Nikkelverwijdering uit grondwater door aanpassen bestaande zuivering






G.K. Reijnen, Kiwa Onderzoek en Advies
L.L.M. Keltjens, Stichting Waterleidinglaboratorium Zuid
A.J.M.E. Bekkers, N.V. Waterleidingmaatschappij Oost-Brabant
E. Peters, N.V. Waterleiding Maatschappij Limburg

Grondwater dat wordt gewonnen onder arme zandgrond, kan door vermesting nikkel, sulfaat, nitraat, aluminium en zink bevatten [Van Beek en Van der Jagt, 1996]. De concentraties calcium en waterstofcarbonaat zijn laag (10-35 mg/l respectievelijk 15-30 mg/l) en de pH ligt tussen 5 en 6. Op 13 pompstations in Nederland is al nikkel in het gewonnen grondwater aangetoond [Beekman en Laeven, 1996]. Op de pompstations Helden, Vierlingsbeek en Manderveen wordt nikkel door de voor dit type water gebruikelijke filtratie over gebroken kalksteen niet voldoende verwijderd om te voldoen aan de verwachte normwaarde van 20 µg/l van het Waterleidingbesluit, dat in 1998 wordt herzien. Aluminium en zink worden door de pH-stijging tijdens de kalksteenfiltratie wel voldoende verwijderd. Aanvullende maatregelen zijn nodig om op deze pompstations nikkel voldoende te verwijderen.

Onderzoek op pompstation Helden

Voor pompstation Helden was eind jaren tachtig het nikkelprobleem al actueel, omdat de 50 µg/l-norm voor nikkel in drinkwater soms dicht werd genaderd.

In het kader van het VEWIN-onderzoekprogramma onderzochten WML en Kiwa of nikkel beter was te verwijderen door kleine aanpassingen van het bestaande zuiveringsproces [Kappelhof *et al.* 1995]. Via berekening van de oplosbaarheid van nikkelverbindingen werd bepaald dat bij pH-waarden tussen 9 en 10 $Ni(OH)_2$ zou precipiteren en daardoor nikkel tot onder de rapportagegrens van 5 µg/l zou worden verwijderd (modellering met PHREEQE). Hahne en Overath [1996] maakten van dit principe gebruik door met een pelletreactor nikkel uit grondwater te verwijderen bij pH-waarden tussen 9 en 10. Bij kortdurende kolomproeven in Helden was een pH 8,5 à 9,0 nodig voor een volledige nikkelverwijdering (tot onder rapportagegrens 5 µg/l). Experimenten met de bestaande zuivering wezen uit dat door intensivering van de beluchting de pH slechts gedurende korte perioden voldoende werd verhoogd om de concentratie nikkel tot < 20 µg/l te verlagen. Dat gebeurde dan wanneer de pH > 8,0 kwam. De concentratie HCO_3^- na de filtratie over kalksteen was door het intensiveren van de beluchting echter zodanig lager geworden, dat de streefwaarde TAC ≥ 2 mmol/l, door de Commissie Conditionering aanbevolen voor het voorkomen van putcorrosie in koperen waterleidingbuis, ver werd onderschreden. Daarom werd door Kappelhof *et al.* [1995] aanbevolen aanvullend onderzoek uit te voeren, om na te gaan bij welke pH de

Samenvatting

Op de pompstations Helden en Vierlingsbeek zal de komende jaren een verbetering van de nikkelverwijdering moeten worden gerealiseerd, om te voldoen aan de normwaarde, wanneer deze wordt verlaagd van 50 naar 20 µ/l. In 1996 is door WML, WOB, WLZ en Kiwa met experimenten vastgesteld dat nikkel uit grondwater is te verwijderen, door de op de pompstations aanwezige vòòr- of nafiltratie uit te voeren bij een pH ≥ 8,2. De pH dient ≤ 8,4 te zijn om kalkafzetting in de zuivering te voorkomen. Verwacht wordt dat adsorptie van nikkel aan mangaanoxiden, die door gelijktijdige ontmanganing worden gevormd, een belangrijke rol speelt bij de nikkelverwijdering. Bevat grondwater enkele tienden milligrammen mangaan, en ligt de nikkelconcentratie onder 100 µg/l, dan zal filtratie bij pH-waarden 8,2-8,4 een voldoende nikkelverwijdering opleveren. Bevat het grondwater geen mangaan, dan kan dosering van mangaanchloride worden overwogen.

zuivering 1: pH-verhoging door strippen *Laboratoriumschaal en met kleine proefinstallatie in Vierlingsbeek*	*zuivering 2:* pH-verhoging in twee stappen *Praktijkfilterstraat Helden*	*zuivering 3:* pH-verhoging in het nafilter *Praktijkfilterstraat Helden; duurproef*	*zuivering 4:* pH-verhoging in het voorfilter *Proeffilterstraat Vierlingsbeek*
- intensief beluchten - kalksteenfiltratie	- pH verhogen naar 6,5-7,0 met NaOH - beluchting - snelfiltratie over zand zonder bovenwater	- beluchting - snelfiltratie over zand zonder bovenwater	- beluchting - pH verhogen naar 8,0- 9,0 met NaOH - snelfiltratie over kalksteen
zuiveringsdoel: verwijdering van: Fe^{2+}, Mn^{2+}, NH_4^+, Ni^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+}	zuiveringsdoel: verwijdering van: Fe^{2+}, Mn^{2+}, NH_4^+, Al^{3+} verhoging van: HCO en pH	zuiveringsdoel: verwijdering van: Fe^{2+}, NH_4^+, Al^{3+}	zuiveringsdoel: verwijdering van: Fe^{2+}, Mn^{2+}, NH_4^+, Ni^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+}
- pH verlaging door CO_2-dosering - kalksteenfiltratie	- pH verhogen naar 8,0-9,0 met NaOH - beluchting - kalksteenfiltratie	- pH verhoging naar 8,2-8,5 met NaOH - beluchting - kalksteenfiltratie	- pH verlaging door CO_2-dosering tot pH ca. 7 - kalksteenfiltratie
zuiveringsdoel: verwijdering van: rest NH_4^+, rest Al^{3+} verhoging van: pH, HCO^-_3	zuiveringsdoel: verwijdering van: Ni^{2+}, Zn^{2+}, rest Mn^{2+} verhoging van: pH en HCO^-_3	zuiveringsdoel: verwijdering van: Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, NH_4^+ verhoging van: pH, HCO^-_3	zuiveringsdoel: verwijdering van: rest NH_4^+, rest Al^{3+} verlaging pH verhoging HCO^-_3

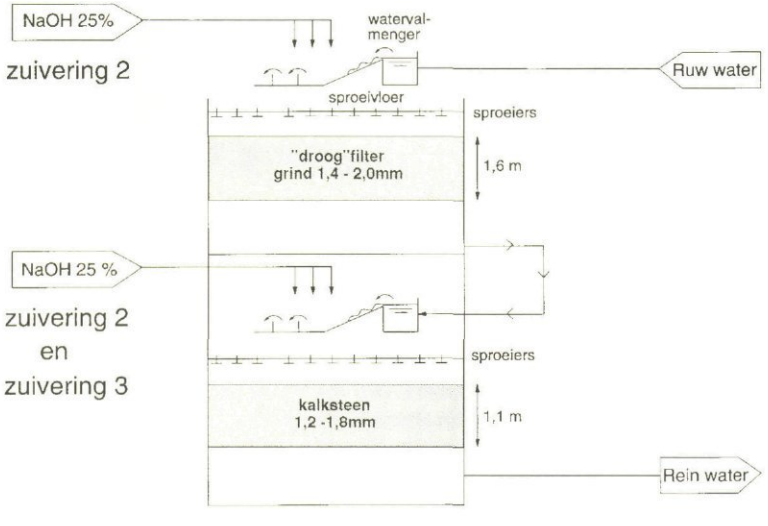
Tabel 1 *Vier voor onderzoek geselecteerde zuiverings-scenario's*

nikkelverwijdering voldoende wordt. Om de pH en het TAC-gehalte te verhogen, werd dosering van natronloog voorgesteld. Ook werd aanbevolen met modellering en experimenten vast te stellen of naast precipitatie ook adsorptie een rol speelt bij het verwijderen van nikkel.

Aanvullend onderzoek nikkelverwijdering

Uit een aantal mogelijke zuiveringsscenario's zijn er vier geselecteerd voor onderzoek in het kader van het gezamenlijke onderzoekprogramma voor de waterleidingbedrijven. Ze zijn weergegeven in tabel 1, samen met de beoogde zuiveringsdoelen van de processtappen. Zuivering 1, met een striptoren voor CO_2-verwijdering, is slechts korte tijd op laboratoriumschaal beproefd op pompstation Vierlingsbeek [Van Mil, 1996]. Nikkel werd niet verwijderd tot < 20 µg/l, omdat de pH door strippen en filtratie over kalksteen niet voldoende werd verhoogd. De overige drie scenario's zijn onderzocht in Helden en Vierlingsbeek, waar het grondwater met dubbele filtratie wordt behandeld [Reijnen *et al.*, 1996, 1997-1 en 1997-2].

Afb. 1 *Op twee plaatsen werd in een bestaande filterstraat van pompstation Helden loog gedoseerd om het effect van pH-verhoging in twee stappen te onderzoeken.*



Zuivering 2: pH-verhoging in twee stappen

Voor de eerste filtratiestap werd de pH met natronloog verhoogd tot 6,5-7,0 omdat elders aluminium bij die pH-waarden het beste werd verwijderd [Reijnen *et al.*, 1992]. Verwacht werd dat naast aluminium ook een groot deel van het ijzer zou worden verwijderd. In het nafilter zouden vervolgens nikkel, mangaan en ammonium worden verwijderd bij pH waarden > 8,0. Deze zuivering is onderzocht met een aan de productie onttrokken en aangepaste filterstraat van pompstation Helden. Het processchema en de -parameters zijn weergegeven in afbeelding 1.

Nikkel werd goed verwijderd en de concentraties van de overige parameters voldeden

aan de gestelde streefwaarden, bij de filtratiesnelheid van 1 m/h, die werd toegepast om het gebruik van grondwater door de grote praktijkfilterstraat te beperken. Verhogen van de filtratiesnelheid naar 2,5 m/h, de gebruikelijke filtratiesnelheid voor pompstation Helden, leidde tot een onvoldoende ontijzering (afb. 3). Het voorfiltraat bevatte 2,8-5,5 mg/l ijzer en het nafiltraat 0,05-0,6 mg/l (gemiddeld 0,3 mg/l).

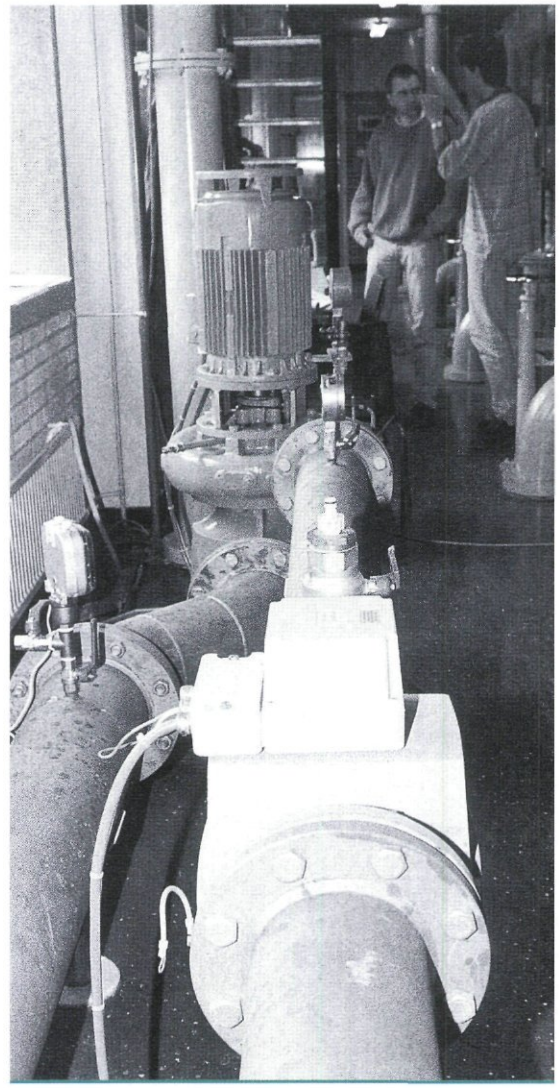
Naast onvolledige ontijzering werden nog twee nadelen geconstateerd. In het nafilter trad kalkafzetting op en de drukval over de spoeldoppen tijdens het spoelen van het voorfilter vervierdubbelde in een half jaar door mangaanafzetting.

Zuivering 3: verhoogde pH in het nafilter

De experimenten in Helden werden voortgezet met alleen een verhoogde pH in het nafilter. Tabel 2 bevat de resultaten van een duurproef van 3 maanden, bij een filtratiesnelheid van 2,5 m/h.

Nikkel werd tot <20 µg/l verwijderd door nafiltratie bij pH-waarden ≥ 8,0. Om bij tijdelijke pH verlaging in het nafilter niet direct de normwaarde voor nikkel te overschrijden, is aanbevolen een pH ≥ 8,2 na te streven. Immers, loogdosering levert nooit een constante pH-waarde op, maar pH-waarden met een bandbreedte.

De overige parameters voldeden aan de streefwaarden, met uitzondering van HCO_3^-.

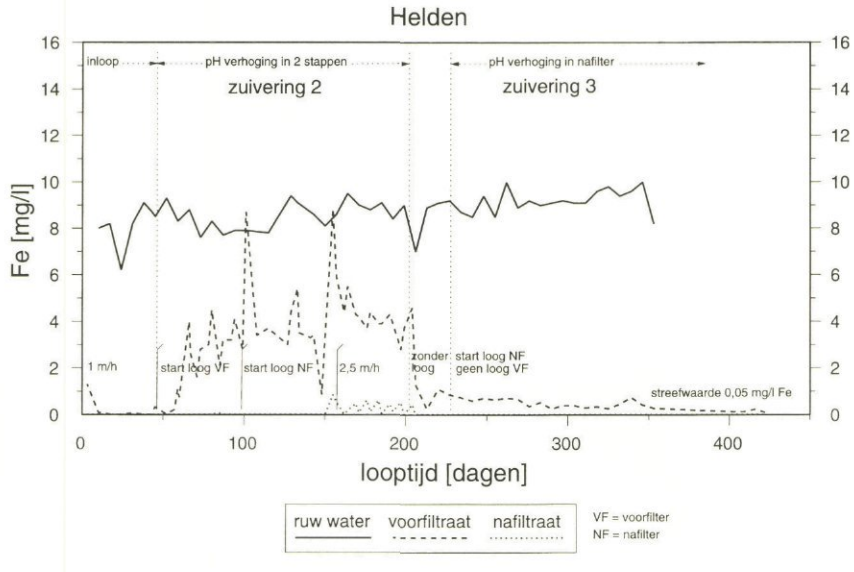


Afb. 2 *Een toerengeregelde pomp zorgde voor een regelbare voeding van de proeffilterstraat op pompstation Helden.*

Tabel 2 *Met zuivering 3, alleen een verhoogde pH in het nafilter, werd voldaan aan de streefwaarden voor de watersamenstelling, uitgezonderd die voor de concentratie HCO_3^-.*

parameter	ruw grondwater	effluent nafilter				streef-waarden
		aantal bepalingen	min	max	gem.	
PH	5,6-5,8	15	7,8	8,7	8,3	7,8 < pH < 8,3
HCO_3^- mg/l	13-16	7	63	110	91	> 122
TAC mmol/l	1,1-1,5	7	1,1	1,8	1,6	> 2
Ca mg/l	25-32	7	17	26	23	geen
Fe mg/l	6,2-9,4	15	< 0,03	< 0,035	< 0,035	< 0,05
Mn mg/l	0,31-0,37	15	< 0,01	0,01	< 0,01	< 0,02
NH_4 mg/l	0,16-0,21	4	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,05
Ni µg/l	41-91	15	< 5	28	11,7	< 20
Al µg/l	34-70	15	< 5	10	6,1	< 30
Na mg/l		4	54	56	55	< 120

Afb. 3 *Het verloop van de concentraties ijzer in het ruwe water en het voor- en nafiltraat laten zien dat na het starten van de eerste loogdosering de ontijzering in het voorfilter onvolledig werd. Na het verhogen van de filtratiesnelheid van 1 m/h naar 2,5 m/h verwijderde het nafilter niet meer alle ijzer uit het voorfiltraat. Door stoppen van de eerste loogdosering verbeterde de ontijzering.*

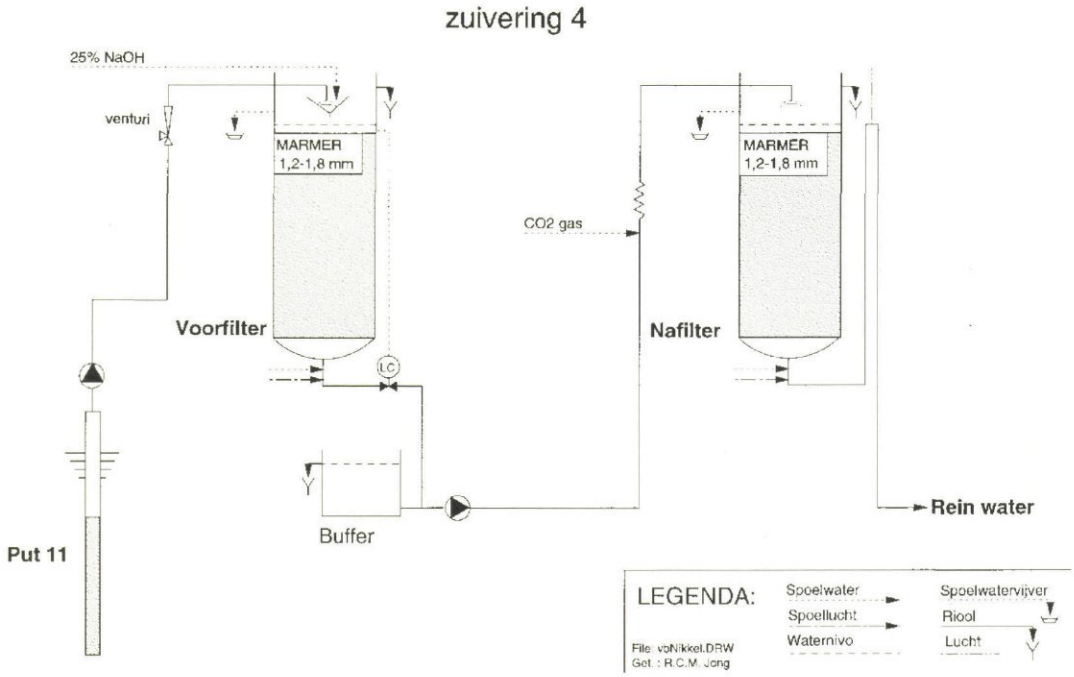


Omdat na het stoppen van de eerste loogdosering meer CO_2 werd verwijderd door de eerste beluchting, en er daardoor minder CO_2 reageerde met natronloog tot HCO_3^-, nam de concentratie HCO_3^- na het stoppen van de eerste loogdosering af met ongeveer 20 mg/l, waardoor de streefwaarde 122 mg/l voor HCO_3^- in het nafiltraat aanzienlijk werd onderschreden. De pH was moeilijk exact op de gewenste waarde te houden, omdat in het pH-gebied rond 8,3 de buffercapaciteit van het water zeer laag is. Wanneer de pH > 8,4 was, werd de concentratie HCO_3^- verlaagd door kalkafzetting. Sturen op een pH ≤ 8,4 is daarom aanbevolen.

Voor nikkelverwijdering in Helden is de pH-range 8,2-8,4 dus optimaal.

Zuivering 4: verhoogde pH in het voorfilter

Aan het beluchte ruwe water werd loog gedoseerd tot pH-waarden ≥ 8,0 om door de nog niet ver verhoogde concentratie HCO_3^- minder kalkafzetting te krijgen. Aan het voor-



Afb. 4 *Zuivering 4, waarvoor loog werd gedoseerd aan het beluchte ruwe grondwater, en CO_2 aan het voorfiltraat, werd met deze proeffilterinstallatie beproefd in Vierlingsbeek. Dat gebeurde bij de voor dit pompstation gebruikelijke filtratiesnelheden van 7,5 m/h in het voorfilter en 6 m/h in het nafilter.*

filtraat werd vervolgens CO_2 gedoseerd tot een pH rond 7,0 voor een goede verwijdering van aluminium door het nafilter. Door reactie van CO_2 met kalksteen in het nafilter zou de concentratie HCO_3^- voldoende kunnen worden verhoogd.

Voor de experimenten werd een bestaande proefinstallatie nabij pompstation Vierlingsbeek aangepast (afb. 4) en aangesloten op pompput 11. Het water uit deze winput is zeer sterk beïnvloed door bemesting en bevat daardoor veel nikkel en aluminium. Het betreft daardoor een worst-case situatie.

Bij pH-waarden ≥ 8,0 werd nikkel verwijderd tot < 20 µg/l en werd voldaan aan de streefwaarden voor de overige stoffen, behoudens de streefwaarde 30 µg/l voor aluminium (tabel 3). De concentratie aluminium in het voorfiltraat was, conform de verwachting, hoger bij toenemende pH. Het nafilter verwijderde een deel van het aluminium uit het voorfiltraat, door de lagere pH tijdens de nafiltratie. Vermoedelijk door een niet optimale pH tijdens de nafiltratie, mogelijk samen met de hoge concentratie aluminium in het ruwe water, werd aluminum niet voldoende verwijderd. De variaties in de pH tijdens de voorfiltratie hadden gevolgen voor de zuivering en leidden onder meer frequent tot een te hoge nikkelconcentratie in het nafiltraat. Door de reactie van CO_2 met de kalksteen in het nafilter nam de totale hardheid toe tot gemiddeld 2,3 mmol/l en de pH tot 7,4 à 7,6. Dat is voor de drinkwaterkwaliteit een minder gunstig aspect. Verlaging van de CO_2-dosering zal de pH van het nafiltraat verhogen, maar is vermoedelijk niet gunstig voor de verwijdering van aluminium. Er vond een meetbare afname van de calciumconcentratie plaats bij pH-waarden ≥ 8,5 door kalkafzetting in het voorfilter. Ook voor Vierlingsbeek wordt daarom geadviseerd met een goede pH-regeling een pH 8,2-8,4 na te streven.

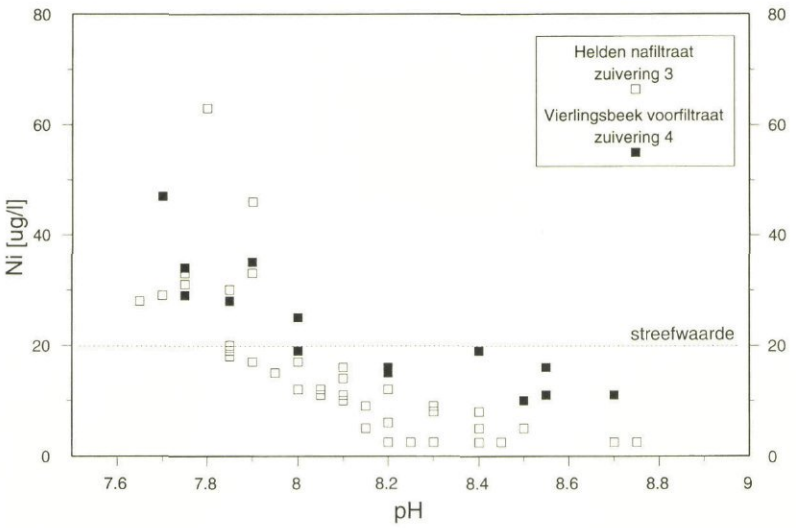
Adsorptie verbetert nikkelverwijdering

Belangrijk resultaat van de duurproeven in Helden en Vierlingsbeek is, dat nikkel al bij pH-waarden ≥ 8,0 blijkt te kunnen worden verwijderd tot < 20 µg/l (afb. 5). Dat kon slechts een enkele maal worden geconstateerd tijdens voorgaande experimenten met de zuivering in Helden [Kappelhof *et al.*, 1995]. De pH waarden 8,5-9,0 die een zelfde mate van nikkelverwijdering opleverden bij de kolomproeven in Helden [Kappelhof *et al.*, 1995] zijn

Tabel 3 *Met zuivering 4, een hoge pH in het voorfilter, werd de pH niet voldoende in de hand gehouden, waardoor nikkel en aluminium periodiek niet voldoende werden verwijderd. Wel werd voldaan aan de streefwaarden voor de overige parameters, behalve die voor de pH*

parameter	*ruw grondwater*	*voorfiltraat*	*nafiltraat*	*streefwaarden*
pH	5,48 ± 0,10	8,0 ± 0,4	7,50 ± 0,10	7,8 < pH < 8,3
CO_2 mg/l	61,4 ± 11,2	1,1 ± 0,6	7,4 ± 2,4	geen
HCO_3^- mg/l	15,0 ± 1,7	68 ± 8	143 ± 9	122
TAC mmol/l	1,46 ± 0,53	1,1 ± 0,1	2,44 ± 0,18	2
Ca mg/l	48 ± 2	46 ± 4	69 ± 11	geen
Fe mg/l	3,63 ± 1,76	0,03 ± 0,04	< 0,03	0,05
Mn mg/l	0,36 ± 0,01	0,03 ± 0,05	0,02 ± 0,02	0,02
NH_4 mg/l	0,05 ± 0,01	< 0,05	< 0,05	0,05
Ni µg/l	117 ± 6	26 ± 18	23 ± 12	20
Al µg/l	791 ± 106	116 ± 35	34 ± 8	30
Zn µg/l	103 ± 5	< 10	< 10	100
Na mg/l	20 ± 1	46 ± 4	45 ± 4	120

dus voor de praktijk niet nodig. Het is aannemelijk dat de nikkelverwijdering al goed verloopt bij pH-waarden ≥ 8,0 door adsorptie van nikkel aan het door ontmanganing gevormde mangaanoxide in de filters (Mn_3O_4) en mogelijk ook aan ijzeroxiden. Uit literatuurstudie bleek namelijk dat nikkel goed adsorbeert aan mangaanoxiden en in mindere mate aan ijzeroxiden [Hendriksen, 1996]. Ook experimenten van Nielsen en Christensen [1996] en Aktor [1996] laten zien dat nikkel goed adsorbeert aan het mangaanoxide MnO_2. Omdat tijdens de kortdurende kolomproeven in 1992 de ontmanganing nog niet op gang was gekomen, werd nikkel nog niet verwijderd door adsorptie aan Mn_3O_4, maar wellicht door adsorptie aan ijzeroxiden, welke beter verloopt bij toenemende pH [Hendriksen, 1996]. Dat kan verklaren waarom de precipitatie van $Ni(OH)_2$, die optreedt bij pH-waarden tussen 9 en 10, niet een hoofdrol speelde bij de nikkelverwijdering bij de kolomexperimenten.



Afb. 5 *Door bij een pH > 8,0 te filtreren kon nikkel tot < 20 µ/l worden verwijderd. In Helden werd deze pH ingesteld in het nafilter, in Vierlingsbeek in het voorfilter.*

Bruikbaarheid voor de praktijk

Zuivering 3 voor pompstation Helden

Zuivering 3, filtratie bij een hoge pH in het nafilter, vergt alleen dosering van natronloog. Omdat geen kalksteen meer wordt verbruikt, bedragen de netto meerkosten voor chemicaliën voor Helden 2,5 cent/m³ water. Wel moet de kalksteen in het nafilter blijven, om bij uitval van de loogdosering de pH te verhogen en daarmee de concentratie nikkel laag te houden. Het te lage TAC-gehalte in het drinkwater van Helden zal niet tot putcorrosie leiden door het bijmengen van drinkwater van het nieuwe waterproductiebedrijf Heel, dat een hoger gehalte TAC heeft.

Zuivering 4 of 3 voor pompstation Vierlingsbeek

Zuivering 4, filtratie bij een hoge pH in het voorfilter, vergt dosering van natronloog én CO_2. Daarnaast lost er veel kalksteen op. De berekende meerkosten voor de drie chemicaliën bedragen voor Vierlingsbeek ruim 3 cent/m³ drinkwater. Nadeel van zuivering 4 is dat de verwijdering van aluminium niet onder alle omstandigheden verloopt tot onder de voor nierdialyse gehanteerde streefwaarde van 30 µg/l. Om in de toekomst een goede keuze te kunnen maken voor het aanpassen van de zuivering, onderzoekt de WOB nog hoe pH-verhoging in het nafilter functioneert in Vierlingsbeek (zuivering 3).

Andere locaties

Bevat grondwater enkele tienden milligrammen mangaan en ligt de nikkelconcentratie onder 100 µ/l, dan zal filtratie bij pH-waarden 8,2-8,4 een voldoende nikkelverwijdering opleveren. Bevat het water zeer weinig mangaan, zoals in Manderveen, dan kan dosering van mangaanchloride worden overwogen, naast verhoging van de pH. Voor zuivering 3, hoge pH in het nafilter, moet worden nagegaan of het beperken van de CO_2-verwijdering door de beluchting wellicht tot een voldoende verhoging van de concentratie HCO_3^- leidt.

Verantwoording

De experimenten zijn uitgevoerd door WML en WOB onder begeleiding van een projectbegeleidingsgroep, die bestond uit de heren L.L.M. Keltjens van WLZ (voorzitter), E. Achten (operator experimenten Helden) en E. Peters van WML, A.J.M.E. Bekkers en T.S.C.M. van de Wetering van WOB, R.C.M. Jong (gegevensverwerking) en G.K. Reijnen van Kiwa. De heer R. Simons van WOB bediende de proefinstallatie in Vierlingsbeek. Dr.ir. M.M. Nederlof van Kiwa adviseerde bij de experimenten, rapportage en publicatie.

LITERATUUR

Aktor, A. (1996). Removal of nickel without sludge generation. In: International workshop Natural origin inorganic micropollutants: arsenic and other constituents, Wenen, 6-8 mei 1996.

Beek, C.G.E.M. van, Van der Jagt, H. 1996. Mobilization and speciation of trace elements in groundwater. Bijdrage aan International Workshop "Natural origin inorganic micropollutants: arsenic and other constituants" Wenen, 6-7 mei 1996.

Beekman, W. en Laeven, M.P. 1996. Van grondwater naar drinkwater; een toekomstschets t.b.v. prioriteitsstelling zuiverings-en voorspellingsonderzoek. Nieuwegein, Kiwa N.V., SWE 96.010.

Hahne, J., Overath, H. 1996. Investigation of nickel, cadmium, cobalt and lead in semi-technical and technical scale during pelletsoftening. In: International workshop Natural origin inorganic micropollutants: arsenic and other constituents, Wenen, 6-8 mei 1996.

Hendriksen, B. 1996. Nikkel in grondwater; Simulatie en nikkelverwijdering. Nieuwegein, Kiwa N.V. SWI 96.155.

Kappelhof, J.W.N.M., Schoonenberg, F., Van der Hoek, J.P. 1993-1. Nikkelverwijdering uit grondwater op pompstation Helden. Nieuwegein, Kiwa N.V. SWE 92.025.

Kappelhof, J.W.N.M., Schoonenberg, F., Van der Hoek, J.P. 1995. Nikkelverwijdering uit grondwater. H_2O nr. 11, blz. 326-332.

Mil, K van. 1996. Nikkelverwijdering door beluchting en marmerfiltratie. Nieuwegein, Kiwa N.V. SWI 96.167.

Nielsen, P.B., Christensen, T.C. 1996. Continuous high-rate removal of nickel and arsenic in a fluid bed reactor. In: International workshop Natural origin inorganic micropollutants: arsenic and other constituents, Wenen, 6-8 mei 1996.

Reijnen, G.K., Kostense, A., Van Eekhout, J.M.J.M., Verdouw, J. 1992. Invloed van de pH op filtratie van aluminium uit grondwater. H_2O 25, nr 7, blz. 164-167.

Reijnen, G.K., Jong, R.C.M., Achten, E., Peters, E., Keltjens, L.L.M. 1996. Nikkelverwijdering op pompstation Helden van WML; tussenrapport. Nieuwegein, Kiwa N.V., SWI 96.176.

Reijnen, G.K., Jong, R.C.M., Achten, E., Peters, E., Keltjens, L.L.M. 1997-1. Nikkelverwijdering op pompstation Helden van WML; eindrapport experimenten 1996/97. Nieuwegein, Kiwa NV, SWI 97.125.

Reijnen, G.K., Jong, R.C.M., Bekkers, A.J.M.E., Van de Wetering, T.S.C.M., Keltjens, L.L.M. 1997-2. Nikkelverwijdering op pompstation Vierlingsbeek van WOB; rapportage experimenten 1996. Nieuwegein, Kiwa NV, SWI 97.126.