

Invloed van de pH op filtratie van aluminium uit grondwater

Inleiding

Het aluminiumgehalte van het gemengde ruwe grondwater van de pompstations Epe en De Haere van de NV Waterleiding Maatschappij Gelderland (WMG) neemt toe. Deze toename is zodanig, dat binnen enkele jaren een verwijdering van aluminium moet plaatsvinden om overschrijding van de MTC-waarde van 200 µg/l in het drinkwater te voorkómen (afb. 1).



G. K. REIJNEN
KIWA NV



A. KOSTENSE
NV Waterleiding Maatschappij
Gelderland



J. M. J. M. VAN EEKHOUT
NV Waterleiding Maatschappij
Gelderland



J. VERDOUW
KIWA NV

Door de huidige waterbehandeling wordt aluminium niet verwijderd, omdat op beide pompstations het grondwater momenteel alleen wordt ontsuurd door doseren van kalk (Epe) of natronloog (De Haere). De gemiddelde samenstelling van het ruwe en reine water van beide pompstations in 1990 is vermeld in tabel I.

Uit filtratieproeven met gebroken kalksteen te Epe, uitgevoerd door WMG en KIWA in 1988/89, bleek dat onder bepaalde procescondities aluminium was te verwijderen tot een effluentgehalte < 30 µg/l [1]. Dat resultaat is gewenst, omdat bij een gehalte > 30 µg/l de Inspectie voor de Volksgezondheid moet worden ingelicht in verband met bijzondere maatregelen voor dialyse van nierpatiënten. WMG had al het voornemen in Epe filtratie over kalksteen toe te passen voor het ontsuren, ontijzeren en ontmanganen van dit zeer zachte, sterk kalkagressieve grondwater (zie tabel I).

In feite zijn in Epe geen aanvullende investeringen nodig voor het verwijderen van aluminium wanneer voor kalksteen wordt gekozen.

Toch waren er begin 1990 twee redenen om ook filtratie met grind en basalt te onderzoeken:
1. Er bestond behoefte aan meer inzicht in het mechanisme van de filtratie van aluminium, omdat gebroken kalksteen niet

onder alle onderzochte omstandigheden een verwijdering tot < 30µg/l opleverde [1]. Ook was meer inzicht gewenst om er zeker van te zijn dat de gekozen oplossing in de praktijk zal voldoen;
2. Voor pompstation De Haere is filtratie met gebroken kalksteen minder geschikt voor het ontsuren. De huidige loogdosering voldoet goed en levert een goede watersamenstelling (zie tabel I). Voor het verwijderen van aluminium komen daar in principe andere filtermaterialen in aanmerking.
Besloten werd tot een uitvoeriger onderzoek in Epe en een beperkt aanvullend onderzoek in De Haere.

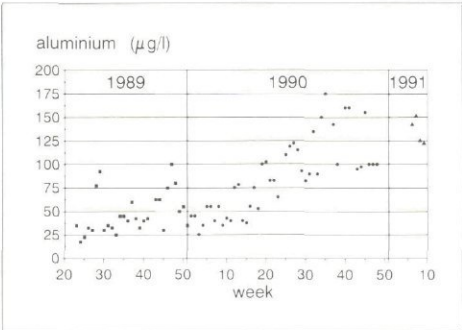
In 1990 zijn de filtratieproeven te Epe voortgezet met grind en gebroken basalt als filtervulling. Bij de pH van het grondwater (6,0-6,2) had filtratie over grind niet het gewenste lage aluminiumgehalte in het effluent tot gevolg. Daarom is vervolgens vóór het grindfilter natronloog gedoseerd

Samenvatting

Het aluminiumgehalte van het ruwe grondwater op de pompstations Epe en De Haere van WMG neemt toe. Op beide pompstations moet binnen enkele jaren een aluminium-verwijdering plaatsvinden om de MTC-waarde van 200 µg/l niet te overschrijden. Uit proeven te Epe in 1988/89 bleek dat aluminium door filtratie met gebroken kalksteen was te verwijderen tot een gehalte < 30 µg/l, mits voldaan werd aan bepaalde procescondities [1]. Experimenten met loogdosering gevolgd door filtratie met grind, uitgevoerd in 1990, hebben duidelijk gemaakt dat de pH een zeer belangrijke parameter is voor het effectief verwijderen van aluminium. In de onderzochte pH-range van 6,0-8,2 was het gehalte aluminium in het effluent het laagst bij een pH tussen 6,5 en 7,0 (afb. 5). Een aluminiumgehalte van 10 µg/l was te bereiken. Met gebroken basalt als filtermateriaal was deze pH-verhoging niet nodig. Na filtratie bij de pH van het grondwater (6,1) bevatte het effluent nog maar 10-20 µg/l aluminium, maar was het in het filter afgezette aluminium slechts voor een klein deel uit te spoelen. Vermoedelijk was adsorptie van aluminiumionen aan het basalt de oorzaak van de goede verwijdering. De proeven met grind en basalt zijn in 1991 voortgezet op pompstation De Haere, waar de pH van het grondwater circa 7 is.

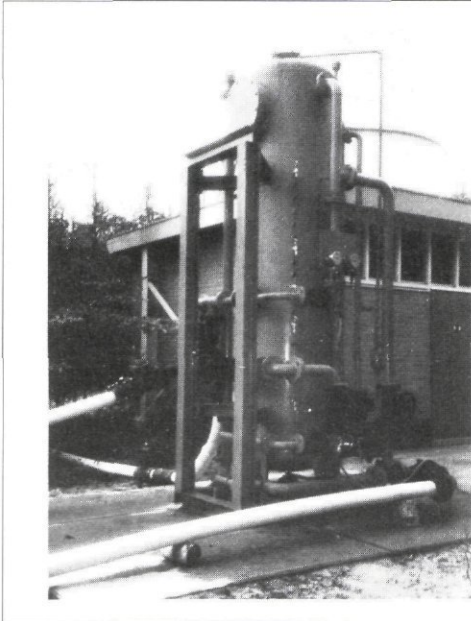
om de pH te verhogen. Dat leidde tot een uitstekende verwijdering van aluminium. Ook door filtratie over gebroken basalt vond een uitstekende verwijdering van aluminium plaats [2]. Hieronder volgt een samenvatting van de meest relevante resultaten.

Afb. 1 - Het aluminiumgehalte van het grondwater in De Haere neemt de laatste jaren snel toe.



Tabel I - Gemiddelde waarden van enkele parameters voor de samenstelling van het ruwe en reine water van de pompstations Epe en De Haere in 1990.

Parameter		Epe		De Haere	
		Ruw	Rein	Ruw	Rein
Al	µg/l	112	112	104	104
K20	mS/m	10,2	15,7	17,3	19,9
pH		6,4	8,1	7,2	8,1
HCO ₃ ⁻	mg/l	25	66	69	75
Ca ²⁺	mg/l	8,2	21,6	23	21,8
Fe	mg/l	0,05	0,08	0,06	0,06
Mn	mg/l	0,02	0,02	0,01	< 0,01
NH ₄ ⁺	mg/l	0,04	0,03	0,03	0,03
NO ₃ ⁻	mg/l	2,4	2,4	2,2	2,7
SO ₄ ²⁻	mg/l	9	10	12	12
O ₂	mg/l	4,4	4,6	5,9	6,0



Afb. 2.

Filtergrind zonder loogdosering

In 1990 is het proeffilter gevuld met filtergrind. In de tekst bij afbeelding 2 zijn de proefinstallatie en de uitvoering van de proeven meer gedetailleerd beschreven.

Begonnen is met de grindfractie 1,0-2,0 mm en een filtratiesnelheid van 15 m/h. Gedurende de eerste vier dagen (circa 60 loopuren) werd aluminium verwijderd tot < 5 µg/l. Daarna trad echter een aanzienlijke toename op van het aluminiumgehalte in het effluent (afb. 3). Vermoedelijk was de aanvankelijk zeer vérgaande verwijdering van aluminium het gevolg van adsorptie aan het nieuwe grind. Geprobeerd is deze adsorptie te herstellen door spoelen, om vervolgens weer een vérgaande verwijdering te bereiken (zie voor het

Proefopstelling

Dit eerst met grind en vervolgens met gebroken basalt gevulde proeffilter is in 1990 gebruikt voor onderzoek naar de filtratie van aluminium uit grondwater te Epe

Dimensionering proeffilter

• middellijn	0,8 m (0,5 m ²);
• bedhoogte	2,3 m;
• grindfracties	1,0-2,0 mm; 0,8-1,2 mm;
• gebroken basalt	1,0-1,6 mm;
• filtratiesnelheid	10-15 m/h;
• spoelwatersnelheid:	
– grind	25 m/h;
– basalt	50 m/h;
• spoelluchtsnelheid	60 m/h.

Uitvoering proeven:

- Natronloog werd gedoseerd in de toevoerleiding vóór het filter en met de hand geregeld;
- De troebelheid en de pH van het effluent werden continu gemeten en geregistreerd;
- Circa vier maal per week werden monsters genomen van het influent vóór de dosering van natronloog en van het effluent van het proeffilter;
- In deze monsters werden bepaald de pH, K₂₀, HCO₃⁻, CO₂, Ca, Mg, Fe, Mn, Al;
- Eénmaal zijn in het water na loogdosering en in het effluent van het filter aluminiumgehalten bepaald vóór en na filtratie met membraanfilters met poriegrootten 0,8-0,45-0,3-0,2-0,1 en 0,05 µm.

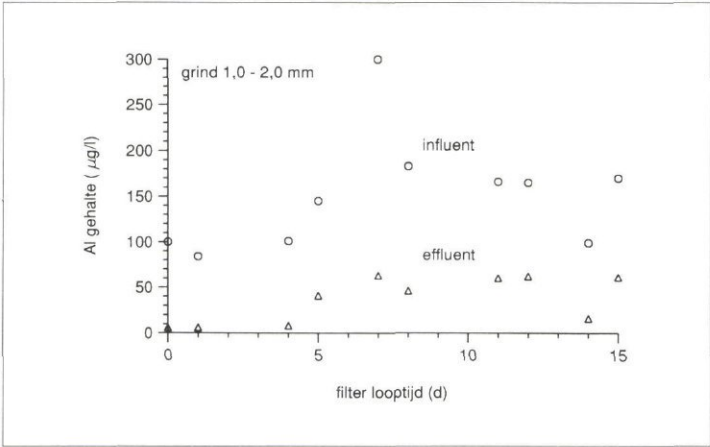
spoelproces afb. 2). Dat bleek niet mogelijk met de toegepaste gecombineerde lucht-waterspoeling gevolgd door naspoelen met 25 m/h water. Een aluminiumgehalte van circa 50 µg/l resteerde in het effluent zowel voor als na het spoelen. Ook bleek een hoger gehalte aluminium in het influent een hoger gehalte in het effluent tot gevolg te hebben. Vervolgens is de fijnere grindfractie 0,8-1,2 mm beproefd met een filtratiesnelheid van 10 m/h (afb. 4). Een verwijdering van aluminium tot < 5 µg/l gedurende 18 dagen (circa 300 loopuren) was het resultaat, vermoedelijk door een langduriger adsorptie van aluminium aan het grind. Dit moet zijn veroorzaakt door het grotere specifieke oppervlak van dit fijne grind, in combinatie met een lagere filtratie-

snelheid. Vervolgens nam ook bij dit materiaal het gehalte aluminium in het effluent toe. Aanvankelijk bedroeg dit gehalte circa 20 µg/l, maar het nam, ondanks het spoelen van het filter, toe tot waarden tussen 30 en 50 µg/l. Omdat aluminium door filtratie met kalksteen beter werd verwijderd, en kalksteen de pH van het water verhoogt, is besloten de pH te verhogen door loogdosering vóór het proeffilter.

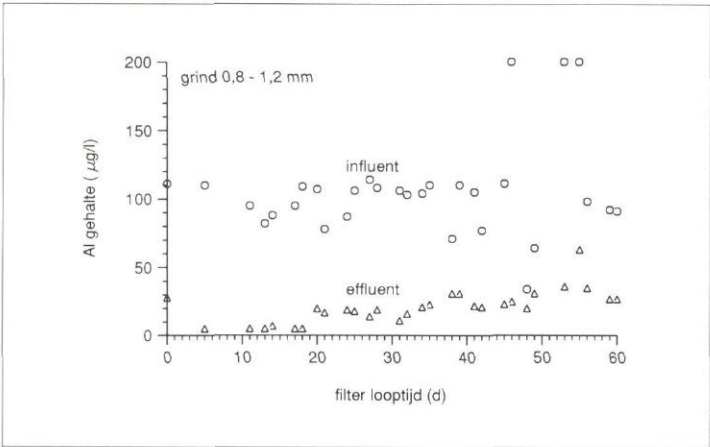
Filtergrind met loogdosering

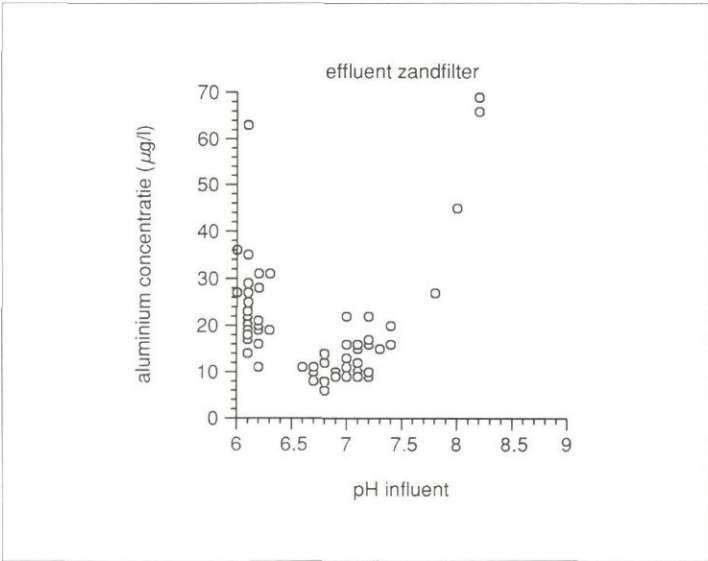
Begonnen is de pH met natronloog op 7 te brengen. Vervolgens zijn andere pH waarden ingesteld in de range van 6,0 (zonder dosering) tot 8,3. Afbeelding 5 laat zien welke resultaten werden verkregen. De berekende minimale oplosbaarheid van aluminium van 10 µg/l bleek

Afb. 3 - De eerste vier dagen verwijderde de grindfractie 1,0-2,0 mm het aluminium volledig. Vervolgens werd de verwijdering duidelijk minder goed! De filtratiesnelheid bedroeg 15 m/h, de bedhoogte 2,3 m en de pH 6,0-6,2

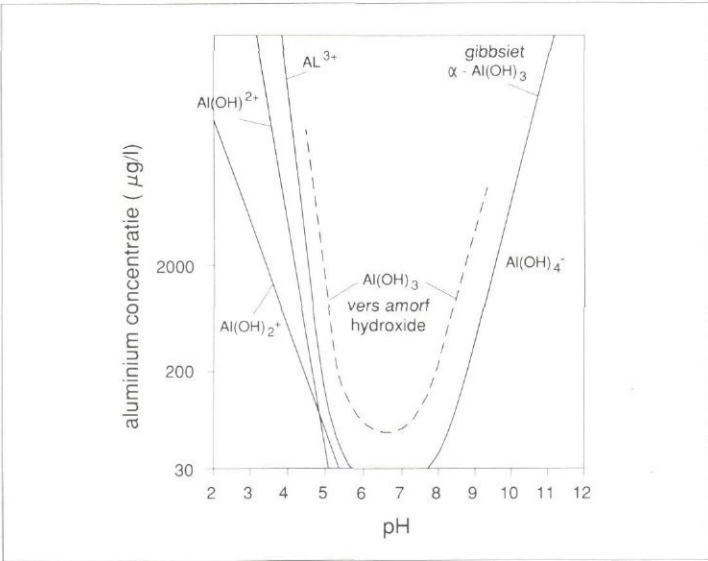


Afb. 4 - Met een fijnere grindfractie (0,8-1,2 mm) en een lagere filtratiesnelheid (10 m/h) werd aluminium achttien dagen volledig verwijderd. Daarna werd ook bij dit materiaal de verwijdering van aluminium minder goed. De bedhoogte bedroeg 2,3 m, de pH 6,0-6,2.





Afb. 5 - Doseren van natronloog vóór het proeffilter, gevuld met grind 0,8-1,2 mm, had een duidelijke invloed op de verwijdering van aluminium. Het laagste gehalte aluminium in het effluent werd bereikt in de pH-range 6,5-7,0. De filtratiesnelheid bedroeg 10 m/h en de bedhoogte 2,3 m.

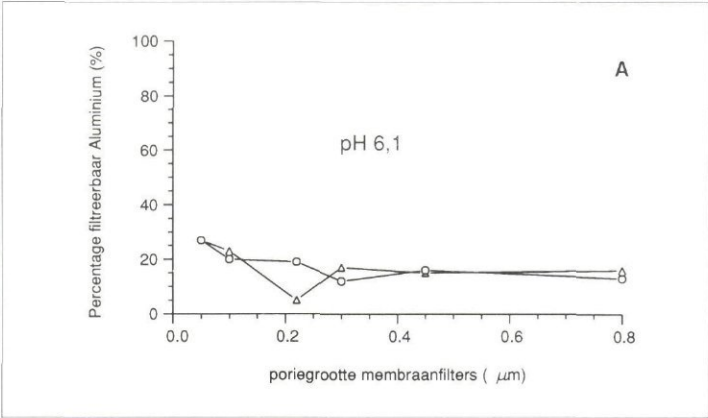


Afb. 6 - Het stabiliteits-pH diagram voor aluminium ionen in water [3] maakt duidelijk hoe de bereikte resultaten met loogdosering gevolgd door filtratie zijn te verklaren: De oplosbaarheid van het amfooteer reagerende aluminium is minimaal in de pH range 6,5-7,0.

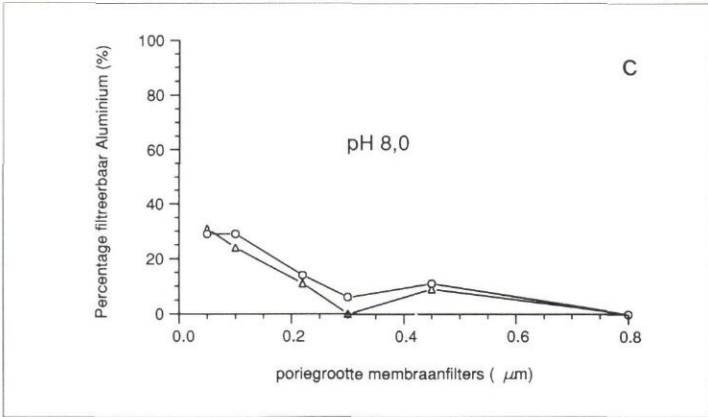
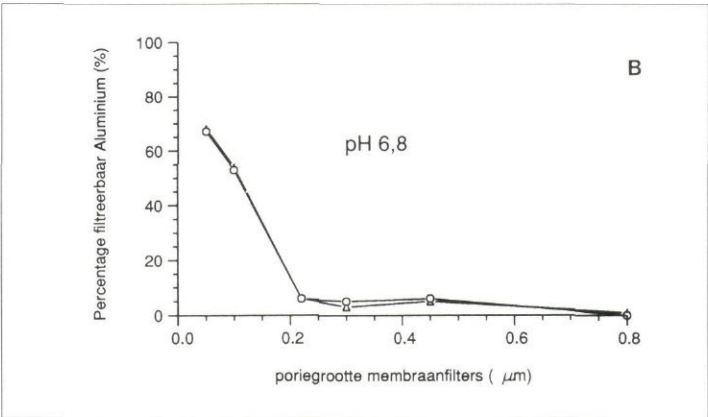
haalbaar door filtratie in de pH-range tussen 6,5 en 7,0. De verklaring van dit uitstekende resultaat is te geven aan de hand van het stabiliteits-pH diagram van aluminium [3] (afb. 6). Het amfooteer reagerende aluminium lost goed op in water bij lage en hoge pH-waarden en heeft een minimale oplosbaarheid in het pH- gebied tussen 6 en 7.

Recent gepubliceerde gegevens van vier Duitse praktijkinstallaties laten een vergelijkbare relatie tussen het aluminium-gehalte na filtratie en de pH zien [5]. Filtreerbaarheidsproeven met membraan-filters (zie uitvoering proeven bij afb. 2) illustreren het effect van 'het instellen van de optimale pH'. Bij een aluminiumgehalte van circa

100 µg/l en de pH van het grondwater van 6,1 was slechts een klein percentage aluminium zodanig gevlokt dat het met het membraanfilter met de kleinste poriën (0,05 µm) kon worden gefiltreerd (afb. 7a). Bij een pH van 6,8 was al enkele tientallen seconden na loogdosering 70% van het aluminium te filtreren met een 0,05 µm membraanfilter (afb. 7b).



Afb. 7 a, b en c - Door filtratie met membraanfilters met verschillende poriëgrootte is onderzocht welk percentage van het aluminium in het gemengde ruwe grondwater was gevlokt en is een indruk van de vlok-grootte verkregen. Het aluminiumgehalte bedroeg circa 100 µg/l. Bij de pH van het grondwater (6,1) was het percentage gevlokt aluminium laag (A). Enkele tientallen seconden na een loogdosering tot een pH 6,8 bleek een groot deel van het aluminium al uit zeer kleine vlokjes te bestaan (B). Bij een loogdosering tot een pH 8,0 verliep de vlok-vorming duidelijk minder snel dan bij een pH 6,8 (C).



Een groot aantal kleine vlokjes moet in zeer korte tijd zijn gevormd. Bij een pH van 8,0 verliep de vlokvorming weer aanzienlijk langzamer (afb. 7c). Het effluent van het proeffilter bevatte bij de drie onderzochte pH-waarden nauwelijks aluminiumvlokjes die te filtreren waren met een 0,05 µm membraanfilter.

Invloed pH op filtreerbaarheid aluminium

De invloed van de pH op de filtreerbaarheid van aluminium was goed te onderzoeken met loogdosering gevolgd door filtratie over grind. De pH was namelijk in te stellen en bleef gedurende de passage door het filterbed constant. Bij de kalksteenfiltratie [1] was dat niet het geval, omdat de pH toenam in het filterbed door de reactie van koolstofdioxide met kalksteen. De filtratiesnelheid, de bedhoogte en de korrelgrootte van de kalksteen hadden invloed op de toename van de pH en ook daardoor op de verwijdering van aluminium.

Het grindfilter verwijderde alle aluminium dat bij een bepaalde ingestelde pH kon uitvlokken, want het effluent bevatte geen met membraanfilters filtreerbare aluminiumvlokken meer. Het effluent van het kalksteenfilter bevatte wel een aanzienlijk percentage gevlokt aluminium, dat groter was naarmate het gehalte aluminium in het effluent hoger was [1, afb. 6c]. De hogere gehalten aluminium in het effluent van het kalksteenfilter traden vooral op bij de fijnste kalksteenfractie en een lage filtratiesnelheid. Bij die condities nam de pH het meest toe (tot 7,8). In het filter passeerde het water een zone met de optimale pH voor vlok-vorming, en daar zullen dus veel (kleine) vlokken zijn gevormd. Omdat de pH vervolgens verder toenam, werd de oplosbaarheid van aluminium groter en werd de vlogkroei beperkt. De kleine vlokken werden niet volledig gefiltreerd en het effluent bevatte daardoor nog gevlokt aluminium.

Gebroken basalt

Het onderzoek te Epe is nog 50 dagen voortgezet met gebroken basalt 1,0-1,6 mm, zonder pH-verhoging. De aanleiding was een Duitse publikatie over een goede aluminiumverwijdering met dit materiaal [4].

De verwijdering van aluminium met basalt verliep in Epe uitstekend. Een aluminiumgehalte van 10-20 µg/l in het effluent is de hele periode bereikt. Het is mogelijk dat dit is veroorzaakt door een voortgaande

adsorptie van een deel van het aluminium aan het grote basaltoppervlak.

Het aluminium was na de eerste looptijd van 540 uren slechts voor een klein deel (5%) uit het filterbed te verwijderen met een door de leverancier voorgestelde waterspoeling van 50 m/h. Na de tweede looptijd van 200 uren is een gecombineerde lucht-waterspoeling toegepast, gevolgd door naspoelen met water met 50 m/h. Daardoor werd 10% van het gedurende deze looptijd gefiltreerde aluminium verwijderd. Of deze goede filtratie van aluminium te Epe langdurig zal kunnen blijven verlopen is daarom de vraag.

Onderzoek op pompstation De Haere

Het proeffilter is begin 1991 verplaatst naar pompstation De Haere. De proeven worden daar voortgezet met gebroken basalt en grind. Uit die proeven moet blijken of bij de pH die het grondwater daar heeft (7,0) door filtratie over gebroken basalt een even laag gehalte aluminium is te bereiken als in Epe, waar de pH van het grondwater lager is (6,0-6,2). Ook zal uit de proeven moeten blijken of bij een pH van 7,0 gebroken basalt een effectiever filtermateriaal is dan grind.

Conclusie

Experimenten met loogdosering gevolgd door filtratie met grind hebben duidelijk gemaakt dat de pH een belangrijke parameter is voor het effectief verwijderen van aluminium. In de onderzochte pH-range van 6,0-8,2 was het gehalte aluminium in het effluent het laagst bij een pH tussen 6,5 en 7,0 (afbeelding 5). Een aluminiumgehalte van 10 µg/l was te bereiken. Dit resultaat komt goed overeen met de oplosbaarheidscurve van aluminiumhydroxyde (afb. 6). Verwacht mag worden dat de pH invloed op andere lokaties vergelijkbaar zal zijn, wat bevestigd wordt door recent gepubliceerde gegevens hierover [5]. Door basalt werd aluminium al bij een lage pH (6,1) zeer goed verwijderd. Omdat vermoedelijk adsorptie een rol heeft gespeeld is het de vraag of dit resultaat blijvend zal zijn. Nader onderzoek is nodig om een betrouwbare indruk te krijgen van de bruikbaarheid van gebroken basalt.

Literatuur

1. Reijnen, G. K., Kostense, A., Verdouw, J. (1990). *Verwijderen van aluminium uit grondwater te Epe*. H₂O (23) 1990, nr. 20, blz. 546-550.
2. Reijnen, G. K., Kostense, A., Verdouw, J. (1991). *Filtratie van aluminium uit grondwater te Epe; deel 2*. Nieuwegein, februari 1991, SWE 91.004 van KIWA.

3. Baes, C. F., Mesmer, R. E. (1976). *The hydrolysis of cations*. New York, John Wiley & Sons.
4. Olthoff, R. (1989). *Erfahrungen mit speziell gebrochenem Basalt als Filtermaterial*. BBR, nr. 8, blz. 463-471.
5. Jekel, M. R. (1991). *Removal of aluminium in coagulation and from acidic raw waters*. Technical paper 18^e IWSA congres, mei 1991, Special Subject 8.

● ● ●

Rivo: minder vis in Noordzee door daling fosfaatlozingen

Het Rijks Instituut voor Visserij Onderzoek (Rivo) voorspelt een forse daling van het aantal bodemvissen en schelpdieren in de Noordzee. Oorzaak is dat er minder fosfaten in de Noordzee terechtkomen door milieumaatregelen zoals invoering van fosfaatvrije wasmiddelen en het opvangen van fosfaten in rioolzuiveringsinstallaties.

Dr. D. Boddeke van het Rivo zei onlangs dat de Nederlandse vissers door deze ontwikkeling rekening moeten houden met lagere visvangsten. Die kunnen met de helft afnemen en terugvallen op het niveau van de jaren vijftig toen er een opbrengst was van zo'n vierhonderd-duizend ton Noordzeevis per jaar. Het Rivo zegt in zijn binnenkort te verschijnen jaarverslag dat er opnieuw drastische visvangstbeperkende maatregelen nodig zijn om te voorkomen dat de Noordzee wordt leeggevisst. Boddeke denkt daarbij aan minder schepen, of hetzelfde aantal met een geringer motorvermogen of vermindering van het aantal visdagen.

De Stichting Natuur en Milieu is blij met de terugloop van fosfaat in de Noordzee. Dat de visvangst minder wordt, komt echter niet alleen door de vermindering van deze meststof maar is ook te wijten aan de enorme overbevissing, aldus woordvoester M. Brunting. Natuur en Milieu is erop tegen de Noordzee kunstmatig te gaan bemesten om zo de visstand voor vissers op peil te houden. Je schept dan een kunstmatig vervuilde toestand, een soort bio-industrie, terwijl de Noordzee in de eerste plaats een natuurgebied is waar ook gevist kan worden, aldus Natuur en Milieu. (ANP)