Ontzuren met onthardingspellets biedt perspectief

In 1982 onderzocht het KIWA in Andijk met een kleine proefinstallatie of pellets bruikbaar zijn voor het ontzuren van water. Deze pellets ontstaan wanneer water wordt onthard in een pelletreactor. Het blijkt mogelijk wanneer de pellets uit voldoende zuivere kalksteen bestaan. De snelheid van de ontzuring is te vergelijken met die van gebroken kalksteen.

Het gebruik van gebroken kalksteen (afb. 1) voor het ontzuren van grondwater nam van 1975 tot 1980 toe van circa 350.000 kg tot circa 4.000.000 kg per jaar. (Zie de aparte tekst over ontzuren met kalksteen.)

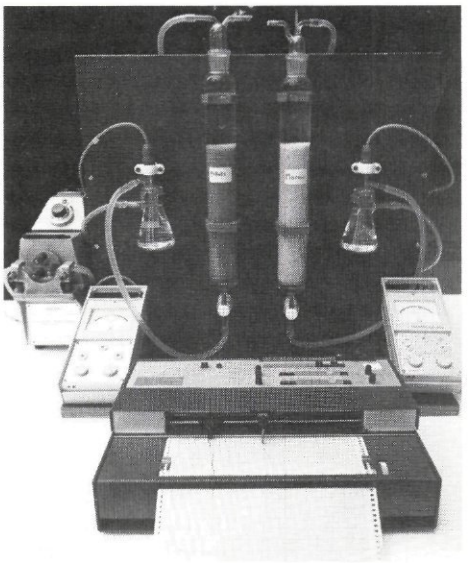
IR. G. K. REIJNEN
Vakgroep Procestechnologie
KIWA NV

ING. J. A. M. VAN PAASSEN
Vakgroep Procestechnologie
KIWA NV

Het aantal pompstations waar men dit proces toepast nam in die periode toe van 3 tot circa 15 [1]. Een relatief kleine maar groeiende markt voor kalksteen van een zuivere kwaliteit dus.
Ook het aantal pompstations waar men het water onthardt, nam toe en bedraagt momenteel (1984) circa 7. De verwachting is dat men op veel andere plaatsen zal gaan ontharden en dat de produktie van onthardingspellets (afb. 1) toeneemt tot enige tientallen miljoenen kilogrammen per jaar. (Zie de aparte tekst over de pelletreactor.) De pellets vormen een groot aanbod van – mogelijk – zuivere kalksteen.
Beide genoemde ontwikkelingen geven aanleiding tot de vraag: Zijn onthardingspellets te gebruiken voor het ontzuren van 'kalkagressief' water?
Het KIWA heeft daarom in het kader van het door de VEWIN opgedragen speurwerk onderzocht welk antwoord gegeven kan worden op de volgende vragen:
– Lossen de pellets voldoende snel op?
– Bevatten pellets stoffen die niet – boven een bepaald gehalte – in drinkwater mogen voorkomen, zoals bijvoorbeeld ijzer, mangaan en zware metalen?
– Zijn de mechanische eigenschappen gunstig voor deze toepassing?
– Is hergebruik van pellets voor dit doel economisch aantrekkelijk?

Oplossnelheid voldoende

In 1980/'81 ontwikkelde het KIWA een test voor het vergelijken van de snelheid waarmee verschillende kalksteensoorten oplossen in water (afb. 2) [2].
Met deze test is vastgesteld dat onthardingspellets met een korreldiameter van 1,0-1,7 mm een bepaald type grondwater even snel ontzuren als een gebroken kalksteen van 1,2-1,8 mm, met de naam Juraperle (afb. 3). Blijft dit lange tijd het geval wanneer de pellets worden ingezet onder praktijkomstandigheden en in een ander watertype?

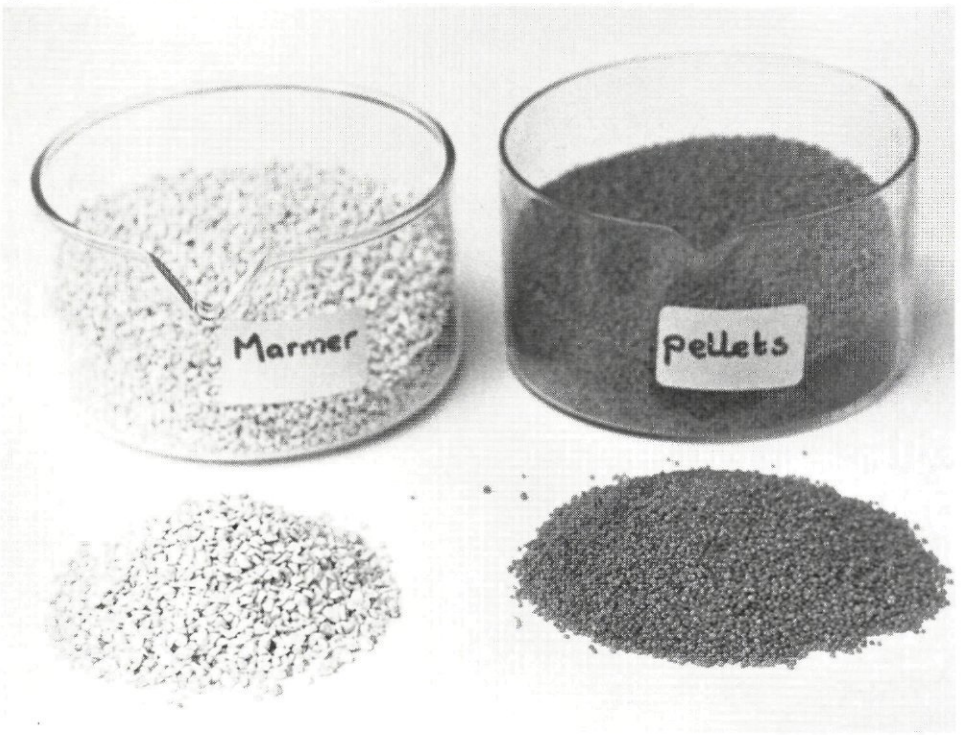


Afb. 2 - Met deze test is het verschil in ontzuringssnelheid van kalksteensoorten snel te bepalen. Een slangenpomp met twee kanalen zorgt voor een gelijke filtratiesnelheid in twee identieke filtertjes. De pH wordt voor en na de filtertjes gemeten en het calcium- en waterstofgehalte bepaald.

Om deze vraag te kunnen beantwoorden zijn twee identieke snelfilters geïnstalleerd bij de proefinstallatie voor hyperfiltratie van het Provinciaal Waterleidingbedrijf Noord-Holland (PWN) in Andijk (afb. 4).
Als voedingswater is hyperfiltraat van IJsselmeerwater gebruikt. Na hyperfiltratie bevat dit water veel koolstofdioxyde (CO_2) en nagenoeg geen calcium (Ca^{++}) of waterstofcarbonaat (HCO_3^-) meer. Er kan dus veel kalksteen in dit water oplossen.
De pellets zijn afkomstig uit de proefinstallatie voor ontharding in Leiduin. Gemeentewaterleidingen Amsterdam heeft speciaal hiervoor een experimentele pelletreactor gestart met kalksteenkorrels van 0,3-0,4 mm in plaats van het gebruikelijke zand.
Deze pellets kunnen dus volledig oplossen en laten geen zand achter in het filter.
De proeffilters zijn tachtig dagen in bedrijf geweest. Ze werden niet bijgevuld, dus de hoogte van het filterbed nam voortdurend af. De filters werden niet gespoeld omdat het hyperfiltraat zo 'schoon' was dat de filters niet vervuilden. Het hiervoor beschreven resultaat werd bevestigd. De pellets met een korreldiameter van 1,0-1,6 mm hadden een nagenoeg gelijke ontzurende werking als de Juraperle van 1,2-1,9 mm (afb. 5).*
De filtratieweerstand van de – bolvormige – pellets was iets hoger dan van de gebroken kalksteen. De oorzaak is waarschijnlijk de dichtere stapeling van de bolvormige pellets.

* Deze pellets en Juraperle zijn niet dezelfde als die, gebruikt bij de voornoemde test. De korrelgrootte is bepaald door zeven.

Afb. 1 - Pellets en kalksteen – ook wel marmer genoemd – bestaan voornamelijk uit calciumcarbonaat.



Het stortgewicht van de pellets (1,75 kg/l) is hoger dan van gebroken kalksteen (1,55 kg/l).

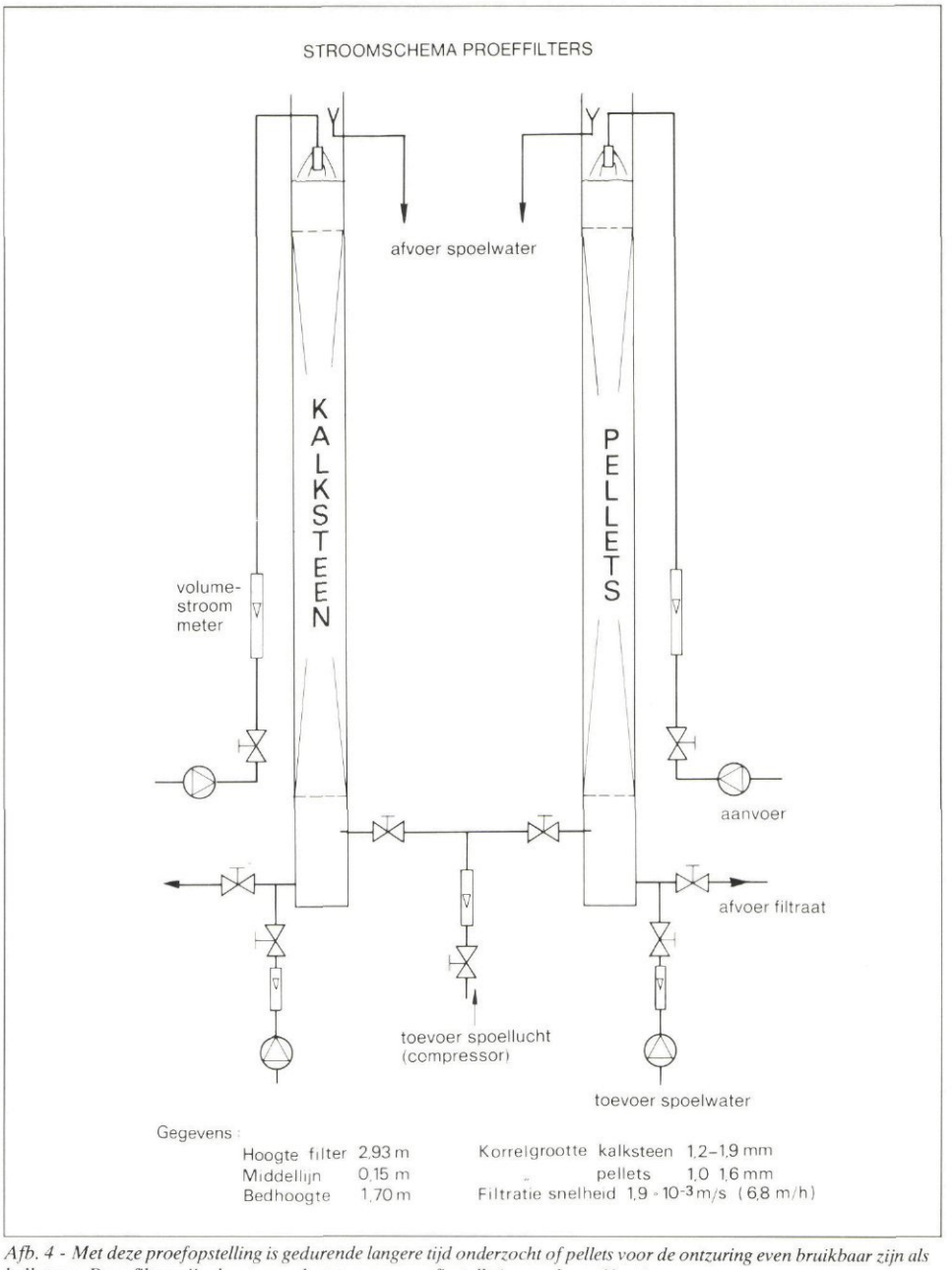
Verontreiniging

Het is van groot belang dat de pellets weinig verontreinigd zijn. IJzer, mangaan en zware metalen kunnen bij het ontharden worden ingesloten in de pellets. Welke verontreinigingen worden ingesloten en in welke hoeveelheid hangt af van de samenstelling van het te ontharden water en de voor het ontharden gebruikte chemicaliën.
Of de concentraties van de verontreinigingen bij het ontzuren boven de gestelde normen komen hangt ook af van de hoeveelheid calciumcarbonaat die oplost.
Om een indruk te krijgen van de hoeveelheid zware metalen die eventueel op kan lossen is de samenstelling van pellets, afkomstig van Weesperkarspel en Leiduin, vergeleken met die van Juraperle (zie tabel I).
De onderzochte pellets bevatten meer van de verschillende verontreinigingen dan de Juraperle. Welke consequenties heeft dit voor de watersamenstelling na het ontzuren? De volgende berekening geeft hiervan een indruk. In het water na de hyperfiltratie te Andijk loste maximaal 115 mg/l $CaCO_3$ op. Onder deze omstandigheden kan 1 μg/l lood en 0,1 μg/l kwik in het water oplossen. De maximaal toegestane concentratie (MTC)

TABEL I – *Gehalte van enige stoffen in pellets en Juraperle (gew. %).*

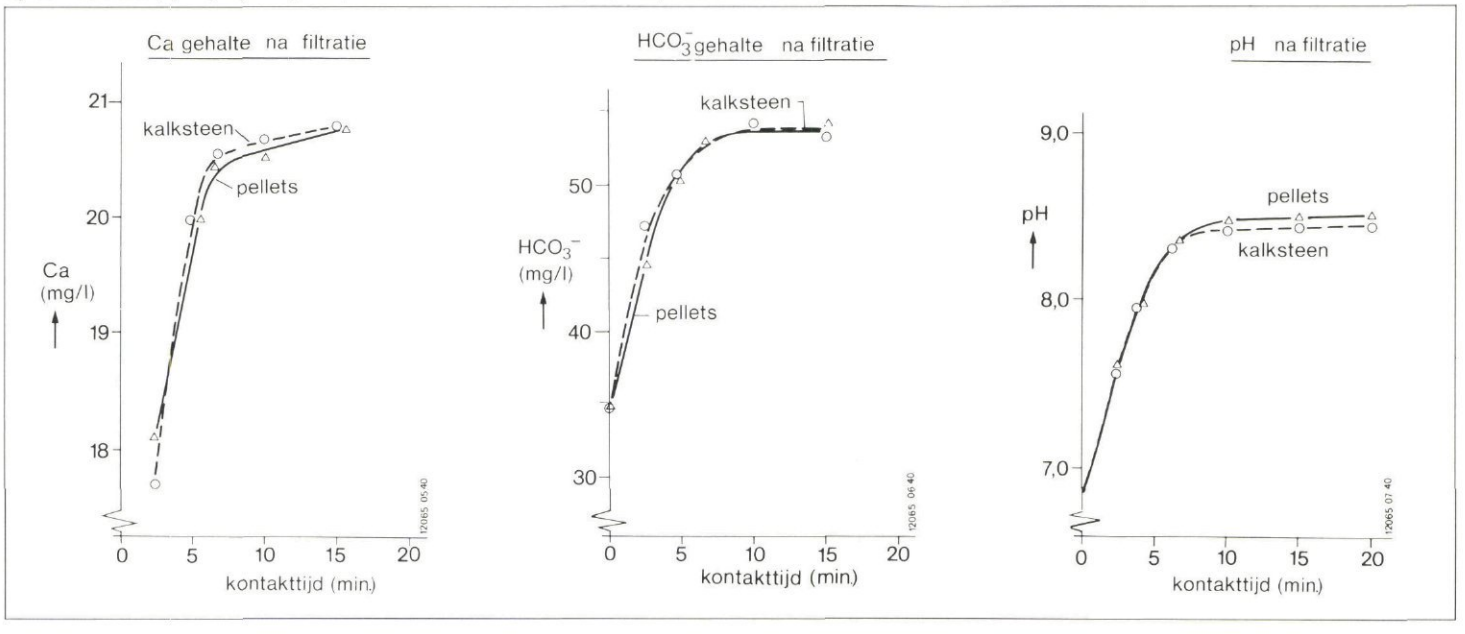
	Pellets* Weesperkarspel	Pellets* Leiduin	Juraperle
Ca	38,5	41,4	39,7
Mg	1,27	1,85	0,15
Silicaat	0,20	0,23	
Fe	0,12	0,03	0,01
Mn	0,01	0,01	0,0047
Cu	0,01	0,02	< 0,0005***
Pb	0,0009**	0,0009**	0,0002***
Hg	0,00005	0,00009	0,00001***
Se	< 0,00006	< 0,00006	0,0005***

* Gehalten pellets bepaald door GW Amsterdam in april 1983.
** Bepaling KIWA.
*** Gehalten Juraperle bepaald door de Stichting Waterleidinglaboratorium Zuid in april 1979. Overige gehalten Juraperle bepaald door het Engler Bunte Institut te Karlsruhe in opdracht van de producent, augustus 1981.



Afb. 4 - Met deze proefopstelling is gedurende langere tijd onderzocht of pellets voor de ontzuring even bruikbaar zijn als kalksteen. Deze filters zijn daartoe geplaatst na een proefinstallatie voor hyperfiltratie.

Afb. 3 - Uit de test (afb. 2) blijkt dat pellets, met een korreldiameter van 1,0-1,7 mm, water even snel ontzuren als kalksteen (Juraperle 1,2-1,8 mm).



Ontzuren met kalksteen
Wanneer water veel koolstofdioxyde (CO_2) bevat kan het kalkhoudende materialen aantasten. Het wordt daarom wel 'kalk-agressief' genoemd. Deze kalkagressiviteit kan worden weggenomen door het water te filtreren over gebroken kalksteen die voornamelijk uit calciumcarbonaat bestaat [3]. De koolstofdioxyde reageert met het calciumcarbonaat onder vorming van waterstofcarbonaat- en calciumionen volgens de volgende reactievergelijking:

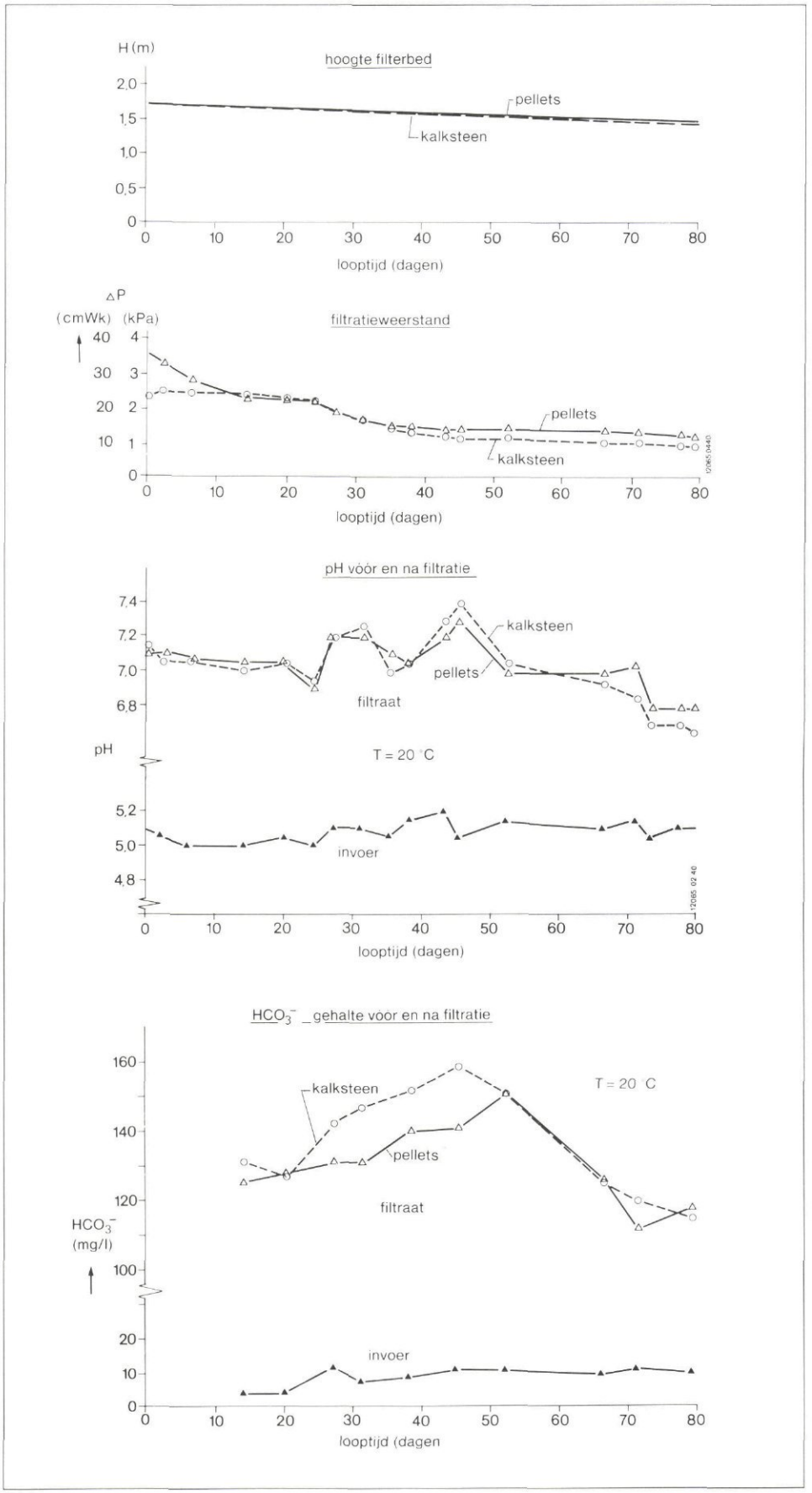
$$CO_2 + CaCO_3 + H_2O \longrightarrow Ca^{++} + 2HCO_3^-$$

Deze vorm van ontzuring wordt in de praktijk toegepast voor het ontzuren van watertypen met een laag calcium- en waterstofcarbonaatgehalte.

van lood en kwik is volgens het waterleidingbesluit 50 respectievelijk 1 μg/l.
Het loodgehalte van het water neemt dus minder dan 10% van de MTC waarde toe. Het kwikgehalte neemt toe met 10% van de MTC-waarde en bereikt hiermee de grenswaarde die onlangs door de Commissie Gezondheidsaspecten Chemicaliën en Materialen Drinkwatervoorziening (CGCMD) is vastgesteld met het oog op het binnenkort voor het beoordelen van drinkwaterchemicaliën te hanteren 'Positieve Lijstsysteem'. Over deze grenswaarden zal binnenkort een publicatie verschijnen.

In het hyperfiltraat te Andijk lost veel meer $CaCO_3$ op dan in het grondwater dat in de praktijk met kalksteen wordt ontzuurd. Het gehalte lood en kwik neemt door het ontzuren van grondwater met pellets dus ook minder toe dan in bovengenoemd voorbeeld. Een volledige analyse van alle zware metalen, waarvoor het Waterleidingbesluit een MTC waarde geeft, is nodig wanneer in

De pelletreactor
De pelletreactor is een verticale ketel. Door een opwaartse waterstroom, met een snelheid van circa 50-100 m/h, worden zandkorrels met een diameter van enkele tiende millimeters zwevend gehouden (gefluïdiseerd). Onderin de reactor wordt natronloog, kalk of soda aan het water toegevoegd. De pH van het water wordt daardoor zo hoog dat zich kalksteen ($CaCO_3$) afzet op de zandkorrels. De zo ontstane pellets groeien aan tot harde kalksteenbolletjes. Periodiek wordt door een afvoerpijp onder in de reactor een hoeveelheid pellets gespuid. In plaats van zand kunnen de pellets ook rond kalksteenkorrels of gebroken en gezeefde pellets groeien. De keuze van het 'entmateriaal' is van belang voor de mogelijkheden de pellets te gebruiken. Voor gebruik bij het ontzuren van water is een zandkern niet gewenst.



Afb. 5 - De toename van de pH en het HCO_3^- gehalte, door ontzuren van gehyperfiltreerd water met kalksteen en pellets in de proefopstelling (afb. 4), verschilt weinig. De nagenoeg gelijke afname van de filterbedhoogte bevestigt dat het materiaalverbruik nauwelijks verschilt. De filtratieweerstand van de pellets is iets hoger.

de praktijk pellets van een bepaalde onthardingsinstallatie worden gebruikt. Wanneer één of meer zware metalen de genoemde 10% waarde benaderen, of een aanzienlijke variatie in de samenstelling optreedt, is een frequente analyse aan te bevelen. Is dit niet het geval, bijvoorbeeld omdat de samenstelling van het te ontharden water constant is, dan is een periodieke controle naar verwachting voldoende.

Korrelgrootte

De pellets groeien aan in een pelletreactor. Ze 'zweven' – fluïdiseren – in een opwaartse waterstroom. Grote en dus zwaardere pellets blijven laag in de reactor, kleine lichte pellets zweven hoger in de reactor. Bij een mooi verdeelde stroming van het water is deze scheiding tussen grote en kleine pellets beter dan wanneer plaatselijk een hogere watersnelheid optreedt. Omdat de pellets periodiek onder uit de pelletreactor worden 'afgelaten' – samen met water wegstromen door een afvoerbuis – bepaalt het stromingspatroon van het water de korrelgrootteverdeling van de pellets.

De bij het experiment te Andijk gebruikte pellets hebben de volgende korrelgrootteverdeling: d10 = 1,0 mm (10% van de pellets is kleiner dan 1,0 mm); d90 = 1,6 mm (90% van de pellets is kleiner dan 1,6 mm); Uc = 1,32 (de gelijkvormigheidscoëfficiënt = d60/d10). Vergelijkt men deze waarden met die van de gebruikte Juraperle (d10 = 1,25; d90 = 1,9; Uc = 1,31) dan blijkt dat deze pellets een mooie korrelgrootteverdeling hebben. Ze behoeven niet te worden uitgezeefd om bruikbaar te zijn als filtermateriaal.

Mooie harde korrel

Pellets uit een pelletreactor zijn over het algemeen zeer hard. Na vervoer in een zak of glazen pot ligt er geen fijn kalkpoeder onderin. Bij kalksteen is dat meestal wel het geval. Dit gebroken materiaal is minder 'slijtvast' dan de bolvormige pellets.

Een schudproef – kalksteen en pellets in polyetheen flessen gevuld met water in een schudmachine – bevestigt dit.

De kalksteensoorten die momenteel in Nederland als filtermateriaal worden geleverd geven geen problemen bij het gebruik. Ook niet wanneer het filter wordt gespoeld met lucht en water. Voor de pellets zal dus naar verwachting hetzelfde gelden.

Wisselsilo's

Onthardingspellets zijn dus te gebruiken voor het ontzuren van water. Ze zullen echter moeten concurreren met kalksteen. De prijs van kalksteen ligt tussen de *f* 150,– en *f* 200,– per 1.000 kg inclusief transport en verpakking. De pellets maken alleen dan een kans wanneer de kosten voor de controle van de samenstelling en het drogen, zeven en transporteren laag kunnen worden gehouden. In het bijzonder wanneer drogen en zeven niet nodig is moet het mogelijk zijn tot een aantrekkelijke prijs te komen. Men kan bijvoorbeeld denken aan het gebruik van wisselsilo's. Deze worden gevuld bij de onthardingsinstallatie en voor gebruik naar de ontzuringsinstallatie getransporteerd. Dit hergebruik vergt zuivere pellets die weinig ijzer, mangaan en zware metalen bevatten. Lang niet alle onthardingspellets zullen hieraan voldoen. Vooral het gehalte ijzer en mangaan zal in veel gevallen te hoog zijn. Wanneer in de toekomst echter de ontharding zijn plaats in de waterleidingwereld heeft ingenomen, zal waarschijnlijk slechts een deel van alle pellets nodig zijn voor ontzuring, gezien de grote hoeveelheid geproduceerde pellets.

Conclusies

– Pellets die bij het ontharden in een pelletreactor ontstaan kunnen worden gebruikt voor het ontzuren van water.
– De ontzuringssnelheid is even hoog als die van gebroken kalksteen.
– Het gehalte ijzer, mangaan en zware metalen van de pellets moet laag zijn voor deze toepassing.

Dankbetuiging

De auteurs danken:
– Het Provinciaal Waterleidingbedrijf Noord-Holland voor de verleende faciliteiten te Andijk.
– Gemeentewaterleidingen Amsterdam voor het beschikbaar stellen van pellets met een marmerkern en de gegevens over de samenstelling van deze pellets.
– De Stichting Waterleidinglaboratorium Zuid voor het beschikbaar stellen van gegevens over de samenstelling van Juraperle.
– Jil Verdouw voor de dagelijkse bediening van de proefinstallatie.

Literatuur

1. Reijnen, G. K. (1980). *Conditionering van water door filtratie over marmer.* H_2O *13* (1980), no. 25, blz. 618 t/m 621.
2. Paassen, J. A. M. van en Reijnen, G. K. (1981). *Het vergelijken van de ontzuringssnelheid van enige kalksoorten en onthardingspellets.* Nieuwegein, SWI 372 van het KIWA.
3. Reijnen, G. K. (1979). *Marmerontzuring, een oud proces met nieuwe perspectieven.* H_2O *12* (1979), no. 13, blz. 290 t/m 295.

● ● ●

Nieuw telefoonnummer PWN

Met ingang van 14 januari is het telefoonnummer van het hoofdkantoor van het Provinciaal Waterleidingbedrijf van Noord-Holland te Bloemendaal gewijzigd. Het nieuwe nummer is 023 - 22 33 44.

cho | TNO

Commissie voor Hydrologisch Onderzoek TNO (CHO-TNO)

Technische Bijeenkomst 'Water in de stad'

De 42e Technische Bijeenkomst van de Commissie voor Hydrologisch Onderzoek TNO wordt in samenwerking met RIJP, Gemeente Lelystad en NWRW, gehouden onder de titel 'Water in de stad', in Lelystad, op 16 en 17 april 1985. Nadere inlichtingen bij: CHO-TNO, tel. 070 - 81 44 81.

Het programma luidt:

16 april 1985:
'Neerslag verdeling naar tijd en plaats', door: prof. dr. C. J. E. Schuurmans (KNMI);
'Het Nederlands regenwater: Schoon of Rijn?', door: dr. ir. D. van de Meent (RIVM);
'Van neerslag tot rioolinloop; de processen en hun gevolgen', door: ir. F. H. M. van de Ven (RIJP);
'De vuiluitworp uit Regenwaterriolen', door: ir. E. J. B. Uunk (RIJP);
'Ervaringen met gemengde stelsels', door: ir. D. Vat (DHV);
'Reductie van vuiluitworp door randvoorzieningen', door: mevr. ir. A. S. Hoogendoorn-Roozenmond (Witteveen + Bos);
'Ervaringen met de vuilreductie'. Bergbezinkingsbassins (Kerkrade, Amersfoort e.a.), door: ir. M. A. de Ruiter (Prov. Waterstaat Utrecht);
'Kwaliteitseffecten voor het ontvangend water', door: ir. R. H. Aalderink ev. met co-auteur.

17 april 1985:
'Planvorming Waterhuishouding en de stad', door: ir. J. J. De Graeff (Unie van Waterschappen);
'Functies stedelijk water', IMP (waterkwaliteit), door: dr. H. W. Kroes (Ministerie VROM);