

Belang van hoogwaardige kalkmelk

Waterleidingbedrijven passen kalkmelk toe in zuiveringsprocessen voor de bereiding van industrie- en drinkwater, zoals deelontharding, ontzuring en pH-correctie bij vlokvorming met ijzerzouten. Bij de zuivering van afvalwater wordt kalkmelk onder andere gebruikt voor neutralisatie van zuur afvalwater, fosfaatreductie, verwijdering van organische stoffen en slibontwatering. Kalkmelk wordt bij deze processen veelal in de vorm van een suspensie gedoseerd, zodat het merendeel van de kalk als vaste stof in de vorm van deeltjes calciumhydroxyde aanwezig is.



ING. C. W. A. M. MERKS
Kiwa NV Onderzoek en Advies



IR. R. H. M. BOS
NV Waterleidingmaatschappij 'Drenthe'. Voorzitter Kiwa-project begeleidingsgroep ontharden in pellet-reactoren



DR. IR. M. M. NEDERLOF
Kiwa NV Onderzoek en Advies

Toepassing van een hoogwaardige kalkmelk biedt bij al deze verschillende processen voordelen: het minimaliseert de hoeveelheid afval- en reststoffen en de gebruikte hoeveelheid chemicaliën in de zuivering. Waterleidingbedrijven hebben dit vastgelegd als beleidsuitgangspunt in het VEWIN-Milieuplan [1]. Daarnaast biedt hoogwaardige kalkmelk voordelen bij optimalisatie van de bedrijfsvoering van de zuivering en resulteert het in vermindering van de tijd nodig voor onderhoud aan kalkmelkaanmaak- en doseerinstallaties.

Hoogwaardige kalkmelk heeft een hoge zuiverheid (derhalve een laag gehalte onoplosbare bestanddelen), een laag gehalte zware metalen en bevat deeltjes die snel oplossen in water [2]. Omdat een laag gehalte zware metalen gewenst is, gaat bij de selectie van het uitgangsprodukt voor de kalkmelk (ongebliste kalk, kalkhydraat of stabiele kalkmelk) de voorkeur uit naar een produkt, waarvoor een Attest Toxicologische Aspecten (Kiwa-ATA) is afgegeven. In de Kiwa-ATA voor kalkprodukten zijn onder andere eisen voor het gehalte aan zware metalen opge-

Samenvatting

Kiwa heeft in het kader van het VEWIN-onderzoekprogramma een kwaliteitstest ontwikkeld, waarmee de oplosnelheid van kalkdeeltjes in kalkmelk eenduidig en nauwkeurig kan worden vastgesteld. Daarnaast geeft de test een nauwkeurige indicatie van het gehalte van de in water oplosbare bestanddelen in kalkmelk. Hieruit kan de zuiverheid van de kalk, waaruit de kalkmelk is bereid, worden afgeleid. Hoogwaardige kalkmelk heeft een hoge zuiverheid en bevat deeltjes die snel oplossen in water. Kalkmelk wordt gebruikt bij verschillende processen voor afvalwaterzuivering en bij bereiding van drink- en industriewater. Het gebruik van hoogwaardige kalkmelk bij deze processen minimaliseert de hoeveelheid afval- en reststoffen en de gebruikte hoeveelheid chemicaliën in de zuivering. Dit zijn beleidsuitgangspunten van het VEWIN-Milieuplan. Daarnaast biedt het gebruik van hoogwaardige kalkmelk voordelen bij optimalisatie van de bedrijfsvoering en vermindert het de tijd, die nodig is voor onderhoud aan kalkmelkaanmaak- en doseerinstallaties.

nomen. De oplosnelheid van de deeltjes in kalkmelk wordt in sterke mate beïnvloed door het uitgangsprodukt voor de kalkmelk. Vooral de herkomst van de kalksteen (delfplaats) en de manier waarop de kalksteen is gebrand zijn bepalend. De oplosnelheid van kalkdeeltjes wordt tevens beïnvloed door de wijze waarop de kalkmelk is aangemaakt. De voorkeur gaat uit naar aanmaakwater dat vrij is van anorganisch koolstof (TAC).

Kwaliteitstest voor kalkmelk

Voor het bepalen van de oplosnelheid van kalkdeeltjes bestond tot dusverre geen testmethode. Kiwa N.V. Onderzoek en Advies heeft in het kader van het VEWIN-onderzoekprogramma een kwaliteitstest voor kalkmelk ontwikkeld. Met deze test kan de oplosnelheid van kalkdeeltjes in kalkmelk eenduidig en nauwkeurig worden vastgesteld. Daarnaast geeft de test een nauwkeurige indicatie van het gehalte van de in water oplosbare bestanddelen in kalkmelk. Uit dit gehalte kan de zuiverheid van de kalk, waaruit de kalkmelk is bereid, worden afgeleid. De kwaliteitstest is een belangrijk hulpmiddel bij het gebruik van kalkmelk in zuiveringsprocessen. Dit artikel gaat in op de achtergronden en de uitvoering van de kwaliteitstest voor kalkmelk. Tevens wordt een aantal toepassingen van de test bij waterleidingbedrijven en kalkleveranciers beschreven.

Principe van de kwaliteitstest

Het principe van de kwaliteitstest berust op het feit, dat het elektrisch geleidingsvermogen van water toeneemt, wanneer er ionen aan het water worden toegevoegd. Deze ionen komen vrij bij het oplossen van kalkdeeltjes in het water. In afbeelding 1 is het verloop van het geleidingsvermogen direct na het toedienen van twee verschillende soorten kalkmelk aan gedemineraliseerd water weergegeven.

Het geleidingsvermogen stijgt en gaat uiteindelijk asymptotisch naar een eindwaarde; op dat moment zijn alle kalkdeeltjes opgelost. Het geleidingsvermogen voor kalkmelk 1 stijgt sneller dan het geleidingsvermogen voor kalkmelk 2. Ook is de eindwaarde voor het geleidingsvermogen voor kalkmelk 1 hoger dan voor kalkmelk 2. Dit betekent dat kalkmelk 1 minder onoplosbare bestanddelen bevat en sneller oplost dan kalkmelk 2.

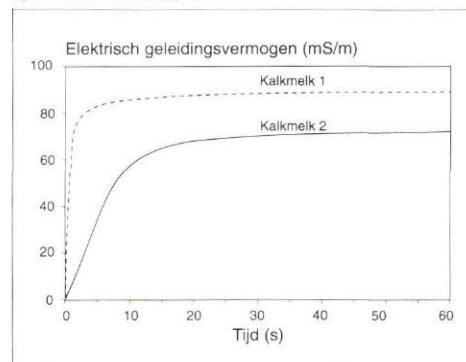
Beschrijving kwaliteit kalkmelk

Bij het onderzoek is vastgesteld dat het verloop van het elektrisch geleidingsvermogen in de tijd in de meeste gevallen goed beschreven kan worden met een eerste orde vergelijking. Deze vergelijking luidt als volgt:

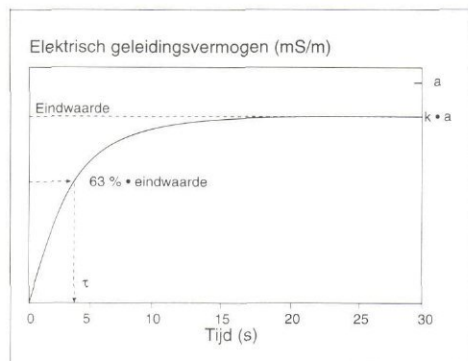
$$egv(t) = k \cdot a \cdot (1 - e^{-t/\tau})$$

In de vergelijking staat $egv(t)$ voor de actuele waarde van het geleidingsvermogen op tijdstip t . De a in de vergelijking is een theoretische eindwaarde, die wordt bereikt bij een kalkmelk zonder onzuiverheden. De k is de zuiverheidsconstante die is gedefinieerd als de

Afb. 1 - Het verloop van het geleidingsvermogen direct na het toedienen van twee verschillende soorten kalkmelk aan gedemineraliseerd water. Kalkmelk 1 is relatief zuiver en bevat snel oplosende kalkdeeltjes, kalkmelk 2 is minder zuiver en bevat langzamer oplosende kalkdeeltjes.



verhouding tussen de werkelijke eindwaarde voor het geleidingsvermogen en de eindwaarde die wordt bereikt bij een kalkmelk zonder onzuiverheden (a). De parameter τ is de oplostijdsconstante en is gedefinieerd als de tijd waarbij 63,2% van de eindwaarde voor het geleidingsvermogen wordt bereikt. In afbeelding 2 is



Afb. 2 - Het aflezen van de parameters k en τ uit het verloop van het geleidingsvermogen in de tijd.

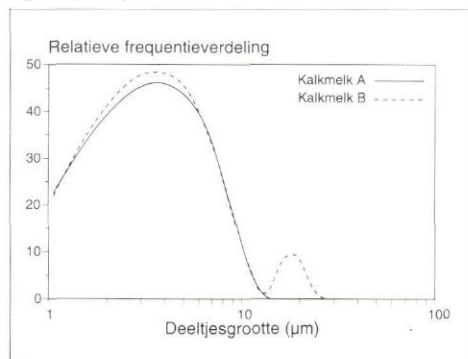
aangegeven hoe k en τ afgelezen kunnen worden uit het verloop van het geleidingsvermogen in de tijd. De oplosnelheid van de deeltjes in kalkmelk kan eenduidig en nauwkeurig worden vastgelegd met de oplostijdsconstante τ ; de zuiverheid van de kalkmelk ligt vast met de zuiverheidsconstante k [3].

Een hoogwaardige kalkmelk heeft een lage τ (lost snel op) en een hoge k (laag gehalte onoplosbare bestanddelen).

Beperking eerste orde vergelijking

De eerste orde vergelijking blijkt vooral geschikt voor het beschrijven van soorten kalkmelk, waarvan de deeltjesgrootte lognormaal is verdeeld (afb. 3, kalkmelk A). De kwaliteit van deze soorten kalkmelk kan eenduidig en nauwkeurig met de parameters k en τ worden vastgelegd. Dit blijkt uit metingen van de

Afb. 3 - De deeltjesgrootteverdeling van de kalkdeeltjes van twee verschillende soorten kalkmelk. De deeltjesgrootte van kalkmelk A kan benaderd worden met een lognormale verdeling. De deeltjesgrootteverdeling van kalkmelk B heeft twee pieken, die beide lognormaal zijn verdeeld.



oplosnelheid en van de deeltjesgrootteverdeling van verschillende soorten kalkmelk.

De oplosnelheid van soorten kalkmelk waarvan de deeltjesgrootteverdeling meerdere pieken heeft (afb. 3, kalkmelk B), wordt echter minder nauwkeurig vastgelegd met de parameter τ . Bij deze soorten kalkmelk, die ook een fractie grotere kalkdeeltjes bevatten, geeft de oplostijdsconstante τ slechts een goede indicatie van de oplosnelheid van de fractie kleine kalkdeeltjes. De fractie grote kalkdeeltjes lost echter langzamer op. Daarom kan deze fractie beter beschreven worden met de zogenaamde OT_{90} . Dit is de tijd waarbij 90% van de eindwaarde voor het geleidingsvermogen wordt bereikt. De OT_{90} is op vergelijkbare wijze uit het verloop van het geleidingsvermogen af te lezen als de oplostijdsconstante.

Alleen bij een eerste orde vergelijking geldt het volgende verband tussen de OT_{90} en de oplostijdsconstante τ :

$$OT_{90} = -\ln(0,1) \cdot \tau$$

Naarmate het verschil tussen de gemeten en de berekende OT_{90} groter is, is de beschrijving met de eerste orde vergelijking minder nauwkeurig. Een groot verschil duidt op kalkmelk met een relatief grote fractie langzaam oplopende deeltjes.

Meetopstelling

De complete meetopstelling voor de kwaliteitstest is beschikbaar in een handzame en stevige kist (foto 1). Hierdoor is de test zowel geschikt voor metingen 'op lokatie' als in het laboratorium. De test bestaat uit een geleidingsvermogenmeter met twin-platina elektrode, een thermostaatbad, een dubbelwandig bekerglas, een roermotor met roerder en een lijnschrijver. In het voorschrift bij de test zijn alle onderdelen met specificaties opgesomd en zijn bouwtekeningen opgenomen [4].

Voor de elektrode is gekozen voor een twin-platina elektrode, omdat dit een zeer gevoelige elektrode is, die direct reageert op veranderingen van het geleidingsvermogen. De elektrode reageert zo snel, omdat de meetcel geen omhullende glasaag heeft. Hierdoor is de elektrode echter ook kwetsbaar voor beschadigingen. Omdat het oplossen van deeltjes in water wordt beïnvloed door de intensiteit waarmee wordt gemengd, is de vorm van het bekerglas en van de roerder voorgeschreven. Bovendien is het toerental van de roermotor vastgelegd.

Uitvoering

De uitvoering van de test verloopt in een aantal stappen. Eerst wordt volgens een vaste procedure een homogene 1%-ige kalkmelk bereid. Vervolgens wordt 10 gram van deze kalkmelk toegediend aan 700 gram gedemineraliseerd water van 25°C. Er wordt gedemineraliseerd water gebruikt om een onthardingsreactie te voorkomen: het optreden van ontharding zou het verloop van het geleidingsvermogen beïnvloeden, waardoor de gemeten gegevens niet bruikbaar zijn. De temperatuur van het gedemineraliseerde water in het bekerglas wordt op 25°C gebracht en constant gehouden door het dubbelwandige bekerglas te doorstromen met water vanuit het thermostaatbad. Dit is nodig omdat het geleidingsvermogen van water onder andere afhangt van de temperatuur.

De test wordt beëindigd zodra het geleidingsvermogen een stabiele eindwaarde heeft bereikt (steady state situatie). Uit het verloop van het geleidingsvermogen kan dan de waarde voor de parameters k , τ en OT_{90} worden afgelezen. De test wordt bij voorkeur in duplo uitgevoerd. Ervaringen tot nu toe wijzen uit dat het verschil in k tussen twee metingen maximaal 0,02 bedraagt en in τ maximaal 0,2 seconde. De tijd die met de uitvoering van de test is gemoeid, bedraagt circa 1 uur.

Standaardisatie

De meetopstelling en de uitvoering van de kwaliteitstest voor kalkmelk zijn door de Kiwa-projectbegeleidingsgroep 'Ontharden in Pelletreactoren' gestandaardiseerd. De verschillende onderdelen inclusief specificaties zijn vastgelegd in het voorschrift. Deze standaardisatie is uitgevoerd om ervan verzekerd te zijn dat waterleidingbedrijven en kalkleveranciers de test identiek uitvoeren, zodat de resultaten vergelijkbaar zijn. Hierdoor kunnen de eisen, die waterleidingbedrijven stellen aan de kwaliteit van kalk eenduidig worden vastgelegd in specificaties voor k , τ en eventueel OT_{90} -waarde.

Enige toepassingen

De kwaliteitstest wordt inmiddels door een aantal waterleidingbedrijven toegepast bij de selectie van een kalk en voor ingangscontrole bij levering van kalk door de leverancier. De test wordt bovendien regelmatig ingezet door kalkleveranciers [5] en bij optimalisatie van het onthardingsproces.

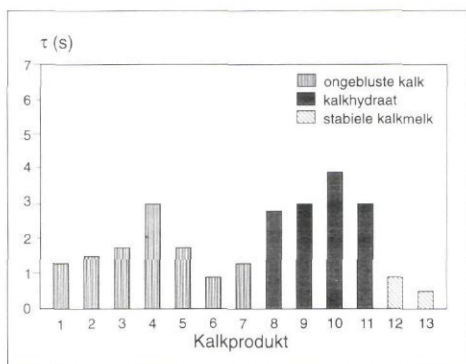
Selectie kalk

De oplosnelheid van kalkdeeltjes is een goed criterium voor de selectie van een bepaalde kalk. Met de kwaliteitstest is de



De kwaliteitstest voor kalkmelk.

oplostijdconstante τ vastgesteld van dertien commercieel verkrijgbare kalkprodukten waaruit met gedemineraliseerd water kalkmelk is bereid. Uit afbeelding 4 blijkt dat τ varieert van 0,5 tot 4 seconde.



Afb. 4 - De oplostijdconstante τ voor dertien soorten kalkmelk bereid uit verschillende grondstoffen.

De laagste waarde voor τ wordt bereikt door een type 'stabiele kalkmelk', die speciaal is bereid en waarvan de aanmaakinstallatie is gepatenteerd. De kosten voor deze 'stabiele kalkmelk' zijn echter in het algemeen veel hoger dan die van ongebluste kalk en kalkhydraat.

Ingangscontrole kalk bij levering

Bij levering van een vracht kalk kan de test worden ingezet voor kwaliteitscontrole (foto 2). Tot dusverre wordt de kwaliteit van kalk gecontroleerd door het gehalte CaO of Ca(OH)₂ te bepalen. Dit gehalte wordt door de leverancier binnen vastgestelde marges gegarandeerd; variaties zijn normaal, kalk is immers een natuurprodukt.



De kwaliteitstest voor kalkmelk ingezet voor ingangscontrole bij levering van kalk door de leverancier.

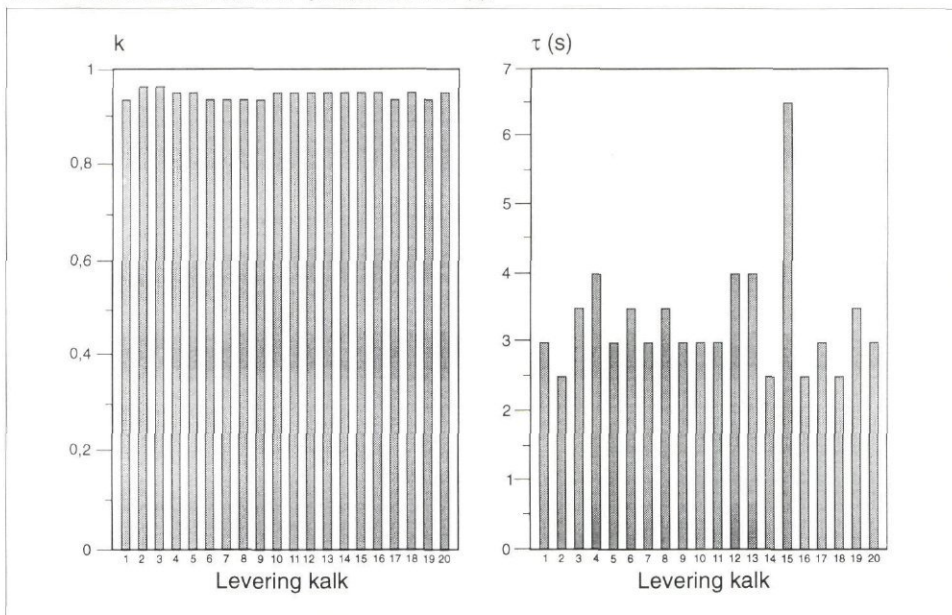
Met de kwaliteitstest kan het gehalte CaO of Ca(OH)₂ worden afgeleid uit de zuiverheidsconstante k . De meerwaarde van de test is de oplostijdconstante τ , die voor verschillende leveringen van een bepaalde kalk aanmerkelijk kan variëren. De kwaliteit van twintig achtereenvolgende leveringen van één soort kalkhydraat, met nagenoeg constante zuiverheid, is met de test vastgesteld. De zuiverheidsconstante van de kalkmelk bereid uit dit kalkhydraat is constant (afb. 5a), variaties vallen binnen de meetfout. De verschillen in kwaliteit blijken uit de verschillende waarden voor τ (afb. 5b), τ varieert van

2,5 tot 6,5 seconde. Ondanks de verschillen in oplosnelheid (kwaliteit) was de kostprijs van de verschillende leveringen kalkhydraat identiek.

Optimalisatie ontharding

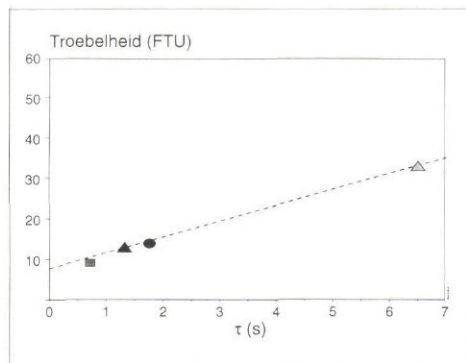
De Waterleiding Maatschappij Overijssel NV (WMO) en Kiwa hebben gezamenlijk onderzoek uitgevoerd met het doel een hoogwaardige kalkmelk te bereiken, waarmee de ontharding van drinkwater in een korrelreactor optimaal kan plaatsvinden (minimale carry-over). Carry-over ontstaat in de reactor en belast het filter dat na de ontharding geschakeld is. Veel

Afb. 5 - De kwaliteit van verschillende leveringen van een bepaalde kalk. De kwaliteit van de kalk is vastgelegd met de zuiverheidsconstante k (a) en de oplostijdconstante τ (b).



carry-over is hinderlijk, omdat de looptijd van de filters hierdoor afneemt; er moet vaker worden gespoeld en er wordt meer spoelwaterslib gevormd dan bij lage gehalten carry-over. Het toepassen van hoogwaardige kalkmelk en een goed reactorontwerp zijn de sleutel om carry-over drastisch te beperken [2, 6 en 7].

Het gehalte carry-over in het effluent van de proefreactor op het pompstation Sint Jansklooster van de WMO hangt in hoge mate af van de kwaliteit van de kalkmelk (afb. 6). Een snel oplopende kalkmelk



Afb. 6 - Het gehalte carry-over in het effluent van de proefreactor op pompstation Sint Jansklooster (uitgedrukt in troebelheid) als functie van de oplostijdsconstante van verschillende soorten kalkmelk.

(lage waarde voor τ) geeft weinig troebelheid. Naarmate de kalkmelk minder snel oplost, neemt de troebelheid van het effluent toe.

WMO heeft berekend dat het toepassen van een hoogwaardige kalkmelk ($k > 0,9$; $\tau < 1,7$ s en $OT_{90} < 4$ s) bij ontharding op pompstation Sint Jansklooster (capaciteit 7 Mm³ per jaar) resulteert in een kostenbesparing van circa f 200.000,- per jaar [8]. Deze kostenbesparing is het resultaat van vermindering van de benodigde hoeveelheid kalk, besparing op kosten voor slibverwerking en besparing door vermindering van het spoelwaterverbruik. De besparing, die door toepassen van hoogwaardige kalkmelk kan worden bereikt, zal van bedrijf tot bedrijf verschillen.

Vermindering tijd nodig voor onderhoud
De NV Watertransportmaatschappij Rijn-Kennemerland doseert bij de zuivering in het waterwinstation Prinses Juliana (WRK-III) kalkmelk om de pH te corrigeren na de ferrisulfaat dosering. De aankorsting en dichtslibbing van de aanmaakinstallatie, leidingen en doseerpunten beperkten de bedrijfstijd van een kalkmelkinstallatie tot ongeveer één maand. Dit was het gevolg van afzettingen van calciumcarbonaat en de beperkte oplosbaarheid van kalkmelk.

Vanaf 1992 past WRK-III hoogwaardige kalkmelk toe voor pH-correctie. De kalkmelk wordt bereid uit een hoogwaardig kalkhydraat en gedecarboniseerd aanmaakwater. De bedrijfstijd van de kalkmelkinstallatie is hierdoor toegenomen van circa één maand tot drie maanden; er vindt geen calciumcarbonaat afzetting meer plaats. Ook het tussentijds schoonmaken van de doseerpunten (voorheen elke twee tot drie weken) is nu niet meer noodzakelijk. Doordat het risico van storingen aan de kalkmelkinstallatie kleiner is, wordt een ongestoorde bedrijfsvoering bevorderd.

Kiwa levert kwaliteitstest

De meetopstelling voor de kwaliteitstest voor kalkmelk kan worden besteld bij Kiwa N.V. Onderzoek en Advies in Nieuwegein. Voor waterleidingbedrijven die lid zijn van de VEWIN bedraagt de prijs voor de complete meetopstelling f 25.000,- exclusief BTW.

Verantwoording

De kwaliteitstest voor kalkmelk is ontwikkeld in het kader van het project 'Technologische aspecten deelontharding' binnen het aandachtsveld Conditionering van het VEWIN-onderzoekprogramma 1988-1992. Dit project is begeleid door de Kiwa-projectbegeleidingsgroep 'Ontharden in Pelletreactoren', destijds onder voorzitterschap van de heer ir. J. M. J. M. van Eekhout (WMG). Een bijzonder woord van dank gaat uit naar de heren ir. M. W. M. van Eekeren (Kiwa) en ir. K. Rop (DZH), die een essentiële bijdrage hebben geleverd aan de ontwikkeling van de kwaliteitstest. De heren ing. J. A. M. van Paassen en D. J. Brummel (beide WMO) worden bedankt voor hun bijdrage aan het onderzoek bij WMO en H. van der Jagt (Kiwa) voor zijn bijdrage aan het voorschrift.

Literatuur

1. Stuurgroep VEWIN-Milieuplan (1991). *VEWIN-Milieuplan*. Rijswijk.
2. Eekeren, M. W. M. van, Paassen, J. A. M. van en Merks, C. W. A. M. (1994). *Improved milk-of-lime for softening of drinking water - the answer to the carry-over problem*. Aqua Vol. 43, No. 1, pp. 1-10, 1994.
3. Merks, C. W. A. M. en Eekeren, M. W. M. van (1992). *Parameters voor de kwaliteit van kalkmelk*. Kiwa-SWE 92.011 Nieuwegein.
4. Merks, C. W. A. M., Eekeren, M. W. M. van en Jagt, H. van der (1992). *Voorschrift kwaliteitstest kalkmelk*. Kiwa-SWE 92.012 Nieuwegein.
5. Wiersma, D. J., Hubert, P. en Bolle, J. N. (1994). *Chemical Reactivity and Other Relevant Properties of Milk of Lime as Applied in Water Treatment*. Proceedings 8th International Lime Congress. International Limeverband, Köln.
6. Rop, K. en Rutte, M. (1992). *Helder ontharden met kalk in een reactor met vlakke bodem*. H₂O (25) 1992, nr. 12.

7. Rutte, M. en Rop, K. (1995). *Helder ontharden met kalk in reactoren met vlakke bodem; de bedrijfsresultaten van het eerste jaar*. H₂O (28) 1995, nr. 3.
8. Eekhout, J. M. J. van, Hoogsteen, K. J. en Eekeren, M. W. M. van (1992). *Carry-over probleem opgelost*. H₂O (25) nr. 12.

Europese subsidie voor drinkwaterproject

De NV Waterleidingmaatschappij Oost-Brabant (WOB) heeft van de Europese commissie een subsidie gekregen voor haar Project Infiltratie Maaskant (PIM). Middels PIM gaat de WOB Maaswater zuiveren tot drinkwater. De WOB krijgt de subsidie voor haar onderzoek naar de mogelijkheden om het Maaswater te infiltreren in de Lithse polder.

Het infiltreren van oppervlaktewater in een poldergebied is uniek in Europa. Het inzetten van oppervlaktewater voor de openbare drinkwatervoorziening als alternatief voor grondwater sluit bovendien aan bij het milieubeleid van de Europese gemeenschap. Voor het onderzoek naar de inrichting van het infiltratiegebied ontvangt de WOB een subsidie van ruim 850.000 gulden.

Tot nu toe is oppervlakte-infiltratie in Nederland alleen op zandgronden (in de duinen) toegepast. Grote delen van Nederland en de omliggende landen hebben echter een andere bodemsamenstelling van klei en veen en een ondiepe waterstand. De WOB heeft een nieuwe toepassing van oppervlakte-infiltratie ontwikkeld en gaat deze uitvoeren tijdens een grootschalig drinkwaterproject in de polder bij de gemeente Lith. De uiteindelijke capaciteit van PIM wordt 50 miljoen m³ per jaar.

Het Project Infiltratie Maaskant bestaat uit een innamebekken, een voorzuivering, een infiltratiegebied en een nazuivering.

Het Maaswater wordt eerst vergaand voorgezuiverd, daarna wordt het in de bodem gebracht. Na gemiddeld acht maanden wordt het weer opgepompt en nagezuiverd tot drinkwater. Deze techniek kan ook elders in Nederland en in het buitenland toegepast worden. Er is inmiddels al belangstelling van twee Belgische waterleidingbedrijven. (Persbericht WOB)