

## Kalkfzettendheid van drinkwater effectief verlaagd door ontbuffering

*Weren de Vet, Alex Roling, Ron Burhenne, Hans Broeren (WML)*

**Ontbufferen blijkt een relatief eenvoudige en zeer effectieve techniek te zijn om de kalkfzettendheid van drinkwater te verlagen. Hierbij wordt door achtereenvolgens zuurdosering en CO<sub>2</sub>-ontgassing het bufferend vermogen van het water verlaagd. WML heeft deze techniek in april 2019 succesvol op productieschaal getest. Ontbufferen is drie tot vier keer goedkoper dan ontharden, terwijl de extra CO<sub>2</sub>-uitstoot van beide technieken vergelijkbaar is.**

Vanaf de jaren 90 van de vorige eeuw heeft drinkwaterbedrijf WML twee grote stappen gezet om de hardheid en kalkfzettendheid in sommige delen van haar voorzieningsgebied te verminderen. Sinds 1994 is het beleid erop gericht om water met een totale hardheid (THH) van meer dan 2,5 mmol/L (14<sup>o</sup>dH) te ontharden. Dit heeft in 2001 geleid tot de bouw van de centrale onthardingsproductiebedrijven De Beitel en IJzeren Kuilen voor het harde water in Zuid-Limburg. In 2005 is dit beleid na waterkwaliteitsonderzoek en klantenquêtes in de gehele provincie verder aangescherpt door het vaststellen van een bovengrens voor de kalkfzettendheid van het geleverde drinkwater ( $PACC_k < 0,6$  mmol/L). In gebieden waar de kalkfzettendheid van het geleverde drinkwater hoog was, zijn aanvullende maatregelen getroffen. Vanwege sterk verhoogde kalkfzettendheid ( $PACC_k$  en/of  $TACC_{90} > 0,6$  mmol/L) zijn twee middelgrote productielocaties in Midden-Limburg, pompstations (PS) Hunsel en Ospel, in 2009/2010 uitgebreid met onthardingsinstallaties.

Na deze aanpassingen houdt WML nog drie deelvoorzieningsgebieden (DVG) over met relatief veel kalkgerelateerde klachten. Het geleverde water in deze DVG varieert van zacht tot vrij hard (THH 1,3 tot 2,3 mmol/L) en de (gemeten en/of berekende, zie kader) kalkfzettendheid ligt steeds rond of net boven de sectorale aanbevelingswaarden. Uit een integrale haalbaarheidsstudie van STOWA [1] volgt dat het zowel uit oogpunt van kosten als van milieueffecten niet verantwoord is om voor deze locaties nieuwe pelletonthardingsinstallaties te realiseren. De optredende kalkafzetting hangt echter niet alleen af van het calciumgehalte, maar ook van de buffering, oftewel het gehalte waterstofcarbonaat ( $HCO_3^-$ ).

### Eerst enige begrippen

De **totale hardheid** (THH) is de som van calcium en magnesium in het water. THH kan onder andere uitgedrukt worden in millimol per liter (mmol/L THH) of graden Duitse hardheid (°dH), waarbij 1 mmol/L THH gelijk is aan 5,6 °dH.

**Kalkfzettendheid** levert een maat voor de hoeveelheid kalk (calciumcarbonaat,  $CaCO_3$ ) die tijdens (huishoudelijk) gebruik neer kan slaan en dus voor het ongemak dat de klant ervaart. De kalkfzettendheid kan op twee manieren bepaald worden. Met de parameter Theoretisch Afzetbaar CalciumCarbonaat bij 90 graden Celsius (**TACC<sub>90</sub>**) wordt deze hoeveelheid berekend op basis van een beperkte set aan algemene waterkwaliteitsparameters (zoals calcium, waterstofcarbonaat en zuurgraad).

De kalkfzettendheid kan ook direct gemeten worden in een (gestandaardiseerde) kookproef. De zo bepaalde kalkfzettendheid wordt genoteerd als **PACC<sub>k</sub>** [2].

**Ontbufferen versus ontharden**

Vanaf de jaren 70 van de vorige eeuw is op een flink aantal plaatsen in Nederland met (zeer) hard drinkwater centrale (pellet)ontharding toegepast om de hardheid te reduceren. Bij ontharding wordt zowel de hardheid (het calciumgehalte) als het bufferend vermogen (het waterstofcarbonaatgehalte) verlaagd. Bij ontbufferen wordt alleen het bufferend vermogen van het water verlaagd, niet de hardheid. De verlaging van de waterhardheid leidt tot een reductie in wasmiddelenverbruik. Dit is dus alleen bij ontharden aan de orde. Beide technieken zijn wel effectief in het verlagen van de kalkafzettendheid bij verhitting van het water ( $PACC_k/TACC_{90}$ ).

Modelberekeningen suggereren dat de theoretische kalkafzettendheid ( $TACC_{90}$ ) ook door verlaging van alleen het waterstofcarbonaatgehalte bereikt kan worden. In de praktijk kan deze zogenoemde ontbuffering gerealiseerd worden door zuurdosering (die  $HCO_3^-$  deels omzet in  $CO_2$ ) gevolgd door intensieve  $CO_2$ -ontgassing in bijvoorbeeld een beluchtungs- en ontgassingstoren (BOT). Een vergelijkbaar proces wordt toegepast in een hulpproces van de centrale pelletontharding. In dat hulpproces worden  $HCO_3^-$  en  $CO_2$  echter nagenoeg volledig verwijderd, bij ontbufferen slechts gedeeltelijk. Om te testen of ontbufferen ook in de praktijk werkt, heeft WML deze techniek in april 2019 getest op een van de productielocaties met kalkafzettingsproblemen. Voor zover bekend wordt dit proces in Nederland nog niet bewust ingezet om de merkbare esthetische effecten van kalk in drinkwater te verminderen.

**Proefopzet**

De ontbufferingsproef is uitgevoerd in de productie-installatie van pompstation Pey-Echt. Op deze locatie zijn reeds beluchtungs- en ontgassingstorens met intensieve en regelbare ontgassing aanwezig tussen twee zandfiltratiestappen. Voor ontbuffering volstaat daarom de toevoeging van een zuurdosering vóór de BOT's. Er is gekozen voor 33% zoutzuur, omdat dit zuur een KIWA Water Mark (voorheen KIWA-ATA-attest) heeft en WML er ruimschoots ervaring mee heeft. De proef is qua duur en dosering zodanig ontworpen dat volstaan kon worden met een dubbelwandige container met 1081 kg zuur ( $0,922 \text{ m}^3$ ). Het zuur is gedoseerd in een verzamelleiding tussen de voorfilters en BOT's. Hierbij is met berekeningen en pH-meting gecontroleerd dat de zuurmenging en dissociatie van  $H_2CO_3$  (in  $CO_2$  en  $H_2O$ ) volledig was voor de BOT's. De ontgassing in de BOT's is bij iedere waterkwaliteit tot juist boven de evenwichts-pH ingeregeld.

Het (anaerobe) ruwe grondwater bevat in het reguliere werkgebied van dit pompstation gemiddeld 1,3-1,4 mmol/L THH en 165-180 mg/L (2,7-2,9 mmol/L)  $HCO_3^-$ . De individuele pompputten verschillen echter aanzienlijk in productiedebiet en waterkwaliteit. Hiervan is gebruik gemaakt om de techniek van ontbufferen te beproeven bij verschillende ruwwaterkwaliteiten.

De proeven zijn in twee fases uitgevoerd. Eerst is in kortlopende proeven (van enkele uren) het effect van ontbuffering bepaald in het effluent van de nafilts bij verschillende typen grondwater en ontbufferingsdiepten. Daarna is in een duurproef (van bijna twee etmalen) het effect bepaald in de reinwaterlevering en twee tappunten bij één ontbufferingsdiepte en een normaal puschakelschema (met normale dagverbruikspatronen). Bij alle instellingen zijn referentiemetingen uitgevoerd zonder ontbuffering. De kalkafzettendheid is steeds theoretisch berekend ( $TACC_{90}$ ) en praktisch bepaald in een gestandaardiseerde kookproef ( $PACC_k$ ), de correcte dosering is gevalideerd met chlorideanalyses. Alle metingen in het nafiltraat zijn daarbij in duplo uitgevoerd. Voor het hardste, sterkst gebufferde

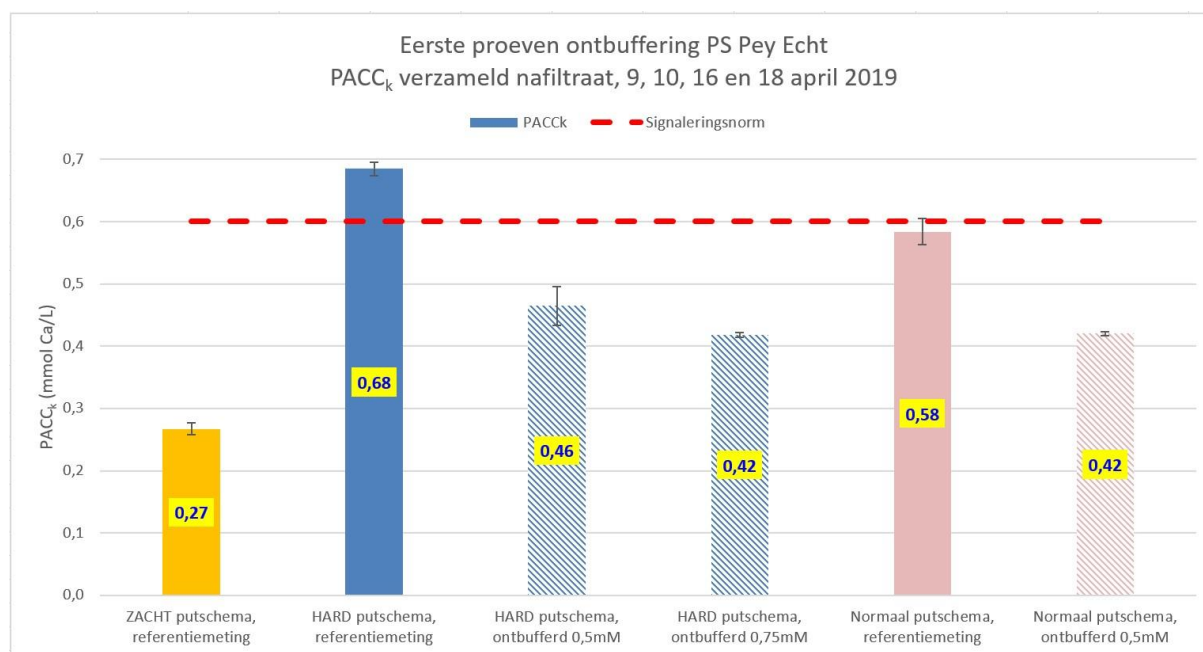
type grondwater zijn twee ontbufferingsdiepten toegepast en bij normaal putschakelschema één. Bij het zachtste, zwakst gebufferde grondwater zijn alleen referentiemetingen uitgevoerd. Een overzicht van alle proefinstellingen staat in Tabel 1.

Tabel 1. Productiedebiet, waterkwaliteit en proefopzet bij de drie geteste putschakelingen

Watertype	Debiet	THH	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Proefopzet	
	m <sup>3</sup> /h	mmol/L	mmol/L	Proefduur Instellingen /ontbuffering	Voornaamste monsterpunten
Zachtst, zwakst gebufferd	245	0,93	2,0	Kortlopende proef Referentiemeting	Gez. nafiltraat
Normaal	352-389	1,33	2,8	Duurproef Referentiemeting Zuurdosering 0,5 mmol/L	Gez. nafiltraat Reinwater 2 distributie- tappunten
Hardst, sterkst gebufferd	256	1,52	3,2	Kortlopende proef Referentiemeting Zuurdosering 0,5 en 0,75 mmol/L	Gez. nafiltraat

## Resultaten en discussie

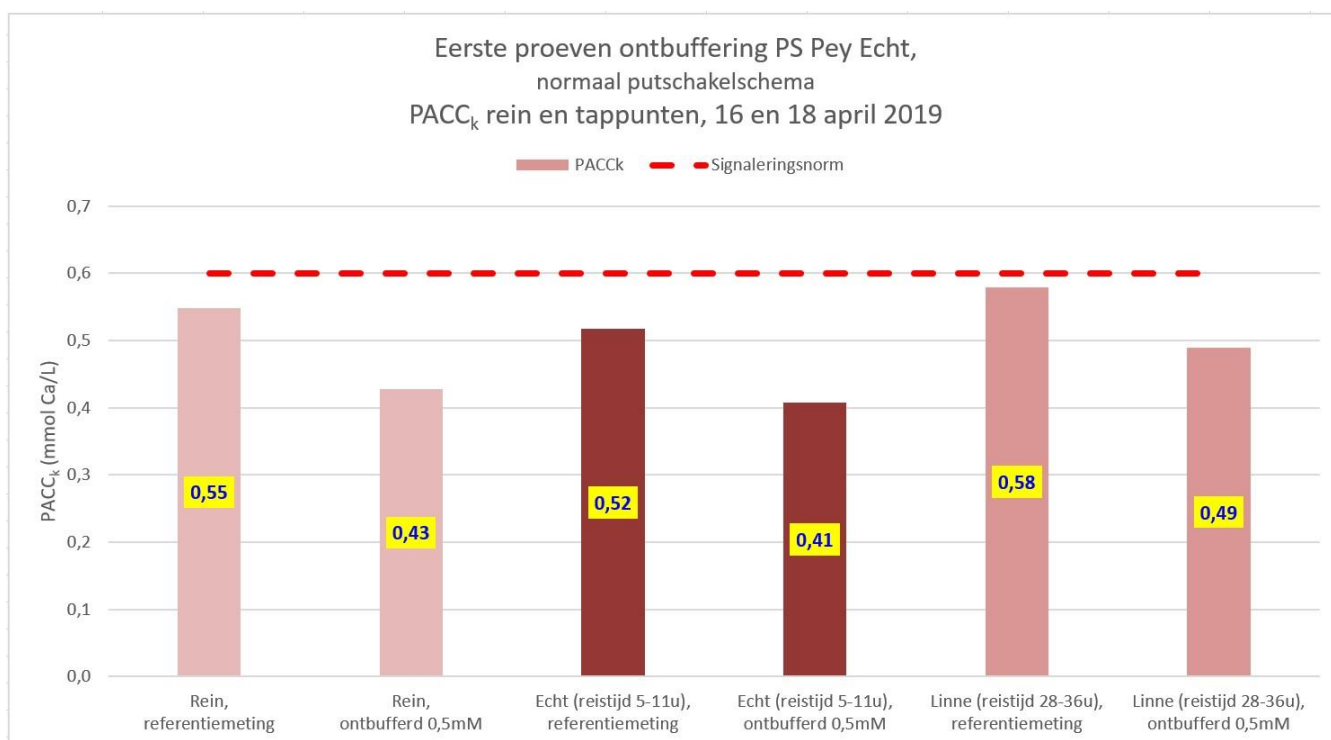
In afbeelding 1 worden de resultaten van alle kookproeven in de zuivering (meetpunt verzameld nafiltraat) op alle meetdagen getoond. Hier worden dus zowel de referentiemetingen, als de metingen met ontbuffering getoond voor alle geteste proefinstellingen qua ruwwatertype en ontbufferingsdiepte. De foutbalkjes geven telkens de standaarddeviatie van de metingen weer.



Afbeelding 1. Overzicht van alle PACC<sub>k</sub>-bepalingen in verzameld nafiltraat

Logischerwijs is de kalkafzettendheid van het zachtste, zwakst gebufferde grondwater van nature al laag en is ontbuffering overbodig. De praktische kalkafzettendheid van zowel het normale als het hardste, sterkst gebufferde grondwater is wel hoog en ligt om en nabij (normaal putschema) of boven (hardste putschema) de WML-signaleringsnorm. Voor beide typen water wordt een substantiële verlaging van de  $PACC_k$  bereikt door ontbuffering. Bij een HCl-dosering van 0,5 mmol/L neemt de  $PACC_k$  af met 0,16 mmol/L voor normaal grondwater en zelfs met 0,22 mmol/L voor het hardste type water. Een grotere ontbufferingsdiepte (0,75 mmol/L bij het hardste water) laat de  $PACC_k$  nog iets verder dalen, maar het verschil met 0,5 mmol/L HCl is klein (0,04 mmol/L) en niet significant.

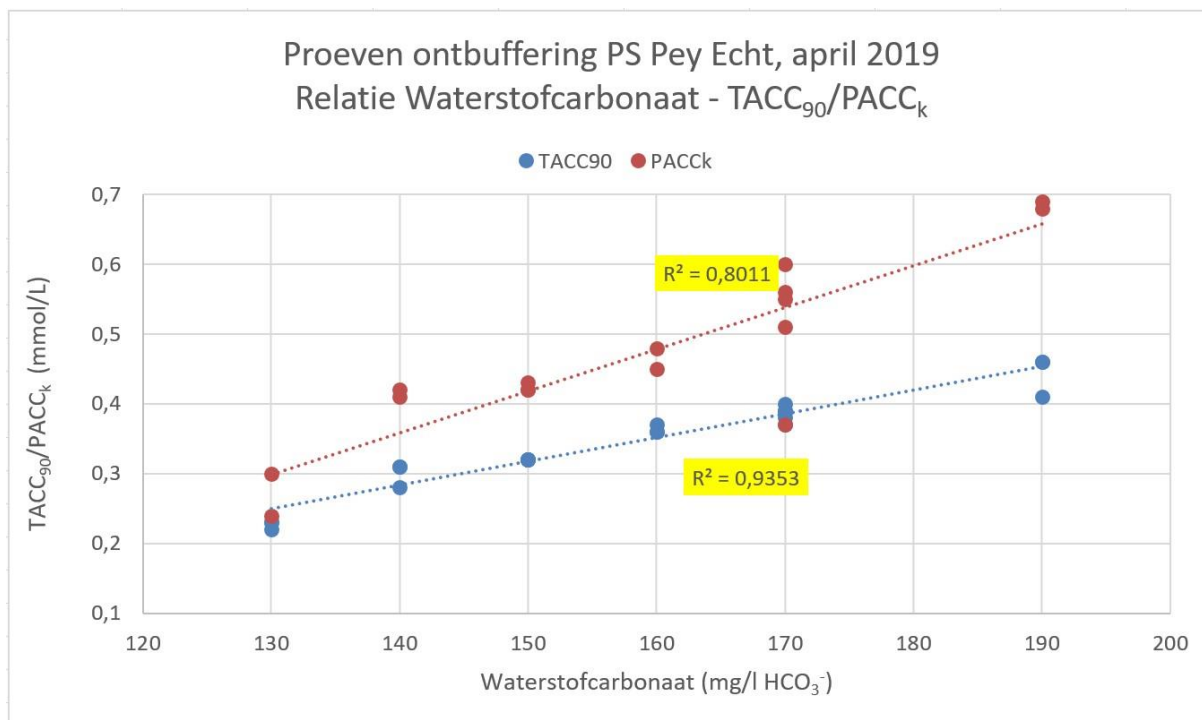
Afbeelding 2 toont de resultaten van alle kookproeven in het reine water en de distributietappunten in Echt en Linne tijdens de duurproef. De tappunten lagen op een reistijd van 5 tot 11 uur (Echt) en 28 tot 36 uur (Linne) van PS Pey-Echt.



Afbeelding 2. Overzicht van alle  $PACC_k$ -bepalingen in reinwaterlevering en tappunten

In alle drie de monsterpunten (reinwater, tappunten Echt en Linne) is bij ontbuffering een duidelijke verlaging van de  $PACC_k$  met 0,11 à 0,12 mmol/L zichtbaar.

Op alle monsternametijdstoppen – dus voor alle watertypen en zowel zonder als met ontbuffering - zijn naast kookproeven ook chemische analyses uitgevoerd op de relevante punten (gez. nafiltraat, reinwater en tappunten). In afbeelding 3 wordt voor al deze monsters de relatie tussen  $HCO_3^-$  en  $PACC_k$  of  $TACC_{90}$  getoond. Voor beide kalkafzettendheidparameters geldt een zeer vergelijkbare lineaire verhouding met  $HCO_3^-$ . De correlatiecoëfficiënt  $R^2$  was daarbij voor  $PACC_k$  lager. Deze lagere waarde wordt echter veroorzaakt door één vreemde uitschieter ( $HCO_3^-$  170 mg/L,  $PACC_k$  0,37) mmol/L).



Afbeelding 3. Relatie HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> met PACC<sub>k</sub> en TACC<sub>90</sub> voor alle watertypen, met en zonder ontbuffering

WML heeft bewust gekozen voor een bovengrens en signaleringsnorm (0,6 mmol/L) voor de praktisch bepaalde kalkafzettendheid (PACC<sub>k</sub>), omdat deze methode het beste de kalkafzetting benadert die klanten ervaren. De bepaling van de PACC<sub>k</sub> met de gestandaardiseerde kookproef is wel tijdrovend en kostbaar. WML past daarom de veel eenvoudiger en routinematiger te bepalen, berekende TACC<sub>90</sub> toe voor de monitoring van de drinkwaterkwaliteit. De berekende TACC<sub>90</sub> ligt op PS Pey-Echt systematisch lager dan de gemeten PACC<sub>k</sub>, zoals ook al gebleken is bij alle eerdere metingen (2004-2018) [3]. Voor de reguliere procesbewaking heeft WML de signaleringsnorm voor TACC<sub>90</sub> van deze productielocatie daarom vastgesteld op 0,4 mmol/L.

### Conclusie en vervolg

De belangrijkste conclusie uit de uitgevoerde proeven is dat de techniek van ontbufferen ook in de praktijk effectief werkt voor verlaging van kalkafzettendheid. Daarmee heeft WML een alternatieve techniek voorhanden, die zowel qua investerings- en exploitatiekosten als milieubelasting gunstig afsteekt tegen conventionele pelletontharding. Volgens een voorlopige businesscase [3] zal de implementatie van deze techniek op de drie betreffende locaties (met een gezamenlijke productiecapaciteit van 7 Mm<sup>3</sup>/jaar) jaarlijks leiden tot €0,43 M extra exploitatiekosten (incl. afschrijving van €0,06 per m<sup>3</sup>) en 1500 ton extra CO<sub>2</sub>-uitstoot. Bij realisatie van pelletontharding zouden de extra exploitatiekosten jaarlijks €1,8 M bedragen (€0,26 per m<sup>3</sup>), met een vergelijkbare extra CO<sub>2</sub>-uitstoot. Voor PS Pey-Echt is ontharding met pelletreactoren (of membraanfiltratie) daarbij weinig opportuun omdat het huidige drinkwater al zacht is.

Op basis van voorgaande overwegingen heeft WML besloten ontbuffering op PS Pey-Echt full-scale te gaan realiseren en voor de andere twee locaties het onderzoek en de uitwerking van businesscases te starten.

### Referenties

1. Mulder, M. (2014). *Minder hard - Meer profijt*. STOWA 2014-46. ISBN 978.90.5773.663.6;
2. Keltjens, L. & Brink, H. (2005). Met nieuwe kookproef, snel informatie over kalkafzetting – Alternatief voor PACC-meting; *H2O* 7 (2005), p 30-32;
3. Vet, W. de & Pol, W. van (2018). *Implementatie van conditioneringsbeleid WML*; Intern rapport WML, Projectnummer 40569708. 19 april 2018.