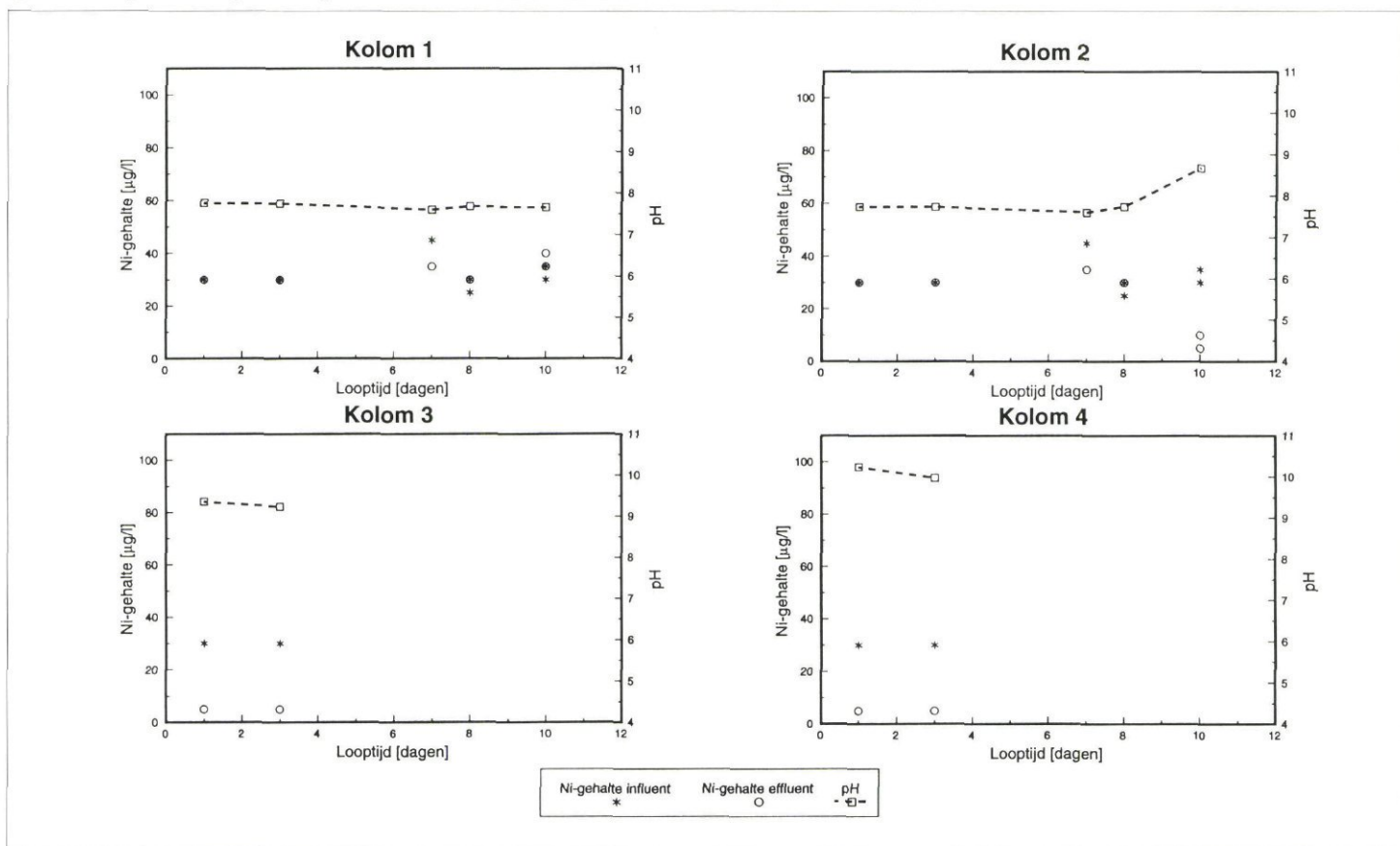
In experiment B is aan voorfiltraat 4 (valpijp en natfiltratie over marmer) loog gedoseerd. In voorfiltraat 4 is vrijwel geen ijzer, ammonium en mangaan meer aanwezig.

Door het doseren van natronloog aan het influent van de kolommen is de pH in het effluent van kolom 2, 3 en 4 verhoogd tot circa 8, 9 en 10. Als referentie is aan



Afb. 6 - Nikkelgehalte en de pH in het effluent van de kolommen van experiment A per kolom uitgezet tegen de looptijd.

Afb. 7 - Nikkelgehalte en de pH in het effluent van de kolommen van experiment B per kolom uitgezet tegen de looptijd.



kolom 1 geen loog gedoseerd. De experimenten zijn voortgezet tot de weerstand over de kolom is toegenomen tot 25 kPa of tot een looptijd van 10 dagen is bereikt. Tijdens de experimenten zijn monsters genomen van het ruwe water (vóór het voorfilter), van het influent vóór loogdosering en van het effluent van de vier kolommen. Van de monsters zijn de gehalten van nikkel, calcium, zink, aluminium, ijzer, mangaan, ammonium, zuurstof, waterstofcarbonaat en is de pH bepaald. Om perioden van stilstand in de praktijkinstallatie te kunnen overbruggen is een buffer/voorraadvat voorafgaand aan de kolommen toegepast.

Resultaten en discussie kolomexperiment A

In afbeelding 6 is het nikkelgehalte in het influent en het effluent van de kolommen gegeven. Ook is hierin de pH in het effluent van de kolommen opgenomen. Wanneer geen loog wordt gedoseerd (kolom 1) wordt geen nikkelverwijdering waargenomen. Bij loogdosering tot pH 8 (kolom 2) vindt een geringe nikkelverwijdering plaats. Bij loogdosering tot pH 9 (kolom 3) wordt een aanzienlijk deel van het nikkel verwijderd (tot ca. 10 µg/l). Wanneer de pH ca. 10 wordt (kolom 4) treedt verstopping van de kolom op door ontharding. Wel wordt nikkel nagenoeg volledig (< 10 µg/l) verwijderd. Bij loogdosering aan voorfiltraat 5 wordt de SI (Saturation Index van CaCO₃) nul bij een pH van 8,7. Bij pH hoger dan 8,7 kan daarom ontharding worden verwacht wat tijdens de experimenten in kolom 4 is waargenomen.

Resultaten en discussie kolomexperiment B

Het nikkelgehalte in het influent en het effluent van de kolommen is weer gegeven in afbeelding 7. Ook is hierin de pH van het effluent van de kolommen opgenomen. Wanneer geen loog wordt gedoseerd (kolom 1) of loog wordt gedoseerd tot pH 7,5 (kolom 2) wordt geen nikkelverwijdering gemeten. Bij loogdosering tot pH 8,5 (kolom 2, dag 10) wordt nikkel tot ca. 10 µg/l verwijderd. Bij pH 9 en 10 (kolom 3 en 4) wordt volledige nikkelverwijdering waargenomen, maar tevens ontharding. Door het optreden van ontharding zijn de proeven in kolom 3 en 4 na drie dagen afgebroken. Bij loogdosering aan water na beperkte beluchting en marmersfiltratie (voorfiltraat 4) wordt bij een pH van 7,8 de SI groter dan 0. Bij pH groter dan 7,8 kan ontharding optreden. Het waterstofcarbonaatgehalte is 114-132 mg/l zolang de pH niet hoger is dan pH=7,8.

De in het model PHREEQE in beschouwing genomen evenwichten voor nikkel

Speciatie van nikkel	LogK; ΔH	Referentie
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	- 9,9	1)
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+$	- 19	1)
$\text{Ni}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	- 30	1)
$\text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{NiSO}_4(\text{aq})$	2,32; 0,02	2)
$\text{Ni}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{NiCl}^+$	0,6	1)
$\text{Ni}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+}$	2,7	1)
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	4,9	1)
$\text{Ni}^{2+} + 3\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	6,6	1)
$\text{Ni}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	7,7	1)
$\text{Ni}^{2+} + 5\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$	8,3	1)
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{NiHPO}_4(\text{aq})$	15,4	1)
Neerslagreacties		
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{H}^+$	10,8; 26,7	2)
$\text{Ni}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CO}_3)(\text{s})$	- 6,9; 16,0	3)

Referenties:

- 1) Morel en Hering, 1993
- 2) Lide, 1992
- 3) Garrels en Christ, 1965

Kader 1.

In vergelijking met experiment A treedt bij loogdosering aan voorfiltraat na marmersfiltratie (experiment B) al bij lagere pH ontharding op. De pH kan daardoor niet voldoende worden verhoogd om een goede nikkelverwijdering te realiseren.

Modelberekeningen

De database van het geochemisch model pH Redox Equilibrium Equations (PHREEQE) [Parkhurst *et al.*, 1980] voor de berekening van chemische evenwichten is aangevuld met thermodynamische gegevens voor nikkelcomplexen [Freier, 1978; Garrels en Christ, 1965; Lide, 1992; Morel en Hering, 1993; Sillen en Martell, 1964; Smith en Martell, 1976].

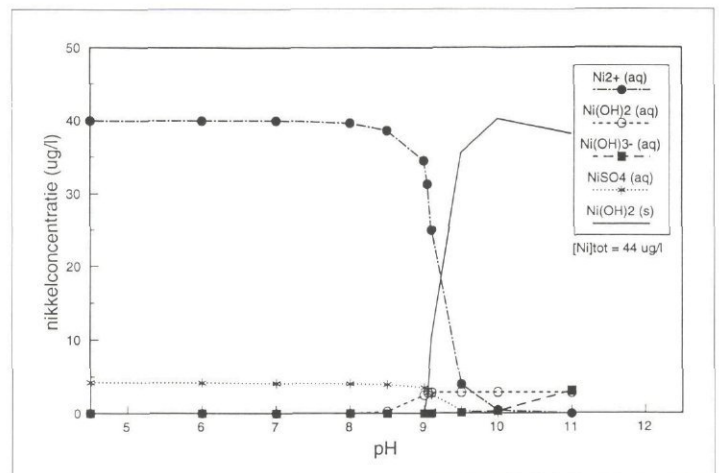
De in het model in beschouwing genomen evenwichten voor nikkel zijn gegeven in kader 1.

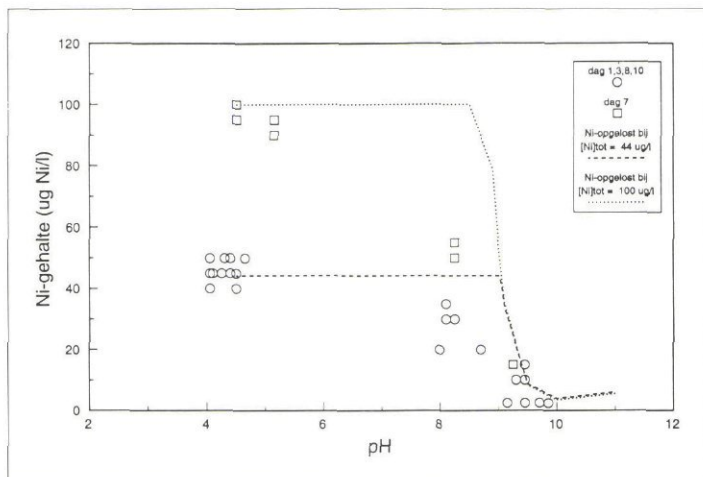
In afbeelding 8 is de speciatie van nikkel weergegeven voor de situatie dat aan voorfiltraat 5 loog wordt gedoseerd (als

kolomexperiment A). Vanaf pH 9 precipiteert nikkelhydroxyde (Ni(OH)₂(S)). Bij pH 10 zal nagenoeg alle nikkel als Ni(OH)₂(S) zijn geprecipiteerd.

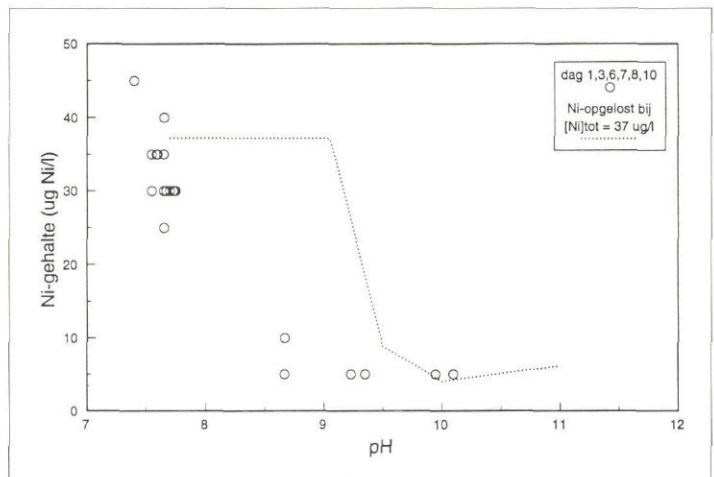
In de praktijkinstallatie werd de pH nooit groter dan 8,3 en vond geen volledige nikkelverwijdering plaats. Dat tot pH 8,3 geen nikkelprecipitatie optreedt wordt ook verwacht op basis van de modelberekeningen (zie afb. 8). Uit de vergelijking tussen de resultaten van de kolomproeven en de modelberekeningen (zie afb. 9 en 10) blijkt dat bij hoge pH nikkel beter wordt verwijderd. In afbeelding 9 zijn de modelberekeningen voor zowel 44 µg/l als voor 100 µg/l uitgevoerd omdat in het voorfiltraat éénmalig 100 µg/l nikkel aanwezig was. De modelberekeningen vertonen hetzelfde verloop als de meetresultaten. De pH waarbij nikkel wordt verwijderd verschilt echter. Bij de kolomproeven treedt al bij lagere pH nikkelverwijdering op. Geconcludeerd kan worden dat al het

Afb. 8 - Met PHREEQE berekende evenwichtscurves van nikkel uitgezet tegen de pH tijdens het doseren van loog aan het voorfiltraat van straat 5 (totale nikkelconcentratie: 44 µg/l). De curves hebben geen vloeiend verloop doordat een beperkt aantal berekeningen is uitgevoerd.





Afb. 9 - Tijdens kolomexperiment A gemeten (meetpunten) en met PHREEQE berekende (stippellijnen) nikkelgehalten uitgezet tegen de pH. Omdat op dag 7 de nikkelconcentratie sterk afweek van het gemiddelde (100 $\mu\text{g/l}$) door een put-shakeling, is de modelberekening ook voor 100 $\mu\text{g/l}$ nikkel uitgevoerd.



Afb. 10 - Tijdens kolomexperiment B gemeten (meetpunten) en met PHREEQE berekende (stippellijn) nikkelgehalten uitgezet tegen de pH.

geprecipiteerde nikkelhydroxyde tijdens filtratie wordt verwijderd uit de waterfase. Het verschil tussen model en experimentele resultaten is ongeveer één pH eenheid. Mogelijke verklaringen hiervoor zijn de onzekerheden in de evenwichtsconstanten en het optreden van andere processen dan slechts precipitatie. Gedacht kan worden aan adsorptie en/of coprecipitatie als additionele processen.

Conclusies

Algemeen

Door kolomproeven is aangetoond dat nikkelverwijdering door loogdosering mogelijk is. Bij een pH van 8,5-9 wordt het nikkelgehalte gereduceerd tot kleiner dan 10 $\mu\text{g/l}$. Met het uitgebreide computerprogramma PHREEQE is de speciatie van nikkel berekend. De modelberekeningen bevestigen dat bij verhoging van de pH precipitatie van nikkelhydroxyde optreedt.

De pH waarbij volledige nikkelprecipitatie voorspeld wordt is echter hoger dan de pH waarbij volledige nikkelverwijdering wordt gemeten. Naast precipitatie (van $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{S})$) kan ook adsorptie en/of coprecipitatie een rol spelen bij de verwijdering van nikkel.

Helden

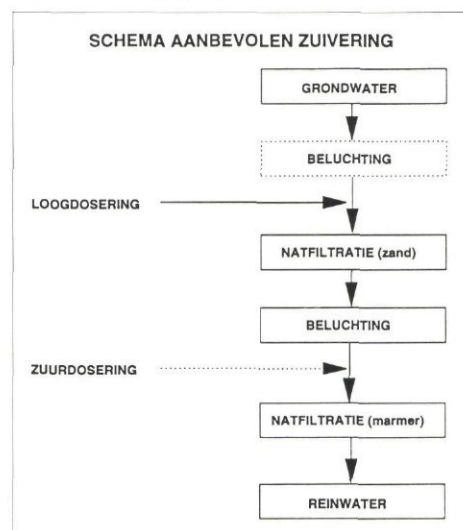
Uit de proeven met de praktijkinstallatie blijkt het niet mogelijk om met eenvoudige aanpassingen, zoals beperken van de beluchting en toepassen van natfiltratie en marmersfiltratie, een nikkelconcentratie van minder dan 10 $\mu\text{g/l}$ te bereiken. Met kolomproeven is het effect van loogdosering op de nikkel- en waterstofcarbonaatconcentratie onderzocht. Bij loogdosering tot de voor een goede nikkelverwijdering benodigde pH (8,5-9) aan

voorfilteraat 5 (kolomexperiment A) wordt het waterstofcarbonaatgehalte onvoldoende verhoogd. Bij loogdosering tot de voor een goede nikkelverwijdering benodigde pH (8,5-9) aan voorfilteraat 4 (kolomexperiment B) treedt ontharding op. De oorzaak hiervan is dat door de marmersfiltratie het gehalte calcium en waterstofcarbonaat hoger is zodat al bij lagere pH ontharding optreedt.

Aanbevelingen

Op basis van de kolomproeven wordt aanbevolen om aan het ruwe water in plaats van aan voorfilteraat loog te doseren tot pH 8,5-9 waarna zand- en marmersfiltratie worden toegepast (afb. 11). Door de loogdosering tot pH 8,5-9 gevolgd door zandfiltratie wordt nikkel verwijderd. Wanneer ontharding optreedt kan het

Afb. 11 - Schema van de zuivering waarbij loog aan het ruwe water gedoseerd wordt. De eerste beluchting en de zuurdosering zijn optioneel.



water belucht worden zodat CO_2 wordt verwijderd waardoor pas bij hogere pH ontharding optreedt. In het marmersfilter (nafilter) wordt, eventueel in combinatie met CO_2 -dosering, het waterstofcarbonaatgehalte in voldoende mate verhoogd. De verwijdering van zink, ijzer, ammonium en mangaan zal gedeeltelijk in het voorfilter, maar vooral in het nafilter plaatsvinden.

De effectiviteit van het doseren van loog aan het ruwe water zal bevestigd moeten worden met proefinstallatie-onderzoek. Hierbij zal aandacht besteed moeten worden aan de volgende aspecten:

- wordt de gewenste nikkelverwijdering gerealiseerd;
 - wordt het in het filter verwijderde nikkel door spoelen verwijderd;
 - wat is het nikkelgehalte in het bij het spoelen vrijkomende slib;
 - heeft het doseren van loog aan het ruwe water negatieve effecten op de nitrificatie, ontijzering, ontmanganing, aluminium- en zinkverwijdering;
 - is het doseren van zuur voor het nafilter (marmersfilter) noodzakelijk;
 - wat gebeurt er bij calamiteiten zoals de uitval van de loog- of zuurdosering.
- Aanbevolen wordt om met proefonderzoek vast te stellen of adsorptie optreedt om het daarna met een model te simuleren (bijvoorbeeld met PHREEQE).

Verantwoording

Het in dit artikel beschreven onderzoek is uitgevoerd in het kader van het VEWIN-onderzoekprogramma 'Verzuring' in een samenwerkingsverband van de NV Waterleiding Maatschappij Limburg (WML), de Stichting Waterleidinglaboratorium Zuid (WLZ) en Kiwa NV Onderzoek en Advies. Het onderzoek is vanuit

de WML begeleid door de heren ir. H. J. A. Römgen en F. J. P. Scheepers. Vanuit de WLZ is het onderzoek begeleid door ir. L. L. M. Keltjens.

De experimenten met de praktijkinstallatie te Helden zijn uitgevoerd door de machinisten van de WML, de kolomexperimenten en een gedeelte van de modelberekeningen zijn uitgevoerd door G. Galjaard en N. van Oorsouw in het kader van hun afstuderen aan de Hogeschool Utrecht.

Dr. ir. M. M. Nederlof van Kiwa heeft een wezenlijke bijdrage geleverd aan uitbreiding van het model PHREEQE en de interpretatie van de daarmee verkregen resultaten.

Literatuur

- Bauch, L., Beulker, S., Metschies, T. und Jekel, M. (1990). *Elimination von Blei und Nickel aus salzreichen Wässern durch Sulfidfällung und Floccing*. Vom Wasser (75), p. 375-392.
- Beek, C. G. E. M. van en Reijnen, G.K. (1990). *Zware metalen in het onttrokken grondwater*. H₂O (23), nr. 21, p. 582-584.
- Beek, C. G. E. M. van, Hettinga, F. A. M. en Baggelaar, P. K. (1990). *Onderzoek naar trendmatige veranderingen in de kwaliteit van het grondwater onttrokken door de Nederlandse waterleidingbedrijven*. Kiwa-rapport SWE 90.013, Nieuwegein.
- Beek, C. G. E. M. van, Hettinga, F. A. M., Stuyfzand, P. J., Jagt, H. van der, Vogelaar, A. J., Duijvenboden, W. van en Prins, H. (1991). *Sporonelementen in grondwater*. Kiwa-mededeling, nr. 118, Nieuwegein.
- Blom, J. J., Bult, B. A. en Wiersma, G. S. (1991). *Beringiet verwijderd zware metalen uit grondwater*. H₂O (24), nr. 24, p. 684-686.
- Cowling, S. J., Gardner, M. J. and Hunt, D. T. E. (1992). *Removal of heavy metals from sewage by sulphide precipitation: thermodynamic calculations and tests on a pilot-scale anaerobic reactor*. Environmental Technology (13), p. 281-291.
- Dijk-Looijaard, A. M. van (1993). *Normen in beweging*. H₂O (26), nr. 8, p. 200-206.
- Freier, R. K. (1978). *Aqueous Solutions*. Vol. 1&2, Walter de Gruyter, Berlin, New York.
- Galjaard, G., Oorsouw, N. van, Hoek, J.P. van der, Kappelhof, J. W. N. M. en Schoonenberg Kegel, F. (1992). *Nikkelverwijdering te Helden: het modelmatig vaststellen van de oplosbaarheid van nikkel en het uitvoeren van kolomproeven*. Kiwa-rapport SWI 92.153, Nieuwegein.
- Garrels, R. M. and Christ, C. L. (1965). *Solutions, minerals and equilibria*. John Weatherhill inc., Tokyo.
- Hoven, Th. J. J. van den en Eekeren, M. W. M. van (1988). *Optimale samenstelling van drinkwater*. Kiwa-mededeling, nr. 100, Nieuwegein.
- Huxstep, M. R. and Sorg, T. J. (1988). *Reverse osmosis treatment to remove inorganic contaminants from drinking water*. EPA Project Summary, EPA/600/S2-87/109, March 1988, Cincinnati OH, USA.
- Kappelhof, J. W. N. M., Schoonenberg Kegel, F. en Hoek, J. P. van der (1992). *Evaluatie praktijkproeven voor nikkelverwijdering te Helden*. Kiwa-rapport SWI 92.109, Nieuwegein.
- Khedr, M. G., Badran, M. and Shoukry, A. (1992). *Membranes-low pressure reverse osmosis using thin cellulose acetate membranes for metal cations removal*. Ultrapure Water (9), No. 2, p. 33-38.
- Lide, D. R. (1991-1992). *Handbook of Chemistry and Physics*. 72nd edition, CRC PRESS inc., Boca Raton, Florida.

- Morel, F. M. M. and Hering J. G. (1993). *Principles and applications of aquatic chemistry*. John Wiley and Sons, Inc. New York.
- Parkhurst, D. L., Thorstensen, D. C. and Plummer, L. N. (1980). PHREEQE - A computerprogram for geochemical calculations. Reston, Virginia.
- Reijnen, G. K., Eekhout, J. M. J. M. van, Kostense, A. en Verdouw, J. (1992). *Invloed van de pH op filtratie van aluminium uit grondwater*. H₂O (25), nr. 7, p. 164-167.
- Sharma, Y. C., Prasad, G. and Rupainwar, D. C. (1991). *Removal of Ni(II) from aqueous solutions by sorption*. International Journal Environmental Studies (37), p. 183-191.
- Sillen, L. G. and Martell, A. E. (1964). *Stability constants of Metal-ion complexes*. London.
- Smith, R. M. and Martell, A. E. (1976). *Critical stability constants. Vol.4, New York*.
- VEWIN (1989). *Statistiek Wateronderzoek 1986, Uitkomsten van fysisch en chemisch wateronderzoek, verricht door de waterleidinglaboratoria over het jaar 1986*. VEWIN, Rijswijk.
- Waitz, W. H. Jr. (1979). *Ion-exchange in heavy metals removal and recovery*. Amber-Hi-Lites Rohm and Haas Company, No. 162, Philadelphia Pennsylvania, USA.



Bescherming intrekgebied zinvol

- Slot van pagina 325

Consequenties voor het grondwaterbeschermingsbeleid

Uit de uitgevoerde N-desk study en de vertaling van die bevindingen naar de potentiële belasting van winningen, kan opgemaakt worden dat het, zeker gezien de grote verschillen in belasting, wel degelijk zinvol is om grote(re) delen van het intrekgebied van kwetsbare winningen te beschermen. Het aangeven van de delen van deze intrekgebieden die hiervoor het meest in aanmerking komen is maatwerk, evenals het bepalen van de maatregelen die het meest geëigend zijn voor het reduceren van de belasting. Hierbij kan bijvoorbeeld gedacht worden aan het stimuleren van milieukundig optimale landbouw in die gebieden waar het te verwachten milieu-rendement het grootst is. Daarnaast is het gezien de grote verschillen in de potentiële belasting tussen de landbouwkundig en milieukundig optimale landbouw niet ondenkbaar dat een toekomstige normoverschrijding wellicht voorkomen kan worden, hoewel ook hier de historische belasting een belangrijke invloed op de potentiële belasting uit kan oefenen. Tenslotte kan opgemerkt worden, dat door de grote 'milieuwinst', het niet alleen voor provincies en waterleidingbedrijven zinvol is om gebiedsgericht verliesnormen vast te stellen, maar dat deze brongerichte benadering ook goed aansluit bij de verbetering van de kwaliteit van andere onderdelen van het ecosysteem.

5. Conclusies

Uit de resultaten van de N-desk study en de consequenties daarvan op de N-belasting van winningen kan geconcludeerd worden dat reduceren van de stikstofbelasting binnen delen van het intrekgebied (bijvoorbeeld via stimuleringsbeleid) niet alleen zinvol, maar afhankelijk van de lokale omstandigheden zelfs noodzakelijk is. In aanvulling hierop is de door de provincies voorgestane aanpak voor de uitbreiding van het beschermingsgebied naar grotere delen van het intrekgebied zeker voor kwetsbare winningen zeer wenselijk.

Literatuur

- Bennekom, C. A. van (1987). *Kwaliteitsverandering van grondwater als gevolg van uitspoeling van meststoffen*. H₂O (20), nr. 9.
- Bennekom, C. A. van (1989). *Hardheidsstijging: een zeer belangrijke kwaliteitsverandering van het drinkwater in Oost-Nederland*. H₂O (22), nr. 15.
- Brink, C. van den, Dijkmeester, P. N. M., Kleinen-dorst, Th. W. en Kooiman, J. W. (1993a). *Voorspelling grondwaterkwaliteit met behulp van GIS. Deel I: Kwaliteit ondiepe grondwater*. H₂O (26) nr. 18.
- Brink, C. van den, Dijkmeester, P. N. M., Eijnsink, R. J. en Laeven, M. P. (1993b). *Voorspelling grondwaterkwaliteit met behulp van GIS. Deel II: Kwaliteit onttrokken grondwater*. H₂O (26), nr. 19.
- VROM (1987). *Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer. Besluit Gebruik Dierlijke Meststoffen*. Den Haag.
- Eck, G. van (1995). *Stikstofoverhezen en stikstofoverschotten in de Nederlandse landbouw*, Ministeries van LNV, VROM en V&W, Landbouwschap en Centrale landbouworganisaties.
- IWACO (1992). *Interprovinciaal project bescherming intrekgebieden waterwinningen (A215)*. Rapportnummer 10.3433.0.
- IWACO/KIWA (1994). *Evaluatie provinciaal grondwaterbeschermingsbeleid; effectiviteit en milieurendement*. Rapportnummer 10.3516.0.
- Te Luggenhorst E.J. en Weisz, M. (1994). *Bescherming van intrekgebieden van grondwaterwinningen; een interprovinciale standpuntbepaling*. H₂O (27) 1994, nr. 26.
- Beek, C. G. E. M. van, (1995). *Reactie op 'Bescherming van intrekgebieden van grondwaterwinningen; een interprovinciale standpuntbepaling*. H₂O (27) 1994, nr. 26', H₂O (28), nr. 4.

