

### 1. Inleiding

In deze bijdrage zal worden beschreven hoe het inzicht in de vergiftiging van de katalysator ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) door de vorming van mangaancarbonaat bij het heterogene autokatalytische ontmanganingsproces leidde tot het kristallisatie-onthardingsproces. Om het snelle kristallisatie-onthardingsproces optimaal te laten verlopen, ontstond het inzicht dat aan bepaalde procestechnische voorwaarden moest worden voldaan. Van calciëet was reeds bekend, dat het zware metalen in de ion-vorm zeer effectief in het



DR. IR. A. GRAVELAND  
Gemeentewaterleidingen  
Amsterdam



IR. P. J. DE MOEL  
DHV Raadgevend  
Ingenieursbureau BV,  
Amersfoort

kristalrooster kan inbouwen. Het beschreven onthardingsproces kan derhalve ook worden toegepast met het uitsluitend doel zware metalen uit afvalstromen van bijvoorbeeld metallurgische industrieën te verwijderen. Het onthardingsproces was ook het prototype voor het kristallisatie-defosfateringsproces. Hierbij wordt op analoge wijze in plaats van het calciëet (calciumcarbonaat) bij het onthardingsproces, het kristallijne calciumfosfaat op entkorrels gevormd. Tenslotte kan het reactorontwerp van de kristallisatie-ontharding met een natronloogdosering ook worden toegepast voor het biologisch denitrificeren van nitraathoudende waters. Het water wordt op analoge wijze verdeeld als bij het onthardingsproces, de methanol of ethanol evenals de natronloog. Bij elk van de processen, waar de ontwikkelde korrelreactor (afb. 1) is ingepast, wordt het maatschappelijk nut aangegeven van schoon water en een rest-product, waarmee telkens een kringloop kan worden gesloten.

### 2. Ontmanganing

In de drinkwatergeschiedenis hebben zich tot de jaren zeventig zeer frequent problemen met mangaan voorgedaan. Op de meest onverwachte momenten kon het gedistribueerde water inktzwart worden. De Breslau-kalamiteit van 1906 sloeg de drinkwater-experts als een schrik om het hart. De naam mangaan, afgeleid van het griekse  $\mu\alpha\gamma\gamma\alpha\nu\epsilon\upsilon\iota\nu$  (= betoveren, iemand om de tuin leiden), bleek door Klaproth reeds in 1808 zeer scherp gekozen. Ook in de zuivel- en conservenindustrie is het probleem van

versnelde verzuring bekend als gevolg van de katalytische werking van de vijf waardigheden van het mangaan. Papier, geproduceerd met mangaanhoudend water, kreeg als gevolg van oxydatie door luchtzuurstof na enige maanden of jaren een zwarte verkleuring. Dit maakte het papier onverkoopbaar.

De genoemde problemen met mangaan waren in de jaren zestig aanleiding voor het Laboratorium van Chemische Technologie van de toenmalige Technische Hogeschool te Delft, onder leiding van prof. dr. ir. P. M. Heertjes in samenwerking met het KIWA, te onderzoeken op welke wijze mangaan goedkoop en op efficiënte wijze uit met name grondwater kon worden verwijderd [1].

Intensief speurwerk leidde tot inzicht in het reactiemechanisme. Via een initiatiemethode van vers bereide ijzeroxydes op zand als dragermateriaal kon een katalytisch actieve laag van hausmanniet ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) eveneens op het genoemde zand worden aangebracht. Op dit mangaanoxijde kon het ontmanganingsproces worden voortgezet, waarbij de in water aanwezige mangaan(II)-ionen zeer snel door oxydatie worden gebonden in een meestal neerwaarts doorstroomd filter, omdat hoogstens enkele milligrammen mangaanoxijde per liter dienen te worden verwijderd.

Aangezien het gevormde hausmanniet wil dooroxyderen naar het thermodynamisch stabiele bruinsteen ( $\text{MnO}_2$ ), ontstaan twee concurrerende reacties: de vorming van het katalytisch actieve hausmanniet met een lage oxydatiegraad en de dooroxydatie naar het bruinsteen. Omdat dit laatste geen enkele katalytische activiteit vertoont, dient het kinetisch regiem van het ontmanganings-

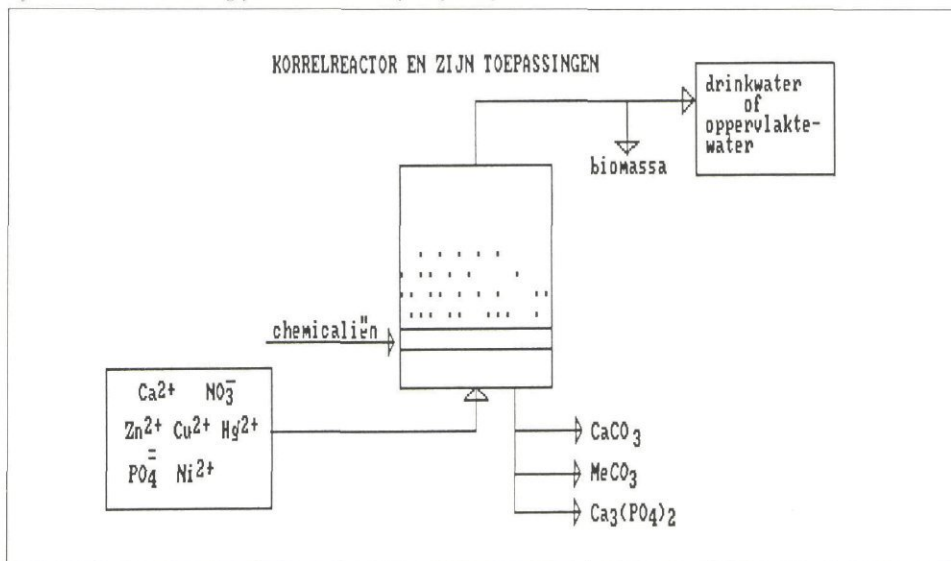
proces zodanig te worden gevoerd, dat de vorming van nieuw gevormd hausmanniet altijd sneller verloopt dan de dooroxydatie naar het bruinsteen.

Een ander dreigend gevaar als gevolg van pH-verhoging, nodig voor de mangaan-oxydatie, is de vorming van mangaan-carbonaat ( $\text{MnCO}_3$ ), dat zich op de katalysator afzet en aldus de katalytische werking afschermt. Hierdoor wordt het ontmanganingsproces gestopt. De vorming van mangaancarbonaat kan worden voorkomen, hoewel het oplosbaarheidsproduct is overschreden, door gebruik te maken van het metastabiel gedrag vanwege de watermantel om de mangaan- en/of carbonaationen. Door een adequaat kinetisch regiem kan aldus de vorming van  $\text{MnCO}_3$  en dus de katalysator-vergiftiging worden voorkomen.

### 3. Ontharding

Het bij de ontmanganing ongewenste fenomeen van een snelle kristallisatie van mangaancarbonaat op een mangaan-carbonaatkristaloppervlak speelde een belangrijke rol bij de ontwikkeling van het onthardingsproces. Ook hierbij blijkt dat calcium- en carbonaationen bij een niet te grote overschrijding van het oplosbaarheidsproduct dankzij hun watermantel lange tijd metastabiel naast elkaar kunnen bestaan zonder calciumcarbonaat te vormen. Met behulp van kristallisatie-entmateriaal kan echter bij een dergelijk beperkte oververzadiging dankzij de exotherme kristallisatie de watermantel worden verdrongen en kunnen de calcium- en carbonaationen met grote snelheid (in 5-10 seconden) in het geëigende calciëetrooster worden ingebouwd. Hierdoor heeft men te maken met een

Afb. 1 - Korrelreactor met geïndustrialiseerd bed en zijn toepassingen.





exclusieve kristallisatie, dat wil zeggen zonder precipitatie in de waterfase (slib, carry-over). Bij deze kristallisatie kunnen tweewaardige metaalionen, aanwezig in anaëroob ijzer- en mangaanhoudend grondwater, en fosfaat (in ruw water  $< 0,5 \text{ mg o-PO}_4^{3-}/\text{l}$ ) in het calcietskrooster worden ingebouwd [2].

Het kristallisatie-onthardingsproces dient in een reactor met een opwaartse waterstroom door een zogenaamd gefluidiseerd bed te worden uitgevoerd om te voorkomen dat de korrels aan elkaar groeien. Hier dient immers in de orde van honderd milligram calciumcarbonaat per liter te worden verwijderd. Om bij het onthardingsproces precipitatie in de waterfase te vermijden dient de oververzadiging steeds en overal in de reactor beperkt te blijven. Dit vraagt om een gelijkmatige verdeling van de benodigde base (natronloog, kalk of soda), alsmede een snelle en intensieve menging in de aanwezigheid van reactief entmateriaal, waardoor de ontstane oververzadiging steeds minimaal blijft. De procescondities worden optimaal vervuld in de bij Gemeentewaterleidingen ontwikkelde hardheidsreductor. De dosering van het gebruikte natronloog wordt op meerdere plaatsen over een doorsnede ingebracht en door de hoge uitredesnelheid van de waternozzles intensief gemengd in aanwezigheid van entmateriaal. De cilindrische uitvoering resulteert tevens in een propstrooming in de reductor, waardoor een effectiever procesverloop wordt verkregen.

De ontwikkeling van een effectief onthardingsproces, waarvoor een relatief kleine en goedkope installatie nodig is en waarbij watervrije kalkkorrels vrijkomen, maakt het mogelijk om op maatschappelijk verantwoorde wijze tot centrale deelontharding over te gaan. De specifieke voordelen voor volksgezondheid, milieu, comfort en kosten kunnen nu zonder bezwaar worden gerealiseerd.

#### 4. Verwijdering van zware metalen

Al eerder is geconstateerd dat in het calcietskrooster tweewaardige metalen kunnen worden ingebouwd. Dit doet veronderstellen dat ook deze metaalcarbonaten op zichzelf in een kristallisatieproces kunnen worden gevormd en daarmee de mogelijkheid bieden om opgeloste metalen te verwijderen. Het meest effectief kan zo'n proces worden ingezet voor de behandeling van sterk metaalhoudend water zoals bijvoorbeeld vrijkomend in de metallurgische industrie. Het benodigde carbonaat kan hierbij als soda worden toegevoegd. Deze verlaging van hoge concentraties en daarmee de toepassing van hoge sodaconcentraties leidt evenwel tot tijdelijk hoge oververzadiging. Dit kan resulteren in de

precipitatie van metaalcarbonaat en aldus slib opleveren. De maximaal optredende tijdelijke oververzadiging kan worden beperkt door een deel van het reactoreffluent terug te voeren naar de reactorinlaat. In de reactoruitvoering zoals gebruikt bij de behandeling van geconcentreerde metaalbaden van de galvanische industrie wordt het principe van recirculatie in een extreme vorm toegepast. Hierbij wordt in feite een sodaoplossing over de reactor rondgepompt waarbij in de reactor het te behandelen water wordt geïnjecteerd op de wijze waarop bij de ontharding natronloog wordt ingebracht. De grote recirculatieverhouding is praktisch realiseerbaar doordat relatief kleine stromen behandeld behoeven te worden, waarbij een verwijderingsrendement van bijna 100% kan worden bereikt [3].

De produktie van watervrije metaalcarbonaatkorrels biedt de mogelijkheid om de metalen opnieuw te gebruiken. De korrels kunnen worden aangezuurd, waarna na uitblazen van het gevormde  $\text{CO}_2$  een geconcentreerde metaaloplossing wordt verkregen, die in de galvanische industrie kan worden benut.

Dit hergebruik betekent niet alleen een verlaging van de metaalemissie via het metaalhydroxydeslib naar het milieu, maar tevens een besparing op metaalkosten, die voor de duurdere metalen als koper en nikkel meer bedraagt dan de chemicaliekosten voor het kristallisatieproces.

Via het kristallisatieproces kunnen zware metalen als kwik, lood, koper, nikkel, zink en cadmium worden verwijderd.

#### 5. Defosfatering

Bij de procesontwikkeling van de onthardingsreactor bleek dat ortho-fosfaat-

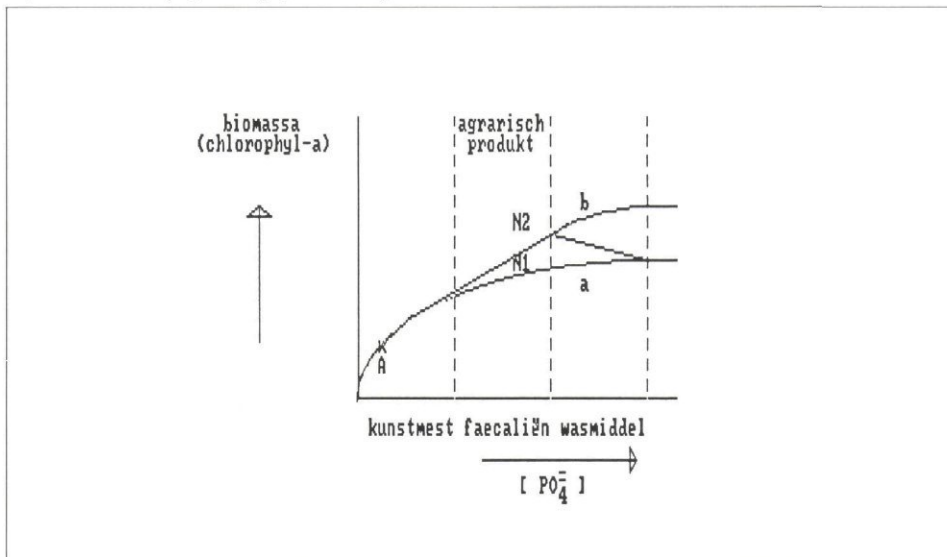
concentraties boven  $0,5 \text{ mg/l PO}_4^{3-}$  de kristallisatie van calciumcarbonaat verstoren. Uit de praktijk van de afvalwaterbehandeling was daarnaast bekend dat fosfaatverwijdering met kalk mogelijk is door precipitatie van calciumfosfaat.

Onderzoek wees uit dat het mogelijk is om kristallijn calciumfosfaat te vormen in een korrelreactor uit fosfaathoudend effluent van een rioolwaterzuiveringsinrichting. Hierbij is de storende invloed van het fosfaat op de kristallisatie van calciumcarbonaat zo sterk, dat de gevormde korrels voor het merendeel uit calciumfosfaat bestaan, hoewel het oplosbaarheidsprodukt van calciumcarbonaat veel sterker wordt overschreden.

In tegenstelling tot bij de ontharding is het bij de defosfatering vereist, dat in dit geval het fosfaat tot een zeer laag gehalte wordt teruggebracht.

De gevormde fosfaatkorrels zijn in tegenstelling tot de ronde, harde onthardingskorrels, sterk onregelmatig van vorm, met vele uitsteeksels. Deze uitsteeksels blijken bij een sterk intensieve menging, zoals optreedt in de onthardingsreactor, tot grote afschuring aanleiding te geven. Dit resulteert in een minder laag fosfaatgehalte in het effluent. Een te geringe mengintensiteit leidt evenwel tot hogere plaatselijke oververzadiging, die weer slibvorming veroorzaakt (amorf calciumfosfaat) en wederom een minder laag fosfaatgehalte. Door middel van uitgebreid onderzoek is echter een werkwijze en een reactorinlaatconstructie ontwikkeld, die binnen de tegenstrijdigheid van afschuring en menging een bevredigend resultaat oplevert [4]. Een verlaging van het fosfaatgehalte kan worden bereikt van  $20\text{--}80 \text{ mg/l PO}_4^{3-}$  naar  $2\text{--}4 \text{ mg/l PO}_4^{3-}$ , waarbij door een nageschakelde filtratiefase een verdere verlaging tot

Afb. 2 - De hoeveelheid gevormde biomassa als functie van de fosfaatconcentratie, die van verschillende bronnen afkomstig is bij verschillende stikstof-concentraties ( $\text{N}_2 > \text{N}_1$ ). Door middel van het kristallisatie-defosfateringsproces kunnen via het vrijkomend calciumfosfaat kringlopen worden gesloten.





beneden 1,5 mg/l  $\text{PO}_4^{3-}$  mogelijk is.

Met behulp van dit proces kan nu het fosfaatprobleem in het milieu grotendeels worden opgelost.

Zonder in details te treden zijn er globaal drie fosfaatbronnen te onderscheiden, met elk globaal een gelijke bijdrage: meestal de hygroscopische NPK-kunstmest, faecaliën en de wasmiddelen. In de verschillende waterschappen kunnen de onderlinge verhoudingen in bijdrage uiteraard aanzienlijk verschillen. Licht een waterschap in de invloedssfeer van rivieren die uit de omliggende landen fosfaatrijk water aanvoeren, zoals van de Rijn en de Maas, dan zal het fosfaatgehalte naar de mate van inname van dergelijk water worden verhoogd. De oplossing zal dan ook op analoge wijze internationaal samen met de stroomopwaarts gelegen landen moeten worden gezocht.

In afb. 2 zijn op de horizontale as geen eenheden aangegeven, maar de maximale fosfaatconcentraties kunnen wel 3 mg  $\text{PO}_4^{3-}$ /l bedragen.

De biomassa of chlorofyl-a zal bij een bepaalde stikstofconcentratie ( $\text{N}_1$ ) toenemen zoals door lijn a in afb. 2 aangegeven.

Vanwege het asymptotisch karakter bij de hoge fosfaatconcentraties is fosfaat dan niet meer de groeibeperkende factor, maar stikstof. Dit heeft tot gevolg, dat vervanging van fosfaat in de wasmiddelen door fosfaatvervangende stoffen niet leidt tot aanzienlijke daling in de biomassa in het oppervlaktewater.

Als fosfaat door een stikstofhoudende stof zoals nitrilotriazijnzuur (NTA) wordt vervangen, zal de hoeveelheid stikstof ( $\text{N}_2$ ) zelfs toenemen, evenals de produktie van biomassa (lijn b).

De oplossing van het fosfaatprobleem zal dus moeten worden gezocht in het zo ver mogelijk aflopen van lijn a naar de lagere fosfaatgehalten. Daartoe zullen in de eerste plaats bij de rioolwaterzuiveringsinrichtingen (rwzi's) de fosfaten afkomstig van faecaliën en wasmiddelen dienen te worden verwijderd, zoals boven omschreven. De hierbij vrijkomende calciumfosfaatkorrels ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) zullen dan in de landbouw als kalk- en fosfaatbron kunnen worden gebruikt. Zij lossen langzaam op, afhankelijk van de hoeveelheid en van de pH van de neerslag. Op deze wijze kan in de tweede plaats de hygroscopische en snel oplossende NPK-kunstmest worden vervangen door onder andere kaliumnitraat ( $\text{KNO}_3$ , kalisalpeter). Dan kan afhankelijk van de lokale omstandigheden lijn a bijvoorbeeld tot punt A worden gevolgd. De geproduceerde biomassa wordt dan tot aanzienlijk gunstiger niveau verlaagd.

Het nevenvoordeel van een dergelijke benadering leidt er toe, dat enerzijds een kringloop wordt gesloten volgens de lijn:

agrarisch produkt – faecaliën – rwzi –  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  – kunstmest – agrarisch produkt en anderzijds een kringloop wordt gesloten volgens de lijn: wasmiddel – rwzi –  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  – wasmiddel.

Om te voorkomen dat van buiten steeds fosfaat wordt aangevoerd en in het milieu geaccumuleerd, is het beschreven kristallisatie-defosfateringsproces, waarbij zuiver calciumfosfaat vrijkomt, een onmisbare schakel met mogelijkheden voor nieuw beleid in de fosfaatproblematiek.

## 6. Denitrificatie

In een reactor als eerder beschreven kunnen ook niet-chemische processen met succes worden toegepast. De aspecten als minimale verblijftijdspreiding in een cilindrische reactor met een gelijkmatige inbreng van water en chemicaliën is voor diverse processen een ideaal reactorconcept. Een voorbeeld van zo'n proces is de biologische denitrificatie, waarbij nitraat wordt omgezet in stikstof onder anaërobe ( $< 0,4 \text{ O}_2 \text{ mg/l}$ ) condities door toevoeging van een koolstofbron als methanol of ethanol. Op de zandkorrels als dragermateriaal in het geïnduseerde bed vormen zich denitrificerende bacteriën. De korrels worden daardoor steeds groter en lichter, waardoor ze zich naar boven in de reactor bewegen en in de waterstroom worden afgevoerd.

Het zand met celmateriaal wordt van het water gescheiden in een bezinkvat. Verstopping van de reactor wordt op deze wijze voorkomen en een helder supernatant verkregen. Dit supernatant wordt vervolgens gefiltreerd na toevoeging van een vlokmiddel en vervolgens gedesinfecteerd via UV-straling [5].

Het aldus ontwikkelde biologische denitrificatieproces brengt het nitraatgehalte voor 95-99% terug tot minder dan 1 mg/l  $\text{NO}_3^-$  binnen 8-10 minuten in een eenvoudig, stabiel en vergaand te automatiseren proces. Het effluent is nagenoeg vrij van ammonium en nitriet.

Internationaal, maar ook in Nederland en met name in gebieden met een hoge mestgift en een humusarme ondergrond neemt het nitraatgehalte in het grondwater steeds toe en zullen nitraatverwijderingstechnieken moeten worden toegepast om uit dit water drinkwater te bereiden.

## 7. Samenvatting

In een historisch overzicht is beschreven hoe de ontwikkeling in kennis van het ontmangingsproces heeft geleid tot de ontwikkeling van het kristallisatie-onthardingsproces met een passende inrichting van een reactor. Vervolgens leidde dit tot een proces voor de verwijdering van zware metalen, defosfatering en denitrificatie. Veelal met percentages van verwijdering tussen 95 en 100%. Het maat-

schappelijk nut van elk van de processen wordt kort beschreven.

## Literatuur

1. Graveland, A. (1971). *Proefschrift 'Verwijdering van mangaan uit grondwater'*. Delftse Uitgevers maatschappij NV, Delft.
2. Graveland, A., Prinsen Geerligts, W. L. en Soleman, M. A. A. (1973). *Centrale hardheidscorrectie door kristallisatie*. *H<sub>2</sub>O* (6) 1973, 382.
3. Dijk, J. C. van, Moel, P. J. de en Schöller, M. (1986). *Terugwinning zware metalen in galvanische industrie*. *PT Procestechiek* 41, 33.
4. Dijk, J. C. van en Eggers, E. (1987). *Defosfatering met een korrelreactor: een Nederlandse ontwikkeling met toekomst*. *H<sub>2</sub>O* (20) 1987, nr. 3, 63.
5. Eppler, D. und Eppler, A. (1986). *Neues Verfahren zur biologischen Denitrification von Grundwasser*. *Off. Gesundh. Wes.* 48, 385.

\* De beschreven processen voor ontharding, verwijdering van zware metalen en defosfatering zijn geöctrooieerd door DHV Raadgevend Ingenieursbureau BV.

