

Ontharden met calcië: met Hollandse kalkkorrels de markt op

Luc Palmen (KWR Watercycle Research Institute), Bas Hof's (Evides), Eric Baars, Leon Kors (Waternet), Olaf van der Kolk (AquaMinerals, voorheen Reststoffenuie)

Bij drinkwaterontharding ontstaan kalkkorrels als restproduct. Door toepassing van dit calcië in plaats van zand als entmateriaal zijn hoogwaardiger hergebruik en valorisatie mogelijk. Zo ontstaat een kalkkorrel die nagenoeg geheel uit kalk bestaat. Lokale afzet van deze kalk kan gebruik van primaire kalk (uit mijnen) vervangen. Het entmateriaal kan bovendien uit eigen kalkkorrels geproduceerd worden. Uit *full scale* onderzoek bij drinkwaterproductiebedrijf Weesperkarspel (Waternet) blijkt dat dit entmateriaal circulair toepasbaar is en dat aan de wettelijke microbiologische en chemische kwaliteitseisen voldaan wordt. De financiële haalbaarheid en duurzaamheidsimpact zijn afhankelijk van de schaalgrootte en de organisatievorm van het concept.

Ongeveer de helft van het Nederlandse drinkwater wordt onthard in opwaarts doorstroomde korrelreactoren. Het water wordt onthard vanwege de volksgezondheid (verlaging van metaaloplossend vermogen), maatschappelijke kosten (reductie van het onderhoud van warmwaterapparatuur en energiekosten), milieubelasting (reductie van energiegebruik en metaalafgifte) en comfort (reductie van kalkafzetting, toename klanttevredenheid) [1].

Bij de ontharding worden onderin de reactor natronloog of kalkmelk en een entmateriaal aan het water toegevoegd en kristalliseert er calciumcarbonaat (kalk) op het entmateriaal. Hierbij ontstaat een ronde, vaste korrel (pellet) die voor het grootste deel bestaat uit kalk (calcië). Naast rivier-, zilver-, of granaatzand wordt tegenwoordig ook dit calcië zelf toegepast als entmateriaal (zie afbeelding 1). Bijna alle Nederlandse drinkwaterbedrijven passen dit type onthardingstechnologie toe. Jaarlijks ontstaat zo circa 73.000 ton kalkkorrels als reststof. De kalkkorrels worden toegepast als (secundaire) grondstof in diverse economische sectoren, zoals de bouwindustrie, de landbouw, de minerale grondstofhandel en de glassector. De kalkkorrels variëren qua grootte, samenstelling en kleur.

Doordat gebruik van een zandkern als entmateriaal het aantal mogelijke toepassingen reduceert, levert verkoop slechts een winstmarge van circa 7 – 18 % op. Deze kalkkorrels zijn momenteel vaak van onvoldoende kwaliteit om ook hoogwaardige marktsegmenten zoals de papier-, kunststof-, (wit)glas- en voedingsmiddelenindustrie te bedienen, waar een hogere winstmarge mogelijk is. De samenstelling van de kalkkorrels kan verbeterd worden door aanpassing van de onthardingscondities. Zo ontstaat bij gebruik van calcië als entmateriaal een kalkkorrel die voor bijna 100% uit calcië bestaat en daardoor in meer toepassingen bruikbaar is.

Daarnaast zijn er vanuit het oogpunt van duurzaamheid motieven om de kwaliteit van de kalkkorrel en de vermarkting van de kalkproducten te verbeteren. Het is gunstig om het entmateriaal dichterbij de buurt van het waterbedrijf te produceren, om primaire kalk te vervangen door kalkkorrels en kalkkorrels zo lokaal mogelijk af te zetten en om de kalkkorrels als secundaire grondstof te verwerken in een product dat telkens opnieuw gerecycled wordt, zoals glas, papier of bepaalde tapijtsorten.

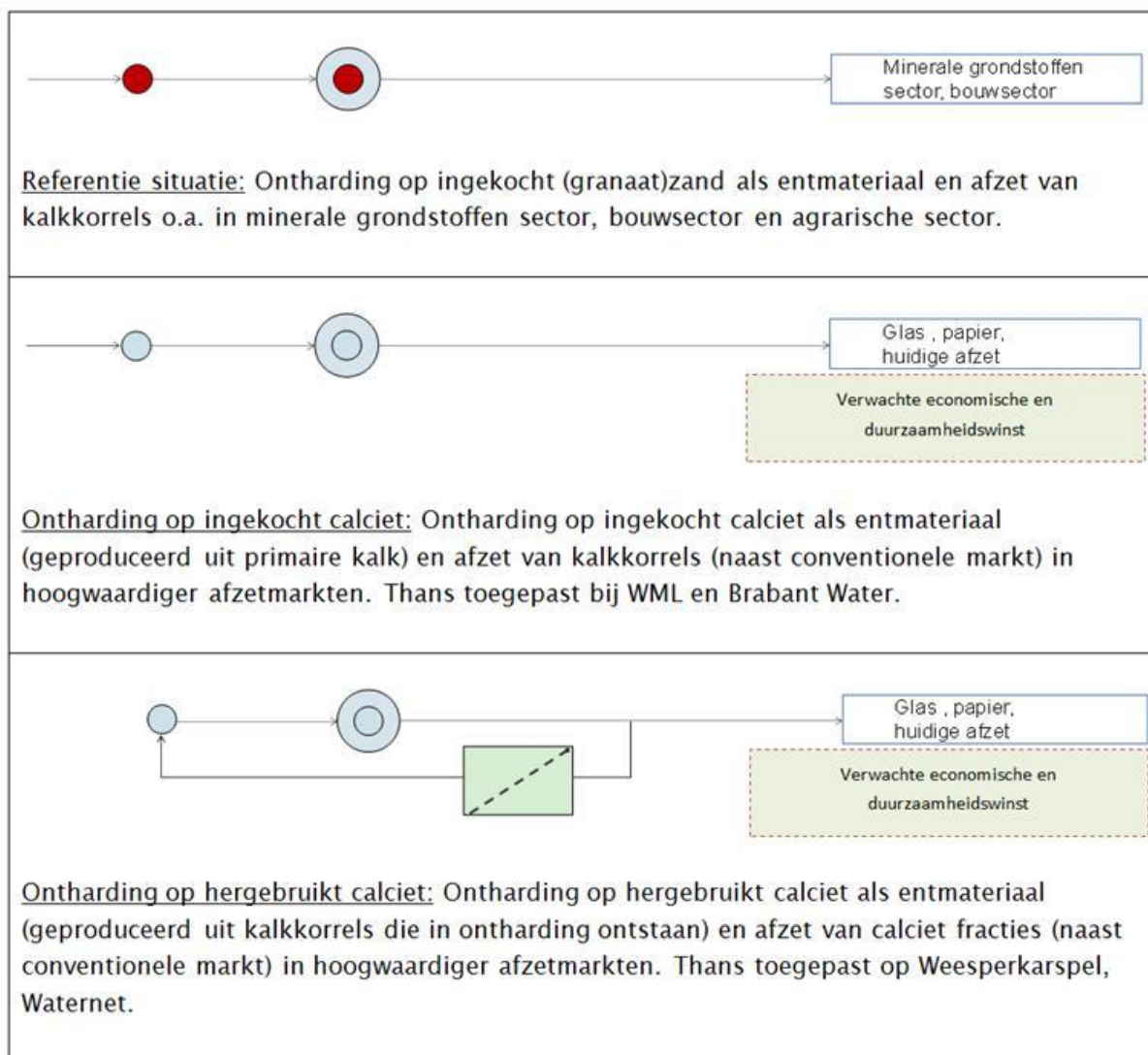


Afbeelding 1. Kalkkorrel met kern van granaatzand (links) en calcietskern (rechts)

Concept: hergebruik van calciet

Hergebruik van kalkkorrels vormt reeds een goed voorbeeld van duurzaam produceren, maar de kwaliteit van de huidige kalkkorrels is vaak onvoldoende voor een aantal toepassingen die vanuit duurzaamheidsoogpunt en financieel opzicht interessant zijn. Bij een aantal toepassingen is zand een ongewenste stof, die bij de verwerking schade kan veroorzaken aan procesonderdelen. Zand is immers harder en daarmee abrasiever (schuurt meer) dan kalk. Bovendien bevat calciet veel minder ijzer dan granaatzand. Dit levert een extra voordeel op in sommige industriële toepassingen, zoals witglas.

Calciet kan als entmateriaal ingekocht worden bij minerale grondstofleveranciers die het materiaal produceren op basis van primaire kalk uit kalkgroeves. Na onderzoek [2] passen WML en Brabant Water dit concept toe. Voor dit artikel is onderzocht of het mogelijk is om het calciet als entmateriaal te produceren uit kalkkorrels van waterproductiebedrijf Weesperkarspel van Waternet zelf en dit materiaal te recyclen in het eigen onthardingsproces. Afhankelijk van het rendement van deze verwerking wordt het restant als 'Hollandse kalk' voor andere doeleinden ingezet. De verschillende concepten zijn schematisch weergegeven in afbeelding 2.



Afbeelding 2; Concepten gebruik en hergebruik van entmateriaal en restproduct: entmateriaal en afzet kalkkorrels in referentiesituatie (A), ingekocht calciet (B) en hergebruikt calciet (C).

Onderzoeksvragen

Voorheen is bij Waternet op kleine schaal aangetoond dat kalkkorrels als entmateriaal kunnen worden hergebruikt [3, 4]. In het onderzoek dat in dit artikel is beschreven is bekeken of 1) bij grootschalig hergebruik van calciet aan alle wettelijke en bedrijfseigen waterkwaliteitseisen voldaan wordt (microbiologisch en chemisch), 2) welke maatregelen eventueel noodzakelijk zijn om de drinkwaterkwaliteit te garanderen, 3) wat de economische en duurzaamheidsgerelateerde winstmogelijkheden zijn en 4) of het hergebruikt calciet certificeerbaar is, omdat materialen die in aanraking komen met drinkwater over een erkende kwaliteitsverklaring moeten beschikken.

Onderzoeksaanpak

De ontharding van Weesperkarspel is *full scale* overgeschakeld op ingekocht calciet als entmateriaal om de zuivere kalkkorrels te produceren. Daarna is gedurende drie maal één maand uit de eigen kalkkorrels geproduceerd entmateriaal ingezet. Die testen zijn uitgevoerd in de zomer en de winter, omdat de watertemperatuur kritiek is voor het verloop van de ontharding. De kalkkorrels zijn door een drietal minerale grondstoffenleveranciers gedroogd, gemalen en gezeefd. In de hele keten is met

een uitvoerig meetprogramma de microbiologische, chemische en fysische kwaliteit van het calciet bepaald. De afstervingsnelheid van micro-organismen (*E. coli*) op entzand en calciet-ent is met *recovery*-testen bepaald. Er zijn modelberekeningen uitgevoerd om een eventueel risico op accumulatie van zware metalen in de kalkkorrel (vanwege recirculatie) vast te stellen. Er zijn negen verschillende varianten voor de verwerking van kalkkorrels en de vermarkting van calciet gedefinieerd. De varianten verschillen in schaalgrootte, de technologie om het entmateriaal te produceren, het eigendom van de productielijn en het type calcietproducten die voor de markt beschikbaar komt. De belangrijkste eigenschappen zijn samengevat in tabel 1. De duurzaamheidsimpact is middels *life cycle assessment* (LCA) vastgesteld. De netto-opbrengst is bepaald op basis van een kostenberekening (capex, opex) en een inschatting van de opbrengsten op basis van marktkennis.

Tabel 1. Eigenschappen van varianten voor verwerking en vermarkting kalkkorrels

Variant	Sub-varianten	Herkomst entmateriaal	Schaalgrootte concept	Marktproduct
Referentie	Granaatzand, calciet, rivierzand	Inkoop	Productiebedrijf	Natte kalkkorrels
Nat in-situ	Malen op reactor niveau, of malen op fabrieksniveau	Nat malen eigen kalkkorrels, voor eigen gebruik	Productiebedrijf	Natte kalkkorrels
Droog lokaal	-	Drogen, malen, zeven eigen kalkkorrels, voor eigen gebruik	Productiebedrijf	Droge calciet fracties
Droog centraal	Calciet bewerking: <ul style="list-style-type: none"> ▪ on-site bij waterbedrijf (DWB) ▪ centrale, separate plant 	Drogen, malen, zeven eigen en andere waterbedrijven. Voor eigen gebruik en voor gebruik bij andere waterbedrijven	Centraal – verschillende productiebedrijven	Droge calciet fracties

Resultaten en conclusies

De testen met grootschalige verwerking van kalkkorrels tot entmateriaal en de toepassing ervan zijn succesvol verlopen. Zowel bij hoge als bij lage watertemperatuur functioneert de ontharding met de hergebruikte kalkkorrels als entmateriaal vergelijkbaar met de oorspronkelijke ontharding met granaatzand. Tijdens alle testen is aan de drinkwaterkwaliteitseisen voldaan (zoals microbiologie en totale hardheid). De toepassing van gemalen en gezeefde kalkkorrels in de praktijk is beheersbaar en heeft voor Waternet de voorkeur boven primaire (ingekochte) calciet als entmateriaal.

Voor de **microbiologische kwaliteit** van calciet en drinkwater gelden de volgende conclusies:

- Het risico op fecale besmetting van calciet tijdens verwerking tot entmateriaal blijkt op basis van een groot aantal microbiologische bepalingen beheersbaar te zijn.
- Het in dit onderzoek geproduceerde en als entmateriaal toegepaste calciet voldoet aan de relevante normen voor toepassing van filtermedia en entmaterialen (BRL K240, [5]). Met de hittebehandeling tijdens de productie wordt voldoende desinfectie tijdens het

verwerkingsproces bereikt, zodat toepassing van calciënt niet leidt tot overschrijding van het wettelijk vastgestelde infectierisico.

- De afsterving van *E. coli* (de indicator voor fecale besmetting) op calciënt gaat sneller dan op zand. Wanneer het calciënt 5 tot 20 dagen bij respectievelijk hoge (15°C) en lage (5°C) temperatuur in opslag blijft, vindt een reductie van *E. coli* met een factor 1000 (3 log-reductie) plaats. Dit is in de praktijk goed haalbaar en realistisch.
- Op basis van de herkomst van de bron van het entmateriaal en het verwerkingsproces, wordt ingeschat dat de varianten met nat in-situ malen of een installatie die alleen voor drinkwatertoepassingen wordt gebruikt het kleinste risico op microbiologische besmetting geven. Ook bij de overige varianten is dit risico bij een adequate verwerking van kalkkorrels tot calciënt – waarbij voldaan wordt aan de eisen uit de BRL K240 en met voldoende aandacht voor hygiëne gewerkt wordt – dusdanig laag dat voldaan kan worden aan de wettelijke microbiologische eisen voor drinkwater.

Voor de **chemische kwaliteit** van calciënt gelden de volgende conclusies:

- Omdat normen voor (teruggewonnen) calciënt als entmateriaal ontbreken in de Regeling Materialen en Chemicaliën Drinkwater- en warmtapwatervoorzieningen, zijn deze ten behoeve van dit onderzoek gelijk gesteld aan de normen voor calciënt als conditioneringsmiddel. In die toepassing lost calciënt op in water, terwijl in de ontharding afzetting van calciënt optreedt. Het toepassen van deze normen is daarmee een *worst case*-benadering. Het entmateriaal dat door de minerale grondstoffenleveranciers uit kalkkorrels geproduceerd is, voldoet aan alle chemische normen.
- Er is geen materiaal vrijgekomen uit de installaties die door de verwerkende partijen gebruikt zijn om de kalkkorrels op te werken tot calciënt-entmateriaal.
- Met behulp van modelberekeningen is vastgesteld dat een stabiele situatie ontstaat, waarbij de concentraties van metalen in de kalkkorrel en het entmateriaal gelijk worden; er treedt geen accumulatie op van verontreinigingen in de kalkkorrel. Wel bleek dat de concentraties metalen in de kalkkorrels de eerdergenoemde normwaarden in principe kunnen overschrijden, maar op basis van algemene kennis over praktijkinstellingen van een onthardingsreactor en de metingen die verricht zijn in dit onderzoek, is overschrijding zeer onwaarschijnlijk.

Wat de **fysische kwaliteit** betreft hebben ervaringen met drie minerale grondstoffenbewerkende partijen aangetoond dat het met voldoende aandacht voor de bedrijfsvoering en optimalisatie van het verwerkingsproces mogelijk is om aan de gewenste specificaties (zoals deeltjesgrootteverdeling) te voldoen.

Voor de **bedrijfsvoering** van de kalkkorrelverwerkende partijen en de technische haalbaarheid geldt dat door drie partijen is aangetoond dat het droge proces om kalkkorrels op te werken tot calciënt met de gewenste specificaties effectief is. Bij een eventuele langdurige samenwerking is het mogelijk de productiedoorvoer en het rendement verder te verbeteren.

Voor de verwerking van kalkkorrels en de vermarkting van calciënt blijkt dat kleinschalige varianten, waarbij het eigen entmateriaal lokaal door nat malen geproduceerd wordt, qua **kosten** voordeliger

zijn dan de grootschalige varianten met droge opwerking tot verschillende calcië producten. Echter, de grootschalige varianten scoren beter ten aanzien van de **opbrengsten** van het surplus calcië, wat deze varianten *overall* aantrekkelijker maakt dan de kleinschalige varianten. De referentievariant met ingekocht calcië als entmateriaal heeft ook positieve *overall* opbrengsten.

Ten aanzien van de **duurzaamheid** van de verschillende varianten voor verwerking van kalkkorrels en vermarkting van calcië gelden de volgende conclusies:

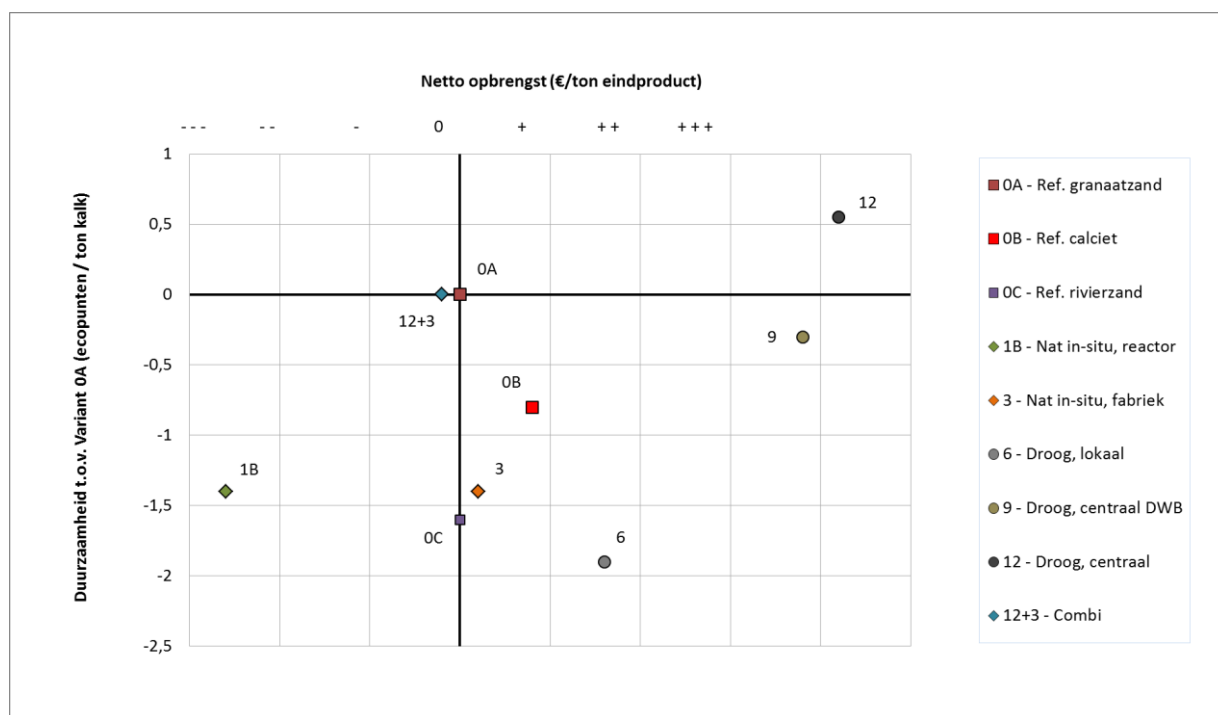
- De variant met de lokale, droge productie van eigen entmateriaal, de referentievariant met inkoop van rivierzand en de variant met in-situ natte productie van eigen entmateriaal zijn het meest duurzaam.
- Het opwerken van kalkkorrels op locatie is duurzamer dan transport naar een centrale opwerkingslocatie en verwerking aldaar. Dit wordt veroorzaakt door de negatieve impact van extra transport van kalkkorrels.
- Opwerking van kalkkorrels tot droge, hoogwaardige calcië is gunstiger wanneer dit op locatie gebeurt, vooral wanneer de kalkkorrels benodigd voor het entmateriaal apart middels nat malen (vanwege een lager energiegebruik) verwerkt worden. Dit geldt mits het rendement van de natte verwerking hoog is. Daardoor blijft een grotere calciëstroom over voor hoogwaardige afzet en wordt deze in de LCA-berekening als voorkomen emissie in plaats van als afval meegerekend.
- De energie die nodig is om kalkkorrels op te werken tot droge, hoogwaardige producten, wordt voor een belangrijk deel gecompenseerd door een vergelijkbare vermeden energie-input die nodig zou zijn om primaire kalk op te werken.
- De inzet van een groene energiebron (bijvoorbeeld wind) in plaats van een energiemix die representatief is voor de Nederlandse markt leidt tot de grootste duurzaamheidswinst bij de grootschalige varianten.
- In dit onderzoek is de duurzaamheid gekwantificeerd door middel van een LCA. Andere duurzaamheidsindicatoren zijn de mate van hergebruik of *resource efficiency* en bijdragen aan de circulaire economie. De laatstgenoemde indicatoren zijn niet gekwantificeerd, maar het is evident dat de betreffende concepten, waarbij kalkkorrels worden opgewerkt tot entmateriaal voor hergebruik in de ontharding, goede voorbeelden zijn van *resource recovery* en passen bij het concept circulaire economie. Daarnaast heeft een dergelijk hergebruik een positief effect op het imago van de watersector.

ATA-certificatie van (hergebruikt) entmateriaal is noodzakelijk in het geval van inkoop bij marktpartijen (de referentievarianten) en voor de grootschalige varianten met centrale verwerking, waarbij kalkkorrels van verschillende bedrijven centraal verwerkt worden tot entmateriaal en andere calciëproducten. Bepaalde op de markt verkrijgbare entmaterialen (referentievariant) hebben reeds een ATA-certificaat. Bij de grootschalige centrale varianten wordt geen belemmering verwacht voor het verkrijgen van een ATA-certificaat. Bij de overige varianten kan bij de betrokken instanties worden aangegeven dat certificatie niet noodzakelijk geacht wordt, omdat de kalkkorrel na beperkte bewerking op dezelfde plek wordt teruggebracht in een kalkafzettend milieu, terwijl is aangetoond dat er geen accumulatie van metalen zal optreden.

Voor de **bedrijfsvoering** van het waterbedrijf gelden de volgende conclusies:

- Met betrekking tot verwerking en vervuiling geeft Waternet de voorkeur aan entmateriaal van gebroken kalkkorrels of granaatzand boven ingekocht calcië afkomstig van kalkgroeven.
- WML ondervindt geen noemenswaardige problemen met het ingekochte calcië uit kalkgroeven. Brabant Water ondervindt vergelijkbare ervaringen als die Waternet aangeeft, met een toename van de troebeling in het reactoreffluent door ingekocht calcië.

Welk proces voor een bedrijf de voorkeur geniet hangt af van de prioriteiten en de daarmee samenhangende weegfactoren ten aanzien van de verschillende afwegingscriteria. Wanneer geen gewicht wordt toegekend aan de verschillende criteria lijkt de variant met lokale, droge productie van eigen entmateriaal en andere droge calciëfracties het best te scoren. De variant met lokale, in-situ productie van eigen entmateriaal en natte kalkkorrels voor de markt scoort ook hoog qua duurzaamheid en heeft een marginale netto-opbrengst, maar kent een beperkter microbiologisch risico. De referentievarianten met primair calcië en rivierzand scoren vergelijkbaar met de best scorende variant; de netto-opbrengsten zijn echter marginaal. De grootschalige varianten met centrale, droge opwerking van eigen entmateriaal en droge calciëfracties voor de markt scoren goed met betrekking tot kosten, maar gemiddeld tot slecht op duurzaamheid. De scores van alle varianten ten aanzien van netto-opbrengst en duurzaamheid zijn weergegeven in afbeelding 3.



Afbeelding 3. Netto-opbrengst (kwalitatief) versus duurzaamheidsimpact (ecopunten¹ per ton kalk) voor verschillende varianten van kalkkorrelverwerking en -vermarketing.

¹ De resultaten van een LCA worden uitgedrukt in ecopunten, waarbij 1000 ecopunten gedefinieerd zijn als de totale milieu-impact van een West-Europees persoon per jaar. Een negatieve milieu-impact resulteert in een positieve waarde in ecopunten, een negatief aantal ecopunten staat voor een positief effect op het milieu.

Vervolg

Uit dit onderzoek is gebleken dat eigen calciëtsel kan worden gebruikt als ontzandingsmateriaal. Daarom wordt sinds 2015 het concept van opwerking van kalkkorrels tot ontzandingsmateriaal op Weesperkarspel succesvol toegepast. Waternet heeft op basis hiervan besloten dit materiaal ook voor Leiduin te gaan gebruiken. In september 2016 is hiermee gestart. AquaMinerals heeft samen met een andere marktpartij de voorbereidingen gestart om in de tweede helft van 2016 een kleine fabriek te bouwen die centraal kalkkorrels zal verwerken tot ontzandingsmateriaal voor de beleving van Waternet en eventuele andere drinkwaterbedrijven, en tot uiteenlopende andere commerciële producten. Deze pilotfabriek moet aantonen dat centrale opwerking daadwerkelijk technische, financiële en duurzaamheidstechnische meerwaarde biedt voor de drinkwatersector.

Dankwoord

Dit onderzoek werd mede gefinancierd uit de Toeslag voor Topconsortia voor Kennis en Innovatie (TKI's) van het Ministerie van Economische Zaken. De auteurs danken Hay Koppers (Reststoffenunie, thans KWR), Wim Oorthuizen (Dunea), Bram Martijn (PWN), Willem van Pol (WML), Stephan van de Wetering (Brabant Water), Wim Hijnen en Anke Brouwers (KWR) voor hun bijdrage.

Meer informatie:

- Contact: Luc.Palmen@kwrwater.nl
- Download rapport: <http://www.tkiwatertechnologie.nl/project/hoogwaardig-hergebruik-van-kalkkorrels-uit-drinkwaterproductie/>

Referenties

1. Hofman, J., Kramer, O.J.I., Hoek, J.P. van der, Nederlof, M. and Groenendijk, M., (2007). Twenty years of experience with central softening in The Netherlands: Water quality - Environmental benefits - Costs. *Water* 21 (July), 21 - 24.
2. Palmen, L., Oorthuizen, W., Koppers, H. en Hofs, B., (2012). Calciëtsel als alternatief ontzandingsmateriaal bij ontharding produceert hoogwaardige kalkkorrel. *H2O magazine* 45 (10), 35 – 37.
3. Schetters, M. J. A. et al. (2015). Circular economy in drinking water treatment: reuse of ground pellets as seeding material in the pellet softening process. *Water Science & Technology* 71 (4) 479 – 486.
4. Schetters, M.J.A., Hoek, J. P. van der, Baars, E., Hofs, B. en Koppers, H. (2015). Ontharding duurzamer en goedkoper met pure kalkkorrels. *H2O magazine* 48 (3), 30–33.
5. Beoordelingsrichtlijn voor het Kiwa productcertificaat voor zand en grind voor de drinkwaterproductie. BRL K240. KIWA, mei 2012.