
mededeling
nummer **101**

ontzuren van grondwater



liiwa

mededeling
nummer **101**

ontzuren van grondwater

Rapport van de Werkgroep Ontzuring

Eindredacteur:
ir. G.K. Reijnen

KIWA N.V.
Hoofdafdeling Speurwerk
Nieuwegein, oktober 1988



Keuringsinstituut
voor Waterleidingartikelen
KIWA nv

Hoofdkantoor
Sir Winston Churchill-laan 273
Postbus 70
2280 AB Rijswijk
Telefoon (070) 95 35 35
Telefax (070) 95 34 20
Telex 32480 kiwa nl

Hoofdafdeling Speurwerk
Groninghaven 7
Postbus 1072
3430 BB Nieuwegein
Telefoon (03402) 6 95 11
Telefax (03402) 6 11 65

INHOUD	Blz.
SAMENVATTING	5
1 INLEIDING (L.A.C. Feij)	9
2 THEORIE EN TECHNIEKEN (L.A.C. Feij)	11
2.1 Agressiviteit	11
2.1.1 Ontzuren	11
2.1.2 Kalk-koolzuurevenwicht	12
2.1.3 Evenwichts-pH	12
2.1.4 Overige parameters	14
2.2 Ontzuringsmethoden	15
2.2.1 Ontzuren door ontgassen	17
2.2.2 Ontzuren door filtratie over kalksteen	17
2.2.3 Ontzuren door filtratie over dolomitische materialen	18
2.2.4 Ontzuren door toevoegen van een sterke base	18
2.3 Toepassingsgebied verschillende methoden van ontzuren	19
2.3.1 Kwaliteitseisen en aanbevelingen	19
2.4 Verband tussen ontzuringsmethode en watersamenstelling	21
2.4.1 Ontzuren door ontgassen	21
2.4.2 Ontzuren door filtratie over kalksteen	22
2.4.3 Ontzuren door filtratie over dolomitische materialen	22
2.4.4 Ontzuren door toevoegen van een sterke base	23
2.5 Literatuur	23
3 ONTZUREN DOOR ONTGASSEN (G.K. Reijnen)	27
3.1 Inleiding	27
3.2 Theorie van de ontgassing	28
3.2.1 De verdelingscoëfficiënt	28
3.2.2 De invloed van de lucht op de ontgassing	29

INHOUD (vervolg)	Blz.
3.2.3 De stofoverdrachtscoëfficiënt	29
3.2.4 De afnamesnelheid van het koolstofdioxide- gehalte	30
3.3 Factoren die de mate van CO ₂ -verwijdering beïnvloeden	31
3.3.1 De bepaling van het CO ₂ -gehalte	31
3.3.2 Naleveren van CO ₂	32
3.4 Systeemkeuze	34
3.4.1 Bepalende factoren	34
3.4.2 Experimenten	35
3.4.3 Keuze van het beluchtingssysteem	35
3.5 Literatuur	49
4 ONTZUREN DOOR FILTRATIE OVER KALKSTEEN (H.M. Delahay)	53
4.1 Inleiding	53
4.2 Enkele materiaatgegevens	53
4.3 Werking van het ontzuringsmateriaal	54
4.4 Toepassing van kalksteen	56
4.5 Praktijkervaringen	58
4.6 Verbruik van kalksteen	59
4.7 Conclusie	59
4.8 Literatuur	59
5 ONTZUREN DOOR FILTRATIE OVER DOLOMITISCHE MATERIALEN (C.A. van Bennekom)	61
5.1 Inleiding	61
5.2 Enkele materiaatgegevens	62
5.2.1 Samenstelling	62
5.2.2 Toepassing	63
5.3 Ontzuren met dolomitisch filtermateriaal	63
5.4 Verbruik van dolomitisch filtermateriaal	65
5.4.1 Theorie en praktijk	65

INHOUD (vervolg)	Blz.
5.4.2 Meting van het materiaalverbruik	67
5.5 Consequenties voor de praktijk	71
5.6 Verwijdering van ijzer, mangaan en ammonium	72
5.7 Kosten filtermateriaal	73
5.8 Samenvatting	73
5.9 Literatuur	73
6 ONTZUREN DOOR DOSEREN VAN CALCIUMHYDROXIDE (P. Hiemstra)	75
6.1 Inleiding	75
6.2 Materialen en eigenschappen	75
6.2.1 Calciumcarbonaat	75
6.2.2 Calciumoxide	76
6.2.3 Calciumhydroxide	76
6.3 Toepassing	77
6.3.1 Ontzuring van zacht grondwater	78
6.3.2 Ontharding van hard grond- en oppervlakte- water	79
6.3.3 Overige toepassingen	79
6.4 Aanvoer, opslag en verwerking	79
6.5 Praktijkervaringen	
6.5.1 Samenstelling kalk	80
6.5.2 Technische problemen	81
6.6 Kosten	82
6.7 Conclusie	82
6.8 Literatuur	83
7 ONTZUREN DOOR DOSEREN VAN NATRIUMHYDROXIDE (K.J. Hoogsteen)	85
7.1 Inleiding	85
7.2 Chemische en fysische aspecten	85
7.3 Kwaliteit en eigenschappen van natronloog	86
7.4 Dosering en menging	88

INHOUD (vervolg)	Blz.
7.5 Plaats in de zuivering	90
7.6 Financiële aspecten	91
7.7 Toepassing in de praktijk	92
7.8 Conclusies	94
7.9 Literatuur	94
8. KORT OVERZICHT VOOR HET KIEZEN VAN EEN ONTZURINGSMETHODE	97
8.1 Inleiding	97
8.2 Invloed van de ontzuring op het gehalte waterstofcarbonaat, het gehalte totaal anorganisch koolstof en de pH	99
8.3 Nevenaspecten van de ontzuringsmethoden	100
8.4 Indicatie van de investering en de kapitaallasten	101
8.5 Indicatie van de ontzuringskosten per kubieke meter water	102
BIJLAGEN	
1 Verklarende woordenlijst	103
2 Bepalen van de hardheid van kalksteen	105
3 Bepalen van de kalkagressiviteit	107

SAMENVATTING

Ontzuren van water is het verhogen van de pH door het verwijderen of chemisch binden van koolstofdioxide.

Het gehalte waterstofcarbonaat, calcium, magnesium en natrium blijft daarbij gelijk of neemt toe. Dit hangt af van de methode van ontzuren.

Ontzuren wordt toegepast wanneer voor het beperken van de wisselwerking tussen drinkwater en leidingmaterialen de pH en eventueel ook het waterstofcarbonaatgehalte moet worden verhoogd. Deze Mededeling geeft informatie over de theorie, de praktijk en de kosten van het toepassen van vijf ontzuringsmethoden; ontgassen van koolstofdioxide door beluchten; filtratie over kalksteen; filtratie over dolomitisch filtermateriaal; doseren van kalk; doseren van natronloog.

Voor het kiezen van de ontzuringsmethode die in een gegeven situatie het meest geschikt is, is in hoofdstuk 8 een kort overzicht gegeven.

De beschreven ontzuringsmethoden kunnen als volgt kort worden getypeerd:

- Ontgassen door beluchten

Koolstofdioxide wordt verwijderd door water in contact te brengen met lucht. Hierdoor neemt de pH toe en blijft in het algemeen de overige watersamenstelling gelijk. Deze methode is toe te passen wanneer het waterstofcarbonaat gehalte niet hoeft te worden verhoogd. Men kan kiezen uit meerdere beluchtingssystemen. De kosten bedragen 1-3 cent per kubieke meter water.

- Filtratie over kalksteen

Koolstofdioxide wordt chemisch gebonden door calciumcarbonaat dat oplost wanneer het water een filter van gebroken kalksteen passeert. De methode is zeer geschikt wanneer het waterstofcarbonaatgehalte sterk moet toenemen. IJzer, mangaan en ammonium worden verwijderd. De bedrijfsvoering is zeer eenvoudig en de pH zeer gelijkmatig. De methode vergt in veel gevallen een relatief

lange contacttijd. De kosten bedragen 4-8 cent per kubieke meter water.

- Filtratie over dolomitische materialen

Dolomitische materialen bevatten behalve calciumcarbonaat ook magnesiumhydroxide, dat alkalisch reageert. De ontzuring verloopt daardoor sneller dan met calciumcarbonaat alleen. Een bezwaar is dat de pH te ver oploopt na bijvullen met nieuw materiaal, na het starten van de filtratie en bij een te lage filtratiesnelheid. Daardoor slaat kalk neer in het filter en kan het filtermateriaal samenkitten. Om dit proces te beheersen zijn bijzondere maatregelen nodig, waardoor het minder aantrekkelijk is dan filtratie over kalksteen. Een kleine hoeveelheid ijzer wordt verwijderd. Mangaan wordt niet altijd volledig verwijderd en ammonium helemaal niet. De kosten bedragen 3,5-6 cent per kubieke meter water.

- Doseren van calciumhydroxide

Gebrande gebluste kalk wordt opgeslagen in poedervorm en met water gemengd tot een suspensie (kalkmelk) welke in het water wordt gedoseerd. De alkalisch reagerende kalk reageert met koolstofdioxide. Niet opgeloste verontreinigingen uit de kalk en niet opgeloste kalkdeeltjes maken het nodig na de dosering te filtreren. Het is moeilijk een constante pH te realiseren. Deze methode wordt daarom niet aanbevolen. De kosten bedragen 0,5-2 cent per kubieke meter water.

- Doseren van natriumhydroxide

Natronloog wordt verdund met water als vloeistof gedoseerd en reageert met koolstofdioxide. Behalve waterstofcarbonaat komt hierbij ook natrium in oplossing. Bijzondere maatregelen zijn nodig voor het opslaan van het vloeibare natronloog om kristalliseren te voorkomen.

Het bereiken van een nagenoeg constante pH en het beperken van kalkafzetting op doseerpunten en in de menger vergt bijzondere voorzieningen bij het doseren. De methode is flexibel en wordt

doorgaans toegepast wanneer slechts weinig koolstofdioxide behoeft te worden gebonden. De kosten bedragen 0,7-2,5 cent per kubieke meter water.

1 INLEIDING

L.A.C. Feij

Ontzuren van grondwater wordt in de praktijk veelvuldig toegepast met het doel de agressiviteit van het water te verminderen, zodat het voldoet aan de eisen gesteld in het Waterleidingbesluit (1984) en de Aanbevelingen van de VEWIN.

Het Waterleidingbesluit vermeldt onder andere:

- artikel 4.1: drinkwater dat de eigenaar aan anderen ter beschikking stelt, mag geen eigenschappen hebben waardoor het voor de gezondheid nadeling kan zijn;
- artikel 4.2: drinkwater moet voldoen aan de eisen, gesteld in de tabellen I tot en met IV, opgenomen in de bij dit besluit behorende bijlage.

In KIWA-Mededeling nr. 54 "Wisselwerking tussen drinkwater en leidingmateriaal" wordt het voorgaande met technische eisen uitgebreid en als volgt verwoord:

- a. het drinkwater mag als het bij de gebruiker uit de kraan komt, geen stoffen bevatten in concentraties die schadelijk zijn voor de gezondheid;
- b. het drinkwater mag ontoelaatbare corrosie noch hinderlijke afzettingen in leidingen en apparatuur veroorzaken.

Deze beide voorwaarden leiden tot een bepaalde gewenste watersamenstelling. Voor informatie hierover wordt verwezen naar KIWA-Mededeling 100 ("Optimale samenstelling van drinkwater"; Van den Hoven, 1988).

Om drinkwater met deze bepaalde samenstelling te verkrijgen, dient in veel gevallen de zuivering te worden aangepast. Dit aanpassen wordt ook wel conditioneren genoemd.

Afhankelijk van de samenstelling van het ruwe water en het toegepaste leidingmateriaal wordt de gewenste wijze van conditioneren gekozen.

In deze publicatie wordt uitsluitend aandacht besteed aan één aspect van het conditioneren, namelijk het wegnemen van de agressiviteit door middel van ontzuring.

De Werkgroep Ontzuring heeft in opdracht van de Commissie Conditionering deze Mededeling over de verschillende door Nederlandse waterleidingbedrijven toegepaste ontzuringstechnieken geschreven. Deze Werkgroep Ontzuring bestaat uit de volgende leden:

ir. K.J. Hoogsteen, voorzitter	N.V. Waterleidingmaatschappij "Drenthe"
ir. G.K. Reijnen, secretaris	KIWA N.V.
ing. C.A. van Bennekom	Stichting Waterlaboratorium Oost
ing. H.M. Delahay	N.V. Waterleiding Maatschap- pij Limburg
ir. P. Hiemstra	Waterleiding Maatschappij Overijssel N.V.
drs. L.A.C. Feij	Stichting Waterleiding- laboratorium Zuid

2 THEORIE EN TECHNIEKEN

L.A.C. Feij

2.1 Agressiviteit

Onder het begrip agressiviteit verstaat men het vermogen van het drinkwater om materialen waarmee het in contact komt aan te tasten.

Volgens de tekst van het Waterleidingbesluit van 2 april 1984 mag het drinkwater niet agressief zijn.

Het begrip agressiviteit laat zich echter niet in één parameter vastleggen, zoals uit lezing van de toelichting op tabel III parameter 28 agressiviteit uit bijlage A van het Waterleidingbesluit blijkt. In deze toelichting wordt verwezen naar de parameters vrij koolstofdioxide en waterstofcarbonaat, waterstofexponent (pH), gehalte opgelost zuurstof en de langelierindex om de agressiviteit nader te typeren.

Met uitzondering van het gehalte opgeloste zuurstof, bestaat er een bepaalde relatie tussen deze parameters. Beïnvloeding van een van deze parameters betekent dus automatisch beïnvloeding van een of meer van de overige parameters.

De agressiviteit van het water is bij een bepaalde watersamenstelling verschillend voor de diverse materialen die worden toegepast bij het distribueren van het water.

De agressiviteit van het water ten opzichte van calciumcarbonaat-houdende materialen wordt altijd apart beschouwd. Door de aanwezigheid van calcium- en waterstofcarbonaat-ionen in het water kan niet alleen calciumcarbonaat worden opgelost maar ook worden afgezet. Dat hangt af van de ligging van het kalk-koolzuurevenwicht. Dit evenwicht wordt in 2.1.2 nader behandeld.

2.1.1 Ontzuren

Het verminderen van de agressiviteit van water, door het verwijderen of chemisch binden van koolstofdioxide dat met calciumcarbonaat kan reageren, wordt ontzuren genoemd. De term ontzuren, welke

wordt gebruikt omdat de pH door de afname van het gehalte koolstofdioxide toeneemt, is feitelijk niet juist. In veel gevallen neemt de pH toe tot boven de 7. Deze term is echter zodanig ingeburgerd dat wij deze term blijven gebruiken.

2.1.2 Kalk-koolzuurevenwicht

Wanneer men de pH te veel verhoogt, wordt het water kalkafzettend. Dit is niet gewenst.

Gestreefd wordt naar een zodanige watersamenstelling dat daarin calciumcarbonaat noch oplost noch wordt afgezet. Het water verkeert dan in het kalkkoolzuurevenwicht. Hierbij behoort een bepaalde pH, de evenwichts-pH (pH_s), en een bepaald koolstofdioxide-gehalte.

Bevat het water meer koolstofdioxide dan bij het kalk-koolzuurevenwicht behoort, dan is agressief koolstofdioxide in het water aanwezig, waardoor calciumcarbonaat op kan lossen. Water waarvan het kalkkoolzuurevenwicht niet is ingesteld, heeft dus een pH die afwijkt van de evenwichts-pH (pH_s) en een koolstofdioxide-gehalte dat afwijkt van het gehalte dat bij het evenwicht hoort.

De langelierindex, ook wel verzadigingsindex (Saturation Index, SI) genoemd, geeft dit verschil weer:

$$SI = pH - pH_s$$

Water waarvan de pH lager is dan de pH_s , heeft een negatieve SI en is kalkoplossend.

Water waarvan de pH hoger is dan de pH_s , heeft een positieve SI en is kalkafzettend.

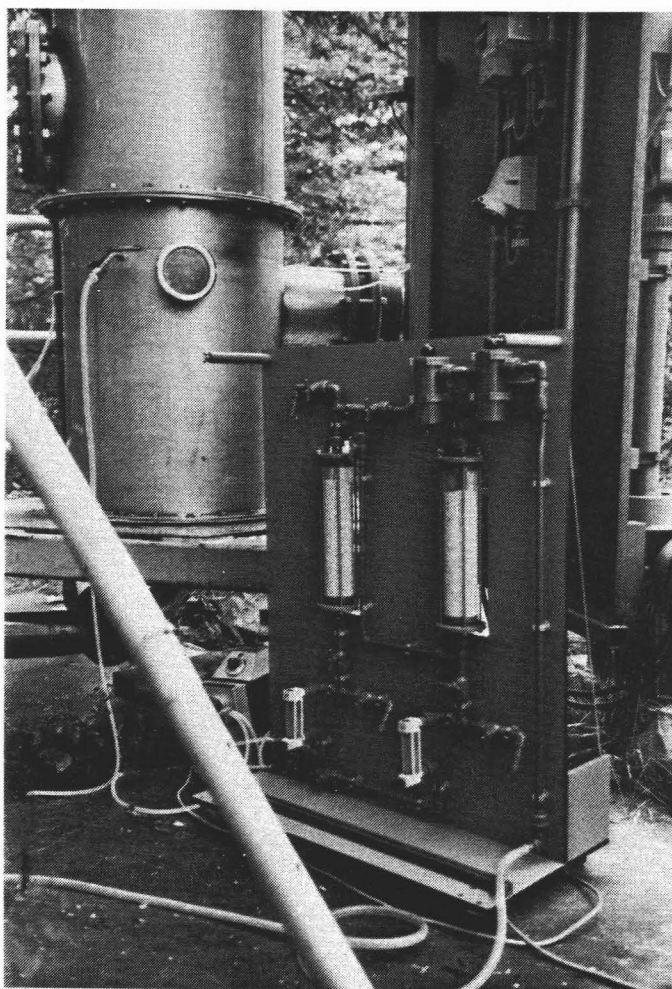
2.1.3 Evenwichts-pH

Bij ontzuren wordt ernaar gestreefd, om de evenwichts-pH in het water te benaderen. Men dient dan echter wel deze evenwichts-pH te kennen.

In KIWA-Mededeling nr. 73 "Bepaling van de kalkverzadigingsindex van water" wordt de afleiding gegeven van de formule waarmee de pH_s kan worden berekend.

In de daarna verschenen ontwerp-NEN 6533 (vermoedelijk medio 1988 definitief) wordt de berekening van de pH_s gegeven met behulp van constanten die recent als meer plausibel zijn aanvaard.

Berekening volgens deze NEN-norm zal, bij een temperatuur van $10^{\circ}C$, leiden tot een verlaging van de pH_s van circa 0,2 ten opzichte van de tot nu toe berekende pH_s .



Afbeelding 2.1 Kalksteenfilters voor het bepalen van de kalkagressiviteit. Ze staan hier opgesteld na de experimentele beluchtingstoren van het KIWA (zie bijlage 3)

Bij berekening van de pH_s speelt, naast de toegepaste constanten ionensterkte en de temperatuur, het gehalte aan calcium- en waterstofcarbonaat-ionen een voorname rol. Wijziging van de grootte van deze parameters, bijvoorbeeld door ontzuren, leidt tot een andere pH_s .

In KIWA-Mededeling nr. 66 "Bepalen van het kalk-koolzuurevenwicht na ontzuring" wordt ingegaan op een aantal alternatieven voor het bepalen van het kalk-koolzuurevenwicht, zoals de Tillmanscurve, het driedimensionaal diagram van Kleijn, het Guigues-diagram, het agressief koolstofdioxide-gehalte.

In de meeste gevallen wordt volstaan met het berekenen van de SI, soms uitgebreid met of vervangen door het bepalen van de oplosbaarheid van calciumcarbonaatpoeder. Ook in het veld filtreren over gebroken kalksteen levert goede resultaten op. Zie afbeelding 2.1 en bijlage 3.

2.1.4 Overige parameters

Voor het bepalen van de agressiviteit en het volgen van het proces van ontzuring is het noodzakelijk om een aantal parameters in het water te bepalen, zoals de pH, het gehalte aan koolstofdioxide, waterstofcarbonaat-ionen en calciumionen. Voor de analyse van deze parameters staan een aantal NEN-voorschriften ter beschikking, die in de literatuuropgave zijn vermeld.

Voor de bepaling van de pH en het koolstofdioxide gehalte vereisen bijzondere aandacht.

Voor het verkrijgen van de juiste pH en het juiste koolstofdioxidegehalte is het zeer gewenst om de metingen ter plaatse volgens de bedoelde NEN-voorschriften te verrichten. De nauwkeurigheid van deze analyseresultaten is van groot belang voor de juistheid van de berekening van de benodigde mate van CO_2 -verwijdering. Is van de opgegeven rendementen van de verschillende methodieken voor CO_2 -verwijdering de mate van nauwkeurigheid onbekend, dan kunnen verkeerde conclusies worden getrokken.



Afbeelding 2.2 Titratie van CO_2 in de laboratorium auto

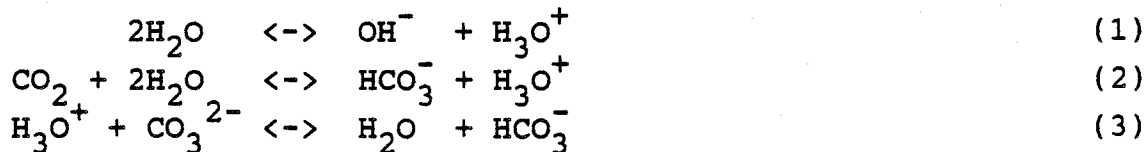
Het koolstofdioxidegehalte kan ook berekend worden. Dit leidt echter niet tot nauwkeuriger resultaten, daar voor deze berekening de gemeten pH nodig is.

Een relatief kleine afwijking in de gemeten pH levert namelijk een relatief grote afwijking in het berekende koolstofdioxidegehalte op.

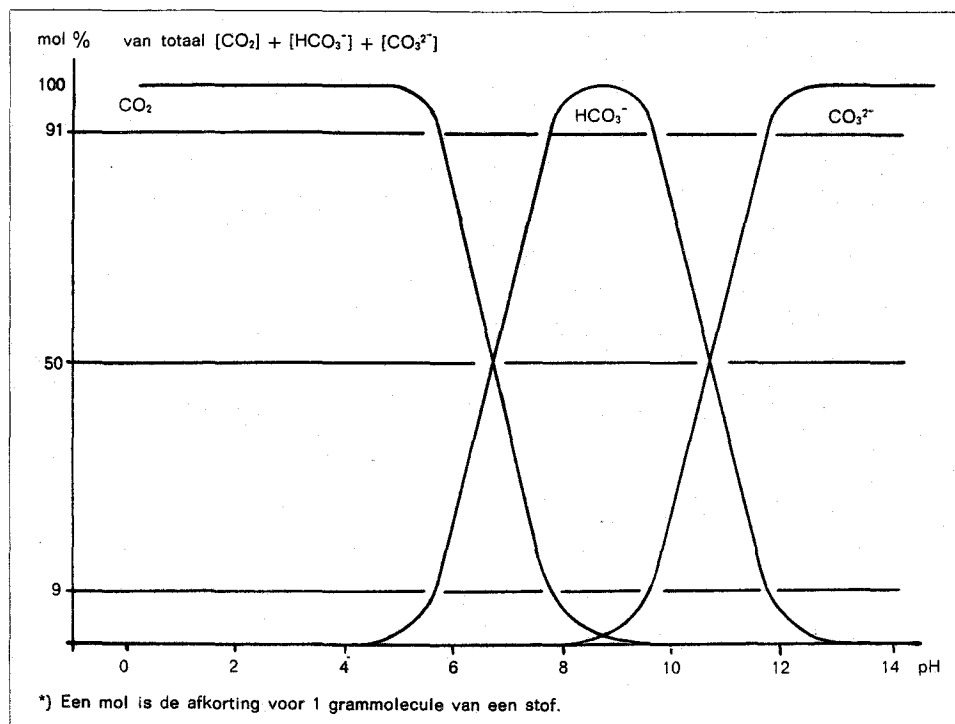
2.2 Ontzuringsmethoden

Volgens het Waterleidingbesluit dient de pH van drinkwater tussen 7,0 en 9,5 te liggen.

In dit pH-gebied spelen de volgende zuur-base-evenwichten een rol:



De samenhang tussen de parameters CO_2 , HCO_3^- en CO_3^{2-} is grafisch sterk vereenvoudigd weergegeven in afbeelding 2.3.

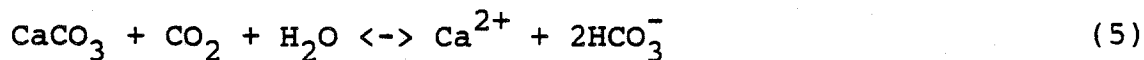


Afbeelding 2.3 Het stelsel CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-} in water van 20°C

De oplosbaarheid van calciumcarbonaat in het water wordt bepaald door de ligging van het dissociatie-evenwicht:



Combinatie van de evenwichtsreacties (2) tot en met (4) resulteert in de vergelijking voor het zogenaemde kalk-koolzuurevenwicht:



Beïnvloeding van een van de vijf voorgaande evenwichten beïnvloedt de pH.

2.2.1 Ontzuren door ontgassen

Ontzuren door ontgassen berust op de overgang van opgelost koolstofdioxide naar gasvormig koolstofdioxide, dat separaat van de waterstroom kan worden afgevoerd.

Evenwicht (2) (zie 2.2) verschuift naar links, waardoor de hydroniumionen(H_3O^+)-concentratie in het water afneemt en de pH hoger wordt. Het water wordt minder agressief.

Ook evenwicht (5) verschuift naar links waardoor, als meer koolstofdioxide wordt verwijderd dan bij het kalk-koolzuurevenwicht behoort, calciumcarbonaat (kalk) kan neerslaan.

Bij watersoorten met een hoog gehalte aan calcium- en waterstofcarbonaat-ionen en daardoor een aanmerkelijk lagere evenwichts-pH dan $\text{pH} = 8,0$, kan dit een rol gaan spelen.

2.2.2 Ontzuren door filtratie over kalksteen

Het water wordt bij ontzuren door filtratie over kalksteen, gefiltreerd over filtermateriaal dat uit calciumcarbonaat-korrels bestaat. Dit materiaal wordt vaak aangeduid met de naam kalksteen of marmer.

Deze wijze van ontzuring berust op de reactie van het agressief koolstofdioxide met calciumcarbonaat. Evenwicht (5) verschuift hierdoor naar rechts, waardoor het koolstofdioxidegehalte afneemt en het gehalte aan calcium- en waterstofcarbonaat-ionen toeneemt.

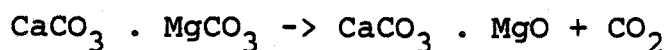
Doordat het koolstofdioxide-gehalte afneemt, zal evenwicht (2) naar links verschuiven, waardoor de hydroniumionen-concentratie afneemt en de pH hoger wordt. Het water wordt minder agressief. Bij deze wijze van ontzuren kan nooit kalkafzettend water ontstaan.

De methode is om praktische redenen echter niet altijd toepasbaar. Bij een toenemend waterstofcarbonaat-gehalte in het water neemt de reactiesnelheid af, waardoor extreem lange reactietijden noodzake-

lijk kunnen worden om de evenwichts-pH te bereiken. Tevens wordt een pH van 8,0 niet meer bereikt. Met dit verschijnsel moet rekening worden gehouden als het waterstofcarbonaat-gehalte na ontzuring boven 1,5 mmol/l gaat komen.

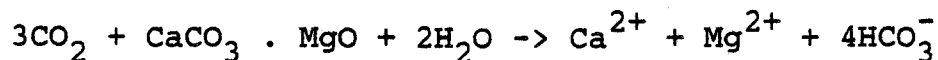
2.2.3 Ontzuren door filtratie over dolomitische materialen

Dolomiet is een mengkristal van calcium- en magnesiumcarbonaat dat bij 700°C deels ontleedt volgens:



Dit "halfgebrande" produkt wordt in korrelvorm als filtermateriaal toegepast.

Koolstofdioxide reageert met halfgebrande dolomiet volgens de bruto-reactievergelijking:



Uit de reactievergelijking blijkt, dat het koolstofdioxide-gehalte afneemt onder gelijktijdige toename van het gehalte aan calcium-, magnesium- en waterstofcarbonaat-ionen. In de praktijk blijkt dit niet altijd op te gaan.

Evenwicht (2) verschuift daardoor naar links, waardoor de hydroniumionen-concentratie in het water afneemt en de pH hoger wordt. Het water wordt minder agressief. Onder bepaalde omstandigheden kan sterk kalkafzettend water ontstaan.

In KIWA-Mededeling nr. 47 "Ontzuring van water met behulp van dolomitisch filtermateriaal" wordt uitgebreid ingegaan op de voor- en nadelen van het werken met halfgebrande dolomiet.

2.2.4 Ontzuren door toevoegen van een sterke base

Door de sterke base hydroxyl-ion (OH^-) aan het water toe te voegen, zal het gehalte aan hydronium-ionen volgens evenwicht (1) afnemen, waardoor evenwicht (2) naar rechts zal verschuiven.

Het koolstofdioxide-gehalte zal dan afnemen bij een gelijktijdige toename van het waterstofcarbonaat-gehalte.

De sterke base OH^- wordt aan het water toegevoegd in de vorm van een oplossing van calciumhydroxide (kalkwater) of natriumhydroxide (natronloog) of in de vorm van een suspensie van calciumhydroxide (kalkmelk).

Door doseren van calciumhydroxide neemt het gehalte aan calciumionen en door doseren van natriumhydroxide het gehalte aan natriumionen toe.

Wanneer niet de juiste voorzorgsmaatregelen worden getroffen, kan gemakkelijk overdosering plaatsvinden, waardoor kalkafzettend water ontstaat.

2.3 Toepassingsgebied van verschillende methoden van ontzuren

De hiervoor omschreven methoden van ontzuren zijn niet gelijkwaardig en meestal niet onderling verwisselbaar.

Bij het ontzuren van rein water worden, afhankelijk van de wijze van ontzuren, meerdere parameters uit de groep pH, koolstofdioxide, waterstofcarbonaat-, calcium-, magnesium-, en natriumionen verschillend beïnvloed.

Betreft het ruw water, dan geldt dit eveneens voor de parameters uit de groep ijzer-, mangaan-, ammoniumionen en methaan.

De keuze van de toe te passen methodiek is daarom afhankelijk van de watersamenstelling vóór ontzuren en de vereiste watersamenstelling na ontzuren. In hoofdstuk 8 zijn een aantal relevante gegevens voor het kiezen van de juiste ontzuringsmethode, inclusief de kostprijs, in tabellen weergegeven.

2.3.1 Kwaliteitseisen en aanbevelingen (voorlopige tekst)

In het Waterleidingbesluit worden aan de samenstelling van rein water eisen gesteld.

De eisen gesteld aan parameters die door ontzuren van rein water worden beïnvloed, zijn als volgt:

zuurgraad : 7 < pH < 9,5
natrium : < 120 mg/l
calcium : < 150 mg/l
magnesium : < 50 mg/l
waterstofcarbonaat: > 30 mg/l (na hardheidsverlaging)

De aanbevelingen voor de watersamenstelling na ontzuren, zoals gesteld in KIWA-Mededeeling 100 (v.d. Hoven 1988), gaan veel verder en beperken de toepasbaarheid van een aantal methodieken daardoor. Deze aanbevelingen zijn voor de watersamenstelling na ontzuren als volgt*:

pH > 7,8
> 0,38 TAC + 1,5 SO₄²⁻ + 5,3
< 8,3

TAC > 2 mmol/l

SI > -0,2
< 0,3

$$\frac{[\text{Cl}^-] + 2 [\text{SO}_4^{2-}]}{\text{TAC}} < 1$$

Na < 5,2 mmol/l

Naast het feit dat door deze aanbevelingen de toelaatbare variatie in de watersamenstelling sterk wordt beperkt, wordt een pH-gebied aangegeven waarin de buffercapaciteit minimaal is.

Dit betekent dat kleine veranderingen in de watersamenstelling grote gevolgen kunnen hebben voor de pH. Hierbij moet niet alleen worden gedacht aan een geringe onder- of overdosering van sterke basen of zuren, maar ook aan geringe variaties in het koolstofdioxide-gehalte of temperatuurverhogingen in warmwaterapparaten.

De SI > -0,2 is gesteld om aantasting van calciumcarbonaathoudende materialen zoals asbestcement en beton te voorkomen. Filtratie van agressief water over kalksteen leidt echter pas na oneindige contacttijd tot het bereiken van het kalk-koolzuurevenwicht en daar-

* TAC is totaal anorganisch koolstof, de som van CO₂, HCO₃⁻ en CO₃²⁻ in mmol/l. Ook voor de gehalten SO₄²⁻ en Cl⁻ wordt de eenheid mmol/l gebruikt.

mee tot $SI = 0$, waaruit afgeleid kan worden dat een geringe agresiviteit ten opzichte van calciumcarbonaat niet onoverkomelijk behoeft te zijn.

2.4 Verband tussen ontzuringmethode en watersamenstelling

2.4.1 Ontzuren door ontgassen

De methode van ontzuren door ontgassen is toepasbaar, indien het water reeds voldoende waterstofcarbonaat-ionen bevat en alleen de pH nog moet worden aangepast.

In principe komen hier alle agressieve watertypen voor in aanmerking waarin meer dan 100 à 120 mg/l waterstofcarbonaat aanwezig is.

Bij lagere waterstofcarbonaat-gehalten wordt bij voorkeur gebruik gemaakt van een van de overige methoden, omdat daarmee dit gehalte kan worden verhoogd.

Het instellen van een $pH > 8$ is praktisch nauwelijks uitvoerbaar, daar de bijbehorende lage koolstofdioxide-gehalten (< 5 mg/l) moeilijk realiseerbaar zijn.

Het theoretisch haalbare resterende gehalte aan koolstofdioxide bedraagt bij $10^{\circ}C$ 0,8 mg/l.

Bij water met een lage pH_s kan zoveel koolstofdioxide worden verwijderd, dat het kalk-koolzuurevenwicht wordt overschreden, waardoor calciumcarbonatafzettingen kunnen optreden.

Dit effect zal vooral kunnen optreden bij installaties waarmee vluchtige organische verbindingen vergaand uit het water worden verwijderd.

Sommige typen ontgassers zijn gevoelig voor vervuiling door ijzer- en mangaanverbindingen en bacterieslijm. Dit geldt in het bijzonder voor beluchtingstorens welke zijn gevuld met een pakking en in geringere mate voor plaatbeluchters.

Variatie van de volumestroom heeft bij een aantal typen beluchters nauwelijks invloed op de verwijdering van koolstofdioxide. Daardoor is een zeer gelijkmatige ontzuring mogelijk en is de bedrijfsvoering eenvoudig.

2.4.2 Ontzuren door filtratie over kalksteen

Agressief water dat na reactie met kalksteen minder dan 100 mg/l waterstofcarbonaat bevat, wordt bij voorkeur ontzuurd door filtratie over kalksteen, omdat daardoor het gehalte aan waterstofcarbonaat meer toeneemt dan met de overige ontzuringsmethoden.

De methode is eveneens, maar in mindere mate, geschikt wanneer waterstofcarbonaat-gehalten tussen 100 en circa 150 mg/l worden bereikt na reactie met kalksteen.

Met deze methode wordt de pH_s wel benaderd, maar niet bereikt. Bij een toenemend waterstofcarbonaat-gehalte gaat de ontzuringsreactie trager verlopen en de afwijking van de pH_s wordt groter.

Het verkrijgen van een $pH > 8$ bij een waterstofcarbonaat-gehalte > 100 mg/l is praktisch onmogelijk.

Eveneens kan ijzer, mangaan en ammonium worden verwijderd.

Bij voldoende contacttijd is sprake van een eenvoudig en stabiel proces.

2.4.3 Ontzuren door filtratie over dolomitische materialen

Filtratie over dolomitische materialen is een methode waarmee overeenkomstige watertypen kunnen worden behandeld als met de kalksteenmethode. Het waterstofcarbonaat-gehalte neemt echter ten opzichte van de kalksteenmethode maar met tweederde deel toe.

In tegenstelling tot de kalksteenmethode wordt met deze methode gemakkelijk de pH_s bereikt en overschreden.

Het doorschieten van de pH naar hoge waarden (maximaal 11) is het grootste probleem bij het toepassen van deze methode. Om dit te beperken moet de installatie onder andere continu worden doorstroomd met dezelfde volumestroom.

Er kan eveneens ijzer uit het water worden verwijderd, mits het gehalte aan ijzer niet te hoog is.

Mangaan en ammonium worden nauwelijks of niet verwijderd. Hoewel bij deze methode magnesium in oplossing gaat, zal het magnesiumgehalte na ontzuren bijna nooit te hoog zijn.

Het proces kan als instabiel, weinig flexibel en storingsgevoelig worden getypeerd.

2.4.4 Ontzuren door toevoegen van een sterke base

Het toevoegen van een sterke base is een methode waarmee iedere gewenste hogere pH kan worden ingesteld. Door omzetting van koolstofdioxide wordt tevens het waterstofcarbonaat-gehalte verhoogd. Deze verhoging bedraagt 50% van de met kalksteen te bereiken verhoging.

Bij deze methode treedt gemakkelijk onder- of overdosering op. Om dit te voorkomen moeten stringente maatregelen worden genomen. Ook het doseerpunt en de menging vereisen bijzondere aandacht, omdat hier zeer snel hinderlijke kalkafzettingen kunnen optreden.

Bij toepassing van calciumhydroxide treedt opharding van het water op, terwijl bij toepassing van natriumhydroxide het gehalte aan natriumionen in het water zal toenemen. Toetsing aan de bijbehorende normen is daarom steeds noodzakelijk.

Het toepassen van kalkmelk of kalkwater is op technische gronden minder aantrekkelijk dan het toepassen van natronloog.

Beide methoden vereisen nauwkeurige meet- en regeltechniek, waardoor ten opzichte van het ontgassen en/of filtreren over kalksteen aanmerkelijk meer aandacht en bewaking nodig is.

2.5 Literatuur

Commissie Leerprogramma's Waterleidingtechniek Chemie-bacteriologie en Biologie.

Rijswijk (VEWIN), 1982. Hogere Waterleidingtechniek.

Commissie Leerprogramma's Waterleidingtechniek Waterzuivering.

Rijswijk (VEWIN), 1982. Hogere Waterleidingtechniek.

Commissie Methodieken Centrale Ontharding.

Kwaliteitseisen in verband met de stabiliteit van het te distribueren drinkwater. Mededeling nr. 54, Rijswijk (KIWA), 1978.

Feij, L.A.C.; Smeenk, J.G.M.M.

De bepaling van de kalkverzadigingsindex van water. Rijswijk (KIWA), 1983. Mededeling nr. 73.

Hoven, Th.J.J. van den. Optimale samenstelling van drinkwater. Nieuwegein, (KIWA), 1988. Mededeling nr. 100.

NEN 6523 Water. Een methode voor de berekening van het gehalte aan waterstofcarbonaat, koolstofdioxide en carbonaat uit het gehalte aan totaal koolstofdioxide en de pH (ontwerp februari 1987).

NEN 6531 Water. Titrimetrische bepaling van het gehalte aan waterstofcarbonaat in water met een pH lager dan of gelijk aan 8,35 (1986).

NEN 6532 Water. Titrimetrische bepaling van het gehalte aan waterstofcarbonaat, carbonaat en hydroxide in water met een pH hoger dan 8,35 (1986).

NEN 6533. Bepaling van de agressiviteit ten opzichte van calciumcarbonaat en berekening van de verzadigingsindex (ontwerp februari 1987).

NEN 6486 Water. Titrimetrische bepaling van het gehalte aan koolstofdioxide (1984 met correctieblad december 1985).

NEN 6536 Water. Ontzuring met chemicaliën en basische filters (ontwerp februari 1987).

NPR 6537 Water. Toelichting bij titraties van koolstofdioxide, waterstofcarbonaat en carbonaat volgens NEN 6486, NEN 6531 en NEN 6532 (1986).

NPR 6538 Water. Toelichting bij de bepaling van agressiviteit en ontzuring volgens NEN 6533 en NEN 6536.

Reijnen, G.K., Ontzuring van water met behulp van dolomitisch filtermateriaal. Rijswijk (KIWA), 1976, Mededeling nr. 47.

Reijnen, G.K.; de Moel, P.J.: Wesselink, J.J.
Bepalen van het kalk-koolzuurevenwicht na ontzuring.
Nieuwegein, (KIWA), 1981, Mededeling nr. 66.

Waterleidingbesluit van 2 april 1984. Stb. 220.

3 ONTZUREN DOOR ONTGASSEN

G.K. Reijnen

3.1 Inleiding

In praktisch alle installaties voor het zuiveren van grondwater wordt water in contact gebracht met lucht om er zuurstof in te brengen. Deze zogenaamde "beluchting" heeft meestal tot gevolg dat ook een deel van het koolstofdioxide (CO_2) wordt verwijderd. Deze "ontgassing" van CO_2^* is doorgaans gewenst, omdat ten gevolge van de hierdoor veroorzaakte pH-verhoging de verschillende zuiveringsprocessen sneller verlopen. De mate van CO_2 -verwijdering door verschillende systemen wordt in veel handboeken, dictaten en publicaties over beluchting en ontgassing vermeld. De opgegeven waarden verschillen wel iets, maar meestal niet zo veel.

Wanneer een laag restgehalte CO_2 van belang is, om de pH van het drinkwater zo dicht mogelijk bij of in het pH-gebied van 7,9 - 8,3 te brengen, is een intensieve ontgassing nodig. In dit geval blijken de percentages van CO_2 -verwijdering die verschillende bedrijven bereiken met een zelfde type beluchtingsinstallatie, soms aanzienlijk te verschillen. In dit hoofdstuk wordt nader ingegaan op de oorzaken hiervan. Tevens wordt ingegaan op de keuze van het beluchtingssysteem in verschillende omstandigheden.

Eerst wordt daartoe kort de theorie van ontgassen door middel van beluchting behandeld. Vervolgens worden enige praktijksystemen besproken, waarna uitvoeriger wordt ingegaan op de systeemkeuze.

* In dit hoofdstuk wordt gesproken over het verwijderen van CO_2 door ontgassen. Het ontgassen vindt meestal plaats door het water te beluchten in een beluchtingssysteem of beluchter.

3.2 Theorie van de ontgassing

In deze paragraaf wordt de theorie van de ontgassing kort weergegeven. Voor een uitvoeriger behandeling van de theorie wordt verwezen naar een van de volgende publikaties:

Commissie Leerprogramma's Waterleidingtechniek (1982) Pöpel (1974), Huisman (1968).

3.2.1 De verdelingscoëfficiënt

CO₂ is een gas waarvan in grondwater doorgaans meer is opgelost dan de concentratie die in evenwicht is met de concentratie CO₂ in de lucht. Brengen we dit grondwater in contact met lucht, dan ontwijkt het CO₂ voor een groot deel. Deze ontgassing gaat door tot het evenwicht is bereikt tussen de concentratie van CO₂ in het water en de concentratie CO₂ in de lucht. Dit evenwicht wordt ook wel het "thermodynamische evenwicht" genoemd. De ligging van dit evenwicht wordt bepaald door een fysische parameter, de verdelingscoëfficiënt. Deze verdelingscoëfficiënt (m) is als volgt gedefinieerd:

$$m = \frac{\text{concentratie CO}_2 \text{ in water}}{\text{concentratie CO}_2 \text{ in lucht}}$$

Bij 10°C is de verdelingscoëfficiënt 1,2. Brengen we water in contact met verse buitenlucht, tot het evenwicht is ingesteld, dan is de restconcentratie in het water niet 0, doch circa 0,5-1 mg/l.

Dat komt doordat lucht van nature een geringe hoeveelheid CO₂ bevat. Is de hoeveelheid lucht waarmee het water in contact komt beperkt, dan neemt de concentratie CO₂ in de lucht toe. Het gevolg is dat het restgehalte CO₂ van het water, wanneer het evenwicht is bereikt, hoger is.

De mate van CO₂-verwijdering, ook wel rendement of werkingsgraad genoemd, wordt uitgedrukt in procenten van de maximaal haalbare verwijdering, wanneer het CO₂-gehalte van de lucht de natuurlijke waarde heeft. In formule komt dat neer op:

$$\% \text{ verwijdering} = \frac{C_{\text{invoer}} - C_{\text{uitvoer}}}{C_{\text{invoer}} - C_{\text{evenwicht}}}$$

Wanneer de theoretisch te bereiken maximale verwijdering bereikt zou kunnen worden, is het restgehalte CO₂ dus 0,5 à 1 mg/l (= C_{evenwicht}).

3.2.2 De invloed van de lucht op de ontgassing

Voor een vergaande verwijdering van CO₂ dient het CO₂-gehalte in de lucht in de beluchter laag te zijn. De drijvende kracht voor de stofoverdracht is dan het grootst. Omdat bij meestroom-beluchting het water voordat het de beluchter verlaat, in contact komt met lucht waarin CO₂ is opgenomen, is een laag restgehalte niet te bereiken. Doorgaans bedraagt de CO₂-ontgassing bij meestroom-beluchting maximaal 80%. Zeker voor een grotere mate van verwijdering is dwarsstroom- of tegenstroom-beluchting noodzakelijk. Bij beide systemen komt het water, voordat het de beluchter verlaat, in contact met "verse lucht". Daardoor is een laag restgehalte CO₂ te bereiken.

3.2.3 De stofoverdrachtscoëfficiënt

Het transport van CO₂ in de waterfase, onder invloed van een concentratieverschil, geschiedt veel trager dan in de gasfase. Dat komt doordat de diffusiesnelheid in de lucht circa 100 maal zo groot is als in het water.

De snelheid van de stofoverdracht wordt dan ook bepaald door de transportsnelheid van CO₂ in het water.

Deze snelheid wordt weergegeven door de stofoverdrachtscoëfficiënt in het water, de k_L-waarde. Deze wordt opgegeven in meter per

seconde (m/s) en ligt in de orde van 10^{-4} m/s. Deze k_L -waarde is niet constant. Het beluchtingssysteem en de procescondities hebben invloed op de waarde.

3.2.4 De afnamesnelheid van het koolstofdioxide-gehalte

Wanneer water een bepaalde tijd (t) in contact wordt gebracht met een overmaat aan "verse" lucht, en het uitwisselingsoppervlak tussen water en lucht bedraagt a m² per m³ water, dan is de fractie CO₂ die wordt verwijderd (K) weer te geven met de formule:

$$K = 1 - e^{-k_L \cdot a \cdot t.}$$

De mate van CO₂-verwijdering hangt dus af van de stofoverdrachtscoëfficiënt, het uitwisselingsoppervlak tussen lucht en water, en de beluchtingstijd. Wil men een hoog percentage verwijdering, dan is dat mogelijk door het realiseren van een groot uitwisselingsoppervlak, een lange beluchtingstijd en een hogere waarde van de stofoverdrachtscoëfficiënt (k_L). De stofoverdrachtscoëfficiënt is te verhogen door het water flink in beweging te brengen.

Beluchters kunnen worden ingedeeld naar de manier waarop lucht en water met elkaar in contact komen. Ze worden in dat geval druppel-, bellen- of filmbeluchters genoemd. In een aantal gevallen is er sprake van een tussenvorm. De ontgassing van CO₂ is als volgt te verbeteren:

- Druppelbeluchters

- . kleine druppels vormen (hoge sproeidruk),
- . vormen van steeds weer nieuwe druppels (pakking in een beluchtingstoren);

- Bellenbeluchters

- . kleine bellen vormen,

- . bellen goed verspreiden door mengen (draaiende vleugel met luchtgaatjes);

- Filmbeluchters

- . dunne waterfilm realiseren door het water over een groot (vast) oppervlak te verdelen (pakking in een beluchtingstoren),
- . turbulentie bevorderen door een hoge watersnelheid te realiseren (hoge oppervlaktebelasting).

3.3 Factoren die de mate van CO₂-verwijdering beïnvloeden

In de inleiding (3.1) is reeds gesteld, dat verschillende bedrijven met een - nagenoeg - identiek beluchtingssysteem soms een verschillende mate van CO₂-verwijdering bereiken.

Dat kan een aantal oorzaken hebben, te weten:

- de CO₂-bepaling is niet juist;
- er treedt "nalevering" van CO₂ op;
- er treedt ontharding op;
- er treedt oxydatie en hydrolyse van ijzer op.

In de volgende subparagrafen worden deze factoren besproken.

3.3.1 De bepaling van het CO₂-gehalte

De bepaling van het CO₂-gehalte kan worden beïnvloed door een aantal factoren. Ze worden vermeld in de norm NEN 6486.

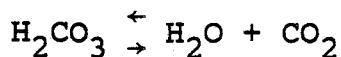
Een combinatie van deze factoren kan in de praktijk gemakkelijk de oorzaak zijn van een afwijking van tientallen procenten tot wel een afwijking van 100%. Hebben deze factoren een verschillende invloed op het bepaalde CO₂-gehalte vóór en na de beluchting, dan wordt een verkeerd percentage verwijdering opgegeven. Een ter plaatse uitgevoerde titratie volgens de norm NEN 6486 is in veel gevallen de oplossing van dit probleem.

3.3.2 Naleveren van CO₂

Een verwijdering van 100% is te bereiken na een zeer lange contacttijd. In de praktijk wordt een extreem hoog percentage verwijdering echter zelden bereikt. Soms is een maximale verwijdering van bijvoorbeeld 50% haalbaar met een beluchtingssysteem waarmee in principe 99% moet kunnen worden bereikt. De verwijdering verbetert dan nauwelijks, wanneer de beluchtingstijd wordt verlengd. Dat komt doordat er langzaam CO₂ wordt gevormd in het water. Drie mogelijk optredende reacties kunnen dit veroorzaken, te weten: nalevering van CO₂ uit H₂CO₃, ten gevolg van ontijzering of ont-harding.

Naleveren van CO₂ uit H₂CO₃

Een zeer klein deel van het CO₂ is in het water aanwezig als H₂CO₃ (Stumm, Morgan, 1970). De concentratie daarvan is in evenwicht met de hoeveelheid niet-chemisch met water gebonden CO₂ volgens de vergelijking:



Wordt nu CO₂ verwijderd door ontgassing, dan verschuift dit evenwicht naar rechts. Dat gaat echter zo langzaam (vergt minuten), dat het de snelheid van de ontgassing beperkt. Het evenwicht wordt hierdoor minder snel genaderd en daardoor valt het percentage verwijdering tegen.*

* Dit effect wordt door het volgende verschijnsel geïllustreerd. Neemt men na beluchting een monster en wordt de pH direct gemeten, dan loopt de meetwaarde soms minuten lang terug tot een zekere waarde. Voegt men eerst het enzym koolzuuranhydrase toe, dat CO₂ vrij maakt uit H₂CO₃, dan wordt direct de waarde gemeten die zonder enzym pas na enkele minuten wordt bereikt.

Wanneer het restgehalte CO₂ laag is, is de invloed van de nalevering van CO₂ relatief belangrijker dan wanneer het restgehalte na een ontgassing nog vrij hoog is. Dit is een van de redenen waarom het percentage verwijdering, bereikt met precies hetzelfde ontgassingssysteem, per lokatie kan verschillen.

Voorbeeld 1.

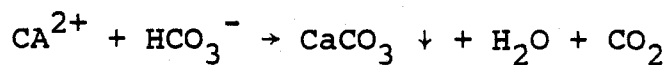
In Culemborg vermindert een plaatbeluchter bij gelijke procescondities het CO₂-gehalte van 11 mg/l naar 5 mg/l (50%), en in Spanenburg van 120 mg/l naar 25 mg/l (80%) (Reijnen, Smilde, 1987).

Voorbeeld 2.

In Arnhem (La Cabine) werd met een experiment met een beluchtings-toren het in theorie haalbare restgehalte CO₂ van circa 1 mg/l niet bereikt. Het restgehalte bedroeg 2 mg/l. Dit heeft een relatief grote invloed op de pH. Bij een HOC₃⁻-gehalte van 60 mg/l heeft water (10°C; μ = 0,004 mol/l) bij een CO₂-gehalte van 1 mg/l een pH van 8,1 en bij 2 mg/l een pH van 7,8. Dit is een relatief groot verschil (Reijnen e.a., 1986).

Naleveren door ontharding

Een tweede oorzaak van het naleveren van CO₂ komt niet overal voor, doch alleen daar waar het water zo kalkrijk (hard) is, dat het door het ontgassen oververzadigd raakt aan CaCO₃. Wanneer dan tijdens de beluchting of erna kalk wordt afgezet, neemt het CO₂-gehalte toe, hetgeen blijkt uit de volgende reactievergelijking:



Vooraf wanneer het monster na beluchting enige tijd wordt bewaard in een monsterfles, kan deze ontharding verder verlopen. De omvang van deze nalevering door ontharding is moeilijk aan te geven. Opvallend is dat na intensieve beluchting van hard water een hoger restgehalte CO₂ wordt bepaald dan na intensieve beluchting van

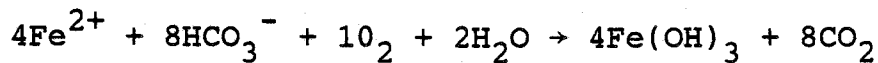
minder hard water. Maar dat kan ook worden veroorzaakt door ont-harding tijdens de titratie!.

Voorbeeld

In Veghel werd met de experimentele beluchtingstoren van het KIWA methaan en CO₂ verwijderd. Het CO₂-gehalte kwam niet lager dan 5 mg/l (pH = 8; SI = 0,3/0,4) (Reijnen, 1983).

Naleveren van CO₂ door ontijzering

Tweewaardig ijzer (Fe²⁺) stoort de CO₂-bepaling, omdat tijdens de titratie Fe(OH)₃ wordt gevormd door het optreden van de volgende reactie:



Fe(OH)₃ kan echter ook tijdens de beluchting ontstaan. Doorgaans is niet bekend welk deel van het ijzer vóór en welk deel na de beluchting uit Fe²⁺ of Fe(OH)₃ bestaat. Een betrouwbare correctie op het getitreerde CO₂-gehalte is daardoor niet mogelijk.

Vooraf wanneer het water veel ijzer bevat en het restgehalte CO₂ na de beluchting gering is, kan dit aspect een grote invloed hebben op de vastgestelde mate van CO₂-verwijdering.

3.4 Systeemkeuze

3.4.1 Bepalende factoren

De volgende factoren spelen een rol bij het kiezen van het meest geschikte systeem voor het ontgassen van CO₂:

- het gewenste percentage verwijdering;
- de beschikbare bouwhoogte;
- de beschikbare opvoerhoogte van het water;
- de vraag of andere gassen moeten worden verwijderd, zoals bijvoorbeeld methaan,

- de mate van vervuiling die op kan treden door afzetting van ijzer, mangaan, kalksteen of bacterieslib.

3.4.2 Experimenten

In veel gevallen zijn verschillende systemen te gebruiken. Bedrijfsvoorkeur (-ervaring) en de kosten bepalen dan de keuze. Meestal is een experiment met een of meer systemen nodig, om vast te stellen of en hoe het gewenste resultaat haalbaar is.

Ook verdient het aanbeveling de invloed van de ontgassing op processen na de beluchting, zoals ontijzering, ontmanganing en nitrificatie vóór de nieuwbouw of verandering vast te stellen. Vooral de ontijzering kan nadeling worden beïnvloed, wanneer slecht filterbare ijzervlokken of colloïden worden gevormd.

Bereikt men met ontgassing van het ruwe water de gewenste pH, dan kan deze weer verlagen door de CO₂-vorming ten gevolge van de ontijzering, ontmanganing en nitrificatie.

3.4.3 Keuze van het beluchtingssysteem

Met de volgende keuzetabel is vast te stellen uit welke systemen in principe gekozen kan worden in een bepaalde situatie.

De voor het ontgassen van koolstoffioxide aanbevolen beluchtingssystemen zijn onderstreept.

KEUZE VAN HET BELUCHTINGSSYSTEEM

het water bevat		gewenst % CO ₂ verwijdering	systemen
Fe (mg/l)	CH ₄ (mg/l)		
< 1	< 1	≤ 60%	<u>A</u> <u>B</u> <u>C</u> <u>D</u> <u>E</u>
		60 - 80%	<u>A</u> <u>C</u> <u>D</u> <u>E</u>
		80 - 99%	<u>E</u>
1-5	±	≤ 60%	<u>A</u> <u>B</u> <u>C</u>
		60 - 80%	<u>A</u> <u>C</u> [D] [E]
		80 - 99%	niet mogelijk
> 5	±	≤ 60%	<u>A</u> <u>B</u> <u>C</u>
		60 - 80%	<u>A</u> <u>C</u>
		80 - 99%	niet mogelijk

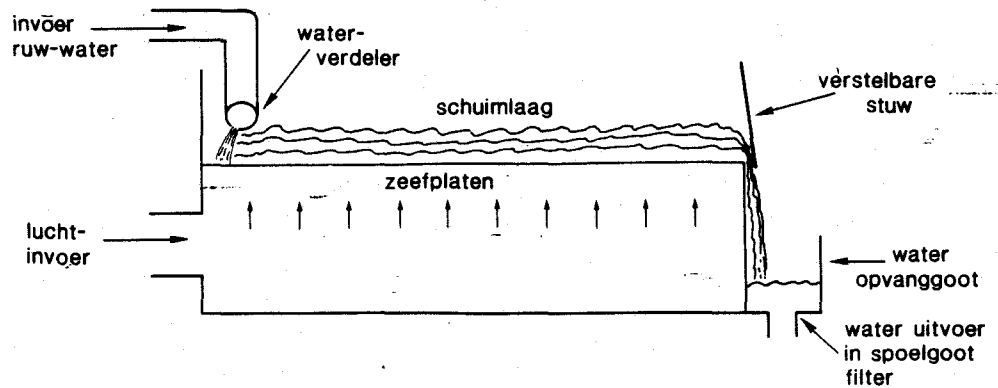
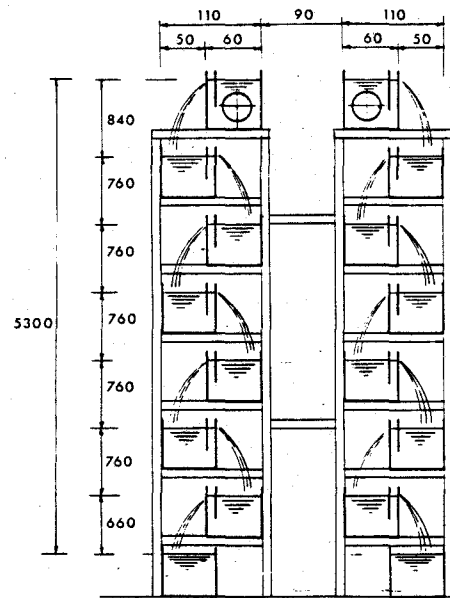
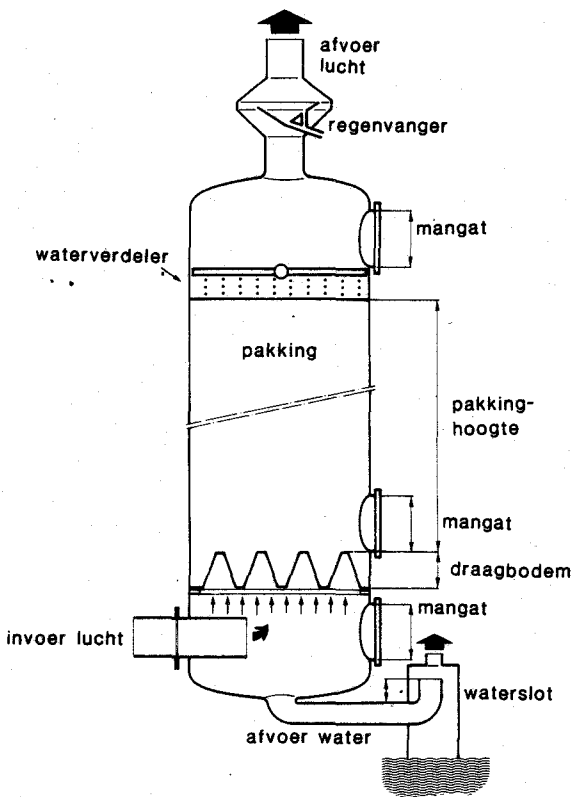
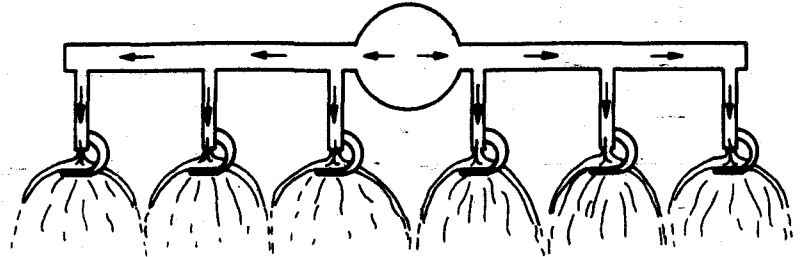
+ aanwezig; - afwezig

A = cascade bakken; B = sproeiers; C = plaatbeluchter; D = beluchtingstoren, meestroom; E = beluchtingstoren, tegenstroom; [] alleen met grove, makkelijk te reinigen pakking.

De bellenbeluchters zijn niet in de tabel opgenomen; ze worden vermeld onder punt F; Overige systemen.

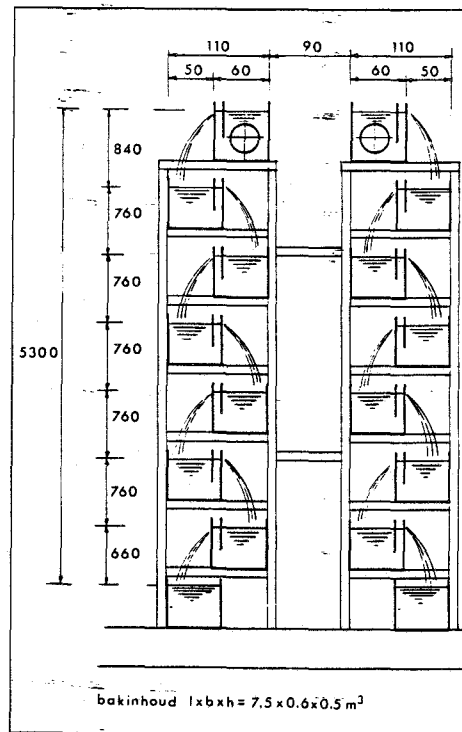
In bovenstaande tabel zijn behalve de aanbevolen beluchtingssystemen ook de overige mogelijke systemen vermeld. Er is daarbij van uitgegaan, dat de CO₂-verwijdering, door cascadebakken, plaatbeluchter en de beluchtingstoren is te verminderen tot ≤ 60% door de verblijftijd van het water sterk te beperken en/of de lucht/water-verhouding (alleen beluchtingstoren) te verlagen. Voor aanvullende informatie over de beluchtingssystemen wordt verwezen naar de volgende pagina's.

BELUCHTINGSSYSTEMEN



A. Cascade bakken

Publikaties: Van der Kroon, Schram, 1969; Houtepen, 1987.



Afbeelding 3.1 Cascadebakken boven elkaar (Houtepen, 1987)

Procesgegevens

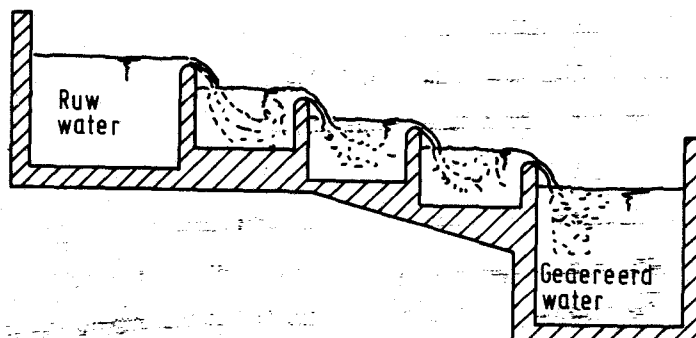
De totale valhoogte hangt af van de gewenste verwijdering. In de volgende tabel is een voorbeeld gegeven ontleend aan gegevens van de N.V. Waterleiding Maatschappij "Noord-West Brabant" (Houtepen, 1987).

De oppervlaktebelasting bedraagt circa $45 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ (bakken boven elkaar, als oppervlak genomen lengte x totale breedte van de projectie op de vloer van alle bakken).

aantal trappen	bouwhoogte (m)	verw. CH ₄ (%)	Verw. CO ₂ (%)
1	1,8	40	15
2	2,6	65	28
3	3,4	80	39
4	4,1	89	48
5	4,9	94	56
6	5,6	96	62
7	6,4	98	68
8	7,1	98,5	73

Eigenschappen

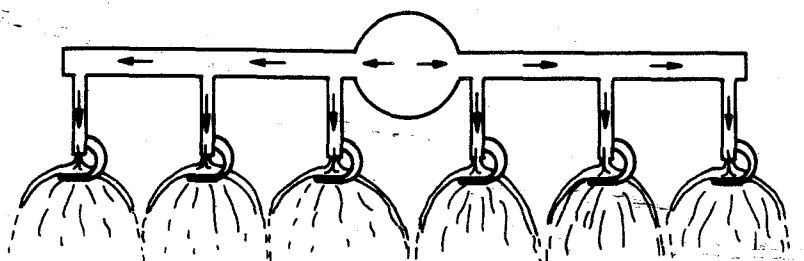
- De beluchting wordt nauwelijks beïnvloed door variaties in de volumestroom.
- Het systeem blijft functioneren ondanks vervuiling. Het systeem is goed te reinigen.
- Verbeteren verwijdering door meer bakken, optimaliseren verhouding valhoogte/bakdiepte, aanbrengen geprofileerde overstortrand, zodat mooie stralen ontstaan, aanbrengen van duikschot in de bakken (beperkt verblijftijdspreiding).
- Vergroten van de hoeveelheid lucht heeft doorgaans weinig invloed (het uitwisselingsoppervlak en de verblijftijd zijn de bepalende factoren).
- Kosten per m³ ontgast water circa 1-1,5 cent (inclusief energie 0,5 cent m³; Hiemstra, 1988).



Afbeelding 3.2 Cascadebakken naast elkaar

B. Sproeiërs

Publikatie: Van der Kroon, 1970.



Afbeelding 3.3 Plaatsproeiers

Procesgegevens

Oppervlaktebelasting: 3-10 m³/m².h.

Optimale valhoogte: circa 2 m.

Sproeidruk:

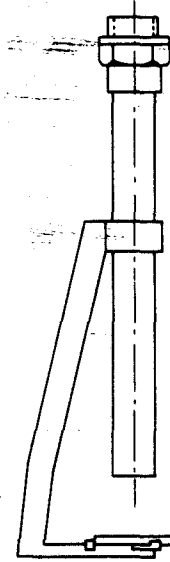
- plaatsproeiers circa 5 kPa. (0,5 mWK)
- opwaartse sproeiers tot 50 kPa. (5 mWK)
- nevel sproeiers tot 100 kPa. (10 mWK).

Verwijdering CO₂: tot 60% (70% bij nevelsproeiers).

Verwijdering methaan: tot 70% (85% bij nevelsproeiers).

Eigenschappen

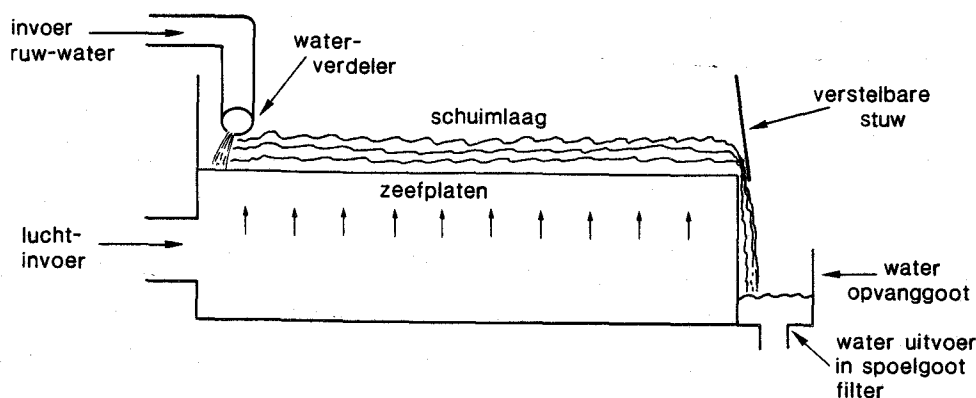
- Sproeiers vervuilen inwendig, wanneer het ruwe water een spoor zuurstof bevat.
- Verbeteren verwijdering (tot 60%) door vergroten valhoogte (tot 2 m), verbeteren druppelvorming door regelmatige versproeiing (door verhogen sproeidruk). Vergroten hoeveelheid lucht heeft doorgaans weinig invloed.
(Het uitwisselingsoppervlak is de beperkende factor).
- Kosten per m³ ontgast water: circa 1 cent (inclusief energie circa 0,7 cent/m³; Hiemstra, 1988).



Afbeelding 3.4 Plaatsproeier

C. Plaatbeluchter

Publikaties: Haberer, Baier, 1970; Schulz, 1984; Reijnen, Smilde, 1987.



Afbeelding 3.5 Plaatbeluchter

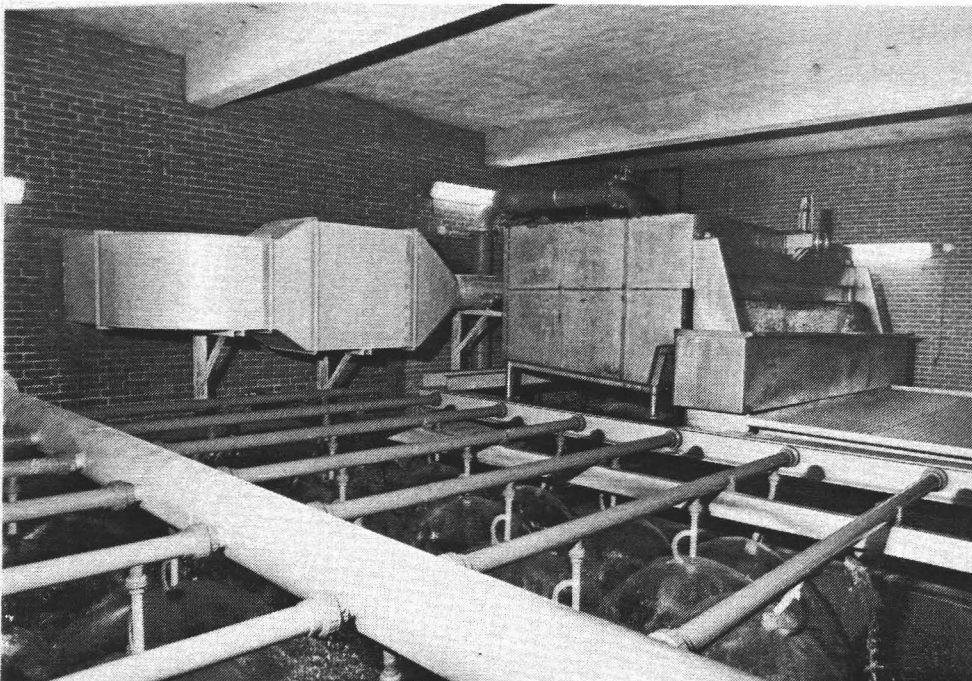
Procesgegevens

Gebruikelijke oppervlaktebelasting: $25-30 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$.
Gebruikelijke lucht-water-verhouding: circa $40 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$.
Benodigde opvoerhoogte 2 à 3 m.
Verwijdering CO_2 tot circa 80%.
Verwijdering methaan tot circa 95%.

Eigenschappen

- De geperforeerde plaat vervuilt door ijzerslib, kalkafzetting (hard water), mangaanafzetting en bacterieslib (methaan).
- Reinigingsfrequentie en methode hangen af van soort vervuiling.
- Reinigen met zuur en eventueel waterstofperoxyde (mangaan) bij ijzer, kalk en mangaanafzetting.
- Reinigen door middel van drogen door verwarmen (warme lucht circa 60°C), wanneer bacteriemassa (methaan) een rol speelt. Aanvullend periodiek mechanisch of chemisch behandelen.

- De CO₂-verwijdering is relatief ten opzichte van de methaanverwijdering nauwelijks te beïnvloeden door vermindering van de lucht-water-verhouding. Immers, om een goede schuimlaag in stand te houden, is een hoge luchtsnelheid nodig. Dit vergt een hoge lucht-water-verhouding.
- De CO₂-verwijdering is te vergroten of verkleinen door de oppervlaktebelasting te verlagen respectievelijk te verhogen.
- Kosten per m³ belucht water: 2,2 à 2,8 cent (inclusief energie 0,6-1 cent/m³ (Hiemstra, 1988)).



Afbeelding 3.6 Plaatbeluchter geplaatst boven een open snel-filter. Pompstation Culemborg, W.M.G.

D. Beluchtingstoren-Meestroom

Publikaties: Sybrandi, 1970; Haberer, Normann, 1976; Nagel, 1977; Reijnen e.a., 1986.



Afbeelding 3.7 Beluchtingstoren met meestroom beluchting. Pompstation Engelse Werk, W.M.O.

Procesgegevens

Oppervlaktebelasting: $80-120 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$. (afhankelijk van lucht-water-verhouding en daarbij optredende luchtweerstand).

Lucht-water-verhouding: $20-40 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$.

Vulling:

- gestapelde rekken van PVC-buis (bijvoorbeeld $\emptyset 50 \text{ mm}$)
- los gestorte stukken PVC-buis
- los gestorte pakking (bijvoorbeeld Pall-ring, Tellerette, enz.);
- golfplaten.

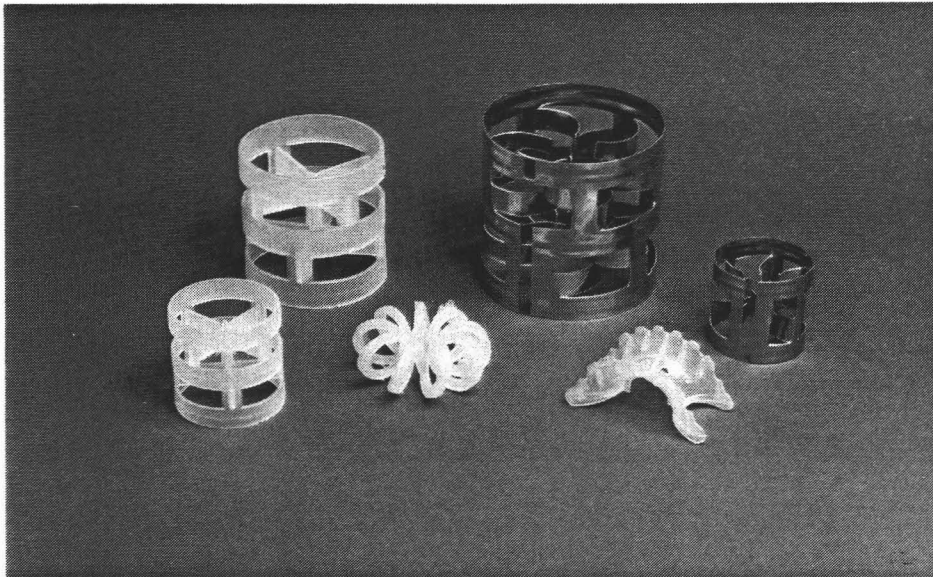
Hoogte pakking: tot 3 m (enkele meters meer voor golfplaten).

Verwijdering van CO_2 tot 80%.

Verwijdering van methaan tot 99%.

Eigenschappen

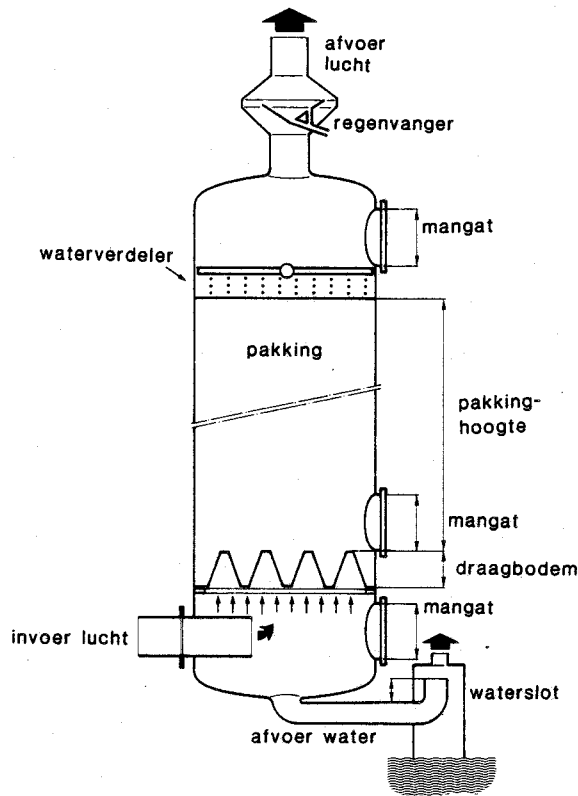
- Wanneer vervuiling optreedt is een grove, goed te verwijderen vulling aan te bevelen. Wanneer bacterieslib ook ontstaat (methaan), is reiniging moeilijk te realiseren. Vervangen kan dan nodig zijn.
- Vervuiling is wellicht te beperken door frequent spoelen met lucht en water. Een "open" pakking (Pall-ring, Tellerette, enz.) heeft minder luchtweerstand dan buis of buisstukken. Dit geldt ook voor golfplaten. Golfplaten (onder andere Duitse Wellenbahnkolonnen) hebben een lagere stofoverdrachtscoëfficiënt. Voor een zelfde mate van verwijdering is een hogere vulling nodig.
- De CO₂-verwijdering is te verbeteren door:
 - . verhogen van de lucht-water-verhouding (tot 80%)
 - . verhogen vulling tot 3 m (of meer bij golfplaten). Verdere verhoging heeft doorgaans weinig effect, omdat de lucht-water-verhouding de beperkende factor is.
- de CO₂-verwijdering is ten opzichte van methaanverwijdering relatief te beperken door het verlagen van de lucht-water-verhouding.
- kosten per m³ ontgast water: 1-1,7 cent (inclusief energie circa 0,5 cent/m³ (Hiemstra, 1988)).



Afbeelding 3.8 Enkele soorten pakking voor beluchtingstorens

E. Beluchtingstoren-Tegenstroom

Publikatie: Reijnen e.a., 1986.



Afbeelding 3.9 Beluchtingstoren met tegenstroom-beluchting

Procesgegevens

Oppervlaktebelasting: tot circa $140 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$.

Lucht-water-verhouding: tot circa $20 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$.

Vulling:

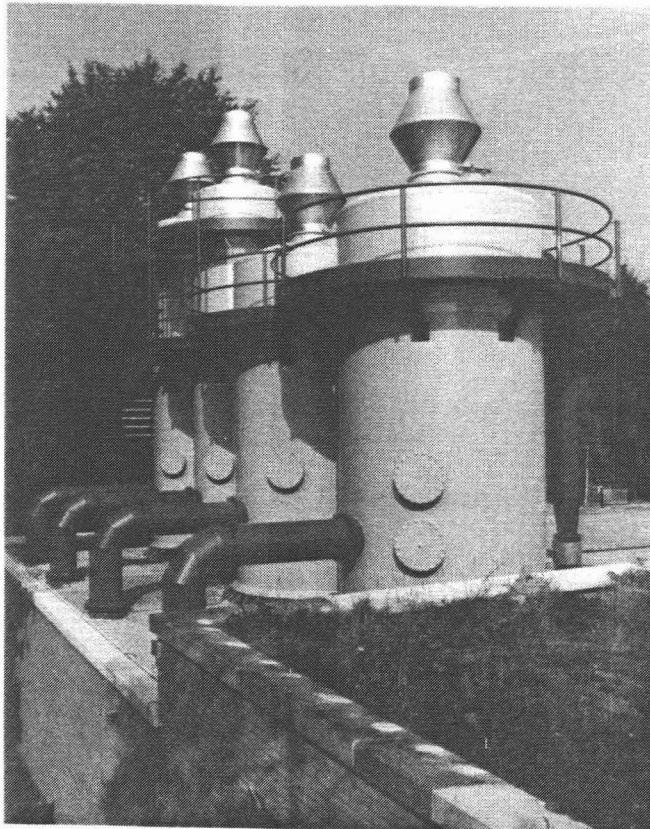
- gestapelde rekken van PVC buis (bijvoorbeeld \varnothing 50 mm);
- lost gestorte stukken PVC buis;*
- los gestorte pakking (bijvoorbeeld Pall-ring, Tellerette, etc.);
- golfplaten.

* Niet aanbevolen wegens hoge luchtweerstand.

Hoogte pakking: tot 3 à 5 m.

Verwijdering CO₂: tot 99%.

Verwijdering van methaan: tot 99%.



Afbeelding 3.10 Beluchtingstorens met tegenstroombeluchting.
Pompstation Soestduinen, W.M.N.

Eigenschappen

- Wanneer vervuiling geen rol speelt, gaat de voorkeur uit naar een pakking met een groot specifiek oppervlak en een lage luchtweerstand. Een Pall-ring (of vergelijkbaar) van 50 mm voldoet goed.
Een Tellerette vergt een zeer goede waterverdeling, omdat de herverdeling in de pakking gering is. Dit geldt ook voor golfplaten.
- De CO₂-verwijdering is te verbeteren door:

- . de lucht-water-verhouding te verhogen tot circa $20 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$. Een verdere verhoging heeft geen zin!;
- . verhogen van de pakking tot 3 à 5 meter. Vooral wanneer naleveren van CO_2 de beperkende factor is, heeft verdere verhoging dan 3 m een relatief gering effect op de CO_2 -verwijdering (absoluut), doch een duidelijke invloed op de pH (maximaal haalbaar 7,8-8,2) (zie paragraaf 3.2).
- De CO_2 -verwijdering is ten opzichte van methaan relatief te verminderen door de lucht-water-verhouding sterk te beperken. Een methaan-verwijdering van 99% is (experimenteel) bereikt bij een lucht-water-verhouding van $2 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$.
Op grote schaal zal een lage lucht-water-verhouding problemen opleveren met de luchtverdeling (circulatiestromen). Een pakking met een relatief hoge weerstand is in zo'n geval aan te bevelen, om een goede luchtverdeling te bereiken!.
- Kosten per m^3 ontgast water: 1 à 2 cent (inclusief energie circa $0,5 \text{ cent}/\text{m}^3$ (Hiemstra, 1988)).

F. Overige systemen

Beluchtinssystemen die voor een redelijke tot goede mate van CO₂-verwijdering niet bruikbaar zijn, worden hier niet uitvoerig behandeld. Het zijn die systemen die een relatief klein uitwisselingsoppervlak hebben en een relatief geringe contacttijd. Is ook de druk waarbij wordt gewerkt hoger dan de atmosferische, dan is de CO₂-verwijdering nog ongunstiger. Tot de laatste categorie behoren de venturibuis-beluchting, de compressorbeluchting (met mengklok of venturibuis) en de putbeluchting.

Worden zeer kleine bellen in een reactor langere tijd met water in contact gebracht, zoals bijvoorbeeld in de Vogelbusch-dispergator, dan is een goede CO₂-verwijdering mogelijk. Een beperkende factor is hier de verblijfstijdspreiding (Schäfer, 1967).

Een relatief duur ontgassingssysteem is de vacuümontgasser. Momenteel ontbreken betrouwbare gegevens over procescondities en verwijdering van CO₂.

3.5 Literatuur

Commissie Leerprogramma's Waterleidingtechniek, Beluchting en Ontgassing. Rijswijk (VEWIN), 1982, Hogere Waterleidingtechniek.

Haberer, K., Baier, R. Zur Trinkwasserentsauerung durch Intensivbelüftung im Kreuzstrom. G.W.F. 14, 1970, 150-155.

Haberer, K., Normann, S., Versuche zur Belüftung und physikalischen Entsauerung mit neuen Verfahren (=Wellbahnkolonne). Wissenschaftliche Berichte über Untersuchungen und Planungen der Stadtwerke Wiesbaden, Band 3, 1976.

Hiemstra, P., Methaan in grondwater, H_2O , 20, 1988, (nog te publiceren).

Houtepen, F.A.P., Methaanverwijdering op het pompstation Altena, H_2O 20, 1987, 600-603.

Huisman, L., Praktijk van de aeratie H_2O , 1968, 2-14.

Kroon, G.T.M. van der, A.H. Schram, Weir aeration part I: Single free fall, H_2O , 1969, 528-537.

Kroon, G.T.M. van der, A.H. Schram, Weir aeration part II; Step weirs or cascades H_2O 2, 1969, 538-545.

Kroon, G.T.M. van der, The performance of the "Dresden" nozzle in the aeration of water. H_2O 3, 1970, 120-123.

Nagel, G., Die Anwendung von Wellbahnrieslern in der Wasseraufbereitung. G.W.F. 118, 1977, 103-109.

NEN 6486 Water. Titrimetrische bepaling van de concentratie van totaal koolstofdioxide (1984 met correctiebeleid december 1985).

Pöpel, H.J., Aeration and gas transfer, (Dictaat Technische Universiteit), Delft, 1974.

Reijnen, G.K., Het verwijderen van methaan uit grondwater door tegenstroombeluchting in een gepakte kolom. SWI 451. Nieuwegein (KIWA) 1983 (niet openbaar).

Reijnen, G.K., Bennekom, C.A. van, Dorshorst, H.J.B. te, Paassen, J.A.M. van. Verwijderen van koolstofdioxide door beluchten. SWI 86-115. Nieuwegein (KIWA) 1986 (niet openbaar).

Reijnen, G.K., Smilde, J. Methaan verwijderen met een plaatbeluchter H_2O 20, 1987, 82-85.

Schäfer, W., Untersuchungen zur Entsauerung durch Entlüftung. Vom Wasser 34, 1967, 443-458.

Schulz, H.E., Lochboden-Hochleistungsbelüfter, ein Verfahren zur mechanischen CO₂ Austreibung und Sauerstoffanreicherung bei Trink- und Brachwasser. B.B.R. 6, 1984, 204-207.

Stumm, W., Morgan, J., Aquatic Chemistry. Wiley and Sons, 1970, 152-153.

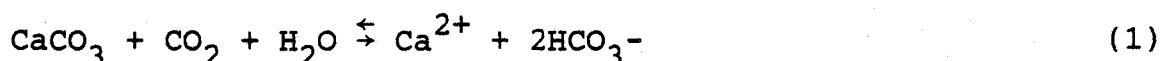
Sybrandi. J.C., 1970, Ontzuring door middel van cascades (=beluchtingstorens/meestroom), H₂O 3, 1970, 32-39.

4 ONTZUREN DOOR FILTRATIE OVER KALKSTEEN

H.M. Delahay

4.1 Inleiding

Zuur water is water dat als gevolg van biologische processen in de bodem CO_2 heeft opgenomen en daardoor kalkagressief is geworden. Wanneer de bodem, zoals op vele plaatsen het geval is, voldoende calciumcarbonaat bevat, verdwijnt deze kalkagressiviteit als gevolg van het schuiven naar rechts van onderstaande evenwichtsreactie:



Als de bodem slechts in geringe mate CaCO_3 bevat, resteert een hoeveelheid agressief CO_2 en moet het water worden ontzuurd. Bij ontzuring met kalksteen wordt deze functie van de bodem overgenomen door het filtermateriaal kalksteen.

Omdat kalksteen zo goed als geheel bestaat uit calciumcarbonaat, verloopt de reactie zoals aangegeven in (1). De ontzuring leidt tot een stijging van het calciumgehalte en het waterstofcarbonaat-gehalte en daardoor tot een toename van de buffercapaciteit.

4.2 Enkele materiaalgegevens

Kalksteen (ook wel genoemd marmer) is een natuurprodukt, dat op diverse plaatsen wordt gewonnen. Het in Nederland gebruikte materiaal wordt in Duitsland gewonnen. De kalksteen wordt gebroken en gezeefd zodat een korrelig materiaal ontstaat dat geschikt is als ontzuringsmateriaal bij de drinkwaterbereiding. Doordat het een natuurlijk produkt is, zijn de zuiverheid en de fysische eigenschappen van het materiaal van groeve tot groeve verschillend. De verschillen in zuiverheid tussen de voor het ontzuren geleverde kalksteensoorten zijn over het algemeen niet groot. De gehalten aan CaCO_3 in de monsters ontzuringsmateriaal liggen altijd ruim boven de 95%. De fysische eigenschappen en met name de slijtvastheid verschillen echter meer (zie bijlage 2). Bij zachte materialen kan er tijdens transport in silowagens slijtage ontstaan,

waardoor zeer fijn stof wordt gevormd dat bij een filterspoeling verdwijnt en als materiaalverlies moet worden beschouwd.

De grondstof van Devonische oorsprong is een grijze kalksteen, terwijl de Jurasteen wit is. Het filtermateriaal wordt gebroken, gezeefd en geleverd in zakken van 50 kg of in bulkwagens van minimaal 20 ton. In de praktijk worden de zeefmaten 1,2-1,8 mm, en 1,8-2,5 mm veel toegepast.

Grijze kalksteen bevat enig sulfide, dat vrijkomt als H_2S bij het spoelen van het filter. In open filters is de toepassing van dit filtermateriaal voor het dienstdoend personeel daardoor tamelijk onaangenaam. De filtraatkwaliteit wordt er echter niet noemenswaardig door beïnvloed. De grijze kleur is mogelijk tevens afkomstig van sporen grafiet (van Bennekom e.a., 1985).

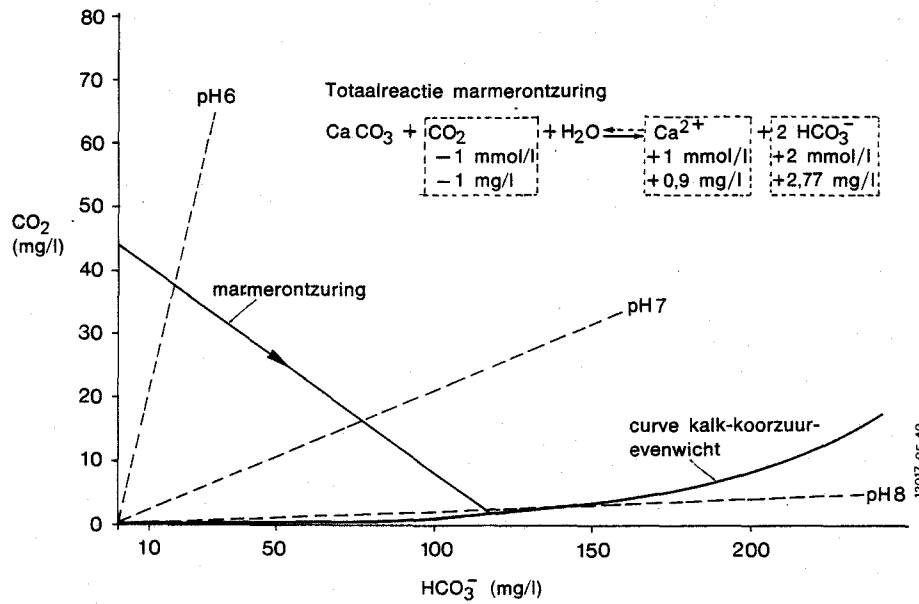
4.3 Werking van het ontzuringsmateriaal

De bruto ontzuringsreactie van kalkagressief water met kalksteen is de vergelijking van het zogenoemde kalk-koolzuur-evenwicht (1). Als de reactie noch naar links noch naar rechts verloopt, is het water niet kalkagressief en ook niet kalkafzettend, dus in evenwicht. Bij reactie van kalkagressief water met kalksteen betekent het bereiken van het kalk-koolzuur-evenwicht het einde van de reactie.

Het is dus een aflopende reactie. De aanvankelijk zeer hoge reactiesnelheid wordt steeds kleiner naarmate het evenwicht dichterbij wordt genaderd.

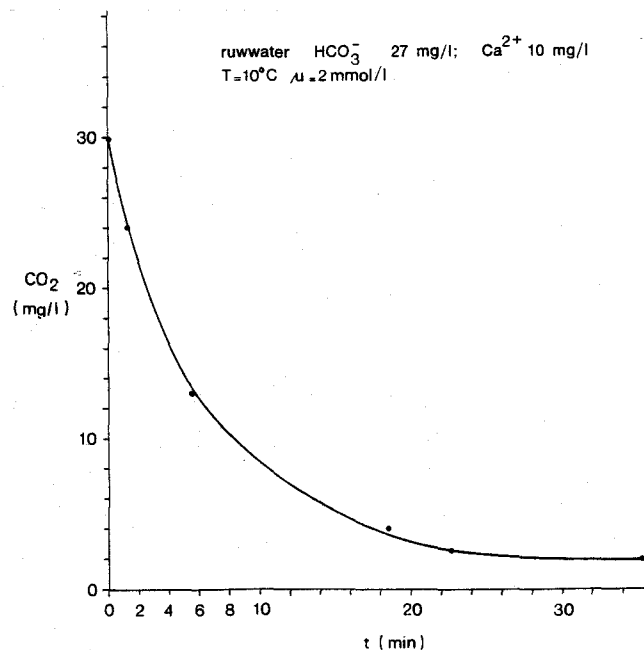
In afbeelding 4.1 is in een CO_2 - HCO_3 -diagram aangegeven, hoe het CO_2 en HCO_3 -gehalte verandert bij ontzuring met kalksteen. De reactie kan niet verder verlopen dan tot die samenstelling waarbij het kalk-koolzuur-evenwicht is bereikt.

De evenwichtscurve geeft de ligging van dit evenwicht onder bepaalde omstandigheden weer. Hetgeen hier is weergegeven, is slechts een voorbeeld en niet van toepassing in elke situatie.



Afbeelding 4.1 Verandering van het CO_2 - en HCO_3^- -gehalte bij ontzuring met kalksteen (marmer; Reijnen, 1980)

In afbeelding 4.2 is een voorbeeld gegeven van het verloop van het CO_2 -gehalte als functie van de schijnbare contacttijd met kalksteen. Duidelijk blijkt dat we te maken hebben met een aflopende reactie, die steeds langzamer verloopt naarmate het eindpunt dichtert wordt benaderd.

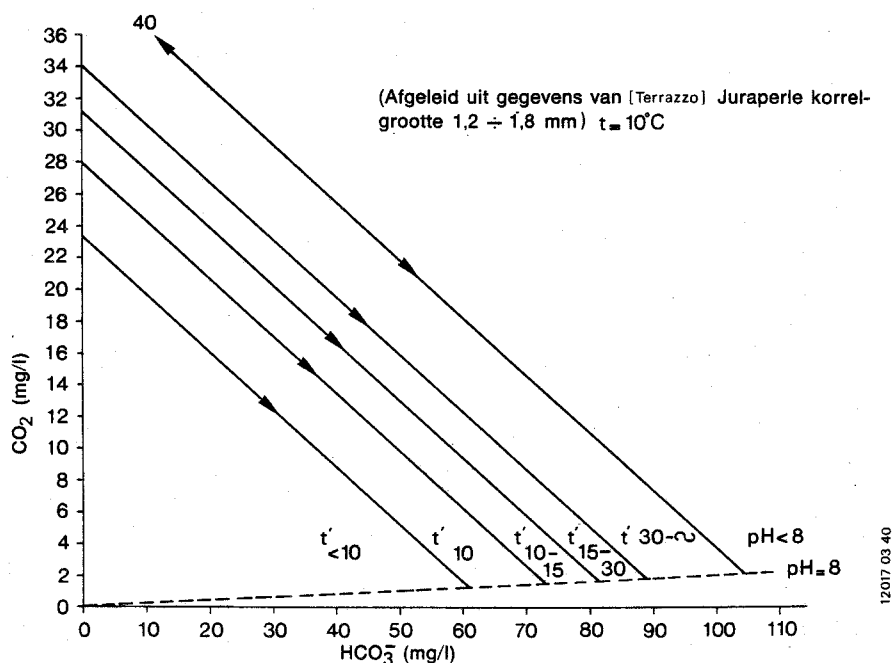


Afbeelding 4.2 Praktijkvoorbeeld van de afname van het CO_2 -gehalte als functie van de schijnbare contacttijd met kalksteen (Reijnen, 1980)

4.4 Toepassing van kalksteen

Kalksteen is bij uitstek geschikt voor ontzuring van zeer zwak gebufferd water, dat door reactie met kalksteen zoveel mogelijk in waterstofcarbonaat-gehalte stijgt.

De gehalten aan koolstofdioxide en waterstofcarbonaat in het ruwe water zijn niet alleen bepalend voor de watersamenstelling na ontzuring, maar zijn tevens van invloed op de tijd die nodig is wanneer men een pH=8 wil bereiken.



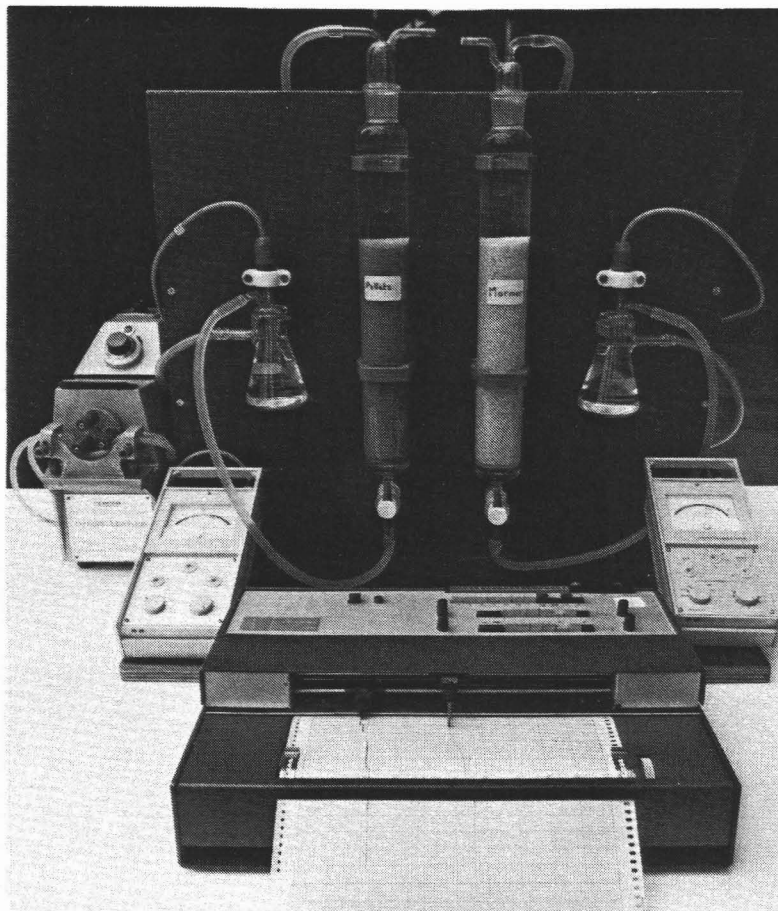
Afbeelding 4.3 Indicatie van de invloed van het gehalte CO₂ en HCO₃⁻ van het te ontzuren water op de benodigde schijnbare contacttijd voor het bereiken van een pH ≥ 8 (Reijnen, 1980)

In afbeelding 4.3 is in een CO₂-HCO₃⁻-diagram de relatie aangegeven tussen het CO₂- en HCO₃⁻-gehalte voor het kalksteenfilter en de benodigde schijnbare contacttijd voor het bereiken van pH = 8. Het is een globale indicatie, omdat meer factoren de samenstelling na het marmerfilter bepalen (Reijnen, 1980).

Uit de samenstelling van het ruwe water kan worden berekend welk waterstofcarbonaat-gehalte na ontzuring met kalksteen wordt bereikt. Duidelijk is dat voor volledige ontzuring van water dat na behandeling een waterstofcarbonaat-gehalte van meer dan 100 mg/l

heeft, lange contacttijden nodig zijn. Wanneer een lange contacttijd nodig is, kan zonder bezwaar een kalksteenbed met een hoogte van 3 meter worden toegepast. Om aan de eis niet agressief water te leveren te voldoen en om toch een acceptabele contacttijd te handhaven, kan een deel van het overtollige koolstofdioxide door ontgassing voorafgaande aan de filtratie worden verwijderd. De intensiteit van deze ontgassing kan worden aangepast aan de te verwijderen hoeveelheid koolstofdioxide.

Het waterstofcarbonaat-gehalte van het ontzuurde water zal dan lager zijn dan zonder ontgassing; de pH wordt echter hoger. De combinatie van ontgassing en filtratie door kalksteen wordt op verschillende plaatsen toegepast. Een gevolg van het ontgassen is dat ook het materiaalverbruik wordt beperkt.



Afbeelding 4.4 Proeffilters voor het bepalen van het contacttijd met kalksteen en onthardingskorrels (Reijnen, van Paassen, 1985)

4.5 Praktijkervaringen

Ontzuring met kalksteen levert een zeer constante watersamenstelling op. De pH kan niet te hoog oplopen. Filters kunnen daardoor intermitterend belast worden en er hoeven geen speciale maatregelen genomen te worden voor het vullen en bijvullen van filters. Doorgaans wordt met kalksteen bijgevuld als circa 10% van het filterbed is verbruikt. De pH verandert dan nauwelijks. Er is weinig toezicht en onderhoud nodig en evenmin zijn er ingewikkelde regelprocessen nodig.

In de kalksteenfilters kan ontzuring goed gecombineerd worden met ontijzering, ontmanganing en nitrificatie. De stelling dat kalksteenfilters nagenoeg geen ontijzering of ontmanganing verdragen, stamt van voor de Tweede Wereldoorlog, toen men kalksteenfilters hooguit enkele malen per jaar spoelde met een spuitlans en een grotere korreldiameter toepaste (Reijnen, 1979).

Ten opzichte van dolomietfilters heeft werken met kalksteenfilters één nadeel. Door de lagere reactiesnelheid moet de filterinstallatie groter zijn. De investeringskosten zijn daardoor hoger, de variabele kosten daarentegen lager (zie paragraaf 8.5).

Kalksteen wordt het meest toegepast in de korrelmaat 1,2-1,8 mm. De diameter van de korrels neemt tijdens het filterproces af en kleinere korrels ontzuren sneller dan grotere. Desondanks verdient het aanbeveling om bij de zeefmaat 1,2-1,8 mm de eis te stellen dat het gewicht aan korrels met de ondermaat < 1,2 mm niet meer dan 5% mag bedragen. Fijnere delen worden makkelijk uitgespoeld en verhogen het spoelverlies (van Paassen, Reijnen, 1981).

Vanwege de verschillen in materiaalkwaliteit valt te overwegen bij levering direct een korrelgrootte-analyse uit te voeren. Bij zachte kalksteen kan door transport veel stof ontstaan.

Kalksteen wordt doorgaans in bulkwagens aangevoerd en opgeslagen in een voorraadsilo. Daar bij het vullen van de silo veel stof vrijkomt, is een stoffilter op de ontluchting noodzakelijk.

De filters worden bijgevuld door de kalksteen met water te transporteren door een vulleiding. Dit voorkomt stofvorming boven de filters.

4.6 Verbruik van kalksteen

Uit de reactievergelijking blijkt dat 1 mol CO_2 (mol. gewicht 44 gram) reageert met 1 mol CaCO_3 (mol. gewicht 100 gram). Het theoretisch verbruik aan filtermateriaal is dus 2,3 gram per gram CO_2 . Door de leveranciers wordt een materiaalverbruik inclusief spoelverliezen opgegeven van 2,5 gram per gram CO_2 . De waarde komt goed overeen met de praktijk in Nederland (van Bennekom, e.a., 1986).

Kalksteen kost momenteel (1-9-1987) f 125,- per ton. Dit komt neer op materiaalkosten van 0,03 cent per gram CO_2 .

4.7 Conclusie

Voor ontzuring van zeer zachte watersoorten is filtratie over kalksteen een geschikt proces en ook erg economisch, indien de ontzuring gecombineerd wordt met ontijzering, ontmanganing en nitrificatie in één filter.

4.8 Literatuur

Bennekom, C.A. van; Beltman, G.J.; Scholten, J.C., Onderzoek naar de werking van grijs marmer als ontzuringsmateriaal. Stichting Waterlaboratorium Oost, 1985 (niet gepubliceerd).

Bennekom, C.A. van; Kraayvanger, H.B.M.; Reijnen, G.K.; Dorsthorst, H.J.B. te, Ontzuring door filtratie over kalksteen en door loogdosering op P.S. La Cabine. Stichting Waterlaboratorium Oost, 1986 (niet gepubliceerd).

Paassen, J.A.M. van; Reijnen, G.K., Het vergelijken van de ontzuringssnelheid van enige kalksteensoorten en onthardingspellets. SWI 372. Nieuwegein (KIWA), 1981. (Niet openbaar)

Reijnen, G.K., Marmerontzuring, een oud proces met nieuwe perspectieven. H_2O 12, 1979, 290-295.

Reijnen, G.K., Conditionering van water door filtratie over marmer. H_2O , 1980, 618-621.

Reijnen, G.K.; Paassen, J.A.M. van, Ontzuren met onthardingspellets biedt perspectief. H_2O , 1985, 34-37.

5 ONTZUREN DOOR FILTRATIE OVER DOLOMITISCHE MATERIÄLEN
C.A. van Bennekom

5.1 Inleiding

In 1976 is Mededeling nr. 47 van het KIWA, getiteld "Ontzuring van water met behulp van dolomitisch filtermateriaal" (Reijnen, 1976), verschenen. In dit rapport staan een groot aantal gegevens over



Afbeelding 5.1 Silo en filter voor dolomitisch filtermateriaal.
Pompstation Heumensoord

dolomitische filtermaterialen vermeld. Het dient daarom als basis voor deze bijdrage aan de KIWA-Mededeling over diverse ontzuringstechnieken.

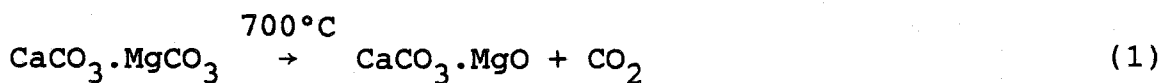
Behalve aan KIWA-Mededeling nr. 47 zijn de ontzuringgegevens ontleend aan een onderzoek naar de grootte van het verbruik van dolomitsch filtermateriaal dat door het Waterlaboratorium-Oost is uitgevoerd bij pompstation Heumensoord te Nijmegen (van Bennekom, 1983).

5.2 Enkele materiaalgegevens

5.2.1 Samenstelling

Dolomitische gesteenten bestaan uit mengkristallen van calciumcarbonaat en magnesiumcarbonaat. Om halfgebrande dolomiet te verkrijgen, wordt een dolomiet gekozen dat licht verontreinigd is met FeSiO_3 . Dit bevordert de slijtvastheid van het materiaal. Eerst wordt het gesteente gebroken tot een korrelgrootte die in ontzuringfilters kan worden toegepast. Daarna wordt het in een oven verhit tot 700°C .

Het magnesiumcarbonaat verlies daarbij CO_2 en wordt omgezet in MgO :



Het materiaal blijft tijdens en na het verhitten massief en wordt halfgebrande dolomiet genoemd.

Synthetische dolomitische filtermaterialen worden gevormd door het dolomitische gesteente te gloeien bij 1500 à 1700°C , waarbij ook het calciumcarbonaat CO_2 afstaat en het dolomiet in poeder uiteenvalt. Dit doodbranden wordt gevolgd door hercarbonisatie, waarbij het calciumoxide weer wordt omgezet in calciumcarbonaat. Er ontstaan dan ronde poreuze korrels met een groot inwendig oppervlak (uitgebreide fabricagebeschrijving door Reijnen, 1976). Qua chemische samenstelling bestaat er weinig verschil tussen half-

gebrand en synthetisch materiaal. Het verschil betreft vooral de inwendige porositeit. Synthetisch filtermateriaal is daardoor aanvankelijk actiever dan halfgebrande dolomiet.

Als gevolg van het fabricageproces is het gehalte aan CaO bij synthetisch materiaal over het algemeen iets hoger dan bij halfgebrande dolomiet. In het verleden hebben zich problemen voorgedaan bij de fabricage van synthetische dolomiet; door een fabricagefout bevatte het materiaal te veel CaO. In reactie daarop hebben veel gebruikers een alternatief produkt gezocht (halfgebrande dolomiet of kalksteen).

Tegenwoordig is het synthetische materiaal van constante kwaliteit en is het CaO-gehalte laag (<1%).

5.2.2 Toepassing

Dolomitische filtermaterialen kunnen worden toegepast als het ruwe water (sterk) agressief is, een laag waterstofcarbonaat-gehalte heeft en weinig ijzer en mangaan bevat. Het voordeel van dolomitische filtermateriaal ten opzichte van kalksteen is de veel grotere activiteit; de filtratiesnelheid die kan worden toegepast is hoger (20-25 m/h) dan in kalksteenfilters. Deze snelheid vergroot de kans op ijzerdoorslag. De hoge filtratiesnelheid houdt tevens in, dat de omvang van de filterinstallatie beperkt kan blijven. De dikte van het filterbed dient echter niet te groot te worden gekozen om het filterbed goed los te kunnen spoelen. Een grotere filterbeddikte dan 2 meter is daarom niet aan te bevelen.

In de praktijk is gebleken, dat het gebroken halfgebrande materiaal tijdens transport en opslag in de silo meer aan slijtage onderhevig is dan het synthetische materiaal. Hierdoor neemt de fijne fractie (stof) in de filters iets toe.

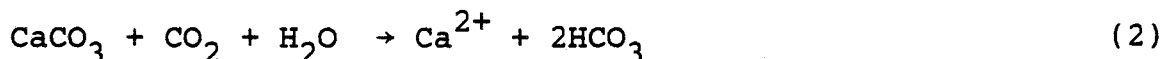
5.3 Ontzuring met dolomitisch filtermateriaal

Dolomitisch filtermateriaal bestaat voor circa 50% uit CaCO_3 en voor 50% uit MgO (% uitgedrukt in mol CaCO_3 respectievelijk MgO

per mol dolomitisch filtermateriaal). De ontzuring wordt verzorgd door beide bestanddelen.

- Ontzuring met calciumcarbonaat

De ontzuring vindt plaats door de directe reactie van het koolstofdioxide in het water met calciumcarbonaat:



Naarmate het evenwicht dichter wordt benaderd, gaat de reactie trager verlopen. Voor een goede ontzuring moet de contacttijd tussen het water en het filtermateriaal groot zijn. Water dat uitsluitend met calciumcarbonaat ontzuurd wordt, kan door gebrek aan contacttijd in het filter na filtratie nog wel enigszins kalkagressief zijn, maar zal nooit het kalk-koolzuur-evenwicht passeren, dat wil zeggen kalkafzettend worden.

- Ontzuring met magnesiumoxide

Het essentiële verschil tussen ontzuring met calciumcarbonaat en ontzuring met magnesiumoxide zit hem in de manier waarop het materiaal in oplossing gaat. Bij calciumcarbonaat is dit de reactie met het CO_2 in het water, die stopt bij het kalk-koolzuur-evenwicht. Magnesiumoxide gaat in oplossing zonder dat daarbij het koolstofdioxide-gehalte een rol speelt:



Het oplossen van magnesiumoxide heeft door de vorming van hydroxyl-ionen invloed op de pH van het water. Bij evenwicht is deze 10 à 11. De ontzuring is in feite een volgreactie op het oplossen van MgO :

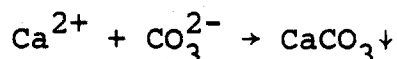


Het is duidelijk dat het kalkkoolzuur-evenwicht bij het in oplossing gaan van magnesiumoxide geen rol speelt. In feite ge-

draagt magnesiumoxide zich als een base. Indien de contacttijd tussen het magnesiumoxide en het water lang genoeg is, gaat zoveel magnesiumoxide in oplossing, dat ook carbonaat wordt gevormd:



In aanwezigheid van calcium slaat dan calciumcarbonaat neer. Het water is over het kalk-koolzuur-evenwicht heen en is kalkafzettend geworden:



Door de hoge filtratiesnelheid die in dolomietfilters wordt toegepast, bereikt de pH geen extreem hoge waarde en voorkomt men dat het water sterk kalkafzettend wordt. Bij stilstand loopt de pH wel verder op, als gevolg van oplossen van magnesiumoxide en bestaat de kans op kalkafzetting en "samenkitten" van filtermateriaal. Om die reden dient het stilzetten van filters zo veel mogelijk te worden voorkomen.

5.4 Verbruik van dolomitisch filtermateriaal

5.4.1 Theorie en praktijk

Door de leveranciers wordt een materiaalverbruik inclusief spoelverliezen genoemd van 1,3 gram per gram CO_2 . Bij deze opgave wordt er waarschijnlijk van uitgegaan, dat beide materialen gelijkmatig worden verbruikt en dat de kwaliteitsveranderingen eindigen bij het kalk-koolzuur-evenwicht.

Uit de reactievergelijkingen 2 tot en met 4 blijkt dat de ontzuringcapaciteit van magnesiumoxide twee maal zo groot is als die van calciumcarbonaat. Bij gelijkmatig verbruik houdt dit in, dat calciumcarbonaat eenderde deel van het agressieve koolstofdioxide wegneemt en magnesiumoxide tweederde deel.

Per mol CO_2 wordt dan eenderde mol CaCO_3 en eenderde mol MgO verbruikt. Het materiaalverbruik is 1,06 gram per gram CO_2 . Het res-tant moet aan spoelverliezen worden toegerekend.

Deze benaderingswijze gaat echter voorbij aan de volgende aspecten:

- de ontzuring met magnesiumoxide verloopt veel sneller dan die met calciumcarbonaat. Als het ontzuringsmateriaal in het buitenoppervlak voldoende magnesiumoxide bevat, zal de ontzuring uitsluitend of vrijwel uitsluitend door dit materiaal worden verzorgd. Beide bestanddelen gaan dus niet gelijkmatig in oplossing. Het gehalte aan magnesiumoxide in het filtermateriaal dat aanvankelijk 50% was, daalt hierdoor en de activiteit van het materiaal neemt af;
- het oplossen van magnesiumoxide stopt niet bij het kalk-koolzuur-evenwicht. Bij het overschrijden van dit evenwicht gaat er meer ontzuringsmateriaal in oplossing dan nodig is;
- na het passeren van het kalk-koolzuur-evenwicht is het water kalkafzettend geworden. Daardoor zal calciumcarbonaat op de dolomietkorrels neerslaan, wat opnieuw de verhouding magnesiumoxide -calciumcarbonaat doet veranderen. Omdat het calciumcarbonaat ook neerslaat op het magnesiumoxide in het buitenoppervlak, wordt het oplossen daarvan geremd.

Als de hoeveelheid neergeslagen calciumcarbonaat equivalent zou zijn met de overmaat opgelost magnesiumoxide zou het materiaal alleen minder actief zijn geworden en was er van een meerverbruik geen sprake geweest. Dit is echter niet het geval en wel om de volgende redenen:

- verschuiving van de evenwichts-pH. De evenwichts-pH in een systeem is afhankelijk van de concentraties aan Ca^{2+} en HCO_3^- . Door verlaging van deze concentraties stijgt de evenwichts-pH. Bij het neerslaan van CaCO_3 nemen beide concentraties af en stijgt dus inderdaad de evenwichts-pH. Hierdoor stopt het proces van kalkafzetting sneller dan wanneer het evenwicht niet zou

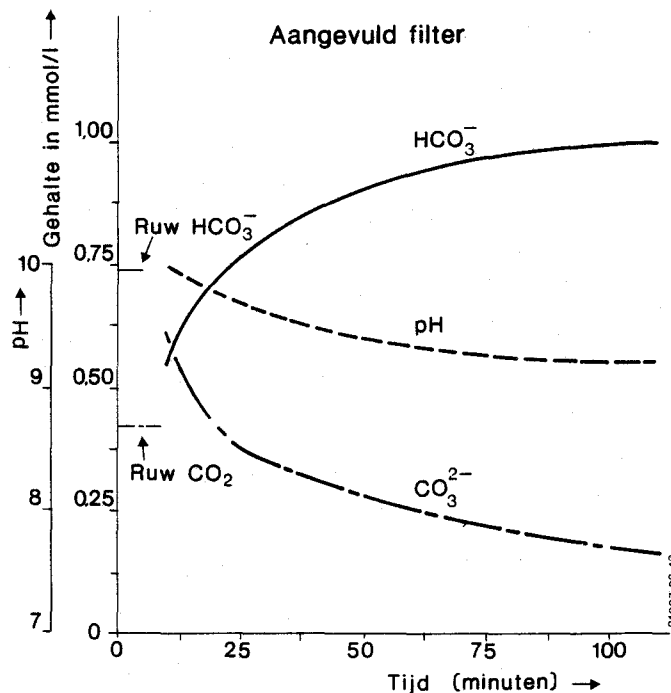
zijn beïnvloed;

- geringe drijvende kracht. In feite wordt het kalk-koolzuur-evenwicht nu van de andere zijde, de onthardingskant benaderd. Ook hierbij kan worden geconstateerd, dat naarmate het evenwicht dichter wordt benaderd het proces steeds trager gaat verlopen; het evenwicht wordt niet bereikt.

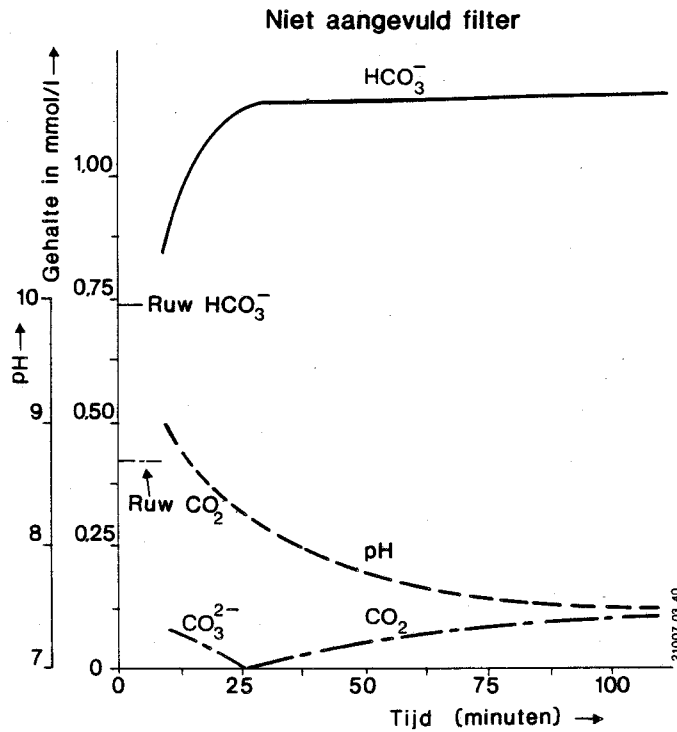
5.4.2 Meting van het materiaalverbruik

Hoe groot het materiaalverbruik in werkelijkheid is, kan het best worden duidelijk gemaakt aan de hand van metingen die bij pompstation Heumensoord met synthetisch dolomitisch filtermateriaal zijn uitgevoerd. Na een periode van stilstand zijn twee filters in bedrijf genomen, waarvan er één zojuist was bijgevuld met nieuw materiaal.

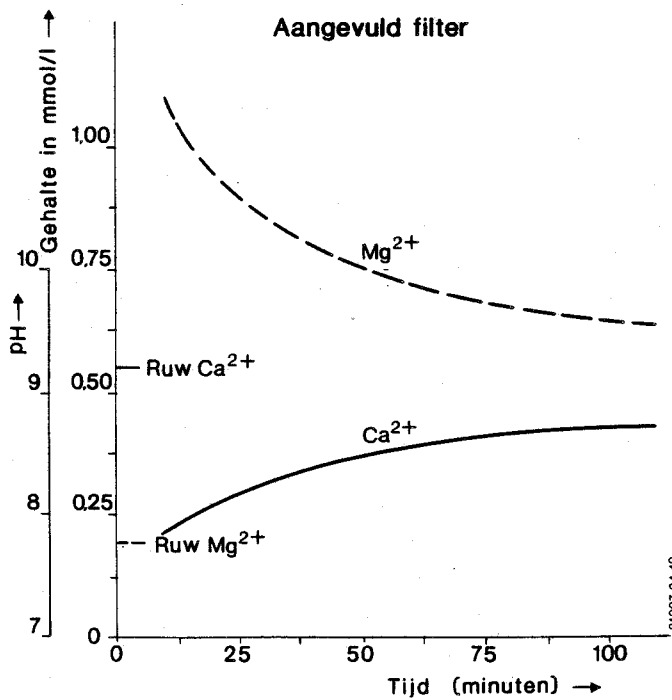
De resultaten zijn weergegeven in afbeelding 5.2 tot en met 5.5



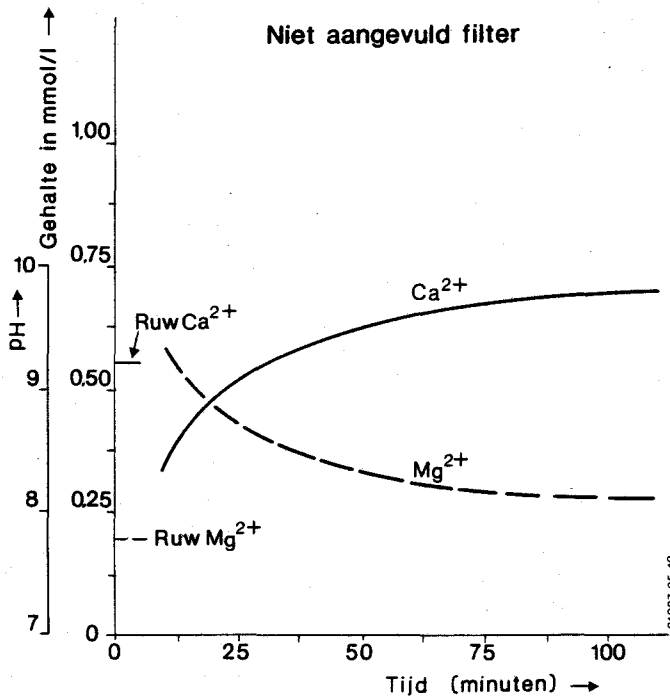
Afbeelding 5.2 Verandering van de pH en het HCO_3^- en CO_3^{2-} -gehalte na het starten van een aangevuld filter



Afbeelding 5.3 Verandering van de pH en het HCO₃⁻ en CO₃²⁻-gehalte na het starten van een niet aangevuld filter



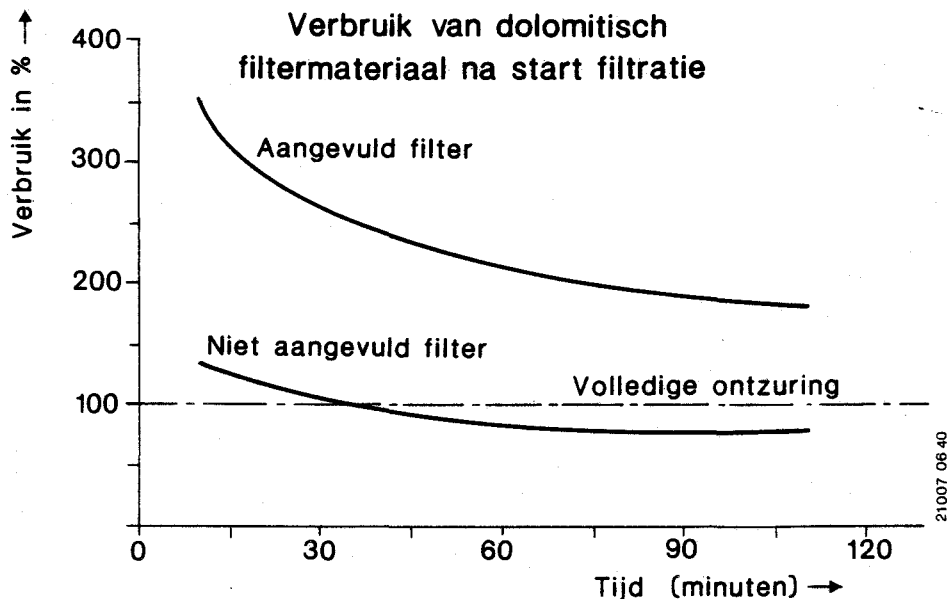
Afbeelding 5.4 Verandering van de gehalten Ca²⁺ en Mg²⁺ na het starten van een aangevuld filter



Afbeelding 5.5 Verandering van de gehalten Ca^{2+} en Mg^{2+} na het starten van een niet aangevuld filter

In een aangevuld filter lost veel magnesiumoxide op. De pH stijgt tot 10. Door afzetting van calciumcarbonaat op het filtermateriaal is gedurende de eerste uren het calciumgehalte in het filtraat aanzienlijk lager dan in het ruwe water. Het water bevat carbonaat.

In een filter dat reeds geruime tijd niet is aangevuld, is gedurende het eerste uur meer magnesiumoxide bij de ontzuring betrokken dan daarna. Gedurende het eerste halfuur wordt in het filter nog calciumcarbonaat afgezet. Daarna is het calciumgehalte in het filtraat hoger dan in het ruwe water en heeft het calciumcarbonaat dus ook aan de ontzuring bijgedragen. De ontzurende werking van dit filter is echter sterk gedaald. Vanaf circa 25 minuten na de start bevat het filtraat weer CO_2 . Het gehalte stijgt tot 0,11 mmol/l na twee uur. De pH is daarbij gedaald tot 7,5 en de ontzuring is dus onvolledig. Dit wordt ook duidelijk uit afbeelding 5.6.



Afbeelding 5.6 Verbruik van dolomitisch filtermateriaal na het starten van een aangevuld en een niet aangevuld filter

Als het verbruik dat nodig is voor volledige ontzuring op 100% wordt gesteld, kan voor elke meting het materiaalverbruik worden berekend en in een percentage uitgedrukt. Van het aangevulde filter blijkt veel meer materiaal (MgO) in oplossing te gaan dan voor ontzuring nodig is. Het verbruik is aanvankelijk zelfs 3,5 maal hoger. Nadien neemt het meerverbruik weliswaar af, maar nog gedurende lange tijd gaat een deel van het ontzuringsmateriaal in feite verloren.

In het niet aangevulde filter wordt kort na de start eveneens meer filtermateriaal verbruikt dan voor ontzuring nodig is. Later verandert dit, maar is de ontzuring onvolledig.

De praktijk wijst uit dat door bovengenoemde oorzaken het materiaalverbruik hoger is dan door de leveranciers wordt opgegeven. In Nijmegen bedroeg het materiaalverbruik over een reeks van jaren 1,55 à 1,60 gram per gram CO₂.

Een deel van het meerverbruik bestaat, zoals reeds eerder is vermeld, uit spoelverlies. Uit een controle is gebleken, dat door preferent oplossen van magnesiumoxide de verhouding tussen calciumcarbonaat en magnesiumoxide veranderde van 1:1 in nieuw mate-

riaal (zie paragraaf 5.3) naar circa 1,5:1 in uitgespoeld fijn filtermateriaal.

5.5 Consequenties voor de praktijk

Met de ontzuringprocessen die bij gebruik van dolomitisch filtermateriaal een rol spelen, moet bij de bedrijfsvoering terdege rekening worden gehouden. Dit geldt met name voor de gevolgen die afzetting van calciumcarbonaat in het filter kan hebben:

- voor vulling van een filter.

Een filter kan niet in één keer worden gevuld. Als een volledig nieuw gevuld filter in bedrijf wordt genomen, zal er zoveel calciumcarbonaat gaan neerslaan, dat samenkitting van filtermateriaal vrijwel niet te voorkomen is. Daarom wordt het filter eerst gevuld met slechts circa eenderde van het filtermateriaal en wordt het na enige tijd geleidelijk aan bijgevuld (Reijnen, 1976);

- bijvullen van een filter.

Als een filter wordt bijgevuld, lost uit dit nieuwe materiaal aanvankelijk veel MgO op. Vaak loopt de pH op tot 9,5 à 10 en is het water kalkafzettend.

Om de pH van het uitgaande water niet te sterk te laten variëren, moet bij pompstations met meer filters het bijvullen niet bij alle filters tegelijk plaatsvinden, maar is spreiding over de tijd gewenst. Kort na het bijvullen is het risico van kalkafzetting en dus samenkitting van filtermateriaal het grootst;

- uitschakeling van filters.

Tijdens stilstand kan de pH van water in dolomietfilters tot hoge waarden oplopen, waardoor de kans op kalkafzetting sterk toeneemt. Stilstand van filters houdt dus een risico in. De leveranciers wijzen er in hun werkbladen op, dat synthetische dolomiet slechts mag worden toegepast in continu bedreven filters;

- filterspoeling.

Dolomitische filters moeten frequent worden gespoeld om samenkitting van filtermateriaal tegen te gaan. In tegenstelling tot

andere filters speelt hier de drukval geen enkele rol bij de bepaling van het tijdstip waarop de filters moeten worden gespoeld. Belangrijk is een intensieve luchtspoeling, die door zijn schurende werking eventueel samengekitte korrels losbreekt;

- beperking van het materiaalverbruik.

Het materiaalverbruik kan in theorie worden beperkt door regeling van de contacttijd in het filter. Door de filtratiesnelheid te sturen op de pH van het filtraat, kan een overmatig verbruik worden tegengegaan. Dit zou inhouden dat de filtratiesnelheid in pas bijge vulde filters hoog en in filters met oud materiaal laag moet zijn.

5.6 Verwijdering ijzer, mangaan en ammonium

De afzetting van ijzer- en mangaanoxiden op het filtermateriaal heeft een negatieve invloed op de ontzurende werking ervan. De gehalten aan deze bestanddelen in het ruwe water mogen niet hoger zijn dan 0,5 respectievelijk 0,05 mg/l (werkbladen leveranciers). In de praktijk is gebleken, dat de verwijdering van ijzer in dolomietfilters doorgaans goed verloopt, zelfs nog bij ijzergehalten tot 1 mg/l.

De ontmanging is meestal onvolledig als gevolg van een tweetal oorzaken:

- door de frequente en intensieve spoeling met lucht wordt het katalytische laagje mangaanoxide op de korrel voortdurend beschadigd en gedeeltelijk verwijderd;
- daarnaast loopt bij bijvulling van het filter en tijdens stilstand de pH zo ver op, dat dooroxidatie van de katalytische mangaanverbinding optreedt. Beide verschijnselen hebben een negatief effect op de mangaanverwijdering (Graveland, 1971).

De oxidatie van ammonium (nitrificatie) is een bacterieel proces. Bij een hoge pH (>9) sterven nitrificerende bacteriën af. Aangezien deze pH-waarde in dolomitische filters regelmatig wordt bereikt, komt de nitrificatie daarin niet op gang. Overigens is het

voorkomen van ammonium in water dat op deze wijze wordt ontzuurd een zeldzaamheid.

5.7 Kosten filtermateriaal

Synthetisch dolomitisch filtermateriaal kost circa f 600,- per ton en halfgebrand circa f 400,- per ton (april 1987). Bij een verbruik van 1,6 gram filtermateriaal per gram agressief CO₂ bedragen de materiaalkosten:

- . synthetisch materiaal: 0,10 cent per gram CO₂;
- . halfgebrand materiaal: 0,07 cent per gram CO₂.

5.8 Samenvatting

Dolomitische filtermaterialen kunnen worden toegepast voor ontzuring van zwakgebufferd agressief water. De snelheden waarmee de filters worden bedreven zijn hoog, zodat de installatiekosten beperkt blijven (zie 8.4). De samenstelling van het ontzuringsmateriaal in het filter verandert geleidelijk en daardoor neemt de activiteit af. Na bijvulling met nieuw materiaal kan het water kalkafzettend worden, wat tot samenkitting kan leiden. Om dit te voorkomen, moeten filters met dolomitisch materiaal frequent worden gespoeld. Een continu bedrijf van filters is gewenst, vooral bij gebruik van synthetisch filtermateriaal.

Het materiaalverbruik is groter dan door de leveranciers wordt opgegeven. De oorzaak hiervan is, dat het oplossen van dolomiet niet uitsluitend afhankelijk is van het gehalte aan agressief CO₂. De verwijdering van ijzer en mangaan werkt negatief op de ontzuring. De ontmanganing verloopt doorgaans onvolledig en de nitrificatie verloopt niet.

5.9 Literatuur

Bennekom, C.A. van, Magno-verbruik pompstation Heumensoord te Nijmegen, 1983, (niet gepubliceerd).

Graveland, A., Verwijdering van mangaan uit grondwater. (Proefschrift). Delft. (Delftsche uitgevers maatschappij N.V.) 1971.

Reijnen, G.K., Ontzuring van water met behulp van dolomitisch filtermateriaal. Mededeling nr. 47, Rijswijk (KIWA), 1976.

6 ONTZUREN DOOR DOSEREN VAN CALCIUMHYDROXIDE

P. Hiemstra

6.1 Inleiding

Calciumhydroxide is een alkalisch materiaal, dat tegenwoordig nog maar weinig wordt gebruikt voor het ontzuren van grondwater. Het bekendste en tevens grootste gebruiksdoel is momenteel de ontharding van hard (grond) water. Voor nadere informatie over het gebruik van kalk voor ontharding wordt verwezen naar Kostense (1988).

De naam kalk is enigszins verwarrend, omdat deze naam voor verschillende verbindingen van calcium gebruikt wordt, te weten calciumcarbonaat, calciumoxide en calciumhydroxide. Het gaat in dit hoofdstuk met name om het gebruik van calciumhydroxide.

Nadat op de materiaaleigenschappen is ingegaan, zullen de toepassingsmogelijkheden en enkele gegevens uit de praktijk aan de orde komen.

6.2 Materialen en eigenschappen

Zoals in de inleiding reeds vermeld is, worden met de naam kalk drie verschillende produkten aangeduid. Dit zijn calciumcarbonaat, calciumoxide en calciumhydroxide. De laatste twee produkten worden gefabriceerd uit kalksteen of schelpen.

6.2.1 Calciumcarbonaat (CaCO_3)

Het in de natuur veel voorkomende kalksteen (ook wel marmer, koolzure kalk of krijt genaamd) bestaat voor een zeer groot gedeelte uit calciumcarbonaat. Kalksteen wordt in veel dagbouw gewonnen, daar waar het gesteente direct aan de oppervlakte komt. Groeven in België en Duitsland voorzien een groot gedeelte van de Nederlandse markt (Akse e.a., 1986). In het verleden werden schelpen veel als bron van calciumcarbonaat gebruikt.

6.2.2 Calciumoxide (CaO)

Calciumoxide wordt ook wel gebrande of ongebluste kalk genoemd. Het is een wit, amorf poeder met een smeltpunt van 2572°C. Calciumoxide ontstaat door het branden van kalksteen of schelpen ("calcineren"), waarbij koolstofdioxide ontwijkt. Voor dit proces is veel warmte nodig. De reactie verloopt bij 900°C volgens de volgende vergelijking:

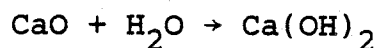


Het proces wordt uitgevoerd in kalkbranderijen. Is het uitgangspunt kalksteen, dan noemt men het produkt kluitkalk; als men van schelpen uitgaat heet het produkt schelpkalk. Na het branden wordt het ontstane produkt gemalen en gesorteerd in verschillende fijnheden. Gebrande kalk is, tenzij afgesloten bewaard, niet stabiel. Met koolstofdioxide uit de lucht treedt langzaam recarbonisatie op; met water ontstaat kalkhydraat.

6.2.3 Calciumhydroxide (Ca(OH)₂)

Een andere naam voor calciumhydroxide is gebluste kalk. Het is een wit, poedervormig produkt, waarvoor men de naam kalkhydraat, poederkalk of meelkalk nog wel eens tegenkomt.

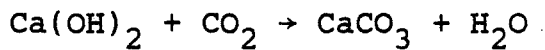
Calciumhydroxide ontstaat door het toevoegen van water aan gebrande kalk. Dit is een reactie waarbij veel warmte vrijkomt, die volgens de volgende reactievergelijking verloopt:



Tegenwoordig gebeurt dit blussen veelal fabrieksmatig door "droog" blussen, waarbij de watertoevoer wordt beperkt (Wiersma, 1979). Er ontstaat dan drooggebluste kalk.

Drooggebluste kalk is, indien redelijk beschermd, langdurig te bewaren. Het kan verstenen:

- door omzetting in calciumcarbonaat onder toetreding van koolstofdioxide uit lucht:



Men spreekt dan van luchtkalk of vette kalk;

- onder water (zonder toetreding van koolstofdioxide uit lucht) door de vorming van andere calciumzouten dan calciumcarbonaat, zoals silicaat en aluminaat. Men spreekt dan van waterkalk of hydraulische kalk (magere kalk).

Calciumhydroxide is een sterke base, die slecht oplosbaar is in water. De oplosbaarheid neemt af bij een oplopende temperatuur. Bij 10°C is de oplosbaarheid 22 mmol/l ofwel 1,63 gram/l. Er zijn twee waterige oplossingen van calciumhydroxide te onderscheiden, te weten kalkwater en kalkmelk:

- Kalkwater is een heldere oplossing van calciumhydroxide, waarbij niet meer dan de hoeveelheid die kan oplossen aan water is toegevoegd. Bij 10°C is de concentratie van een verzadigde oplossing 0,16 gewichtsprocenten;
- kalkmelk is een suspensie van kalk in water met een concentratie tot circa 10 gewichtsprocenten. Het is een witte, troebele suspensie, die veel voor doseringsdoeleinden in de waterbehandeling gebruikt wordt, omdat de concentratie van kalkwater laag is voor een efficiënte dosering.

6.3 Toepassing

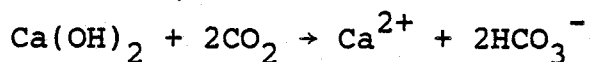
Bij de bereiding van drinkwater wordt veel meer gebruik gemaakt van gebluste kalk (Ca(OH)_2) dan van gebrande kalk (CaO). Als redenen hiervoor zijn aan te geven:

- voor een installatie die werkt met gebrande kalk zijn hogere investeringen nodig, met name door het benodigde blussen van gebrande kalk en de hiermee gepaard gaande warmte-ontwikkeling;
- bij gebrande kalk moet men aan de veiligheid denken. Oogbescherming is belangrijk in verband met de sterk alkalische werking.

Hoewel de prijs van gebrande kalk op gewichtsbasis circa 0-15% lager is dan die van gebluste kalk, is in het algemeen het gebruik van gebrande kalk pas de moeite van het overwegen waard bij een jaarverbruik boven 1000 ton (Wiersma, 1979). Bij het gebruik van kalk voor het ontzuren van grondwater ligt het jaarverbruik factoren lager dan 1000 ton. Overigens is gebluste kalk in het algemeen ook zuiverder dan gebrande kalk (Wiersma, 1979). In de navolgende subparagrafen zal dan ook alleen op de toepassing van gebluste kalk (Ca(OH)_2) worden ingegaan.

6.3.1 Ontzuring van zacht grondwater

Hierbij wordt koolstofdioxide uit water omgezet in waterstofcarbonaat volgens de volgende reactievergelijking:



Het bufferend vermogen neemt hierbij echter minder toe dan wanneer met kalksteen (CaCO_3) of dolomitisch filtermateriaal ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgO}$) ontzuurd wordt. Tevens vindt bij deze omzetting een kleine hardheidsverhoging van het water plaats, te weten 0,0114 mmol/l (0,064 °D) per gram gebonden koolstofdioxide.

Dit proces wordt onder andere toegepast bij de Waterleiding Maatschappij "Overijssel" N.V. (WMO) op het pompstation Havelterberg (Keller, 1959). Het zuiveringsproces bestaat uit drie stappen te weten: beluchting, dosering van kalkmelk en natfiltratie over grind. De laatste twee stappen vormen een alternatief voor natfiltratie over kalksteen.

Als voordeel van het gebruik van kalkmelk is te noemen dat een SI (verzadigingsindex) van 0 (Reijnen e.a., 1981) in principe te halen is.

Nadelen van het gebruik van kalkmelk ten opzichte van filtratie over kalksteen zijn:

- de bedrijfsvoering is ingewikkelder en storingsgevoeliger;

- per mg te verwijderen koolstofdioxide wordt de helft minder waterstofcarbonaat gevormd;
- de pH van het afgeleverde drinkwater is moeilijk constant te houden (de pH reageert niet lineair op de kalkdosering). Daarnaast is het continu meten van de pH in zacht water moeilijk;
- de pH wordt door de dosering in de meeste gevallen te hoog voor een optimale ontijzering. Voor een optimale ontijzering zijn pH-waarden lager dan circa 7,5 gewenst;
- de in de aangeleverde kalk aanwezige verontreinigingen beïnvloeden de kwaliteit van het afgeleverde drinkwater nadelig (zie ook: praktijkervaringen (6.5));
- er is veel preventief onderhoud nodig om verstoppingen (doseerleidingen, etcetera) te voorkomen.

6.3.2 Ontharding van hard grond- en oppervlaktewater

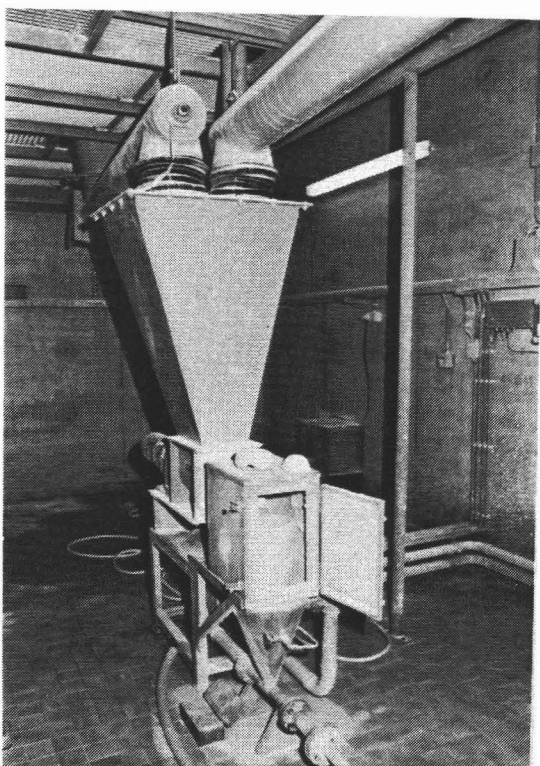
Hard grond- en oppervlaktewater kan (gedeeltelijk) onthard worden door kalkmelk toe te voegen (Blok, 1981; Kostense, 1988).

6.3.3 Overige toepassingen

Kalk is toepasbaar als coagulans en wordt daarnaast gebruikt in combinatie met andere coagulantia, zoals ijzer- of aluminiumverbindingen, waarbij de voornaamste functie veelal pH-correctie is.

6.4 Aanvoer, opslag en verwerking

De aanvoer van gebrande en drooggebluste kalk kan in zakken of in bulk geschieden. Afhankelijk hiervan moet er dan een installatie gekozen worden, die de kalk, veelal in de vorm van kalkmelk, aan het water doseert. Bij aanvoer in bulk wordt de kalk in silo's opgeslagen. Hierbij zijn speciale voorzieningen nodig om te komen tot een storingsvrije dosering, zoals trilnaalden of trilbodems om de zogenoemde brugvorming van kalk te voorkomen. Tevens is een goede silo vrij van dode hoeken en wordt vochtname door de kalk zoveel mogelijk tegengegaan (Wiersma, 1979).



Afbeelding 6.1 Installatie voor het bereiden van kalkmelk.
Pompstation Havelterberg

De aanvoer van kalk in zakken brengt enige handarbeid met zich mee voor het in het proces brengen van de kalk. Hierbij moet gelet worden op de arbeidsomstandigheden in verband met het kalkstof. Meer in het algemeen zijn goede stoffilters van groot belang, zowel bij kalk in zakken als in bulk, om de omgeving van opslag en verwerking schoon te houden. Voor aanvullende informatie over opslag en verwerking van kalk wordt verwezen naar Kostense (1988).

6.5 Praktijkervaringen

6.5.1 Samenstelling kalk

Geblyste kalk van een goede kwaliteit heeft een calciumhydroxidegehalte van minstens 92% en hoogstens 98%. Dit is afhankelijk van de groeve waar het uitgangsprодукt kalksteen wordt gewonnen.

Uit ervaringen van de Watermaatschappij "Overijssel" is gebleken, dat schelpkalk afkomstig van een schelpkalkbranderij 67% calcium-

hydroxide bevat. Dit maakt schelpkalk ongeschikt voor de bereiding van drinkwater.

Gebluste kalk bevat naast calciumhydroxide een aantal andere verbindingen (Wiersma, 1979) zoals magnesiumoxide (MgO , 0,3-1,5%), siliciumdioxide (SiO_2 , 0,3-1,5%) en overige oxiden ($Al_2O_3 + Fe_2O_3 + Mn_3O_4 + TiO_2$, 0,1-1%).

Met name aluminium in kalk kan leiden tot verhoogde aluminiumgehalten in het afgeleverde drinkwater. Analyses van gebluste kalk van verschillende leveranciers tonen aan, dat er zich circa 1100 mg aluminium per kg droge stof in kalk kan bevinden. Dit betekent bijvoorbeeld bij een dosering van 10 gram kalk per m^3 water, dat het aluminiumgehalte van het afgeleverde drinkwater met 11 $\mu g/l$ kan stijgen. Dit kan een probleem vormen voor thuisdialysepatiënten, aangezien de dialyse-apparatuur vanaf circa 20 $\mu g Al/l$ problemen krijgt.

De norm voor aluminium volgens het Herziene Waterleidingbesluit (1984) bedraagt overigens voor het afgeleverde drinkwater 200 $\mu g Al/l$.

6.5.2 Technische problemen

Niet opgeloste kalk en verontreinigingen in kalk kunnen aanleiding geven tot het vervuilen van kelders, het verstopt raken van leidingen, het vastraken van afsluiters, enzovoorts. (Rácz e.a. 1986). Het verdient daarom aanbeveling om na een kalkdosering een filtratiestap te plaatsen. Wel dient dan bedacht te worden, dat kalkdosering aanleiding geeft tot vorming van een sliblaag op het filtermateriaal. Deze sliblaag geeft extra bedweerstand. Door een dergelijke filtratiestap is het echter wel mogelijk een gedeelte van het door de kalk aan het water toegevoegde aluminium af te vangen. Door de WMO uitgevoerd (beperkt) onderzoek levert echter geen eenduidig beeld over de omvang van dit gedeelte op. Wel meet de WMO in het afgeleverde drinkwater van pompstation Havelterberg een flink verhoogde MFI ($5,0 s/l^2$) ten opzichte van met kalksteen bereid drinkwater (MFI circa $1,1 s/l^2$). De MFI (membraan-filtratie-index) is een maat voor de verstoppingsnelheid van een membraanfilter door in het water aanwezige deeltjes (Schipper en Verdouw, 1979). Hoe meer deeltjes aanwezig zijn, des te sneller is

een membraanfilter verstopt en des te hoger is de MFI.

Verder blijkt in de praktijk, dat voor de bereiding van een kalkmelksuspensie met een constante concentratie goede apparatuur noodzakelijk is.

Er zijn aanwijzingen dat naarmate de kalk zuiverder is, de korrels kleiner kunnen zijn; hierdoor zou de loopbaarheid van de kalk in de silo's ongunstig worden beïnvloed.

Een nieuwe ontwikkeling is het gebruik van niet sedimenterende kalkmelk (Stetter e.a, 1987). Het is een suspensie van 20% calciumhydroxide in water. De gemiddelde grootte van de gesuspendeerde deeltjes is 2 μm . Daardoor is volgens Stetter roeren overbodig en is de reactiesnelheid hoog.

In Nederland is hiermee nog geen ervaring opgedaan.

6.6 Kosten

Drooggebluste kalk kost circa f 165,- per ton (af fabriek, september 1987). Bij levering in bulk (25 ton) komt hier aan vrachtkosten circa f 30,- per ton bij. Bij een verbruik van 0,84 gram kalk per gram te binden koolstofdioxide bedragen de materiaal-kosten dan 0,018 cent per gram CO_2 .

6.7 Conclusie

Gezien de nadelen van het gebruik van gebluste kalk (calciumhydroxide) bij de ontzuring van grondwater, is deze ontzuringsmethode geenszins aan te bevelen. Het is van belang om eerst na te gaan of andere ontzuringsmethoden (zoals filtratie over kalksteen) realiseerbaar zijn.

Bij het gebruik van kalk voor ontzuring van grondwater zijn de volgende punten van belang:

- een SI van nul is bereikbaar;
- selecteer een goede kwaliteit kalk;
- voorkom stof- en brugvorming bij opslag en verwerking van kalk;
- installeer een optimale dosering menging en pH-regeling;

- pas een filtratiestap na de kalkdosering toe. Dubbellaagsfilters kunnen hierbij een oplossing bieden voor problemen met de bedweerstand;
- zorg voor een (preventief) onderhoudsschema in verband met vervuiling en verstopping.

6.8 Literatuur

Akse, H.A.; Spitsbergen, U.; Kamphuis, B.; Vincent, Ch.J., Vergelijkend kalkonderzoek (1), I²-Procestechologie 41, 1986, 47-50.

Blok, J.W., Methodieken centrale ontharding. Rijswijk, (KIWA), 1981, Mededeling nr. 62.

Keller, J.C., Het nieuwe pompstation Havelterberg van de Waterleiding Maatschappij "Overijssel" N.V. Water. 43, 1959, 163-169.

Kostense, A., Ontharden in korrelreactoren. Nieuwegein, (KIWA), 1988, Mededeling nr. 102.

Rácz, I.G.; Groot Wassink, J. en Zondervan, J., Aankorsting in pompen en leidingen van een kalkdoseerinstallatie. PT/Processtechniek 41, 1986, 44-49.

Reijnen, G.K.; Moel, P.J. de; Wesselink, J.J., Bepalen van het kalk-koolzuurevenwicht na ontzuring, Nieuwegein, (KIWA), 1981, Mededeling nr. 66.

Schippers, J.C. en Verdouw, J., De membraanfiltratie-index als kenmerk voor de filtreerbaarheid van water. H₂O 12, 1979, 104-109.

Stetter, D.; Beforth, H.; Kemougne, D.; Hörster, E. en Overath, H., Sedimentationsstabile Kalkmilch- ein neuer Weg zur Trinkwasserentsäuerung. BBR 38, 1987, 11, 3-8.

Wiersma, D.J., "Kalk" in de waterbehandeling. H₂O 12, 1979, 274-280.

7 ONTZUREN DOOR DOSEREN VAN NATRIUMHYDROXIDE

K.J. Hoogsteen

7.1 Inleiding

Een van de technieken om koolstofdioxide te verwijderen met een base is het gebruik van natriumhydroxide, dat doorgaans natronloog wordt genoemd. In het midden van de zeventiger jaren is natronloog als ontzuringsmiddel vooral bij enkele grotere oppervlaktewaterleidingbedrijven geïntroduceerd. Het is met deze vorm van ontzuring mogelijk een zodanige waterkwaliteit te bereiken dat het water geen agressief koolstofdioxide meer bevat. Dosering van natronloog wordt bij grondwater veelal toegepast voor een geringe na-ontzuring. Om deze vorm van ontzuren objectief te vergelijken met de andere methoden zal in het navolgende behalve de chemische en fysische aspecten ook aandacht geschonken worden aan de bedrijfsvoering en de kostenkant van deze techniek waarbij zij opgemerkt dat de ervaringen beperkt zijn. De in dit hoofdstuk verwerkte informatie is verkregen uit een aantal case-study's van het KIWA en de Stichting Waterlaboratorium Oost, waarvan de resultaten niet zijn gepubliceerd. Natriumhydroxide wordt ook gebruikt voor het ontharden van water. Voor nadere informatie over het toepassen van natriumhydroxide voor ontharden wordt verwezen naar Kostense (1988).

7.2 Chemische en fysische aspecten

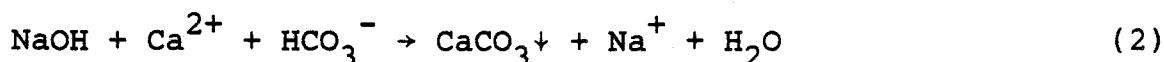
De chemische en fysische aspecten van het gebruik van natronloog worden sterk bepaald door de vergelijkingen van het kalk-koolzuur-evenwicht (Reijnen e.a., 1981).

Natronloog reageert volgens vergelijking (1) met de in het water aanwezige koolstofdioxide:



Het is een aflopende reactie. Al het aanwezige CO_2 kan worden omgezet in HCO_3^- . Dit geeft aan dat met deze dosering de kalkagressiviteit volledig te niet kan worden gedaan.

Als er nog meer NaOH wordt gedoseerd, treedt de volgende reactie op:



Het gevolg van "overdosereren" kan zijn, dat er calciumcarbonaat-neerslag gevormd wordt. Dit is ongewenst en dient voorkomen te worden. Uit experimenten van het KIWA in 1983 is gebleken, dat de reactie van natriumhydroxide met CO_2 langzaam verloopt. Kort na de dosering is de pH enige tijd hoger dan de waarde die men wenst. Ook hierdoor kan er calciumcarbonaat neerslaan, bijvoorbeeld in de leiding na de dosering. In de praktijk heeft dit een aantal problemen opgeleverd.

Het loogverbruik dient bepaald te worden met de in de NEN 6486 voorgeschreven methode. Het CO_2 -gehalte berekend uit HCO_3^- en de pH is hiervoor te onnauwkeurig. Bij ontzuring door een base stijgt het HCO_3^- -gehalte minder dan met andere chemische technieken. Bij gebruik van natronloog neemt de totale hardheid niet toe.

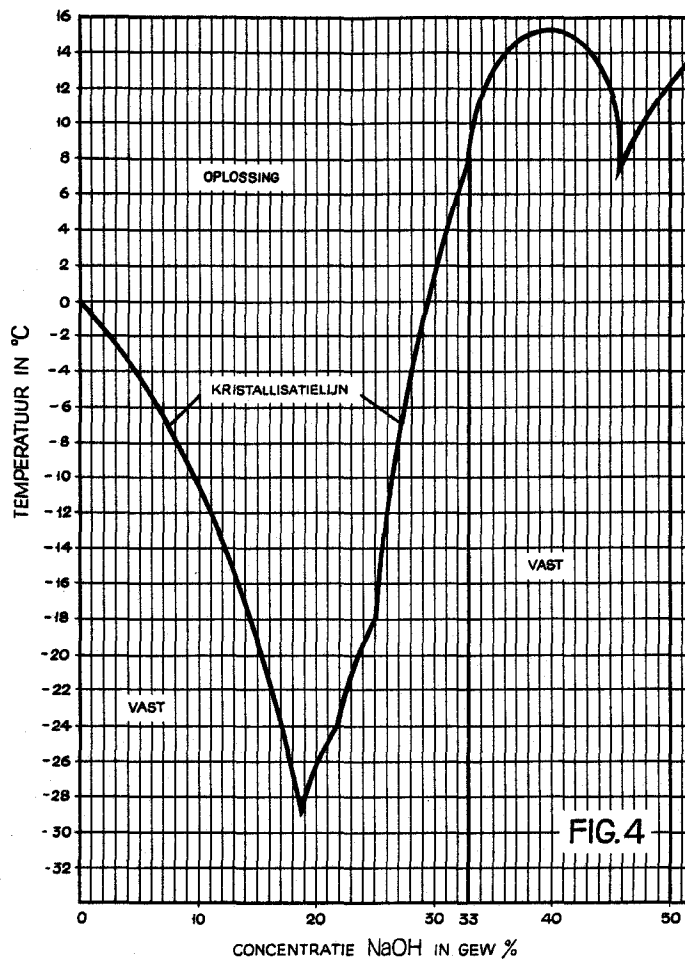
7.3 Kwaliteit en eigenschappen van natronloog

Natronloog wordt geleverd in verschillende concentraties. Met name bij concentraties die hoger liggen dan 25% moet rekening gehouden worden met het feit dat de oplossing een stollingstemperatuur heeft van boven 0°C . In afbeelding 7.1 is het vriespuntsverloop weergegeven als functie van de concentratie en de temperatuur.

Uit de figuur kan geconcludeerd worden, dat indien natronloog met hoge concentraties gebruikt wordt (>35%) het noodzakelijk is dat de ruimten waar de opslag en doseerapparatuur staan opgesteld een minimale bedrijfstemperatuur hebben van 10 tot 15°C of hoger. Aanbevolen wordt natronloog voor de opslag te verdunnen tot een dusdanige concentratie dat het stollingsrisico geheel verdwenen is (meestal wordt de loog aangevoerd in 50%-oplossing en wordt deze ter plaatse verdund tot 25%). Een andere mogelijkheid is het verwarmen van 50% natronloog met de warmte die vrijkomt bij het verdunnen van de natronloog vóór het doseren.

Ervaringen hebben uitgewezen dat, indien het reine water niet te

hard is, verdunnen met rein water tot goede resultaten kan leiden en er in de meeste gevallen geen verstopping optreedt.



Afbeelding 7.1 De invloed van temperatuur en concentratie op het kristalliseren van natronloog

Bij de produktie van natronloog middels electrolyse van natriumchloride is de verontreiniging met kleine hoeveelheden kwik onvermijdelijk. Bij een nieuwe produktiemethode (diafragma-methode) is dit uitgesloten.

Sinds enkele jaren is het mogelijk de natronloog tussen de producent en het waterleidingbedrijf te transporteren met een uitsluitend voor dit doel vrijgestelde tankwagen. Hierdoor is het risico van contaminatie verminderd..

Ten slotte moet worden opgemerkt dat, wanneer gewerkt wordt met

natronloog, er speciale veiligheidsvoorzieningen getroffen moeten worden. De installatie dient zo te worden uitgevoerd dat het breken van doseerleidingen of het losschieten van slangen geen direct gevaar oplevert voor het bedienend personeel.

Beschermleidingen, spatschermen en dergelijke middelen zijn hiervoor geschikt. Voor bijzondere werkzaamheden, zoals onderhoud, zijn persoonlijke beschermingsmiddelen noodzakelijk, evenals een douche en een oogdouche. De gevaren van natronloog zijn vermeld in de chemiekaarten (1984). Voor de veiligheidsvoorzieningen kan het P-blad nummer 130 worden geraadpleegd.

Aanvullende informatie over aanvoer, opslag en verdunning van natronloog wordt gegeven door Kostense (1988).

7.4 Dosering en menging

De grootte van de natronloogdosering hangt af van de hoeveelheid CO_2 in het te behandelen water.

Feitelijk moet geprobeerd worden exact die hoeveelheid natronloog te doseren die voldoende is om het water op de evenwichts-pH te brengen.

Bij grondwaterpompstations doet zich vaak het probleem voor dat de ruwwatersamenstelling varieert als gevolg van variaties in samenstelling en kwantiteit van de verschillende bronnen respectievelijk brongroepen. Het is in dat geval noodzakelijk zeker een deel van de dosering te sturen door middel van een pH-meting, waarmee de gewenste waarde kan worden ingesteld.

Bij wijziging van de pH van het ruwe water vergt het enige tijd om deze verandering te compenseren door aanpassing van de loogdosering. Wanneer de verblijftijd tussen de dosering en de meting niet constant is, door bijvoorbeeld debietwijzigingen, heeft dit als gevolg dat de pH gaat slingeren.

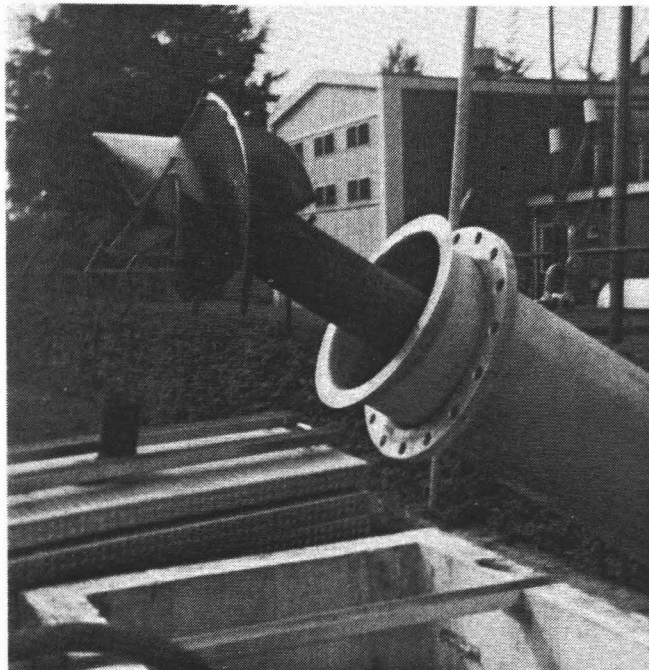
Bovenstaand probleem kan beperkt worden door een relatief lange verblijf- en dus reactietijd tussen de dosering en de meting te introduceren. Hulpmiddelen om een en ander te bereiken zijn bijvoorbeeld de dosering slechts in kleine stappen te wijzigen en zoveel mogelijk uit te gaan van zo constant mogelijke brongroepen.

Door langzaam van een lagere pH naar de gewenste pH te regelen, wordt een te hoge pH en eventuele kalkafzetting voorkomen.

Vooraf na stilstand is het van het grootste belang dat de dosering langzaam en stapsgewijs naar de gewenste waarde geregeld wordt, zodat er geen te hoge pH kan ontstaan.

Een bijkomend probleem is dat het water bij een pH van rond de 8 een geringe buffercapaciteit heeft. Dit houdt in dat een geringe verandering van de hoeveelheid loog een grote pH-verandering tot gevolg zal hebben.

Hoewel de dosering gestuurd wordt door een regelmatig te ijken pH-meter (in de praktijk één maal per twee weken), verdient het aanbeveling het reine water voor de reinwaterberging apart te controleren op de pH door een afzonderlijke meting. De beide metingen dienen voorzien te zijn van grenswaardecontacten ten behoeve van alarmering. Er moet immers voorkomen worden, dat er water met een afwijkende pH wordt gedistribueerd of dat het zuiveringsproces nadelig kan worden beïnvloed (het blijkt mogelijk door een goede instelling een gewenste pH-waarde van gemiddeld $\pm 0,1$ te bereiken).



Afbeelding 7.2 Gedemonteerde statische buismenger. Pompstation Waalwijk

Het mengen is van groot belang. Dit moet vooral snel en goed gebeuren. Wanneer dit niet efficiënt genoeg gebeurt, kan door plaatselijk optredende hoge pH-waarden kalkneerslag ontstaan. Er kunnen dan kalkkristallen gevormd worden die gaan fungeren als kristallisationskernen.

Een goede menging kan bereikt worden door doseren vóór een "waterval" of een statische menger (zie afbeelding 7.2). Overigens zij hier herhaald, dat door de langzame reactie van natronloog met CO_2 er toch calciumcarbonaat neerslaat door de tijdelijk hogere pH direct na het doseren. Bij het ontwerp van de installatie dient men hiermee rekening te houden! (Een goed te reinigen reactievat is bijvoorbeeld een bruikbare oplossing).

Bij het stoppen van de produktie moet aandacht geschonken worden aan de stopprocedure van de dosering. Veelal zal eerst de dosering gestopt moeten worden voor de produktie beëindigd kan worden. Dit om te voorkomen dat rond het doseerpunt de pH te veel toeneemt door naloop van natronloog uit de doseerleiding.

Tevens is het, om kalkaanslag te beperken, beter om kalkagressief water in de menger en rond het doseerpunt te laten staan tijdens stilstand. Dit voorkomt extra afzetting en wellicht lost er wat afgezet calciumcarbonaat op.

Ten slotte zij opgemerkt dat alle hiervoor genoemde problemen aangeven dat het ontwerp zodanig dient te zijn dat wordt voorkomen dat de doseer- en mengapparatuur zeer frequent gereinigd moet worden. Periodiek reinigen blijft echter veelal noodzakelijk. In West-Duitsland wordt kalkafzetting in een aantal gevallen beperkt door het tevens doseren van fosfaat (Hopf, 1968; Wons, 1981). In Nederland is hiermee (nog) geen ervaring opgedaan.

7.5 Plaats in de zuivering

De plaats van ontzuring met natronloog in de zuivering wordt bepaald door het watertype. Een lage pH kan ontmanging nadelig beïnvloeden. In dat geval is doseren voor het filter waarin de

ontmanging optreedt gewenst.

Wanneer het water veel koestofdioxide bevat (>10-15 mg/l), kan het aanbeveling verdienen om dit voor een deel door beluchting te verwijderen (zie hoofdstuk 3).

Het kan vooral nuttig zijn natronloog voor geringe restontzuring te gebruiken; dit dient dan zo vroeg mogelijk in het zuiveringsproces te geschieden om enerzijds de ontmanging te verbeteren en anderzijds een extra veiligheid in te bouwen. De loogdosering wordt dan immers gevolgd door filtratie. Dit kan echter doorgaans alleen, wanneer na de dosering geen ontijzering plaatsvindt. Ontijzering kan in de praktijk namelijk ongunstig worden beïnvloed door een hoge pH. Tevens kan door nitrificatie in het filter na de dosering de pH dalen. Wanneer het water meer dan enkele tienden van miligrammen ammonium bevat is dit een probleem. De pH daalt dan weer te veel. De dosering dient in een dergelijk geval na de filtratie te geschieden.

7.6 Financiële aspecten

Bij de beschouwing van de kosten van een natronloogdosering moet onderscheid gemaakt worden tussen installatie- en chemicaliënkosten.

De installatiekosten worden nauwelijks beïnvloed door de volumestroom van het te ontzuren water. De ervaring leert dat al snel gesproken zal worden van kosten in de orde grootte van 0,2 tot 0,9 cent/m³. Zie paragraaf 8.5.

De chemicaliënkosten zijn direct afhankelijk van het ontzuringstraject.

De chemicaliënkosten bedragen 0,05 cent per gram te verwijderen CO₂. De hoogte van dit bedrag in verhouding tot de installatiekosten geeft reeds aan, dat het financieel minder aantrekkelijk wordt om water met behulp van natronloog te ontzuren, wanneer veel CO₂ dient te worden verwijderd.

7.7 Toepassing in de praktijk

Het toepassen van ontzuring met natronloog in de praktijk kan naast voordelen ook diverse problemen opleveren.

Het gebruik van natronloog als ontzuringsmiddel is beslist flexibel te noemen. Niet alleen zijn er doorgaans slechts beperkte bouwkundige voorzieningen nodig, maar er kan met deze methode ook eenvoudig ingespeeld worden op wijzigingen in de ruwwatersamenstelling en -kwantiteit door aanpassing van de dosering.

Tevens kan het ontzuringstraject door de hoogte van de dosering exact ingesteld worden.

Een te lage of te hoge dosering moet vermeden worden. In het ene geval leidt dit tot restagressiviteit en in het andere geval tot kalkafzetting. Dit geeft dus aan dat het noodzakelijk is de dosering te sturen. In theorie lijkt het mogelijk te sturen op de pH met een nauwkeurigheid van circa 0,1 eenheid. In de praktijk wordt dit kort na het doseren echter niet constant gerealiseerd. Na voldoende menging in een reinwaterberging kan de pH wel zeer gelijkmatig zijn.

Vanwege discontinuïteit in de ruwwatersamenstelling kan doorgaans niet volstaan worden met een vaste instelling van de dosering.

In feite moet het doseren continu geregeld worden op basis van wijzigingen in het CO₂-gehalte en de volumestroom water.

In de praktijk wordt doorgaans met twee methoden gewerkt. De eerste: de gehele dosering wordt gestuurd door een pH-regeling.

De tweede: een groot deel van de dosering geschiedt proportioneel (gestuurd door de volumestroom water) en daarboven wordt een kleiner deel van de loogdosering bijgestuurd met een pH-regeling. Vooral wanneer de pH per put weinig verschilt, is deze tweede regeling aan te bevelen.

Om deze regelingen effectief te laten functioneren, is het noodzakelijk vertragingstijd te hanteren tussen de dosering en de meting. Indien mogelijk is een tijd van enkele minuten gewenst.

Het verdient aanbeveling hiertoe een reactievat te bouwen dat goed te reinigen is met zuur.

Om de volumestroom natronloog constant te houden bij een sturing op de volumestroom is een constante voordruk voor de doseerpomp aan te bevelen. Een doseervaatje met een constant niveau maakt dit mogelijk.

De bij de dosering gebruikte pH-meetapparatuur is vervuilingsgevoelig en zal regelmatig gereinigd en geijkt dienen te worden. Tevens dient men er zeker van te zijn dat het pH-meetvatje voortdurend wordt doorstroomd.



Afbeelding 7.3 Kort voor het kegelvormige deel van de statische menger wordt natronloog gedoseerd. Hierdoor is kalk afgezet. Pompstation Waalwijk

In het voorgaande is uiteengezet, dat er bij en om het doseerpunt onthardingsverschijnselen kunnen optreden. Deze verschijnselen moeten zoveel mogelijk beperkt worden door het toepassen van een goede menging. Tevens dienen het doseerpunt en de menger goed en snel te kunnen worden gereinigd. Zie afbeelding 7.3.

Ten slotte moet als nadeel van het gebruik van natronloog als ontzuringmiddel nog genoemd worden, dat het natriumgehalte van het reine water toeneemt.

7.8 Conclusies

De conclusies luiden als volgt:

- doseren van natronloog kan voor een geringe ontzuring een goede oplossing zijn in technisch doch vooral financieel opzicht;
- het ontwerp en de bedrijfsvoering van de doseerinstallatie is van groot belang voor een optimale dosering;
- de methode is in kwantitatief opzicht flexibel en kan gemakkelijk aangepast worden aan eventuele veranderingen in kwaliteit en kwantiteit.

7.9 Literatuur

Arbeidsinspectie, Veiligheid bij gebruik van gevaarlijke stoffen in laboratoria. P130 (Uitgave van het Directoraat-Generaal van de Arbeid van het Ministerie van Sociale Zaken), Voorburg, 1973.

Hopf, W. (1968) Entsauerung mit Natronlauge. G.W.F. 109, 1968, 193-197.

Kostense, A., Ontharden in korrelreactoren. Nieuwegein, (KIWA), 1988, Mededeling nr. 102.

Reijnen, G.K.; Moel, P.J. de; Wesselink, J.J., Bepalen van het kalk-koolzuur-evenwicht na ontzuring, Nieuwegein, (KIWA), 1981, Mededeling nr. 66.

Stuurgroep Chemie Kaarten, Chemiekaarten; Gegevens voor veilig werken met chemicaliën, Den Haag, (Uitgave van Nederlandse Vereniging van Veiligheidsdeskundigen, Veiligheidsinstituut en Vereniging van de Nederlandse Chemische Industrie), 1984.

Wons, W., Nachentsauerung von Trinkwasser bei Verwendung von Jurakalk als Filtermaterial. Wasser und Boden 33, 1981, 492-497.

8 KORT OVERZICHT VOOR HET KIEZEN VAN EEN ONTZURINGSMETHODE

G.K. Reijnen

8.1 Inleiding

In hoofdzaak wordt de toe te passen ontzuringsmethode bepaald door de watersamenstelling vóór, en de gewenste watersamenstelling na het ontzuren.

Wanneer de watersamenstelling - ook het CO_2 -gehalte - voldoende nauwkeurig bekend is, kan worden berekend welke watersamenstelling ontstaat na het ontzuren met de verschillende ontzuringsmethoden. Het KIWA en verschillende laboratoria beschikken hiervoor over rekenprogramma's voor computer of rekenmachine.

Voor het vaststellen van de gewenste watersamenstelling wordt verwezen naar KIWA-Mededeling 101 ("Optimale samenstelling van drinkwater"). Belangrijk voor de wisselwerking tussen drinkwater en leidingmaterialen zijn de pH, het HCO_3^- -gehalte en het gehalte Totaal Anorganisch Koolstof (TAC = $\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ in mmol/l). In de tabel in paragraaf 8.2 is, ten behoeve van een oriënterende selectie, aangegeven hoe deze parameters veranderen door ontzuren.

Is vastgesteld welke ontzuringsmethode(n) in principe geschikt is (zijn), dan moeten de overige aspecten van deze methode(n) worden beoordeeld. Enige belangrijke aspecten zijn:

- welke plaats krijgt de ontzuring in de zuivering (ruw water, voorfiltraat, nafiltraat, etcetera);
- moet er ook ijzer, mangaan of ammonium worden verwijderd;
- hoe varieert de volumestroom;
- hoe passen de methoden in de infrastructuur van het pompstation (zijn er filters, gebouwen, etcetera);
- is het pompstation wel of niet bemand?

Voor een beoordeling van deze aspecten wordt verwezen naar de hoofdstukken waarin de methoden worden beschreven. In de tabel in paragraaf 8.3 zijn een aantal aspecten kort weergegeven.

Resten na de vorige selecties nog meer ontzuringsmethoden, dan kan de kostprijs de doorslag geven. Een exacte kostprijscalculatie is pas te maken, wanneer alle bepalende factoren bekend zijn.

In de paragrafen 8.4 en 8.5 wordt een indicatie gegeven van de verschillende factoren die de kostprijs bepalen.

8.2 Invloed van de ontzuring op het gehalte waterstofcarbonaat, het gehalte totaal anorganisch koolstof en de pH

Ontzuringsreactie	CO ₂ ¹⁾ (mmol/l)	HCO ₃ ⁻ (mmol/l)	ΔTAC ²⁾ (mmol/l)	maximaal haalbare pH	
samenstelling voor ontzuren	x	a	-	-	
ontgassen	CO ₂ ↑	0	a	-x	7,8-8,1 ³⁾
filtratie over kalksteen	CO ₂ + H ₂ O + CaCO ₃ → Ca ²⁺ + 2HCO ₃ ⁻	0	a + 2x	+x	7,5-8 ⁴⁾
filtratie over dolomitisch mat.	CaCO ₃ ·MgO + 3CO ₂ + 2H ₂ O → Ca ²⁺ + Mg ²⁺ + 4HCO ₃ ⁻	0	a + $\frac{4}{3}x$	+ $\frac{1}{3}x$	10-11 ⁵⁾
doseren calciumhydroxide	2CO ₂ + Ca(OH) ₂ → Ca ²⁺ + 2HCO ₃ ⁻	0	a + x	0	12 ⁶⁾
doseren natriumhydroxide	CO ₂ + NaOH → Na ⁺ + HCO ₃ ⁻	0	a + x	0	14 ⁷⁾

- 1) Na ontzuren gerekend (voor het gemak) met 0 mmol/l. De CO₂-afname is dus x mmol/l. Dit is niet helemaal juist, maar bij een pH rond de 8 is [CO₂] zeer laag. Een exacte berekening levert de juiste waarde.
- 2) TAC = [CO₂] + [HCO₃⁻] + [CO₃²⁻]. Beneden pH = circa 8,3 is [CO₃²⁻] te verwaarlozen. Alle concentraties in mmol/l.
- 3) Afhankelijk van watersamenstelling en gekozen systeem. Zie hoofdstuk 3.
- 4) Afhankelijk van watersamenstelling. Zie hoofdstuk 4.
- 5) Elke gewenste pH tot 10 (soms circa 11) haalbaar. Hogere pH dan pH evenwicht niet gewenst!
- 6) Verzadigde kalkoplossing.
- 7) 50% oplossing natronloog bevat 19 mol/l.

8.3 Nevenaspecten van de ontzuringsmethoden

	Bijzondere voorzieningen in verband met			Haalbaarheid verwijderen (zonder nageschakeld filter) van		
	hand- haven juiste pH	onder- houd	sto- ring	Fe	Mn	NH ₄
ontgassen	++	+ 1)	++	--	--	--
kalksteen	++	++	++	++	++	++
dolomit. materialen	-	- 2)	+	+	±	-
calcium- hydroxide	--	-- 3)	--	--	--	--
natrium- hydroxide	-	- 3)	-	--	--	--

1) Gevoelig voor vervuilen door ijzer, bacterieslib (methaan) en kalksteen (positieve SI).

2) Een grotere hoeveelheid mangaan kan problemen geven (>0,1 mg/l).

3) Kalkafzetting op doseerpunt, in menger, in leidingnet, op afsluiters of in pompen. Lekkage en slijtage (Ca(OH)₂ doseerpompen. Verstopping doseerleiding (Ca(OH)₂).

++ zeer gunstig

+ gunstig

- ongunstig

-- zeer ongunstig

8.4 Indicatie van de investering en de kapitaallasten

	Investering in guldens per m ³ /h capaciteit	Kosten afschrijving/rente in centen per m ³ water
ontgassen ³⁾	625	0,75
kalksteen ³⁾	2500-5000	3-6
dolomitische materialen ³⁾	1250-1500	1,5-2
calciumhydroxide ¹⁾	(150.000-300.000)	0,7-1,5/0,3-0,5 ²⁾
natriumhydroxide ¹⁾	(100.000-200.000)	0,5-0,9/0,2-0,4 ²⁾

1) Totale installatie, weinig invloed van de volumestroom

2) Voor $2 \cdot 10^6$ respectievelijk $5 \cdot 10^6$ m³ per jaar.

3) Gerekend is met de volgende proces- en kostprijsgegevens:

	oppervlaktebelasting (m/h)	bedhoogte (m)	invest. per m ² oppervlakte ¹⁾ (f)
beluchting (toren)	80	3	50.000
kalksteen	5-10	3	25.000
dolomitische materialen	15-20	2	25.000

1) Beluchtingstoren buiten, geïnstalleerd, zonder gebouw; Filtratie compleet met gebouw.

Calciumhydroxide: 1 of 2 silo's, kalkmelk aanmaak, doseerinstallatie, regeling/controle, menger, eventueel gebouw.

Natriumhydroxide: 2 loogtanks, doseerinstallatie, regeling/controle, menger, eventueel gebouw.

Kapitaallasten : annuïteit, 8%, 30 jaar.

8.5 Indicatie van de ontzuringskosten per kubieke meter water

	Kapitaal- lasten (cent/m ³)	Energie (cent/m ³)	Chemicaliën (cent/m ³) voor verwijderen CO ₂ :		
			10 mg/l	20 mg/l	30 mg/l
ontgassen*	0,75	0,5-1	0	0	0
kalksteen	3-6	1	0,3	0,6	0,9
dolomit. materialen	1,5-2	1	1	2	3
calcium- hydroxide	0,3-1,5	<0,1	0,2	0,4	0,5
natrium- hydroxide	0,2-0,9	<0,1	0,5	1,1	1,6

* beluchtingstoren

Uitgangspunten (prijzen 1987)

Energie f 0,25 kWh
 Kalksteen f 125/ton
 Halfgebrande dolomiet f 400/ton
 Synthetische dolomiet f 600/ton
 Calciumhydroxide f 195/ton
 Natriumhydroxide f 600/ton

Bij de kostprijs is de vracht meegerekend.

KIWPC28/001

BIJLAGE 1 VERKLARENDE WOORDENLIJST

naam	chemische formule	synoniemen
koolstofdioxide	CO ₂	koolzuurgas; (koolzuur)
waterstofcarbonaat carbonaat	HCO ₃ ⁻ CO ₃ ²⁻	bicarbonaat; hydrocarbonaat
natriumhydroxide	NaOH	natronloog; caustic soda
calciumhydroxide	Ca(OH) ₂	kalk; gebluste kalk
agressiviteit	Het vermogen materialen, zoals asbest-cement, beton, gietijzer, staal, koper, lood, zink etcetera aan te tasten.	
kalkagressiviteit	Het vermogen van water om calciumcarbonaat op te lossen.	
evenwichts pH (pH _s)	De pH _s is de pH die behoort bij water dat in evenwicht is met calciumcarbonaat en een gelijke concentratie aan calcium en waterstofcarbonaat bevat als het water dat wordt onderzocht. Opmerking: Na reactie met calciumcarbonaat tot het evenwicht meet men een andere pH dan de pH _s , omdat de concentratie calcium en waterstofcarbonaat is toegenomen.	
verzadigingsindex	Wordt ook saturatie-index (SI) of Langelier index genoemd. Het is het verschil tussende gemeten pH en de pH _s .	

BIJLAGE 2 BEPALEN VAN DE HARDHEID VAN KALKSTEEN

Om de hardheid van kalksteen-soorten te kunnen vergelijken past het KIWA de Vickers hardheidstest (NEN 1031-III) toe.

Werkwijze:

Kalksteenkorrels worden ingebed in een kunsthars en vervolgens glad geslepen.

Een diamanten pyramidevormig indruklichaam (136 °) wordt met een gewicht van 1 (HV 1) of 2 (HV 2) kilogram gedurende twintig seconden in een glad geslepen kalksteenkorrel gedrukt. De diagonaal van de indruk wordt gemeten. Deze meting wordt zesmaal uitgevoerd met verschillende korrels van hetzelfde materiaal. De gemiddelde waarde wordt opgegeven, bijvoorbeeld: 100 HV 2. In de volgende tabel zijn enige waarden vermeld.

materiaal	hardheid	opmerking
kalksteen, wit (1981)	101 HV 1	
kalksteen, wit (1984)	91 HV 1	
kalksteen, grijs (1984)	116 HV 1	
kalksteen, grijs (1984)	125 HV 1	
onthardingskorrel (1984)	145 HV 1	
kalksteen, wit	141 HV 2	
kalksteen, wit	75 HV 2	slijtage, spoelverlies

BIJLAGE 3 BEPALEN VAN DE KALKAGRESSIVITEIT

Een betrouwbare en goed uit te voeren methode voor het bepalen van de hoeveelheid calciumcarbonaat (CaCO_3) die in water op kan lossen, is filtreren door kalksteenkorrels. Hiertoe wordt het water direct uit de monsterkraan met een slangenpomp via een volumestroommeter door twee in serie geschakelde filtertjes gepompt. De filtertjes zijn gevuld met gebroken kalksteen. Afbeelding 4.4 toont het "prototype", afbeelding 2.1 de definitieve uitvoering. Tussen en na de filtertjes wordt de pH gemeten. De volumestroom wordt zo ingesteld dat de pH van het water tussen en na de filtertjes slechts enkele tienden verschilt. De opgeloste hoeveelheid CaCO_3 wordt berekend uit de toename van het bepaalde HCO_3^- gehalte. Deze methode is zeer geschikt voor onderzoek* en heeft de volgende voordelen:

- Geen verlies van CO_2 door monstername.
- Geen verlies van CO_2 door monstertransport.
- Geen verandering van de watertemperatuur.
- Filtreren van fijn CaCO_3 met filtreerpapier en gebruik van een thermostaat met een koeler is niet nodig, dit in tegenstelling tot de methode waarbij CaCO_3 poeder in een stopfles met water wordt gemengd door roeren met een magneetroerder (Ontwerp NEN 6533, februari 1987).

Hetzelfde apparaat is ook te gebruiken voor het bepalen van de benodigde contacttijd met kalksteen en het vergelijken van de ontzuring door verschillende soorten kalksteen. Hiertoe worden beide filtertjes parallel doorstroomd.

*) Voor routine bepaling is deze methode te tijdrovend.