



Verwijdering van organische microverontreinigingen uit RWZI effluent

SAMENVATTING

Waterzuiveringsinstallaties in Nederland zijn niet ontworpen op de verwijdering van organische microverontreinigingen (OMP) zoals medicijnen. Dit leidt ertoe dat deze verontreinigingen ook in het oppervlaktewater terecht komen en zo in de waterkringloop. Hoewel wetgeving betreffende de verwijdering van OMP ontbreekt, is het voor waterkwaliteitsbeheerders gewenst om een actueel overzicht te hebben van de technische mogelijkheden voor de verwijdering van deze stoffen. In dit rapport is er gekeken naar technieken welke OMP verwijderen uit het effluent van afvalwaterzuiveringsinstallaties en daarbij de waterkwaliteit verbeteren. De verschillende technieken zijn vergeleken aan de hand van de volgende criteria:

- Spectrum van verwijdering (worden alle stoffen verwijderd, of alleen een deel van de OMP)
- Kosten
- Robuustheid
- Energieconsumptie
- Verbruik van chemicaliën en grondstoffen
- Vorming van nevenproducten (metabolieten)
- Vorming van restproducten (afval)
- Mate van praktijkervaring

Uit de vergelijking kwamen ozonbehandeling, actiefkoolfiltratie (AKF) en poederkool behandeling (PAC) als meest gunstige technieken naar voren (zie tabel 1).

Tabel 1: Afwegingstabel bewezen technieken voor verwijdering microverontreinigingen uit RWZI effluent. Waarbij + staat voor gunstig (dus lage prijs of weinig nevenproducten), +/- voor gemiddeld en - voor ongunstig (dus duur, veel restproducten, weinig praktijkervaring)

| Techniek/ Criterium | Spectrum verwijdering | Kosten €/m ³ | Robuustheid | Energie | Grondstoffen/ chemicaliën | Neven producten | Rest Producten | Praktijkervaring afvalwater |
|----------------------------------|--------------------------|----------------------------|-------------|---------|--|--------------------|-------------------|--------------------------------|
| Ozon | +/- | 0,06 | + | + | O ₂ | +/- | + | + |
| UV/H ₂ O ₂ | + | 0,41 | - | - | H ₂ O ₂ + UV lampen | - | +/- | - |
| AKF | +/- | 0,13 | +/- | +/- | Korrelkool | + | + | +/- |
| PAC | +/- | 0,12-0,3 | +/- | + | Poederkool | + | +/- | + |
| NF | +/- | 0,5 | - | +/- | Chemicaliën | + | - | - |
| RO | + | 0,5 | - | - | Chemicaliën | + | - | - |

Zowel ozonbehandeling, als AKF en PAC hebben een gemiddeld verwijderingsrendement voor OMP. Het verwijderingsrendement is een van de belangrijkste criteria. Om deze te verhogen is er gekozen voor combinaties van technieken. Deze combinaties zijn: ozonisatie in combinatie met een (biologisch) zandfilter, poederkool in combinatie met een (biologisch) zandfilter en ozonisatie met een 1-STEP® filter. Deze combinaties komen naar voren als interessante technieken voor de verwijdering van OMP. De principes van deze combinaties worden op dit moment getest door STOWA en Waternet, maar nu al is duidelijk dat deze technieken geen volledige barrière vormen tegen OMP.

Het is belangrijk de ontwikkelingen bij STOWA en Waternet actief te volgen en aan de hand van de resultaten van de projecten actie te ondernemen. Daarnaast is het van belang een oordeel te vormen over de wenselijkheid van (aanvullende) verwijdering. Daarvoor moet meer inzicht komen in het effect van verwijdering op de (ecotoxicologische) waterkwaliteit van effluenten en oppervlaktewater.

INHOUDSOPGAVE

| | |
|--|-----------|
| INLEIDING | 1 |
| 1 PLAN VAN AANPAK | 2 |
| 2 OVERZICHT BEWEZEN TECHNIEKEN | 3 |
| 2.1 OXIDATIE | 3 |
| 2.2 ADSORPTIE MET ACTIEF KOOL..... | 10 |
| 2.3 FILTRATIE MET NF EN RO..... | 13 |
| 3 AFWEGING BEWEZEN TECHNIEKEN | 16 |
| 4 VERBETERDE BEWEZEN TECHNIEKEN | 17 |
| 4.2 EXPERIMENTELE TECHNIEKEN | 21 |
| 5 RECENTE ONTWIKKELINGEN | 23 |
| 5.1 WATERFABRIEK DE GROOTE LUCHT | 23 |
| 5.2 PACAS (POEDERKOOL (PAC) IN ACTIEF SLIB (AS)) | 23 |
| 5.3 NABEHANDELING VAN RWZI EFFLUENT MET OZON DOSERING EN 1 STEP® FILTER | 24 |
| 5.4 VERWIJDERING VAN MICROVERONTREINIGINGEN UIT EFFLUENTEN VAN RWZI'S..... | 25 |
| 5.5 GECARBONISEERD SLIB & HERGEBRUIK..... | 25 |
| 6 CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN | 27 |
| 6.1 CONCLUSIE..... | 27 |
| 6.2 AANBEVELINGEN | 27 |
| VERWIJZINGEN | 28 |
| BIJLAGE 1: VERSLAG WORKSHOP ‘VERWIJDEREN ORGANISCHE MICROVERONTREINIGINGEN UIT RWZI EFFLUENT’ | 32 |
| BIJLAGE 2: PRESENTATIE MAARTEN NEDERLOF WORKSHOP 13 JANUARI | 35 |
| BIJLAGE 3: OVERZICHT EXPERIMENTELE TECHNIEKEN | 48 |

INLEIDING

Organische microverontreinigingen (OMP) in de watercyclus staan momenteel sterk in de belangstelling. OMP zijn een breed begrip; onder deze stoffen vallen geneesmiddelen, röntgencontrastmiddelen, schoonmaakmiddelen, bestrijdingsmiddelen, muskverbindingen, hormoon versturende stoffen en bijproducten van de petrochemische industrie.

Rioolwaterzuiveringsinstallaties (RWZI's) zijn in Nederland niet ontworpen om OMP te verwijderen uit het afvalwater. De stoffen worden nu (spontaan) slechts gedeeltelijk verwijderd in het zuiveringsproces, wat er toe leidt dat deze verontreinigingen in het oppervlaktewater terecht kunnen komen. Hoewel er op dit moment geen dwingende regelgeving bestaat om OMP uit afvalwater te verwijderen is het voor waterkwaliteitsbeheerders gewenst om goed inzicht te krijgen in de mogelijkheden voor de verwijdering van OMP uit RWZI effluent. Mocht de wetgeving wel dwingend worden of mocht een waterschap zelf beslissen de stoffen te willen verwijderen, dan is dergelijk inzicht essentieel.

In het samenwerkingsverband van de Noord-Nederlandse waterbedrijven en waterschappen, TSNW (Technologische Samenwerking Noordelijke Waterketen), is besloten om in 2015 een inventarisatie en evaluatie-project uit te voeren om een dergelijk inzicht te verkrijgen. De centrale onderzoeksvraag hierbij was: *'Welke nageschakelde zuiveringstechnieken zijn geschikt voor het verwijderen van organische microverontreinigingen uit RWZI effluent?'*

In dit rapport worden de resultaten van dit project beschreven. Het rapport start met een plan van aanpak, waarin de keuze voor de te beoordelen technieken is beschreven. In hoofdstuk 2 worden de technieken vervolgens beschreven aan de hand van een aantal criteria. In hoofdstuk 3 worden de technieken ten opzichte van elkaar afgewogen en worden verbeteringen van de technieken bediscussieerd. Ook zijn een aantal experimentele technieken beschreven. In hoofdstuk 4 worden aanpassingen of combinaties van bestaande technieken beschreven. Hoofdstuk 5 presenteert recent onderzoek van STOWA (Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer) en Waternet. Tenslotte worden in hoofdstuk 6 de conclusies en aanbevelingen samengevat.

1 PLAN VAN AANPAK

De inventarisatie en evaluatie van de verschillende technieken voor OMP verwijdering is in samenwerking met het Centre of Expertise in Watertechnologie (CEW) uitgevoerd. De volgende stappen zijn in het project ondernomen:

1. CEW heeft in 2014 een inventarisatie gemaakt van bewezen en experimentele technieken voor het verwijderen van OMP uit RWZI effluent.
 - De geïnventariseerde technieken zijn opgedeeld in oxidatie, adsorptie en filtratie technieken:
 - Oxidatie technieken
 - Ozonbehandeling
 - Geavanceerde oxidatieprocessen (AOP) met UV/H₂O₂
 - Adsorptie technieken
 - Actiefkool en poederkool
 - Filtratie technieken
 - Nanofiltratie en omgekeerde osmose
 - Verbeteropties voor bovenstaande technieken
 - De technieken zijn beschreven aan de hand van de volgende criteria: zuiveringsrendement, robuustheid, kosten, energieverbruik, materialen/chemicaliën, nevenproducten, restproducten en praktijkervaring met RWZI effluent. Het uitgangspunt was een RWZI met een capaciteit van 100.000 i.e.
2. De inventarisatie is getoetst door een expertpanel in de workshop 'Verwijderen organische microverontreinigingen uit RWZI effluent' (Glimmen, 13 januari) (het verslag is opgenomen in bijlage 1). Deelnemers waren Waterschap Noorderzijlvest (Willy Poiesz), Waterschap Hunze en Aa's (Otto Kluiving), Waterbedrijf Groningen (Natasja Fraters), CEW (Maarten Nederlof en Länk Vaessen) en WLN (Perry van der Marel en Peter van der Maas). De presentatie die tijdens de workshop gegeven werd door Maarten Nederlof is bijgevoegd in bijlage 2.
 - Met behulp van de criteria zijn tijdens de workshop afwegingstabellen gemaakt. Het expertpanel heeft de verschillende technieken per criterium beoordeeld. Door middel van een afwegingstabel kunnen de technieken relatief eenvoudig met elkaar vergeleken worden.
 - Ook zijn er experimentele technieken aangedragen welke effectief zouden kunnen zijn voor de verwijdering van OMP uit het effluent van een RWZI. Deze technieken zijn niet getest op de bovengenoemde criteria, omdat weinig gegevens beschikbaar zijn over deze technieken. Hiervan zijn alleen (wanneer bekend) de voor- en nadelen genoemd. De experimentele technieken zijn:
 - Helofytenfilter of Waterharmonica Improving Purification Effectiveness (WIPE)
 - Macrobiologische zuivering door bijvoorbeeld eendenkroos, watervlooien, vissen, mosselen
 - Steenkoolgruis (of andere 'low cost' adsorbens)
 - Electrodialyse
 - Flocculatie
 - Capillaire of keramische nanofiltratie
 - Forward osmosis (voorwaartse osmose) of andere osmose technieken
 - Schimmels/enzymen van bacteriën
 - Directe nanofiltratie

2 OVERZICHT BEWEZEN TECHNIEKEN

2.1 Oxidatie

Oxidatieve technieken zijn destructieve processen; (an)organische stoffen worden door middel van chemische transformatie verwijderd. De omgezette stof is niet per definitie minder schadelijk dan de stof die wordt gepoogd te verwijderen.

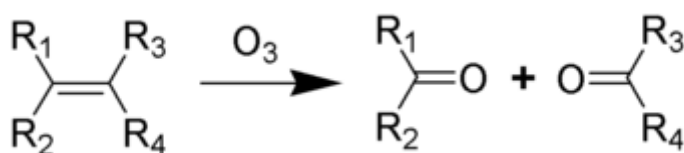
Oxidatie is het verplaatsen van een of meer elektronen vanuit de reductor (elektron donor) naar de oxidator (elektron acceptor), welke een hogere affiniteit voor elektronen heeft. Het vermogen van een oxidant om chemische reacties tot stand te brengen wordt gemeten in oxidatie potentiaal. De sterkste oxidatoren zijn fluoride, hydroxyl radicaal ($\cdot\text{OH}$), ozon (O_3) en chloor, met de potentialen 2.85, 2.70, 2.07 en 1.49 eV, respectievelijk. De eindproducten van volledige oxidatie zijn koolstofdioxide en water (Kommineni, et al., n.d.). Hieronder worden de oxidatieve technieken besproken welke gebruiken maken van ozon en het hydroxyl radicaal als oxidant.

2.1.1 Ozonbehandeling

Ozon productie komt tot stand door zuurstof of lucht door een elektrische ontlader te leiden. Ozon ontleedt in een tijdsbestek van enkele minuten weer naar zuurstof, wat op locatie produceren van ozon nodig maakt. Door het hoge oxidatiepotentiaal van ozon zullen organische stoffen en andere oxideerbare verbindingen hiermee reageren. Daarnaast worden er ook vrije radicalen gevormd, welke sterk oxiderend en aselektief zijn. Deze kunnen mede met ozon organische componenten oxideren (Tchobanoglous, et al., 2003).

Zuiveringsrendement

Ozon reageert met organische componenten door middel van ozonisatie, weergegeven in de formule hieronder, waarbij de dubbele binding in het molecuul vervangen wordt door een dubbele binding met zuurstof.



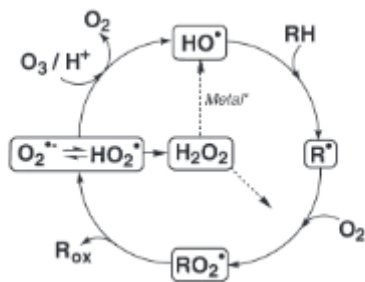
Figuur 1: Ozonisatie

Daarnaast kan ozon reageren met eenvoudig te oxideren componenten, waardoor hydroxyl radicalen gevormd worden (reactievergelijking 1) (Ragnar, et al., 1999). Dit wordt gezegd het hoofdproces te zijn om hydroxyl radicalen te vormen. Hydroxyl radicalen kunnen ook nog gevormd worden met behulp van zuurstof, een organische component en een metaal, zoals weergegeven in figuur 2.



Oxidatie is effectief voor de verwijdering van organische componenten zoals oliën en vetten, fenolen, PAK, et cetera. Ook anorganische componenten zoals cyanide, sulfide, nitriet, ammonium, chroom en gecomplexeerde metalen kunnen omgezet worden. Componenten die nog niet in de hoogste

oxidatiestaat zijn kunnen geoxideerd worden. De hoogste oxidatiestaat is bijvoorbeeld CO₂ en SO₄. Ook chloor-koolwaterstoffen worden niet goed omgezet.



Figuur 2: Kettingreactie van ozon decompositie in de aanwezigheid van zuurstof en een organische component (Ragnar, et al., 1999)

Robuustheid

De reactie van ozon via ozonisatie is selectief. Ozon reageert bij voorkeur met een molecuul met dubbele bindingen of eenvoudig te oxideren organische componenten. Omdat ozon selectief reageert met stoffen in het water zal het minder beïnvloed worden door een wisselende matrix van het water en dit maakt het systeem robuuster. Bij het gebruik van ozon worden, zoals eerder genoemd, ook hydroxyl radicalen gevormd welke niet selectief reageren en alle eenvoudig te oxideren componenten zullen oxideren.

Kosten/energieverbruik

De kosten voor ozonisatie als extra behandelingsstap kan op verschillende manieren berekend worden. Een van die manieren is als volgt:

De operationele kosten voor ozonisatie worden geschat op € 0,02/m³ behandeld water in het STOWA rapport 2009-33 (Terwisscha van Scheltinga, et al., 2009). Deze waarde is gebaseerd op 100.000 i.e. waarbij per i.e. 200 l/dag wordt geleverd aan de RWZI bij droogweeraanvoer (DWA). De voorzieningen moeten zodanig gedimensioneerd worden dat piekafvoeren ook kunnen worden opgevangen. Daarom worden de kosten berekend voor een maximale afvoer van 1,5*DWA, wat 18,75 l/uur is. Er van uitgaande dat het aantal liters per dag gebruikt wordt in de 16 uur dat mensen wakker zijn.

Om een voldoende lange contacttijd te genereren van 13 minuten bij een maximaal debiet is er bij 100.000 i.e. uitgegaan van een tankvolume van 405 m³. Het energieverbruik van ozonisatie is op basis van het onderzoek vastgesteld op ongeveer 0,1-0,2 kWh/m³ wat benodigd is voor een ozongeneratie van 5 mg/l, zie tabel 3. (Het gemiddelde energieverbruik van een conventionele RWZI is circa 0,5 kWh/m³.) De kosten voor de benodigde onderdelen zijn gebaseerd op een prijsopgave van een leverancier (Terwisscha van Scheltinga, et al., 2009). De totale kosten voor ozonisatie (bij een schaalgrootte van 100.000 i.e.) is € 0,06/m³.

Tabel 2: Kosten van een ozon installatie (Terwisscha van Scheltinga, et al., 2009)

| | |
|---------------------------------------|--------------|
| | 100.000 i.e. |
| Investeringskosten | € 1.140.000 |
| Totale exploitatiekosten per jaar | € 428.000 |
| Kostprijs per m ³ influent | € 0,06 |
| Kostprijs per i.e. (per jaar) | € 4,30 |

In het Grontmij rapport 'Zuivering geneesmiddelen uit afvalwater' komt naar voren dat de kosten uiteenlopend worden beoordeeld. Dit heeft te maken met bijbehorende voor- en nabehandeling en de al aanwezig zijnde nageschakelde stap in sommige zuiveringen. De prijzen kunnen hierdoor uiteenlopen van € 0,08-0,16/m³, waarbij de hierboven beschreven berekening van € 0,06/m³ niet meegenomen is (Vergouwen, et al., 2011).

Materialen en chemicaliën gebruik

De vorming van ozon is gerelateerd aan het energieverbruik van de installatie. Bij hogere dosering is meer energie nodig, zoals gezien kan worden in tabel 3. Ozon is een potentieel gevaarlijk gas, waardoor veiligheidsvoorzieningen getroffen moeten worden bij realisatie en gebruik. Het ruimteverbruik van een ozoninstallatie is relatief klein en vergt betrekkelijk weinig onderhoud (Terwisscha van Scheltinga, et al., 2009).

Tabel 3: Ozondosering gerelateerd aan energieverbruik

| Ozondosering (mg/l) | Energieverbruik (kWh/m ³) |
|---------------------|---------------------------------------|
| 2,5 | 0,05 |
| 5 | 0,1 |
| 10 | 0,18 – 0,23 |
| 15 | 0,25 – 0,3 |

Vorming ongewenste nevenproducten en reststromen

Een welbekend probleem tijdens ozonisatie is de omzetting van bromide naar bromaat. Vooral tijdens drinkwaterproductie is dit belangrijk, omdat de drinkwaternorm voor de bromaat concentratie door de WHO (World Health Organization) is vastgesteld op 10 µg/l. Bij toepassing van ozon concentraties < 5 mg/l leidt de bromaatvorming niet tot schadelijke concentraties, maar bij hogere ozon concentraties kan dit niet gegarandeerd worden (Terwisscha van Scheltinga, et al., 2009). In oppervlaktewater komt bromaat van nature voor, in Amerika worden bijvoorbeeld jaargemiddelde concentraties gemeten van ± 2,5 µg/l, met een range van 0,2-25 µg/l (World Health Organization (WHO), 2005). De vorming van bromaat is niet gewenst in de nabehandeling van het effluent van de RWZI, maar minder schadelijk en minder beperkend dan in de drinkwaterproductie. Uiteraard moet de doelstelling zijn minder bromaat te produceren dan nu al aanwezig in het oppervlaktewater.

Een ander aandachtspunt bij het gebruik van ozonisatie is de productie van hydroxyl radicalen. Deze radicalen zijn efficiënte oxidatoren en niet selectief. Nadelig hieraan is dat alle stoffen gevoelig voor oxidatie geoxideerd kunnen worden. De controle op de productie van schadelijke stoffen wordt hierdoor bemoeilijkt. Het effluent van een RWZI bevat vaak een complexe combinatie aan stoffen, waardoor het effect van aselectieve oxidatie vaak niet voorspeld kan worden. De vorming van toxische stoffen kan de (eco)toxiciteit van het water verhogen en uiteindelijk schadelijker zijn voor het milieu dan de OMP waar de zuiveringsstap voor bedoeld is. Het effect wordt bepaald door de samenstelling van het water (Paraskeva & Graham, 2002).

In het STOWA onderzoek 2009-33 zijn totaal effluent beoordelingen uitgevoerd op het effluent van ozoninstallatie om het acute effect op de ecologie te analyseren (Terwisscha van Scheltinga, et al., 2009). Uit deze beoordelingen komt naar voren dat de acute toxiciteit van het water na de behandeling

2,5 maal lager is dan die van het water voor behandeling. Dit zegt echter alleen iets over de acute toxiciteit en weinig over het effect van ozonisatie op de chronische toxiciteit.

Restproducten

Ozon oxidatie produceert geen restproducten in water. Ozon dat niet reageert in water zal snel weer ontbinden tot zuurstof. Ozon is tamelijk slecht oplosbaar in water en een deel van het ozon zal dan ook uitgeblazen worden. Een installatie zou om die reden de efficiëntie kunnen verhogen door onopgelost ozon op te vangen en terug te voeren naar de reactor.

Praktijkervaring met zuivering van (huishoudelijk) afvalwater/RWZI effluent

In praktijktesten bij de AWZI Leiden Zuid-West is ozon behandeling nageschakeld toegepast om micro-organismen, bestrijdingsmiddelen, medicijnen en hormoon verstorende stoffen te verwijderen. Uit deze testen blijkt dat een ozondosering van 2.5 mg/l O₃ afdoende is voor de verwijdering van bestrijdingsmiddelen en metoprolol. Deze stoffen blijken verwijderd tot onder het meetniveau bij een dosering > 5 mg/l O₃. Daarnaast laten de experimenten zien dat een langere contacttijd tussen de verontreinigingen en de O₃ niet per definitie in een hogere verwijdering resulteert en dat een contacttijd van 5 minuten voldoende is.

De behandeling van afvalwater met ozon kan gedaan worden met behulp van bellen- en contactkolommen. Ozon wordt aan water gedoseerd door het gas via een plaat met kleine openingen aan de onderkant de kolom in te leiden. Het gas dat niet in water oplost wordt aan de bovenzijde weer verwijderd (Terwisscha van Scheltinga, et al., 2009).

2.1.2 Geavanceerde oxidatie met behulp van UV/H₂O₂

UV-licht wordt kunstmatig opgewekt, waarvoor voornamelijk kwikontladingslampen worden gebruikt. Bij fotolyse met behulp van UV straling worden energiepakketjes (fotonen) in het water gebracht die reageren met het DNA van micro-organismen, zodat deze geïnactiveerd worden. Deze fotonen produceren ook oxidatoren, zoals ozon of hydroxyl radicalen. De combinatie van UV met een oxidator wordt geavanceerde oxidatie (AOP) genoemd.

UV straling kan geproduceerd worden door drie typen lampen, middendruk en (hoge output) lagedruk lampen, zie tabel 4. Middendruk en lagedruk lampen hebben een ander bereik en hierdoor een wisselend effect op microverontreinigingen. Middendruk lampen zenden UV licht uit in de range 185-400 nm en lagedruk lampen op 254 nm, met een kleine piek (15%) op 185 nm (Schalk, et al., 2005). Een AOP verhoogt de hoeveelheid geproduceerde radicalen en zo het oxiderend vermogen van deze techniek. De invloed van UV straling op waterstofperoxide, en daardoor op de vorming van hydroxyl radicalen, is in reactie 2 beschreven.



Microverontreinigingen worden of door oxidatie of door UV fotolyse gedegradeerd. De combinatie van beide technieken maakt het mogelijk meer verontreinigingen te degraderen (Terwisscha van Scheltinga, et al., 2009).

Tabel 4: Eigenschappen van de verschillende lampen (Schalk, et al., 2005)

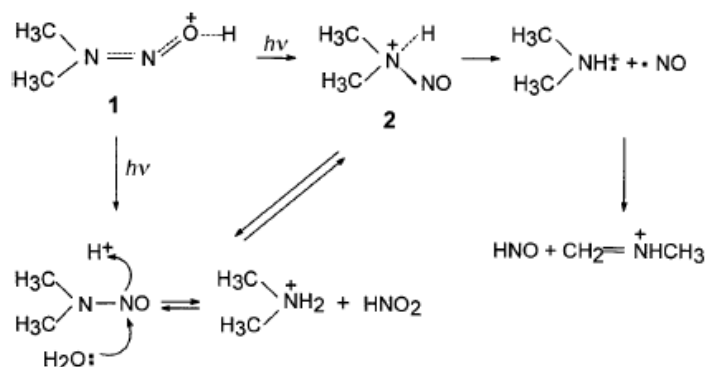
| Type lamp | Lage druk lamp | Lage druk, hoge output | Midden druk lamp |
|---------------------------|----------------|------------------------|------------------|
| Vermogen per lamp | 70-80 | 250-330 | 2.800-20.000 |
| Rendement (%) | 35-40 | 35-40 | 18-20 |
| Temperatuur lampwand (°C) | 40 | 130-200 | 400-800 |
| Gasdruk (bar) | 0,001-0,01 | 0,001-0,01 | 1-3 |
| Levensduur lamp (uren) | 9.000 | 9.000 | 6.000-8.000 |
| Uitgezonden golflengten | 254 nm (85%) | 254 (85%) | polychromatisch |

Zuiveringsrendement

De energie efficiëntie van de lampen is wisselend. Zoals te zien is in tabel 4 is het vermogen van de lampen verdeeld volgens: LDL > LDHO > MDL. Daarnaast is het rendement van de lage druk lamp 2 maal die van de middendruk lamp. Dit maakt de verwijderingsrendementen, samen met het spectrum aan golflengten, erg wisselend voor de lampen.

Componenten die niet absorberen op 254 nm, maar wel alleen door fotolyse afgebroken kunnen worden, zullen sneller door een middendruk lamp gedegradeerd worden, omdat deze een breder spectrum aan golflengten uitzendt. H₂O₂ absorbeert beter op golflengtes < 240 nm. Hieruit zou geconcludeerd kunnen worden dat er meer radicalen gevormd worden bij gebruik van een middendruk lamp. Maar ook organische opgeloste componenten (NOM¹) in water absorberen erg sterk op < 240 nm, waardoor meer straling wordt opgenomen door de NOM en uiteindelijk minder radicalen worden gevormd in vergelijking met lagedruk lampen (tot 30% minder) (Ijpelaar, et al., 2010).

Degradatie door middel van alleen fotolyse is afhankelijk van welke golflengtes de stof absorbeert en of de energie van de radiatie sterk genoeg is om een verandering in de stof teweeg te brengen. Welke golflengtes geabsorbeerd worden is gerelateerd aan de structuur van de stof (Harvey, 2009). Voor NDMA (*N*-Nitrosodimethylamine (C₂H₆N₂O)) geldt bijvoorbeeld dat de afbraak via fotolyse plaats kan vinden zoals afgebeeld in onderstaande figuur. Het eerste proces laat geïnitieerde hydrolyse van de aangeslagen toestand zien in een licht zuur milieu (pH 3) en het tweede proces beschrijft de herschikking van de aangeslagen toestand wat uiteindelijk leidt tot de vorming van het dimethylaminium radicaal en het NO radicaal. NDMA absorbeert golflengtes < 270 nm, waardoor het zowel door LD als MD lampen gedegradeerd zou kunnen worden (Stefan & Bolton, 2002).



Figuur 3: Primaire processen voor NDMA degradatie met behulp van fotolyse in een licht zuur aquatisch milieu (Stefan & Bolton, 2002).

¹ Natural organic matter

Robuustheid

De efficiëntie (% verwijdering / energie input) van het systeem wordt sterk beïnvloed door de waterkwaliteit parameters; wisselende waterkwaliteit kan zorgen voor grote verscheidenheid aan bijproducten en kwaliteit van het water gevormd (Kommineni, et al., n.d.). Dit komt omdat hydroxyl radicalen niet selectief zijn in het degraderen van componenten. De aanwezigheid van carbonaten kan bijvoorbeeld de efficiency van het systeem naar beneden halen. Carbonaten nemen de hydroxyl radicalen op, volgens onderstaande reactie. Als de verwijdering van een stof volledig wordt veroorzaakt door oxidatie zal een hogere concentratie aan waterstof peroxide toegevoerd moeten worden om het effect van de carbonaten weg te vangen.



Ook andere in het water aanwezige organische componenten kunnen de efficiëntie beïnvloeden. COD² concentraties > 5 g/l moeten vermeden worden, omdat deze het systeem dusdanig hinderen dat het niet goed meer functioneert (Pera-Titus, et al., 2004). Daarnaast absorberen nitraten en nitrieten UV licht tussen 230 – 240 nm en > 300 nm. Voor middendruk lampen is dit dus een probleem. Voor lagedruk lampen is dit niet significant. Concentraties van beide stoffen > 1 mg/l zijn genoeg om de efficiency van middendruk lampen naar beneden te halen. Ook troebelheid neemt een deel van de UV straling op waardoor deze de te verwijderen stof niet bereikt (Kommineni, et al., n.d.). Als de bovengenoemde parameters in het water fluctueren kan dit problemen opleveren voor de efficiëntie en betrouwbaarheid van het systeem.

Kosten

Het energieverbruik van een H₂O₂/UV-installatie is 2-8 kWh/m³. De oorzaak van de hoge energie input is de slechte transmissie van het voedingswater van de installatie. De exploitatiekosten worden sterk bepaald door het benodigde aantal kWh/m³. Dit verbruik is afhankelijk van de kwaliteit en de troebelheid van het water. Een betere kwaliteit en helderder water resulteert in een lager energieverbruik. Voor de kostenindicatie is uitgegaan van 2 kWh/m³. H₂O₂ wordt verdund geleverd met een concentratie van 35% en kost circa € 300/ton. Gebaseerd op ervaring worden de volgende bedragen voor UV-desinfectie benoemd in het STOWA rapport 2009-33, zie tabel 5 (Terwisscha van Scheltinga, et al., 2009).

Tabel 5: Kosten van een UV/H₂O₂ installatie (Terwisscha van Scheltinga, et al., 2009)

| | |
|---------------------------------------|--------------|
| | 100.000 i.e. |
| Investeringskosten | € 4.310.000 |
| Totale exploitatiekosten per jaar | € 2.830.000 |
| Kostprijs per m ³ influent | € 0,41 |
| Kostprijs per i.e. (per jaar) | € 28,30 |

Ook het Grontmij rapport houdt een gelijkwaardige waarde aan van € 0.40/m³ (Vergouwen, et al., 2011).

² Chemical oxygen demand (CZV)

Materialen en chemicaliën gebruik

H₂O₂ is een oxiderende vloeistof waarvoor bij gebruik veiligheidsvoorzieningen getroffen moeten worden. Het ruimteverbruik van een H₂O₂/UV-installatie is relatief klein. De UV-lampen vergen onderhoud en moeten periodiek worden vervangen (Terwisscha van Scheltinga, et al., 2009).

Vorming ongewenste nevenproducten en reststromen

De vorming van ongewenste nevenproducten is sterk afhankelijk van de kwaliteit en samenstelling van het te behandelen water. Omdat oxidatie door middel van hydroxyl radicalen niet selectief is worden de niet te verwijderen stoffen die gevoelig zijn voor oxidatie ook geoxideerd, evenals bij ozonisatie. De hoeveelheid hydroxyl radicalen gevormd door UV/H₂O₂ is groter dan bij ozonisatie, waardoor dit probleem bij UV/H₂O₂ urgenter is. Hetzelfde geldt voor UV straling, de stoffen die gevoelig zijn voor fotolyse zullen ook gedegradeerd worden tijdens de UV/H₂O₂ behandeling. De stoffen die hierdoor gevormd worden kunnen schadelijker zijn dan de stof die gedegradeerd wordt.

Bij lagedruk lampen is het aantal ongewilde stoffen dat door fotolyse wordt omgezet kleiner dan bij middendruk lampen, omdat het gebied van emissie beperkt is tot 254 nm. Dit in acht nemend maakt het nog moeilijk om te zeggen welke stoffen gevormd zullen worden tijdens de behandeling, dit zal voedingswater specifiek zijn. Over het algemeen is bekend dat tijdens de behandeling grotere organische verbindingen afgebroken worden naar kleinere verbindingen (Terwisscha van Scheltinga, et al., 2009). Daarnaast kan het NOM reageren met bijvoorbeeld nitraat en stikstofcomponenten vormen. Dit fenomeen kan de toxiciteit van het water ook verhogen.

In het STOWA onderzoek 2009-33 zijn totaal effluent beoordelingen uitgevoerd op het effluent van een UV/H₂O₂ behandeling om het acute effect op de ecologie te analyseren (Terwisscha van Scheltinga, et al., 2009). Uit deze testen komt naar voren dat de acute toxiciteit van het water na behandeling 1,9 maal lager is dan die van het water voor behandeling. Dit zegt alleen iets over de acute toxiciteit en weinig over het effect van een UV/H₂O₂ behandeling op de chronische toxiciteit van het water.

H₂O₂ wordt in overmaat gedoseerd om fotolyse sneller te laten plaatsvinden. Dit heeft tot gevolg dat ook H₂O₂ met het water de reactor zal verlaten. Als het water direct geloosd wordt op oppervlaktewater kan het resterende H₂O₂ schadelijk zijn voor de aquatische ecologie door de oxiderende werking van H₂O₂ (Terwisscha van Scheltinga, et al., 2009).

De UV lampen zijn kwikgasontladinglampen en bij vervanging van de lampen komt kwik als schadelijk restproduct vrij, wat goed verwerkt moet worden.

Praktijkervaring met zuivering van (huishoudelijk) afvalwater/RWZI effluent

In praktijktesten bij de AWZI Leiden Zuid-West is UV/H₂O₂ behandeling nageschakeld aan de AWZI toegepast om micro-organismen, bestrijdingsmiddelen, medicijnen en hormoon verstorende stoffen te verwijderen. Uit de testen blijkt dat het debiet bepalend is voor het verwijderingsrendement. Bij een H₂O₂ concentratie van 25 mg/l en een debiet van 0.5 m³/h worden de stoffen aanmerkelijk beter afgebroken dan bij een debiet van 2 m³/h. Bij een verlaging van het debiet van 2 naar 0,5 m³/h kan een 50% winst gehaald worden op de energiekosten, 2kWh verwijderd bij een lager debiet hetzelfde als 4 kWh bij het hogere debiet (Terwisscha van Scheltinga, et al., 2009).

De verwijdering van de (micro)verontreinigingen wordt sterk beïnvloed door de aanwezigheid van componenten welke kunnen reageren met de hydroxyl radicalen en door de transmissie van het water.

Veel van deze componenten komen normaal gesproken voor in afvalwater, zoals de ionen Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Na^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- en NO_2^- . Hetzelfde geldt voor ionen welke gebruikt worden voor het aanpassen van de pH van de oplossing.

Er is veel onderzoek gedaan naar de efficiënte behandeling van afvalwater met behulp van UV/ H_2O_2 , maar een groot deel hiervan is nog steeds op laboratorium schaal. Onderzoeken met realistisch afvalwater influent zullen samen met het ontwerp van reactoren uitgevoerd moeten worden. Dit zal de kennis en de mogelijke toepasbaarheid van de techniek vergroten (Wang & Xu, 2012). Daarbij moet de vorming van nevenproducten en de toxiciteit van het water in acht genomen worden.

2.2 Adsorptie met actief kool

Actiefkool wordt gebruikt voor de verwijdering van microverontreinigingen in drinkwaterbehandeling. Het zuiveren van water met behulp van actiefkool is gebaseerd op adsorptie. Actiefkool is een poreus materiaal dat hoofdzakelijk uit koolstof bestaat en een zeer groot inwendig oppervlak heeft (500 tot 1500 m^2/g). Dit oppervlak in combinatie met de specifieke aard van het oppervlak en de toegankelijkheid voor een groot scala van opgeloste stoffen maakt het product tot een zeer geschikte adsorbens.

In de praktijk worden twee vormen van actiefkool toegepast, namelijk poederkool (PAC) en korrelkool (AKF) met diameters van 0.005-0.1 mm en 0.25-4.0 mm, respectievelijk.

Zuiveringsrendement

Het zuiveringsrendement van actiefkool wordt bepaald door zowel procesmatige als stof gerelateerde parameters. De procesmatige factoren liggen vooral in de temperatuur en zuurgraad van het water. De stof gerelateerde parameters zijn de hydrofobiciteit, molecuulgrootte, polariteit en de aanwezigheid van dubbele bindingen.

Bovenstaande parameters kunnen samengevat worden in de mobiliteit en de afbreekbaarheid van de stof. Des te mobieler de stof, des te beter de stof oplosbaar is in water, en dus des te lastiger het is om de stof te verwijderen door adsorptie aan actiefkool (Terwisscha van Scheltinga, et al., 2009; Wessels & van der Marel, 2014). In een AKF vindt een beetje biologische omzetting plaats, maar ook hier ligt de focus hoofdzakelijk op adsorptie.

Robuustheid

Het actiefkoolfilter kan verstopt raken door hoge troebelheid van het water dat over de filters loopt. Daarnaast kan het adsorptie oppervlak worden bezet door andere apolaire (of andere typen) stoffen waardoor adsorptie van de microverontreinigingen niet meer, of minder goed, plaatsvindt.

Kosten/energiegebruik

Voor 100.000 i.e. is een tank voor actiefkoolfiltratie hoofdzakelijk opgebouwd uit een betonnen bak met een stalen binnenwerk. De kosten voor de bedrijfsvoering zijn beduidend hoger wanneer de ingaande concentraties hoog zijn. Een hoge belading resulteert daarbij in snellere regeneratie van het kool.

Het tankvolume is berekend in STOWA rapport 2009-33. Het volume is gebaseerd op 100.000 i.e. waarbij in de berekeningen per i.e. 200 l/dag wordt gebruikt als droogweerafvoer (DWA). De

voorzieningen moeten dusdanig gedimensioneerd worden dat piekafvoeren ook kunnen worden opgevangen. Daarom worden de kosten berekend voor een maximale afvoer van 1,5*DWA, wat 18,75 l/uur is. Er van uitgaande dat het aantal liters per dag gebruikt wordt in de 16 uur dat mensen wakker zijn. Hierbij komt het tankvolume overeen met 417 m³ voor 100.000 i.e. (Terwisscha van Scheltinga, et al., 2009), waar de contacttijd bij DWA 20 minuten is en bij maximale afvoer 13 minuten.

Voor het bepalen van de kosten van de behandeling van het effluent is ervan uitgegaan dat een actiefkoolfilter (AKF) 20.000 bedvolumes kan verwerken. Dit aantal bedvolumes is gekozen, omdat dit het aantal is waarop het AKF over het algemeen verzadigd raakt met organische stof. Dit aantal bedvolumes wordt aangehouden als worst case scenario, omdat er weinig gegevens zijn over doorslag van OMP gerelateerd aan bedvolumes. 20.000 bedvolumes resulteert in een standtijd van circa 10 maanden. De kool waarmee de tank gevuld wordt kost circa € 600/m³. De kosten voor het regenereren van actiefkool bedragen circa € 550/m³, dit is inclusief transportkosten en het aanvullen van verbrand of vernalen kool (Terwisscha van Scheltinga, et al., 2009).

In de RWZI Leiden Zuid-West had het AKF van 2 m³ een totaal energieverbruik van 0,1 kWh/m³, inclusief regeneratie, voedingspomp en terugspoelen van het filter. Dit allemaal meegenomen komen de totale kosten voor 100.000 i.e. op € 0,13/m³ (Terwisscha van Scheltinga, et al., 2009).

Tabel 6: Kostenindicatie actiefkoolfilter voor de nabehandeling van effluent

| | |
|---------------------------------------|--------------|
| | 100.000 i.e. |
| Investeringskosten | € 5.630.000 |
| Totale exploitatiekosten per jaar | € 900.000 |
| Kostprijs per m ³ influent | € 0,13 |
| Kostprijs per i.e. (per jaar) | € 9,10 |

De kosten berekend door Grontmij liggen een stuk hoger (€ 0,30/m³) dan eerder genoemd. Dit heeft te maken met het verwijderingsrendement waar ze vanuit zijn gegaan, namelijk > 70%, en daarbij houden zij aan dat een standtijd van het kool van 6 maand benodigd is in plaats van ca. 10. De andere onderzoeken vermeld in het rapport van Grontmij hebben vergelijkbare kosten met bovenstaande tabel, rond € 0,15/m³ (Vergouwen, et al., 2011).

Voor een PAC systeem liggen de kosten iets hoger. De kosten zijn afhankelijk van de specifieke waterkwaliteit en liggen tussen de € 0,12 en € 0,3/m³ (Nederlof, 2015).

Materialen en chemicaliën

De gebruikte actiefkool kan op verschillende manieren geregenereerd worden. Een van die manieren is het terug wassen met stoom of zuur. Na het wassen kan de actiefkool weer worden gebruikt. Bij deze stap gaat 5-10% van de kool verloren. Bij het wassen van de eerste kolom van een AKF wordt deze kolom als laatste geplaatst in de serie. Hierdoor kan complete uitputting van een van de kolommen worden tegengegaan.

Vorming ongewenste nevenproducten en reststromen

Na de behandeling van water met PAC is een bezinkstap nodig om het gesuspendeerde materiaal uit de waterfase te verwijderen. Uit deze bezinkstap wordt een klein deel van het PAC gespuid. AKF wordt

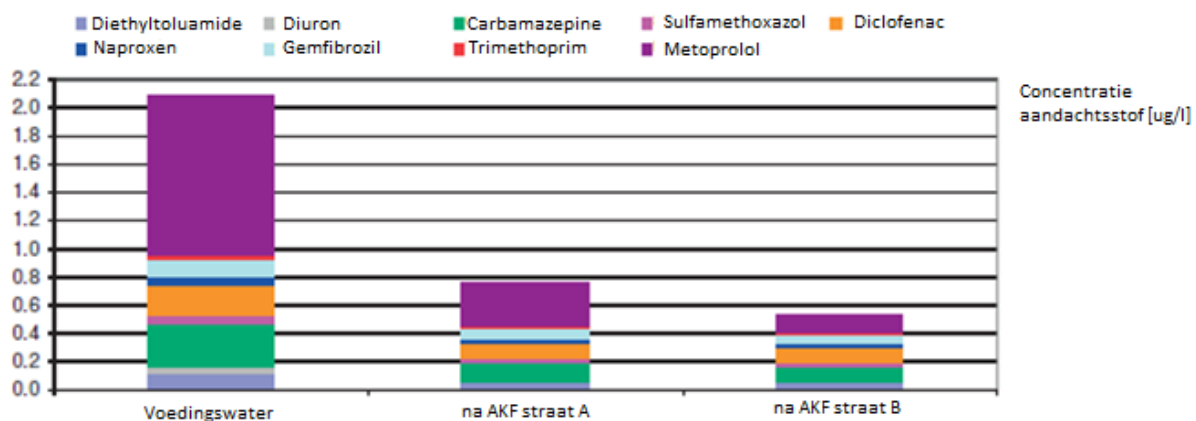
over het algemeen toegepast in een vaste kolom en heeft geen nabehandelingstap nodig (Tchobanoglous, et al., 2003).

Praktijkervaring met zuivering van (huishoudelijk) afvalwater/RWZI effluent

De effectieve contacttijd voor AKF in een RWZI varieert meestal van minuten tot uren (Lahr, et al., 2003; Fuerhacker, et al., 2001). Bij gebruik van actiefkoolfilters in RWZI's is gebleken dat de drukopbouw door vuilophoping maatgevend is ten opzichte van de doorslag van organische stoffen. De spoelfrequentie gaat, in dit geval, van eens per 3 maanden naar 1 keer per 3 tot 7 dagen.

PAC wordt niet in filters gedoseerd maar continu aan een stroom water. Hierdoor wordt vuilophoping geen probleem voor het verwijderen van microverontreinigingen. De stoffen die niet door middel van adsorptie verwijderd kunnen worden zullen het poederkool niet in zijn effectiviteit hinderen.

In figuur 4 zijn resultaten gepresenteerd voor de verwijdering van acht stoffen door middel van AKF in de AWZI van Leiden Zuid-West. Straat A is nageschakeld aan een continu filter en straat B aan een vastbedfilter. De verwijdering in AKF straat B is hoger dan in AKF straat A, wat waarschijnlijk komt door de lagere concentratie zwevende stof in het water van straat B. Het vastbedfilter van straat B verwijdert zwevende stof beter dan het continu filter, waardoor de belading van zwevende deeltjes op het AKF lager is en OMP's beter verwijderd kunnen worden.



Figuur 4: Verwijdering van aandacht stoffen door twee AKF bij AWZI Leiden Zuid-West (Terwisscha van Scheltinga, et al., 2009)

2.2.1 Biologische Actiefkoolfiltratie

Naast PAC en AKF is er ook nog een biologisch AKF (BAKF). In een BAKF is de actiefkool het dragermateriaal voor bacteriën, waardoor biologische omzetting wordt gestimuleerd. Het idee achter een BAKF is dat de OMP via adsorptie worden verwijderd uit de waterstroom en door middel van bacteriën omgezet worden. Hierdoor hoeft de kool niet geregenereerd te worden, omdat het zijn adsorptie vermogen in theorie niet verliest.

Voor een BAKF is kool nodig om het filter te vullen. Daarnaast bestaat de kans dat zuurstof gedoseerd moet worden om de bacteriën in leven te houden (Wessels & van der Marel, 2014). Om RWZI effluent te behandelen met een BAKF is de kans groot dat deze dosering vereist is, omdat in een RWZI vaak biologische omzetting wordt toegepast en hierbij een groot deel van de zuurstof al is verbruikt. Een nadeel van de behandeling met een BAKF is dat biomassa kan loslaten en elders in het systeem kan leiden tot extra groei van biofilm en andere organismen. Voor het behandelen van effluent uit een

RWZI hoeft dit niet problematisch te zijn als het effluent van het BAKF meteen op het oppervlaktewater wordt geloosd.

In de Ultra Puur Water (UPW) fabriek in Emmen wordt bij de zuivering van RWZI effluent een BAKF gebruikt. Hierbij kan biologische omzetting van OMP tot op heden nog niet aangetoond worden. Daarnaast blijkt adsorptie beperkt geschikt voor de verwijdering van OMP, met name wanneer het polaire stoffen betreft. De kosten gerelateerd aan de installatie van een BAKF voor het verwijderen van OMP uit RWZI effluent worden geschat op rond de € 0,08-0,15/m³ (Wessels & van der Marel, 2014).

2.3 Filtratie met NF en RO

Membraanfiltratie is een fysische scheidingsmethode die de laatste jaren steeds meer wordt toegepast in waterzuivering. Het scheidingsmechanisme is gebaseerd op de verschillen in deeltjesgrootte tussen het water en de daarin opgeloste stoffen. Daarnaast kunnen ook andere eigenschappen van deeltjes (lading, vorm) een rol spelen. Over het algemeen zullen deeltjes die groter zijn dan de poriëafmetingen van het membraan worden tegengehouden en die kleiner zijn dan de poriën het membraan passeren. Nanofiltratie (NF) en omgekeerde osmose (RO) worden toegepast om water te ontzouten en om andere bestanddelen, zoals organisch materiaal en kleurstoffen, volledig uit het water te filtreren. De verschillen tussen NF en RO zijn in tabel 7 beschreven.

Tabel 7: Verschil tussen NF en RO (Shon, et al., 2013)

| | NF | RO |
|---------------------------------|--|-----------------------------------|
| Membraan | Licht poreus asymmetrisch/ gemengd | Niet poreus asymmetrisch/ gemengd |
| Poriëgrootte | 1-5 nm | - |
| Mechanisme | Zeef/elektrostatistische hydratatie/diffusie | Diffusie |
| Transport beschreven door | Fick's law | Fick's law |
| Verwijdering van | Ionen, kleine moleculen | Ionen, kleine moleculen |
| Water flux (l/m ² h) | 20-200 | 10-100 |
| Druk benodigd (bar) | 7-30 | 20-100 |

Zuiveringsrendement

NF is in staat tweewaardige ionen vrijwel geheel tegen te houden, terwijl eenwaardige ionen gedeeltelijk kunnen passeren. RO wordt toegepast om water te ontdoen van zowel een- als tweewaardige zouten en andere verontreinigingen.

Robuustheid

Zowel NF als RO is zonder een goede voorzuivering geen robuust proces. Als de voorzuivering goed is aangepast op de benodigde influent kwaliteit kunnen membranen een lange levensduur hebben en goed functioneren.

De verwijdering van verontreinigingen met membranen komt tot stand door middel van een barrière. Deze barrière kan haaks op de stroomrichting staan maar ook parallel, afhankelijk van het membraan type. In beide gevallen wordt het water met hoge druk door het membraan gedrukt. Het is van belang dat het membraan goed wordt onderhouden om te voorkomen dat het doorslaat of kapot gaat. Het kan daardoor ook geen grote belasting van deeltjes aan, want hierdoor loopt de druk op het membraan

op en kunnen uiteindelijk scheuren ontstaan. Naast het fysiek kapot gaan van het membraan kan er zich ook aangroei op het membraan ontwikkelen van bijvoorbeeld (slijmvormige) bacteriën. Door de aangroei van bacteriën, of iedere andere aangroei, kan het water moeilijker door het filter passeren, waardoor de druk op het filter ook oploopt. De filters hebben continue monitoring, een goede voorzuivering en frequente (chemische) schoonmaakbeurten nodig om goed te kunnen functioneren.

Bij een goede voorzuivering kan er gedacht worden aan ultrafiltratie gecombineerd met een biologisch AKF. In dit geval wordt de kans op aangroei aan het membraan verkleind door de voedingsstoffen te verwijderen door middel van biologie in het BAKF.

Kosten/energieverbruik

De kosten om membraanfiltratie toe te passen worden hoofdzakelijk bepaald door de druk die nodig is om het water door het membraan te drukken. Dit is voor de behandeling van grond- en oppervlaktewater met behulp van nanofiltratie 0,3 kWh/m³ en dit zou voor omgekeerde osmose rond de 1,0 kWh/m³ liggen (Hofman-Carins, et al., 2013). Voor de behandeling van effluent water uit een RWZI wordt verwacht dat de belasting ongeveer gelijk zal zijn aan die door oppervlaktewater en dat het energieverbruik daarvan daarom als indicatie gebruikt kan worden.

Ook al worden de kosten hoofdzakelijk bepaald door het energieverbruik; er zijn ook kosten verbonden aan de bouw van een nanofiltratie of omgekeerde osmose unit. Daarbij komt nog dat er een behandeling voor de reststroom toegevoegd moet worden om de hoog geconcentreerde afvalstroom te behandelen. Het gebruik van RO of NF zonder voorbehandelingsstap wordt niet aangeraden, daarom worden de kosten vermeld voor de combinatie ultrafiltratie (als voorbehandelingsstap) en RO en deze komen op ongeveer 0,5 €/m³ (Boorsma, 2015).

Materialen en chemicaliën

Om membranen schoon te maken en vrij te houden van een (bio)filmlaag wordt, afhankelijk van de belasting van het membraan, een chemische schoonmaakstap toegepast. Membranen gemaakt van verschillend materiaal zullen ook een verschillende chemische behandeling nodig hebben. Hieronder is een schema weergegeven van de chemische behandeling van een FilmtecTM membraan. Deze is weergegeven om een indicatie te krijgen van wat voor chemicaliën gebruikt kunnen worden voor de verschillende types aangroei.

Tabel 8: Types aangroei met chemische verwijdering voor FILMTECTM membraan (DOW, n.d.)

| Types aangroei | Chemicaliën |
|---|--|
| Anorganische zouten (vb. CaCO ₂) | 0.1% (w/w) HCl |
| Sulfaat aangroei (vb. CaSO ₄ , BaSO ₄) | 0.1% (w/w) NaOH of 1% Na ₄ EDTA, pH 11 @ 30°C |
| Metaal oxiden | 1% (w/w) Na ₂ S ₂ O ₄ |
| Anorganische colloïden (vb. slib) | 0.1% (w/w) NaOH of 0.025 Na-DDS, pH 11 @ 30°C |
| Silica | 0.1% (w/w) NaOH of 0.025 Na-DDS, pH 11 @ 30°C |
| Biofilm | 0.1% (w/w) NaOH pH 11 @ 30°C |
| Organisch | 0.1% (w/w) NaOH pH 11 @ 30°C |

Vorming ongewenste nevenproducten en reststromen

De toepassing van membranen geeft geen ongewenste nevenproducten in het gezuiverde water want alle stoffen worden fysisch verwijderd. Membraansystemen produceren wel een geconcentreerde

afvalstroom. De hoeveelheid en concentraties van de stoffen zijn afhankelijk van de recovery van het membraan. Als deze op 70% ligt zal 30% van het influent via de geconcentreerde afvalstroom afgevoerd worden. Er wordt gepoogd de recovery zo hoog mogelijk te laten zijn om de afvalstroom te verkleinen.

Praktijkervaring met zuivering van (huishoudelijk) afvalwater/RWZI effluent

Bij afvalwaterbehandeling door middel van NF en RO is het erg van belang dat het water wordt voorbehandeld. Dit is niet alleen belangrijk tegen (bio)film vorming, maar ook tegen hoge concentraties aan vaste stoffen. Deze vaste stoffen kunnen het membraan mechanisch beschadigen en de stroming naar en op het membraan beïnvloeden. NF en RO kunnen, mits het te zuiveren water goed is voorbehandeld, erg effectief zijn tegen organische (micro)verontreinigingen (Shon, et al., 2013).

3 AFWEGING BEWEZEN TECHNIEKEN

De in hoofdstuk 2 beschreven technieken zijn door een expertpanel van technologen beoordeeld op de verschillende voorgenoemde criteria. Dit heeft plaatsgevonden tijdens een workshop bij WLN, te Glimmen onder leiding van Maarten Nederlof, van CEW destijds. Het verslag van de workshop is opgenomen in bijlage 1. De technieken zijn onderling vergeleken/beoordeeld op de criteria:

- Spectrum van verwijdering: worden alle stoffen verwijderd, of alleen een deel van de OMP
- Kosten
- Robuustheid
- Energieconsumptie
- Verbruik van chemicaliën en grondstoffen
- Vorming van nevenproducten (metaboliëten)
- Vorming van restproducten (afval)
- Mate van praktijkervaring

De beoordeling is weergegeven in een afwegingstabel (zie tabel 9).

De beoordeling is gebaseerd op onderlinge vergelijking van de technieken. De criteria zijn onderling niet gewogen. Echter, dit zal bij daadwerkelijke implementatie wel moeten gebeuren. In de afweging van een techniek voor het verwijderen van OMP is het hoofdzakelijk van belang hoe deze stoffen verwijderd worden, bijvoorbeeld fysiek verwijderd of omgezet. Uit de tabel blijkt dat ozonbehandeling een goede optie lijkt voor het verwijderen van OMP want alle criteria scoren gemiddeld of gunstig. Hierbij moet als kanttekening geplaatst worden dat onbekende nevenproducten gevormd kunnen worden die toxischer zijn dan de microverontreinigingen die verwijderd worden. Daarom zou het van belang kunnen zijn om na ozonisatie een nabehandelingsstap toe te passen om (onbekende, eventueel toxische) componenten te verwijderen.

Naast ozonisatie worden ook actiefkoolfilters en behandeling met poederkool gezien als opties voor het verwijderen van OMP, want deze technieken scoren op alle criteria ook gemiddeld of gunstig. Deze technieken zijn iets duurder dan behandeling met ozon en minder robuust, maar er is geen kans op het vormen van ongunstige nevenproducten. Om de drie geselecteerde technieken (blauw in de tabel) te optimaliseren zijn er verbeteringen voor de systemen geïnventariseerd. Deze worden in het volgende hoofdstuk besproken.

Tabel 9: Afwegingstabel bewezen technieken voor verwijdering microverontreinigingen uit RWZI effluent. Waarbij + staat voor gunstig (dus lage prijs of weinig nevenproducten), +/- voor gemiddeld en - voor ongunstig (dus duur, veel restproducten, weinig praktijkervaring)

| Techniek/ Criterium | Spectrum verwijdering | Kosten €/m ³ | Robuustheid | Energie | Grondstoffen/ chemicaliën | Neven producten | Rest Producten | Praktijkervaring afvalwater |
|----------------------------------|--------------------------|----------------------------|-------------|---------|--|--------------------|-------------------|--------------------------------|
| Ozon | +/- | 0,06 | + | + | O ₂ | +/- | + | + |
| UV/H ₂ O ₂ | + | 0,41 | - | - | H ₂ O ₂ + UV lampen | - | +/- | - |
| AKF | +/- | 0,13 | +/- | +/- | Korrelkool | + | + | +/- |
| PAC | +/- | 0,12-0,3 | +/- | + | Poederkool | + | +/- | + |
| NF | +/- | 0,5 | - | +/- | Chemicaliën | + | - | - |
| RO | + | 0,5 | - | - | Chemicaliën | + | - | - |

4 VERBETERDE BEWEZEN TECHNIEKEN

Het verbeteren van verwijderingsrendementen of het minimaliseren van de nevenproducten wordt gedaan door het combineren van technieken, zoals weergegeven in tabel 10. De verbeteringen zijn alleen toegepast voor ozonbehandeling, AKF en PAC.

Om het verwijderingsspectrum van ozonbehandeling te verbeteren is het toevoegen van H₂O₂ overwogen. Door de toevoeging van H₂O₂ worden er meer hydroxyl radicalen gevormd, vindt er meer oxidatie plaats en worden er meer OMP afgebroken. Dit is tegelijkertijd ook het nadeel. Het toevoegen van meer radicalen kan de vorming van onbekende, eventueel toxische componenten verhogen. Om deze reden is het toevoegen van H₂O₂ geen reële optie.

Vervolgens is er gekeken naar het terugdringen van onbekende, eventueel schadelijke componenten die gevormd kunnen worden tijdens ozonbehandeling. Dit zou gedaan kunnen worden met een (biologisch) zandfilter of een AKF. Een zandfilter is goedkoper dan een AKF en om deze reden lijkt de toevoeging van een zandfilter in eerste instantie een goede verbetering als het effluent hierdoor niet meer (eco)toxisch is.

Poederkool systemen zijn niet zo robuust, omdat het poederkool weggevangen moet worden in een bezinktank. Het poederkool moet hiervoor genoeg bezinktijd hebben om niet door te slaan. Poederkool kan wisselende groottes hebben, met wisselende verwijderingsrendementen en bezinksnelheden. Poederkool met een kleinere poriegrootte kan effectiever zijn tegen OMP maar bezinkt moeilijker (Bonvin, et al., 2015). De poriegrootte van de poederkool en het debiet waarmee de poederkool gedoseerd wordt zal bepalen hoeveel er doorslaat na de bezinktank. Door het toevoegen van een (biologisch) zandfilter na de poederkool bezinktank kan er met hogere debieten en doseringen, bijvoorbeeld van kleinere poriegroottes, gewerkt worden, omdat het poederkool, dat niet afgevangen wordt in de bezinktank, alsnog wordt afgevangen in het zandfilter en hergebruikt kan worden.

Bij actiefkoolfilters werd vooral gekeken naar de mogelijkheid om de robuustheid van het systeem te verhogen. Een optie hiervoor is het 1-STEP® filter, dat een grotere korrelgrootte heeft en dus minder snel verstopt zou kunnen raken. Daarnaast heeft het 1-STEP® filter het voordeel dat het, naast het normale verwijderingsspectrum van actiefkoolfilters, ook stikstof en fosfaat verwijdert, samen met zwevende stof.

Tabel 10: Afwegingstabel verbeteropties voor bewezen technieken voor verwijdering microverontreinigingen uit RWZI effluent. Waarbij + staat voor gunstig (dus lage prijs of weinig nevenproducten), +/- voor gemiddeld en - voor ongunstig (dus duur, veel restproducten)

| Techniek/ Criterium | Spectrum verwijdering | Kosten €/m ³ | Robuustheid | Energie | Grondstoffen/ chemicaliën | Neven producten | Rest Producten | Praktijkervaring afvalwater |
|---|--------------------------|----------------------------|-------------|---------|--|--|-------------------|--------------------------------|
| Ozon + H ₂ O ₂ | + | 0,15 | + | + | O ₂ + H ₂ O ₂ | +/- restant H ₂ O ₂ | + | - |
| Ozon + ZF | +/- | 0,18 | + | + | O ₂ | + | + | + |
| Ozon + AKF | + | 0,20 | +/- | +/- | O ₂ + kool | + | + | - |
| PAC + ZF | +/- | 0,20 | + | + | Poederkool | + | +/- | + |
| 1-STEP® | +/- | 0,08 | + | +/- | Poederkool | + | + | + |

Zoals in tabel 10 gezien kan worden lijken ozonbehandeling in combinatie met een (biologisch) zandfilter, PAC in combinatie met een zandfilter en een 1-STEP® filter technieken waarbij het verwijderingsrendement hoger komt te liggen dan als de technieken alleen zouden worden toegepast, in combinatie met een zo laag mogelijke kostenverhoging. De technieken zullen hieronder besproken worden.

4.1.1 1-STEP® filter

Het 1-STEP® filter is een neerwaarts doorstroomd vastbedfilter met actiefkool als filtermedium. Het lijkt in principe op een BAKF, maar in dit geval wordt er een coagulant en metaalzout toegevoegd om fosfaat verwijdering te promoten en de actiefkool is niet alleen dragermateriaal voor de biomassa. Het voordeel van het verticaal doorstromende filter is dat het in één kosteneffectieve en duurzame stap meerdere zuiveringsprocessen combineert. Het geheim zit in het multifunctionele gebruik van het filtermedium, granulair actiefkool (korrels van 0.3 - 55mm groot). Dit materiaal fungeert als adsorptiemateriaal, waarbij in het afvalwater opgeloste stoffen zich hechten aan het actieve kool, als filtermateriaal voor zwevende stof en als dragermateriaal voor biomassa, dat stikstof verwijdert. Fosfaat wordt door middel van een coagulant chemisch verwijderd (Menkveld, et al., 2009).

Door Waternet, Witteveen Bos, STOWA, TU-Delft en Norit is de afgelopen jaren veel onderzoek gedaan aan het 1-STEP® filter. Het eerste 'full scale' 1-STEP® filter is sinds juli 2012 in bedrijf bij RWZI Horstermeer (STOWA, 2013).

Zuiveringsrendement

Het zuiveringsrendement van het filter ligt hoog voor stikstof en fosfaat, respectievelijk 67% en 71%. Waarvan 93% nitraat en 89% ortho-fosfaat is. De verwijdering van OMP lijkt gemiddeld tot goed voor geneesmiddelen, met relatief lage inkomende concentraties, met een verwijderingspercentage tussen de 30-90%. Om hogere verwijderingsrendementen te garanderen zal het van belang zijn om een extra zuiveringsstap toe te voegen aan het 1-STEP® filter.

De verwijdering neemt volledig af wanneer het filter rond de 15.000-20.000 bedvolumes heeft gedraaid. Ditzelfde geldt voor Arseen, dat in het begin voor 30-80% verwijderd wordt, en lood, dat in het begin ook voor 20-70% verwijderd wordt. Diuron was het enige bestrijdingsmiddel dat in het influent boven de rapportagegrens gevonden werd. Dit bestrijdingsmiddel werd tot onder de rapportagegrens gereduceerd (Dekker & Zijlstra, 2013).

Robuustheid

Het filter is door de wisselende korrelgrootte robuuster dan een gewoon actiefkoolfilter. Door deze wisselende korrelgroottes zal het filter minder snel verstopt raken en naar verwachting minder terugspoelingen nodig hebben. Toch lijkt het 1-STEP® filter na 20.000 bedvolumes niet meer effectief voor de verwijdering van OMP en zal geregenereerd moeten worden.

Kosten

De totale energie behoefte bij een standtijd van 1 jaar is 0,17 kWh/m³. Waarvan 0,11 kWh/m³ voor de regeneratie van actief kool. De totale kosten zijn bij 100.000 i.e. € 0,08/m³ (standtijd een jaar). Bij een standtijd van 6 maanden gaan de totale kosten naar € 0,09/m³ (Menkveld, et al., 2009).

Tabel 11: Kostenindicatie 1-STEP® filter

| | |
|---------------------------------------|--------------|
| | 100.000 i.e. |
| Investeringskosten | € 3.400.000 |
| Totale exploitatiekosten per jaar | € 618.000 |
| Kostprijs per m ³ influent | € 0,08 |
| Kostprijs per i.e. (per jaar) | € 6,18 |

Materialen en chemicaliën

Het actiefkoolfilter is gemaakt van korrelkool. Daarnaast wordt methanol gebruikt als koolstofbron voor de denitrificerende bacteriën. De dosering van methanol moet gecontroleerd gedaan worden, want overdosering kan leiden tot de productie van H₂S. H₂S is een corroderende stof en produceert een intense ‘rotte eieren’ geur (STOWA, 2013).

Naast methanol zal er ook een metaalzout en een coagulant gedoseerd moeten worden voor de verwijdering van fosfaat in het filter. Vaak wordt als metaalzout aluminium of ijzer gebruikt, bijvoorbeeld Al(H₂O)₆³⁺. Voor de coagulatie worden ook vaak een coagulant gebruikt op ijzer- of aluminiumbasis, bijvoorbeeld ijzer(III)chloride of aluminiumsulfaat (Menkveld, et al., 2009).

Vorming ongewenste nevenproducten en reststromen

Er worden geen ongewenste nevenproducten en reststromen gevormd.

Praktijkervaring met zuivering van (huishoudelijk) afvalwater/RWZI effluent

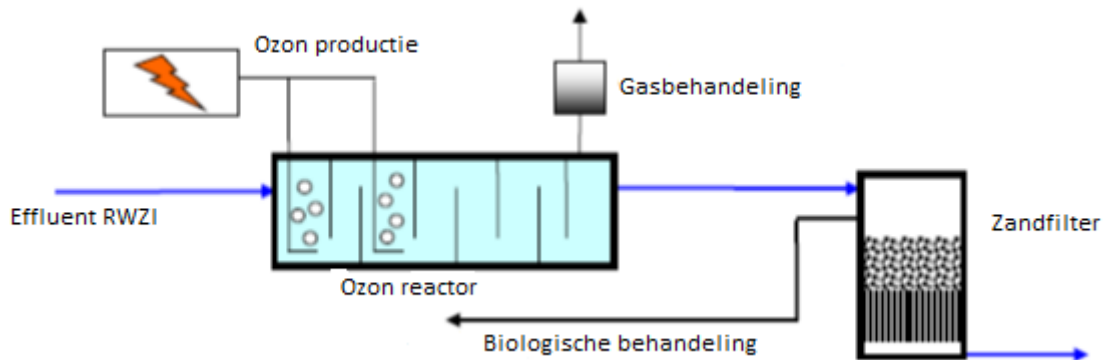
Het 1-STEP® filter wordt nageschakeld gebruikt bij de RWZI Horstermeer. Het filter is in eerste instantie geïnstalleerd om de emissies van stikstof en fosfaat naar de Vecht te verminderen en is opgestart in juli 2012 (Dekker & Zijlstra, 2013). Het 1-STEP® filter blijkt effectief te zijn voor de verwijdering van stikstof, fosfor en zwevende stof/troebelheid, maar de verwijdering van geneesmiddelen, bestrijdingsmiddelen en (sommige) zware metalen laat een relatie zien met het aantal behandelde bedvolumes. Na 20.000 bedvolumes is de verwijdering bijna van 60 naar 0% gereduceerd. De hormoon verstorende stoffen laten een wisselende verwijderingsrendement in het filter zien. Hoogstwaarschijnlijk is de verwijdering van deze stoffen gecompliceerder dan de verwijdering van de voedingsstoffen.

Op de RWZI Horstermeer bleek het monitoren van de verwijdering van OMP door het nageschakelde filter lastig, omdat de concentraties in het effluent van de RWZI onder of vlak boven de rapportagegrens lagen. Hierdoor kon er geen goed beeld geschetst worden van het effect van het filter op de OMP concentraties.

4.1.2 Ozonisatie gekoppeld aan (biologisch) zandfilter

De toevoeging van een (biologisch) zandfilter aan ozonisatie resulteert in de afbraak van biologisch afbreekbare componenten. De grote moleculen worden tijdens ozonisatie afgebroken naar (onbekende, eventueel ongewenste) stoffen die vaak beter biologisch afbreekbaar zijn. Deze biologisch afbreekbare stoffen worden vervolgens in het biologisch zandfilter afgebroken. Dit maakt de techniek veel breder toepasbaar, omdat de ozondosering hierdoor niet gelimiteerd is aan 5 mg/l. Bij hogere concentraties aan ozon gaat het verwijderingsrendement omhoog.

Het processchema van een biologisch zandfilter gekoppeld aan ozonisatie is weergegeven in figuur 5 (Bechger, 2015; Mulder, 2015). Over de zuiveringsrendementen kon (nog) geen data gevonden worden en het blijft van waarde te onderzoeken of de ongewenste stoffen wel echt afgebroken worden in het biologische zandfilter. De kosten van ozonisatie met een (biologisch) zandfilter worden geschat rond de € 0,18/m³ voor een capaciteit van 100.000 i.e. (Mulder, 2015).

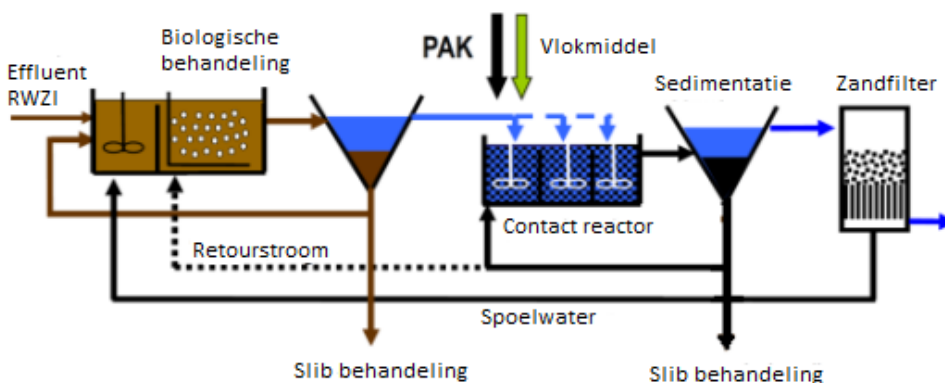


Figuur 5: Ozonisatie gecombineerd met een biologisch zandfilter (Bechger, 2015)

4.1.3 PAC gekoppeld aan (biologisch) zandfilter

Het installeren van een (biologisch) zandfilter na een PAC reactor zorgt ervoor dat hogere PAC doseringen, of kleinere poriegroottes, kunnen worden toegepast in het systeem. Door het installeren van een zandfilter na een sedimentatie stap kan eventueel doorslaan van PAC worden voorkomen. Dit zou het geval kunnen zijn bij hogere concentraties aan verontreinigingen, wanneer meer PAC gedoseerd moet worden, of als er grote hoeveelheden aan water gereinigd moeten worden. Door de ingebouwde sedimentatie stap kan het PAC teruggevoerd en hergebruikt worden in het systeem.

Het processchema van PAC gekoppeld aan een zandfilter is weergegeven in figuur 6 (Bechger, 2015). Dit kan uitgebreid worden met een biologische reactor en een combinatie van PAC dosering met vlokmiddel. Hierdoor krijgt het PAC systeem een uitgebreider zuiveringsspectrum, zowel zwevende stof, organische stoffen en verontreinigingen kunnen zo verwijderd worden. Ook over de zuiveringsrendementen van dit systeem kon (nog) geen data gevonden worden. De kosten van een PAC systeem gecombineerd met een (biologisch) zandfilter worden geschat rond de € 0,20/m³ voor een capaciteit van 100.000 i.e. (Mulder, 2015).



Figuur 6: Actiefkool (PAC) gekoppeld aan zandfilter (Bechger, 2015)

4.2 Experimentele technieken

In bijlage 3 zijn de experimentele technieken uitgebreid beschreven. De technieken of organismen die hiervoor in aanmerking kwamen waren:

- Steenkoolgruis als adsorbens
- Helofytenfilter
- (Macro)biologische zuivering door bijvoorbeeld eendenkroos of mosselen
- Schimmels / enzymen van bacteriën
- Flocculatie
- Electrodialyse
- Forward osmosis (voorwaartse osmose)
- Capillaire, keramische en directe nanofiltratie

Er wordt beschreven dat OMP efficiënt verwijderd worden met de technieken / organismen, maar over niet alle technieken kan data gevonden worden. De experimentele technieken kunnen in de toekomst belangrijk worden voor de verwijdering van OMP, als deze verwijdering gecontroleerd kan worden.

De twee experimentele technieken waarvoor op dit moment concrete data beschikbaar zijn over de verwijdering van OMP zijn capillaire en directe nanofiltratie en voorwaartse osmose.

4.2.1 Capillaire, keramische en directe nanofiltratie

Naast gewone NF is er een nieuwe membraan techniek die geen voorbehandeling nodig heeft en daardoor robuuster en goedkoper is voor het behandelen van water. Door betere hydrodynamica en schoonmaaktechnieken voor membranen blijkt het mogelijk RWZI effluent direct met NF te behandelen (Schrader, 2006).

Omdat directe NF geen voorbehandelingsstap heeft is de kans op fouling groter. Fouling blijkt uit de experimenten met RWZI effluent gepromoot te worden bij een pH van 5. Daarnaast is de zeta-potentiaal van invloed op de vorming van een koeklaag op het membraan. De zeta-potentiaal is het potentiaal verschil tussen de oppervlakte van het deeltje en de vloeistof. De zeta-potentiaal is direct gerelateerd aan de aanwezigheid van organisch materiaal in het water. Daarnaast bleek het toedienen van een coagulant de verwijdering van fouling tijdens schoonmaken te bevorderen. Directe NF zal nog steeds een delicaat proces zijn, omdat de condities in het RWZI effluent optimaal moeten zijn om fouling te voorkomen.

De verwijderingsrendementen zijn voor directe NF matig tot goed. Zo vond Duin et al (2000) dat directe NF effectief is tegen troebelheid (95%), CZV (75-80%), fosfaat (50-55%), nitraat (5-10%), geleidingsvermogen (25%), zink (75-80%), koper (70-75%) en Diuron (25%) (Duin, et al., 2000). Ook geneesmiddelen (50%), antibiotica (65%) en röntgencontrastmiddelen (>95%) laten een redelijk tot goede verwijdering zien voor capillaire directe NF, met een MWCO³ van 230 Da en een recovery van 75%. Daarnaast verwijderd een spiraalgewonden direct NF membraan alle stoffen >95%, behalve

³ Molecular weight cut off: de laagste moleculaire massa in welke 90% van de verontreinigingen wordt tegengehouden door het membraan, in Dalton (Da).

bezafibrate (88%). Dit kan te maken hebben met de MWCO van het membraan, deze ligt op 200 Da (Kazner, 2011).

Door middel van directe NF wordt de kostenpost vergeleken met NF of RO sterk verlaagd. Om deze reden en de hoge verwijderingsrendementen zou het een goede techniek kunnen zijn voor de verwijdering van OMP. Maar membranen kampen met een geconcentreerde afvalstroom en dit geldt dan ook voor de directe NF membranen/processen. Zolang er nog geen (goedkope) oplossing gevonden is voor het behandelen van de geconcentreerde afvalstroom is de toepassing van directe NF voor de verwijdering van OMP (nog) geen reële optie in vergelijking met de al voorgestelde technieken.

4.2.2 Voorwaartse osmose

Voorwaartse osmose (forward osmosis) maakt gebruik van hetzelfde principe als omgekeerde osmose, maar dan in de bedoelde richting. Het water wordt door de osmotische druk door het membraan gedreven. Het water dat door het membraan passeert komt in een vloeistof met een hoger zoutgehalte, wat de drijfkracht achter de osmotische druk is. Doordat het water door osmotische druk door het membraan wordt geleid is er minder tot geen energie nodig om het proces te laten verlopen. Daarbij wordt verwacht dat (bio)film vorming minder voorkomt, omdat de stoffen niet tegen het membraan aan worden gedrukt (HTI, 2010).

Ook bij voorwaartse osmose wordt een geconcentreerde afvalstroom geproduceerd. Geneesmiddelen (carbamazepine, diclofenac, ibuprofen en naproxen) blijken met een efficiëntie van > 90% weggevangen te worden door twee verschillende voorwaartse osmose membranen (Jin, et al., 2012). De verwijdering van de geneesmiddelen is gecorreleerd aan de hydrofobie van de componenten onder zure condities. Bij hogere pH blijken de elektrostatische afstoting en de grootte van het molecuul een belangrijke rol te spelen. Coday et al (2014) zetten de verwijderingsrendementen van 70 organische componenten op een rij, gebaseerd op hun structuur; positief geladen, negatief geladen, hydrofoob anionisch en hydrofiel anionisch. Daaruit kwam naar voren dat zowel de positief als negatief geladen ionen een verwijdering > 80% hadden (waarvan 75% > 90%), maar dat zowel hydrofoob als hydrofiel anionische componenten wisselende waardes gaven tussen 30-95% (Coday, et al., 2014).

5 RECENTE ONTWIKKELINGEN

Binnen STOWA (Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer) en Waternet is het verwijderen van organische microverontreinigingen uit RWZI effluent een punt van aandacht. Beide organisaties voeren praktijktesten uit om meer kennis te vergaren over het gebruik van bovengenoemde technieken voor het verwijderen van OMP.

Binnen STOWA worden de projecten: Waterfabriek de Groote Lucht en PACAS, wat staat voor poederkooldosering in actief slib, opgestart. Bij Waternet wordt er gekeken naar de behandeling van effluent uit een RWZI (Horstermeer) met ozonisatie en een 1 STEP® filter. De projecten zullen hieronder beschreven worden.

5.1 Waterfabriek de Groote Lucht

In de AWZI Groote Lucht in Vlaardingen wordt gekeken naar het gebruik van ozonisatie in combinatie met een zandfilter. Op dit moment wordt er veel onderzoek gedaan naar effluentbehandeling gericht op processen met (onder andere) actief kool. Het toepassen van actief kool blijkt uit financiële evaluaties relatief duur te zijn vanwege de koolregeneraties (Mulder, 2015). Een goedkopere optie zou ozonisatie van het effluent zijn. Het nadeel van ozonisatie ten opzichte van actiefkool technieken is dat het geen nutriënten verwijdert en dat potentieel gevaarlijke bijproducten kunnen worden gevormd.

In de AWZI Groote Lucht is een zandfilter aanwezig. Zandfiltratie in combinatie met ozonisatie laat goede resultaten zien, maar is nog niet onderzocht in Nederland. De OPM worden tijdens ozonisatie omgezet naar kleinere deeltjes die goed biologisch afbreekbaar zijn. Deze deeltjes worden vervolgens in het zandfilter verwijderd.

In het project wordt op laboratorium schaal getest om de hoogte van de ozondosering vast te stellen, een demonstratie-installatie worden gerealiseerd op de AWZI Groote Lucht en getest worden in verschillende procesvolgordes. Hierna zal getest worden of zandfiltratie vervangen kan worden door een filtratie met een harde vorm van actief kool. Mocht zandfiltratie in combinatie met ozonisatie niet het beoogde effect geven met betrekking tot de prioritairere stoffen uit de Kaderrichtlijn Water (KRW), dan wordt er gekeken naar het plaatsen van actiefkoolfiltratie als extra stap. Het effect van de behandeling op de ecologie zal ook gemonitord worden.

Het project wordt naar verwachting afgerond in januari 2018 en wordt uitgevoerd door het Hoogheemraadschap van Delfland (STOWA, 2015).

5.2 PACAS (poederkool (PAC) in actief slib (AS))

PAC dosering in actief slib maakt het mogelijk een gehele aanvoer van water te behandelen, en zo ook hoge piekaanvoeren van regenwater. Dit blijkt goedkoper te zijn dan conventionele technieken, zoals ozonisatie en actiefkoolfiltratie.

De aanwezigheid van PAC in het actiefslib maakt het mogelijk het poederkool uit de waterfase te scheiden en te spuien met het actiefslib. Afhankelijk van de poriegrootte van het PAC zal het nodig zijn een barrière voor de PAC met kleine poriegroottes te installeren, om te voorkomen dat deze in de waterfase meegevoerd worden.

In het PACAS project zal er onderzoek gedaan worden naar de effectiviteit van poederkooldosering in actief slib op praktijkschaal, de kosten en baten van poederkooldosering, inclusief de behaalde verbetering van de effluentkwaliteit, en de effecten van de poederkooldosering op het zuiveringsproces en de slibverwerking. De resultaten zullen vergeleken worden met full-scale installaties voor ozonisatie en actiefkoolfiltratie van RWZI effluent in Duitsland en Zwitserland.

De experimenten zullen uitgevoerd worden in een RWZI actiefslibstelsysteem waarbij in een volledige straat poederkool gedoseerd zal worden. Het project wordt naar verwachting afgerond in januari 2018 (STOWA, 2015).

5.3 Nabehandeling van RWZI effluent met ozon dosering en 1 STEP® filter

Op basis van internationale ervaringen blijkt ozondosering gecombineerd met een filterstap of een PAC dosering een kosteneffectieve techniek voor de verwijdering van microverontreinigingen. Ozondosering biedt voordelen boven PAC-dosering door het brede spectrum aan microverontreinigingen dat afgebroken kan worden (niet afhankelijk van hydrofobiciteit). Na ozondosering is een biologisch actieve filterstap gewenst om afbraakproducten en het vrijgekomen biologische materiaal te verwijderen. Deze extra filterstap biedt kansen voor de verwijdering van nutriënten. Toepassing van een granulair AKF (GAC) in plaats van zand in het nageschakelde filter geeft een grotere processtabiliteit bij gecombineerde nutriëntenverwijdering en verlaagt het risico van emissie van toxische afbraakproducten.

Met de combinatie van ozondosering en GAC-filtratie voor de verwijdering van microverontreinigingen en nutriënten is (inter)nationaal nog geen ervaring opgedaan. Dit blijkt ook uit twee recente edities van het Duitse blad KA Abwasser waarin alle ervaringen met verwijdering van microverontreinigingen uitgebreid wordt uitgelicht. In dit project van Waternet zal de combinatie van ozondosering met GAC filtratie voor de verwijdering van microverontreinigingen en nutriënten gefaseerd worden onderzocht op haalbaarheid van (kosten)effectieve toepassing in de praktijk.

Het project is opgebouwd uit 3 fasen: conceptueel ontwerp, eventueel ondersteunend laboratoriumonderzoek en pilotonderzoek. Tijdens de eerste fase zal, op basis van de resultaten, het vervolg inhoudelijk en financieel worden vormgegeven. Fase 1 wordt verwacht gereed te zijn in februari/maart 2016. Dat is dan ook meteen het Go/No go moment om te kijken of wordt doorgegaan naar fase 2 en/of 3.

Fase 1. Het STOWA project “Inventarisatie buitenlandse ervaringen met actief kool en ozon voor nabehandeling van effluent” is het startpunt voor dit project. Op basis van dit STOWA project en andere recente bronnen zal met een groep experts en de begeleidingscommissie alternatieven worden opgesteld. Mogelijke concepten zijn opgenomen in de bijlage. Daarbij wordt ook gekeken naar in-situ of deelstroom regeneratie van actiefkool met ozon. Vervolgens zal op basis van technische haalbaarheid en kosten een voorkeursconcept worden geselecteerd. Fase 1 besluit met een beslismoment waarin wordt gekozen om: direct door te gaan naar ontwerp en uitvoering van een pilot test, aanvullend onderzoek te doen op laboratoriumschaal of het project te stoppen. Als potentiële testlocatie kan het 1-STEP filter op RWZI Horstermeer worden gebruikt, zodat het onderzoek direct op grote schaal kan worden uitgevoerd.

Fase 2. Tijdens fase 1 vastgestelde kennislacunes voor het bepalen van technische haalbaarheid of pilotontwerp worden ingevuld. Het is natuurlijk mogelijk dat tijdens het pilotontwerp alsnog wordt besloten om aanvullend laboratoriumonderzoek te doen. Op basis van fase 2 volgt een beslismoment waarin wordt besloten om: door te gaan naar pilotonderzoek of te stoppen.

Fase 3. Pilotonderzoek gericht op het beantwoorden van de belangrijkste onderzoeksvragen zoals: zuiveringsrendementen, bedrijfsgrenzen, ontwerp parameters, operationele aspecten en kosten van een praktijkinstallatie (Dekker, et al., 2015).

5.4 Verwijdering van microverontreinigingen uit effluenten van RWZI's

Het afgelopen jaar is er gekeken naar de ontwikkelingen op het gebied van ozonisatie in combinatie met een (biologisch) zandfilter, PAC in combinatie met een (biologisch) zandfilter en GAK filtratie in Duitsland en Zwitserland. In het STOWA rapport 2015-27 is deze kennis vertaald naar de Nederlandse situatie.

De conclusies en aanbevelingen in het rapport waren hoofdzakelijk:

- 30-80% van de verontreinigingen worden naar verwachting verwijderd, met uitzondering van röntgencontrastmedia en metaboliëten gevormd door oxidatie met ozon
- De verwijdering is stof specifiek en de vorming van metaboliëten blijft een reden tot zorg
- Het primaire energieverbruik wordt verhoogd met 30% bij ozon/ZF, 50% bij PAC/ZF en 200% bij GAC
- Er is weinig bekend over het effect van DOC waardes in effluent van RWZI's op energieverbruik
- Sturing van de PAC en ozon dosering blijkt lastig, GAC heeft een eenvoudigere bedrijfsvoering
- Onderzoek naar de combinatie van ozon en actiefkool gewenst, zoals ozon/1STEP
- Kosten gebaseerd op DWA RWZI's, 15-20% van jaargemiddelde zou niet nabehandeld geloozd worden, onderzoek naar het effect hiervan is gewenst

5.5 Gecarboniseerd slib & hergebruik

Tot nu toe is een van de kostenposten van actiefkoolfiltratie de aanschaf van nieuw kool of het regenereren van de kool. Binnen de afvalwaterzuiveringen wordt slib geproduceerd dat mogelijk omgezet kan worden naar actiefkool. Dit zou gedaan kunnen worden door middel van pyrolyse.

Het principe is gebaseerd op de pyrolyse / carbonisatie van zuiverings-slib. Voor pyrolyse heeft het slib een droge stofgehalte nodig van circa 70-75% en moet het ingedroogd worden. Pyrolyse, ook wel kraken genoemd, is een proces waarbij organisch materiaal wordt ontleed door het te verhitten tot hoge temperaturen (200-900 °C) zonder dat er zuurstof bij kan komen, hierdoor worden grote moleculen afgebroken. Pyrolyse van biomassa heeft de productie van biochar als doel. Met het toevoegen van aanvullende processtappen kan biochar opgewerkt worden tot actief kool. Volgend op de genoemde stappen voor de productie van biochar kan het soortelijk oppervlak vergroot worden via chemische activatie (fosforzuur) of stoomactivatie tot actief kool (van de Bulk, et al., 2015).

Uit het onderzoek van STOWA 2015-37 komt naar voren dat de slibstromen uit een (afval) waterzuivering, bijvoorbeeld zuiverings-slib, primair/secundair slib, uitgist slib of flotatie slib, niet

geschikt zijn voor de productie van biochar. Door middel van pyrolyse wordt uit deze slibstromen meststof geproduceerd in plaats van biochar. Deze meststof kan (nog) niet afgezet worden in Nederland, maar zou wel in Duitsland verkocht kunnen worden, door de toegestane hogere zware metalen concentraties in meststof in Duitsland. Dit zou geen oplossing bieden voor de goedkopere productie van actiefkool, maar zou wel een alternatieve afzetmarkt voor slib kunnen zijn (van de Bulk, et al., 2015).

6 CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

Op basis van de voorgaande hoofdstukken komen we tot de volgende conclusies en aanbevelingen.

6.1 Conclusie

Conventionele technieken kunnen zonder nabehandelingsstap de waterkwaliteit nadelig beïnvloeden (ozon, AOP), hebben een beperkt zuiveringsrendement (actiefkool) of behoeven een voorbehandelingsstap / een extra zuiveringsstap (UV/RO). Combinaties van technieken lijken wel veelbelovend voor hoge verwijderingsrendementen van OMP. Deze technieken zijn bijvoorbeeld ozonisatie gecombineerd met (biologische) zandfiltratie (0,18 €/m³), poederkool gevolgd door een (biologisch) zandfilter (0,20 €/m³) en ozonisatie in combinatie met een 1-STEP[®] filter (0,14 €/m³).

De principes van deze technieken worden door STOWA en Waternet getest. Hierbij gaat het om ozonisatie gecombineerd met een (biologisch) zandfilter of actiefkool, een PACAS systeem (combinatie van PAC en actief slib) en ozonisatie gecombineerd met een 1-STEP[®] filter. De combinatie van ozonisatie met een (biologisch) zandfilter of een 1-STEP[®] filter verwijdert naar verwachting, op basis van onderzoek in Duitsland en Zwitserland, een deel van de toxische (onbekende) stoffen en verbetert hiermee de waterkwaliteit. Het PACAS systeem wordt hoofdzakelijk gebruikt om het verwijderingsrendement, door middel van hogere PAC doseringen, te verhogen.

Naast de bewezen technieken lijken veel van de experimentele technieken (zoals bijvoorbeeld capillaire, keramische en directe nanofiltratie of voorwaartse osmose) op korte termijn nog niet toepasbaar voor OMP verwijdering op grote schaal. Dit heeft hoofdzakelijk te maken met het (nog) niet gecontroleerd kunnen verwijderen van de OMP. Daarnaast is de verwijdering van OMP (nog) niet bewezen voor alle genoemde technieken.

Er zijn dus technieken beschikbaar die voor het verwijderen van organische microverontreinigingen en eventuele metabolieten. Een aantal veelbelovende worden nu onderzocht voor de Nederlandse situatie. Onduidelijk is wat het (positieve) effect is van de OMP verwijdering op de ecotoxicologische waterkwaliteit van effluenten en oppervlaktewater. Op dat gebied komen geleidelijk (nieuwe, wenschappelijke) inzichten.

6.2 Aanbevelingen

De technieken die veelbelovend lijken voor het verwijderen van OMP uit het effluent van een RWZI worden op dit moment onderzocht door STOWA en Waternet. De projecten van STOWA worden verwacht in januari 2018 afgerond te zijn. In het geval van Waternet zal er in februari/maart 2016 gekeken worden of fase 2 van het project opgestart wordt. Het is van belang deze projecten te blijven volgen en aan de hand van de conclusies actie te ondernemen.

Daarnaast is het van belang de afweging te maken of de verwijdering van de OMP bij lage concentraties opweegt tegen de (eventuele) vorming van metabolieten/nevenproducten, die onbekende gevolgen hebben voor de (eco)toxiciteit.

VERWIJZINGEN

Alexander, J. T., Hai, F. I. & Al-aboud, T. M., 2012. Chemical coagulation-based processes for trace organic contaminant removal: Current state and future potential. *Journal of Environmental Management*, Volume 111, pp. 195-207.

Bechger, M., 2015. *Verwijderen van Microverontreinigingen - Ervaringen in Zwitserland en Duitsland*. [Online]

Available at: http://www.stowa.nl/nieuws_agenda/agenda/STOWA-Stichting_RIONED_Afvalwatersymposium_2015

Bioniers, 2013. *Zuiveren met schimmels*. [Online]

Available at: <http://www.bioniers.nl/index.php/zuiveren-met-schimmels>
[Geopend 28 September 2015].

Boekel, E., Vergouwen, M. & van Weeren, B.-J., 2012. *Nieuwsbrief 52 - April 2012*, Utrecht: STOWA.

Boesten, M., 2014. *Innovatie leidt tot kostenbesparing - Waterschappen schakelen RUG in voor duurzame oplossing*. [Online]

Available at: <http://www.rug.nl/news/2014/12/1215-michel-boesten>
[Geopend 22 September 2015].

Bonvin, F. et al., 2015. Super-fine powdered activated carbon (SPAC) for efficient removal of micropollutants from wastewater treatment plant effluent. *Water Research*, Volume 90, pp. 90-99.

Boorsma, M., 2015. *UF + RO kosten*. Glimmen: WLN.

Bureau Waardenburg BV - Ecologie & Landschap, 2015. *Natuurlijke waterzuivering*. [Online]

Available at: http://www.buwa.nl/natuurlijke_waterzuivering.html
[Geopend 22 September 2015].

Coday, B. D., Yaffe, B. G., Xu, P. & Cath, T. Y., 2014. Rejection of Trace Organic Compounds by Forward Osmosis Membranes: a Literature Review. *Environmental Science & Technology*, Volume 48, pp. 3612-3624.

Dekker, A. et al., 2015. *Nabehandeling met ozondosering en GAC filtratie - ontwikkeling van een zuiveringsconcept met ozondosering en GAC filtratie voor de verwijdering van microverontreinigingen en nutriënten*, sl: STOWA .

Dekker, A. & Zijlstra, W., 2013. *Monitoring 1-step filter Horstermeer*, Utrecht: STOWA.

DOW, *sd Filmtech membranes - Cleaning and Disinfection Procedures fo Filmtec NF200 and NF270 Elements*, sl: The Dow Chemical Company.

Duin, O. et al., 2000. Direct nanofiltration or ultrafiltration of WWTP effluent?. *Desalination*, pp. 65-72.

Emis, 2010. *Kleinschalige biologische zuivering*. [Online]

Available at: <http://emis.vito.be/techniekfiche/kleinschalige-biologische-zuivering>

[Geopend 11 September 2015].

Fuerhacker, M., Durauer, A. & Jungbauer, A., 2001. Adsorption isotherms of 17 β -estradiol on granular activated carbon (GAC). *Chemosphere*, 44(7), pp. 1573-1579.

Global Wetlands, 2015. *Helofytenfilter*. [Online]

Available at: <http://www.globalwetlands.com/nl/helofytenfilter/#vloeiveld>

[Geopend 11 September 2015].

Harvey, M., 2009. *The impacts of UV direct photolysis and UV/H₂O₂ advanced oxidation processes on the formation of nitrosamines and organic chloramines from subsequent chlor(am)ination*, Toronto: Department of Civil Engineering - University of Toronto.

Hofman-Carins, C. et al., 2013. *Dealing with pharmaceuticals in drinking water production*, Nieuwegein: KWR.

Hofs, B. et al., 2012. *Geconcentreerde zoute reststromen*, Nieuwegein: KWR.

HTI, 2010. *Forward osmosis solutions*. [Online]

Available at: http://www.htiwater.com/technology/forward_osmosis/

[Geopend 22 September 2015].

Ijpelaar, G. F. et al., 2010. Comparison of Low Pressure and Medium Pressure UV Lamps for UV/H₂O₂ Treatment of Natural Waters Containing Micro Pollutants. *Ozone: Science & Engineering*, Volume 32, pp. 329-337.

Jin, X. et al., 2012. Rejection of pharmaceuticals by forward osmosis membranes. *Journal of Hazard Materials*, Volume 227-228, pp. 55-61.

Kadlec, R. H. & Wallace, S. D., 2009. *Treatment wetlands*. 2de red. Boca Raton: CRC Press.

Kazner, C., 2011. *Advanced Wastewater Treatment by Nanofiltration and Activated Carbon for High Quality Water Reuse*. Aachen: Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule.

Kommineni, S. et al., sd 3.0 *Advanced Oxidation Processes*, sl: sn

Lahr, J., Loeffen, P., Derksen, J. & Roeleveld, P., 2003. *Verwijdering van hormoonversturende stoffen in rioolwaterzuiveringsinstallaties*, Utrecht: STOWA.

Leng, R., 1999. *Duckweed: A tiny aquatic plant with enormous potential for agriculture and environment*. Rome: FAO.

Luederitz, V. et al., 2001. Nutrient removal efficiency and resource economics of vertical and horizontal flow constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 18(2), pp. 157-171.

McMullin, D., 2001. *Water zuiveren met eendekroos*. [Online]

Available at: <http://delta.tudelft.nl/artikel/water-zuiveren-met-eendekroos/2403>

[Geopend 28 September 2015].

- Menkveld, H. et al., 2009. *1 step filter als effluentpolishingstechniek*, Utrecht: STOWA.
- Mulder, M., 2015. *Costs of Removal of Micropollutants from Effluents of Municipal Wastewater Treatment Plants*, sl: STOWA, TAPES en Waterschap De Dommel.
- Nederlof, M., 2015. *Verwijdering van organische micro-verontreinigingen uit afvalwater*. Glimmen: CEW.
- Otte, A., 2012. *Literatuurstudie naar de inzetbaarheid van zwammen in de afvalwaterzuivering*, Amersfoort: STOWA.
- Overheid.nl, 2005. *Protocol bij het Verdrag van 1979 betreffende grensoverschrijvende luchtverontreiniging [...] afstand, inzake persistente organische verontreinigende stoffen, Aarhus, 24-06-1998*. [Online]
Available at:
http://wetten.overheid.nl/BWBV0001438/VertalingNL/BijlageV/IV/B/SUBPAR551933/28/geldigheidsdatum_wijkt_af_van_zoekvraag/geldigheidsdatum_01-01-2005
[Geopend 22 September 2015].
- Paraskeva, P. & Graham, N. J., 2002. *Ozonation of Municipal Wastewater Effluents*, sl: State-of-the-art Review.
- Pera-Titus, M. et al., 2004. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 47, pp. 219-256.
- Platform Biodiversiteit, Ecosystemen en Economie, 2015. *Mossfilter zuivert afvalwater*. [Online]
Available at: <http://www.platformbee.nl/mossfilter-zuivert-afvalwater/>
[Geopend 22 September 2015].
- Ragnar, M., Eriksson, T. & Reitberger, T., 1999. Radical Formation in Ozone Reactions with Lignin and Carbohydrate Model Compounds. *Holzforschung*, Volume 53, pp. 292-298.
- Schalk, S. et al., 2005. *UV-Lamps for Disinfection and Advanced Oxidation - Lamp Types, Technologies and Applications*. Whistler, UV Congress.
- Schrader, G. A., 2006. *Direct nanofiltratie of wastewater treatment plant effluent*, Enschede: Universiteit Twente.
- Shon, H. K. et al., 2013. Nanofiltration for water and wastewater treatment - a mini review. *Drinking Water Engineering Science*, Volume 6, pp. 47-53.
- Stamets, P., 2005. Mycofiltration. In: *Mycelium Running - How Mushrooms Can Help Save the World*. New York: Ten Speed Press.
- Stefan, M. I. & Bolton, J. R., 2002. UV Direct Photolysis of N-Nitrosodimethylamine (NDMA): Kinetic and Product Study. *Helvetica Chimica Acta*, Volume 85, pp. 1416-1426.
- STOWA, 2013. *Verslag symposium 1-stepfilter*, Utrecht: sn

STOWA, 2015. *Praktijkproef met poederkooldosering in actief slib (PACAS, powdered activated carbon in activated sludge)*. [Online]

Available at:

http://www.stowa.nl/projecten/Praktijkproef_met_poederkooldosering_in_actief_slip_PACAS_Powdered_Activated_Carbon_in_Activated_Sludge

[Geopend 28 Oktober 2015].

STOWA, 2015. *Waterfabriek de Grootte Lucht*. [Online]

Available at: http://www.stowa.nl/projecten/Waterfabriek_de_Grootte_Lucht#

[Geopend 28 Oktober 2015].

Tchobanoglous, G., Burton, F. L. & Stensel, H. D., 2003. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. sl:McGraw-Hill Education.

Terwisscha van Scheltinga, S. et al., 2009. *Verkenning actief-kooladsorptie en geavanceerde oxidatietechnieken*, Utrecht: STOWA.

van de Bulk, J. et al., 2015. *Verkenning pyrolyse/carbonisatie zuiverings-slib en andere biomassa stromen*, Amersfoort: Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer.

Vergouwen, L., Mulder, M., Oomens, A. & Rooijmans, D., 2011. *Zuivering geneesmiddelen uit afvalwater*, Houten: Grontmij Nederland BV.

Wang, J. L. & Xu, L. J., 2012. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Volume 42, pp. 251-325.

Weber, A. & Smit, M., 2004. *Waterzuivering door Driehoeksmosselen in het Volkerak-Zoommeer: De inzet van een mosselfilter in de Steenbergse Vliet*, Apeldoorn: TNO.

Wessels, P. & van der Marel, P., 2014. *Biologische Actieve Koolfiltratie voor verwijdering van organische microverontreinigingen*, Glimmen: WLN.

World Health Organization (WHO), 2005. *Bromate in Drinking-water - Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*, sl: WHO.

Bijlage 1: Verslag workshop ‘Verwijderen organische microverontreinigingen uit RWZI effluent’

13 januari 2015, WLN te Glimmen

Door Joeri Beerens en Stephan Portheine, Centre of Expertise Watertechnology, Leeuwarden

Aanwezig: Willy Poiesz (Waterschap Noorderzijlvest), Otto Kluiving (Waterschap Hunze en Aa's), Natasja Fraters (Waterbedrijf Groningen), Maarten Nederlof en Länk Vaessen (CEW), Perry van der Marel en Peter van der Maas (WLN).

Organische Microverontreinigingen in afvalwater

De detectiegrens van organische microverontreinigingen (Organic micro-pollutants - OMPs) in water is door recent verbeterde analysetechnieken erg gedaald. Dit heeft geleid tot een beter inzicht in de aanwezigheid van een grote verscheidenheid aan OMPs in de watercyclus. Vooruitlopend op mogelijke striktere regulering van het lozingsbeleid moet er een inventarisatie van dit probleem worden gemaakt om handvaten te bieden voor oplossingen. Vijf jaar geleden is hiervoor een sector-overschrijdend technologisch initiatief gestart om preventieve maatregelen te ontwikkelen en een integrale visie op duurzaamheid en kostenefficiënt beheer te bieden.

Er zijn meer dan 100.000 aquatische chemische stoffen (OMPs), waarvan er momenteel een circa 1000 kunnen worden gemeten. Slechts een deel van deze stoffen worden verwijderd in een RWZI. De huidige kennis over de OMPs is erg beperkt, daarom moet er meer inzicht komen in eigenschappen van OMPs zoals: toxiciteit, metabolische activiteit, interactie tussen OMPs en het gedrag in het milieu. Daarnaast is er nog te weinig bekend over de capaciteit van de natuur om OMPs af te breken. Naast het in kaart brengen van bekende OMPs is het risico van onbekende OMPs nog niet goed gedefinieerd.

Inventarisatie technologieën om organische microverontreinigingen te verwijderen

In opdracht van WLN heeft het CEW een inventarisatie gemaakt van beschikbare technieken om OMPs uit het effluent van RWZI's te verwijderen, zowel "proven" als "promising" technieken. Enkele zuiveringstechnieken zijn ontwikkeld voor andere waterzuiveringstoepassingen en kunnen mogelijk ook toegepast worden op het effluent van RWZI's. Dit RWZI effluent is al biologisch behandeld, maar blijft rijk aan OMPs. Voor verwijdering hiervan wordt bij voorkeur van een minimum aan techniek met een zo breed mogelijk werkingsspectrum gebruik gemaakt. Eventueel zou hier, in combinatie met andere technieken, ook weer gebruik van biologische technieken gemaakt kunnen worden. Dit ligt weliswaar niet voor de hand, maar zou toch het geval kunnen zijn. Meer voor de hand liggende technieken zijn oxidatie, filtratie of adsorptie.

Bij de inventarisatie van technieken om OMPs te verwijderen zijn een aantal stoffen benoemd die in het effluent van RWZI's worden aangetroffen (waaronder diclofenac, Ibuprofen, carbamazepine en lomeprol), waarbij er specifiek naar het zuiveringsrendement van deze stoffen gekeken kan worden bij het evalueren van een technologie. Om een gedegen afweging te maken over de geschiktheid van de beschikbare technieken worden ze beoordeeld op een aantal criteria (zuiveringsrendement, robuustheid, kosten, energieverbruik, benodigde materialen/chemicaliën, ontstaan van nevenproducten, ontstaan van restproducten, praktijkervaring van de techniek met afvalwater en ecotoxicologie). Het zuiveringsrendement is natuurlijk een voor de hand liggende eigenschap, maar daarnaast moet speciaal gekeken worden naar de uiteindelijke vorm van de OMPs na behandeling, d.w.z. wordt een stof omgezet/afgebroken of geabsorbeerd/geadsorbeerd? Dit

is nodig aangezien veranderende vormen van OMPs niet per se ook gedetecteerd worden en nog wel schadelijke effecten kunnen hebben.

Tijdens de workshop bleek behoefte te bestaan aan een duidelijke indeling van OMPs, aan de hand van hun moleculaire structuur of andere eigenschappen (modelcomponenten). Dit zou het mogelijk maken vooraf een inschatting te maken van het gedrag van een stof bij het toepassen van een technologie. Dit vormt echter geen onderdeel van het door CEW uitgevoerde project.

De in de inventarisatie benoemde en tijdens de workshop besproken 'proven' technieken zijn (combinaties van):

- Oxidatie met ozon (bij voorkeur gevolgd door snel filtratie of actieve koolfiltratie);
- Geavanceerde oxidatie met UV/H₂O₂;
- Actieve kool filtratie (AKF), hoewel de periode voordat regeneratie nodig is nog niet is vastgesteld;
- Poedervormige actieve kool (PAC) (in combinatie met snel filtratie of sedimentatie);
- Membraantechnieken (Reverse Osmose (RO) & Nanofiltratie (NF))

Afwegingstabel

In relatie tot bovenstaande technieken zijn enkele nieuwe inzichten verkregen en verschillende nieuwe vragen opgeworpen. Zo werd aangevoerd dat de omzettingen van oxidatieve processen onbekend zijn en mogelijk eco-toxisch. Hierom is de scoring bij 'nevenproducten' omgezet van een +/- naar een -. Ook worden de hoge kosten van UV lampen en energiegebruik benadrukt. Hoewel er onduidelijkheid is over de werkelijke hoogte van de kosten lijkt wel vast te staan dat deze in het geval van UV gebruik hoog liggen.

Daarnaast blijven de UV lampen aan het einde van de levensduur over als (kwik bevattend) restproduct. Hierom is bij UV/H₂O₂ de scoring voor 'restproducten' omgezet van + naar +/-.

Koolfiltratie lijkt een veelbelovende techniek, die nu al toegepast wordt, maar het zuiverings-rendement verschilt sterk per stof, wat de noodzaak van een categorisatie van de OMPs benadrukt. Ook is er nog veel onduidelijk over de tijdsduur die een actieve koolfiltratie stabiel kan functioneren voordat regeneratie van de kool nodig is. Bij PAC doen zich soortgelijke vragen voor, voornamelijk de continue benodigde toevoer van kool wordt als nadeel beschouwd, aangezien dit een verhoging van de kosten met zich mee brengt. De +/- en + beoordeling van AKF en PAC kosten zijn om deze reden veranderd naar + en +/- (omgewisseld). Hergebruik van de kool is daarom wenselijk. Een mogelijkheid is om PAC pas na slibbezinking toe te voegen of om anderszins een scheidingsmethode toe te passen om slib en PAC te scheiden.

Een vergelijkbare, mogelijk goedkopere techniek is het gebruik van steenkoolgruis, in plaats van actieve kool. Dit is echter een nieuw concept en nog niet "proven".

Bij nanofiltratie en omgekeerde osmose werd opgemerkt dat het een mogelijkheid is om het concentraat terug te voeren naar de RWZI. De score voor 'restproduct' kan dan veranderd worden van - naar +/-.

Veelbelovende technieken

Er zijn gedurende de workshop nog enige promising technieken benoemd en toepassingen van de al in het rapport opgenomen technieken kenbaar gemaakt, deze zijn:

- Helofytenfilter (of een moerasfiltratie) – Waterharmonica Improving Purification Effectiveness (WIPE)
- (Macro)biologische zuivering door (bijvoorbeeld) eendenkroos, watervlooiën (die periodiek geoogst moeten worden, voor goede werking van deze techniek), vissen, mosselen
- Steenkoolgruis (of andere low-cost absorbents)
- Electrodialyse

- Flocculatie
- Nieuwe omgekeerde osmose technieken (goedkopere/dynamische/biologisch actieve membranen)
- Capillaire- en keramische nanofiltratie
- Schimmels / enzymen van bacteriën
- Directe nanofiltratie (in ontwikkeling bij Wetsus)

Op het gebied van membraanfiltratie worden innovatieve nieuwe filters ontwikkeld die deze techniek op termijn veel interessanter kunnen maken met betrekking tot verwijdering van OMPs. Voorbeelden hiervan zijn keramische, glas en metaalmembranen. Ook rees de vraag hoe eventueel geconcentreerd afvalwater dat ontstaat bij reverse osmose behandeld moet worden. Mogelijk kan het concentraat teruggevoerd worden naar RWZI's om het rendement te verhogen, maar ook hier is meer informatie nodig. De vraag is of OMPs die niet zijn afgebroken bij terugvoer in hetzelfde systeem wel worden verwijderd. Een andere mogelijkheid zou zijn verdere behandeling van het concentraat door indamping van de reststroom. Aangezien reverse osmose zelf al erg duur is doet dit kosten erg oplopen. Wel is de kwaliteit van het zo gezuiverde water erg goed. Ook werd de mogelijkheid een dynamisch membraan te gebruiken aangevoerd.

Afsluiting

Om af te sluiten, lijkt er over het algemeen genomen consensus te bestaan over de afwegingen die gemaakt zijn bij de beoordeling van verschillende huidige en toekomstige technieken. Een aantal van deze technieken lijken goed bruikbaar te zijn (vooral oxidatie met ozon en adsorptie aan actieve kool), ook zonder exorbitant hoge kosten. Ervaring en expertise uit het buitenland (Zwitserland) kunnen helpen met het kiezen van een geschikte techniek. Daarbij lijken verscheidene ontwikkelingen veel te beloven voor de toekomst. Toch bestaat er nog twijfel over de mogelijkheden voor en haalbaarheid van grootschalige toepasbaarheid van deze technieken in Nederland.

Bijlage 2: Presentatie Maarten Nederlof Workshop 13 januari

wln IIII
water | onderzoek | advies

cew
centre of expertise water technology

Verwijdering van organische
micro-verontreinigingen uit afvalwater

Workshop, 13 januari 2015
WLN Glimmen

Maarten Nederlof

cew
centre of expertise water technology

Opbouw

- Doel van de inventarisatie
- Aanpak
- Probleemstoffen
- Technologieën
- Criteria
- Afweging
- Verbeteropties
- Voorkeursopties
- Ontwikkelingen
- Conclusies
- Aanbevelingen
- Afronding project

• ○ ○

Doel

- Overzicht technologieën
 - Proven
 - Promising
- Afweging adhv criteria
 - Zuiveringsrendement
 - Robuustheid
 - Kosten
 - Energieverbruik
 - Materialen, chemicaliën
 - Nevenproducten
 - Restproducten
 - Praktijkervaring afvalwater



Aanpak

- Benoemen probleemstoffen
- Screenen Stowa-rapporten
- Project omive's grondwater
- Literatuuronderzoek prestaties individuele technieken voor specifieke stoffen
- Ervaringen buitenland (Eawag)
- **Workshop**



Probleemstoffen

- Diclofenac (geneesmiddel)
- Carbamazepine (geneesmiddel)
- Iomeprol (röntgencontrastmiddel)
- Galaxolide (personal care product)
- Nonylphenol (surfactant)
- DEET (bestrijdingsmiddel)
- Glyfosaat (bestrijdingsmiddel)
- MTBE (petrochemische industrie)
- ...



Uitgangspunt

- Effluent RWZI
- Breed spectrum aan stoffen
- Ervaringen drinkwater
- Ervaringen buitenland
- Proven en promising technologies
- Prestaties aangeven per stofgroep



Technologieën

- Biologische technieken
 - MBR
 - RWZI
- Fysische technieken (filtratie)
 - Zandfiltratie
 - Membraanfiltratie
- Adsorptieve technieken
 - Actieve koolfiltratie
 - Doserende poederkool
- Oxidatieve technieken
 - Ozon
 - AOP

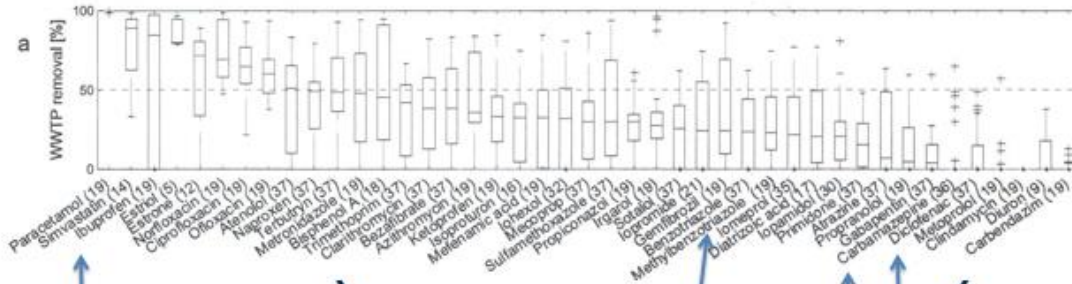


Biologisch

- Verwijdering door microbiologische omzetting
- RWZI is zelf een (micro)biologisch proces
- MBR, slib vasthouden
- Vooral nog heeft toepassing van een extra biologische stap op het effluent van de RWZI geen toegevoegde waarde.



Verwijdering RWZI



Margot et al. (2013), Science of the Total Environment, p1-18.

Fysisch

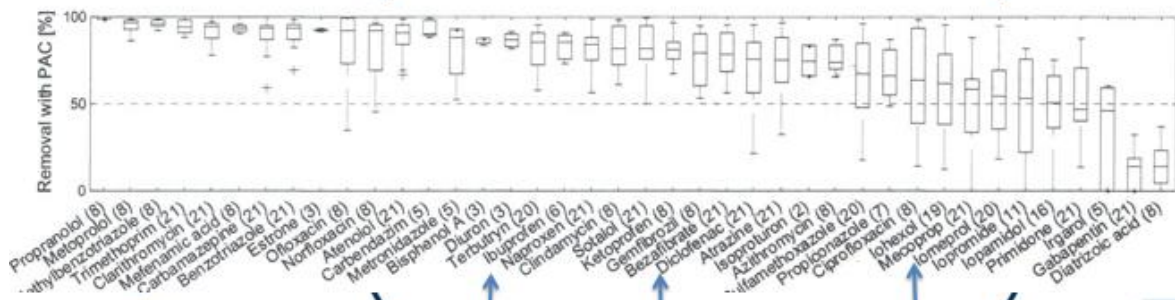
- Zandfiltratie
- Membraanfiltratie
 - Micro-, ultrafiltratie
 - Nanofiltratie (NF), omgekeerde osmose (RO)
- NF, RO
 - Verwijdering zouten
 - Concentraat
 - Hoog energieverbruik
- Nanofiltratie
 - Deel van het spectrum
- Omgekeerde osmose
 - Brede werking

Adsorptief

- Actieve koolfiltratie
 - Regeneratie mogelijk
 - Verschillende typen kool
 - Vooral apolaire verbindingen
 - 0,13 €/m³
 - 0,1 kWh/m³ (inclusief regeneratie)
- Poederkool
 - Continue dosering
 - Vergoten slibvolume
 - 0,12-0,30 €/m³



Adsorptief



Margot et al. (2013), Science of the Total Environment, p1-18.

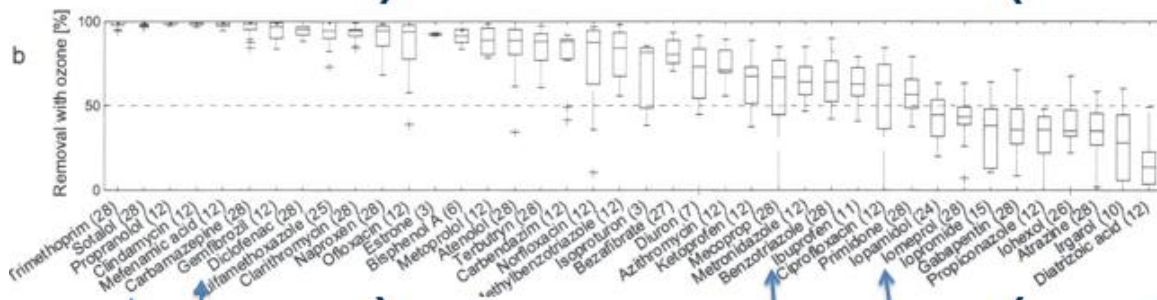


Oxidatie

- Ozon
 - Ozon-generator O₂ of lucht
 - 5 mg/l O₃, 15 min contacttijd
 - Nevenproducten
 - Broomaat
 - Specifieke (dubbele) bindingen
 - Invloed van DOC
 - 0,1-0,2 kWh/m³
 - 0,06-0,36 €/m³
- AOP (UV/ H₂O₂)
 - Transmissie van water
 - Vorming hydroxylradicalen
 - Aspecifieke werking
 - Invloed van DOC
 - 2-8 kWh/m³
 - 0,41 €/m³



Oxidatie



Margot et al. (2013), Science of the Total Environment, p1-18.



Proven technologies

- Ozon
- AOP (UV/H₂O₂)
- Actieve koolfiltratie
- Doseren poederkool
- Nanofiltratie
- Omgekeerde osmose



Criteria

- Breedte verwijderingsspectrum
- Kosten
- Robuustheid
- Energieverbruik
- Technologieën
- Materialen, grondstoffen, chemicaliën
- Nevenproducten
- Restproducten
- (Praktijk)ervaring afvalwater



Afwegingstabel

| Techniek/ Criterium | Verwijdering spectrum | Kosten | Robuustheid | Energie | Grondstoffen/ chemicaliën | Nevenproducten | Restproducten | Praktijkervaring Afwalwater |
|----------------------------------|--------------------------|--------|-------------|---------|--|----------------|---------------|--------------------------------|
| Ozon | +/- | + | + | + | O ₂ | +/- | + | + |
| UV/H ₂ O ₂ | + | - | +/- | - | H ₂ O ₂ , UV-lampen | +/- | + | - |
| AKF | +/- | +/- | +/- | +/- | Actieve kool | + | + | +/- |
| PAC | +/- | + | +/- | + | Actieve kool | + | +/- | + |
| NF | +/- | - | - | +/- | chemicaliën | + | - | - |
| RO | + | - | - | - | chemicaliën | + | - | - |



Verbeteropties

- Ozon
 - Verhogen dosis
 - Combineren met H₂O₂
 - Snelfiltratie
 - Actieve koolfiltratie
- Poederkool
 - Dosering
 - Sedimentatie/snelfiltratie
 - Retourstroom
- Actieve koolfiltratie
 - Regeneratiefrequentie
 - Type (kosten) kool



Afwegingstabel (2)

| Techniek/ Criterium | Verwijdering spectrum | Kosten | Robuustheid | Energie | Grondstoffen/ chemicaliën | Nevenproducten | Restproducten | Praktijkervaring Afvalwater |
|------------------------|--------------------------|--------|-------------|---------|------------------------------|---------------------|---------------|--------------------------------|
| Ozon | | | | | | | | |
| Ozon + SF | +/- | + | + | + | O2 | + | + | + |
| Ozon + H2O2+SF | + | + | + | + | O2, H2O2 | +/- restant H2O2 | + | - |
| Ozon+AKF | + | +/- | +/- | +/- | O2, kool | + | + | - |
| Actieve Kool | | | | | | | | |
| PAC +SF | +/- | + | + | + | Actieve kool | + | +/- | + |
| PAC + sed | +/- | + | + | + | Actieve kool | + | +/- | + |
| One step | +/- | + | + | +/- | Actieve kool | + | + | +/- |



Voorkeursopties

- Ozon + nageschakelde filtratie
- Poederkool met nageschakelde verwijdering
- Actieve koolfiltratie (bijv. One step filter)



Ontwikkelingen (technologie)

- Alternatieve oxidatiemiddelen: ferraat, Fe(VI)O_4^{2-}
- Katalysatoren: SiO_2 , Fe(III) (Fenton)
- AOP: alternatieve lichtbronnen (LED)
- Adsorbentia (high tech: zeolieten, low cost adsorbentia)
- Biologische methoden: enzymen gemaakt door schimmels
- Nieuwe types membranen: capillaire nanofiltratie
- Nieuwe membraanprocessen: forward osmosis
- Nanotechnologie (adsorbentia)



Ontwikkelingen (Maatschappij)

- Aanpak aan de bron (politiek onder de aandacht)
- Gedrag van de burger: toename medicijngebruik verwacht
- Scheiding aan de bron: urine, ziekenhuis afvalwater
- Gebruik gewasbeschermingsmiddelen
- Nieuwe medicijnen, nieuwe gewasbeschermingsmiddelen
- Wetgeving (KRW)
- Hergebruik afvalwater
- Productie secundaire grondstoffen
- Lokale productie energie



Conclusies

- Er bestaan diverse technologieën om organische microverontreinigingen uit afvalwater te verwijderen
- Op basis van huidige stand van techniek vooral ozon en actieve kool (filtratie) interessant
- Kosten 5-25 Euro per i.e.
- Technologische ontwikkelingen gaan door, nanotechnologie?
- Maatschappelijke ontwikkelingen: normering KRW, aanpak aan de bron.



Aanbevelingen

- Technologische en maatschappelijke ontwikkelingen volgen in binnen- en buitenland
- Pro-actief in samenwerkingsverbanden (Unie, Vewin) om emissies naar RWZI terug te dringen
- Gastvrijheid bieden voor pilot-onderzoek op effluent RWZI (genereren data) ism Stowa/KWR.



Afronding project

- Verwerken suggesties workshop
- Verder onderbouwen afwegingstabel met data (kosten, rendement, energie,..)
- Ervaringen buitenland (wetgeving?)
Verder uitwerken
- Afronden rapport..



Questions ?

Discussion



BIJLAGE 3: Overzicht experimentele technieken

De experimentele technieken zullen op dezelfde manier worden ingedeeld (oxidatie, adsorptie, biologisch en fysisch). Maar omdat er geen oxidatieve experimentele technieken bekend zijn, wordt er begonnen met adsorptie.

Adsorptie

1. Steenkoolgruis

Steenkoolgruis is bekend als adsorbeermiddel in gasreiniging voor afvalverbrandingsinstallaties om de emissie van verontreinigingen te verlagen (Overheid.nl, 2005). De verlaging wordt zonder adsorbeermiddel niet bereikt.

Daarnaast is er in 2014 een nieuwe toepassing gevonden voor steenkoolgruis in de RWZI, namelijk voor slibontwatering. Door toevoeging van steenkoolgruis wordt enerzijds het droge-stofgehalte in rioolslib verhoogd, anderzijds wordt door het toevoegen van een brandbare vaste-stof de verbrandingswaarde van het ontwaterde slib verhoogd. Door deze toevoeging kan het slib goed gebruikt worden als grond- en brandstof (Boesten, 2014). Op dit moment wordt het principe getest in Heerenveen (Wetterskip Fryslân), waar kolengruis wordt toegevoegd aan slib voor 50% van de RWZI capaciteit. De ontwatering wordt versterkt doordat het kolengruis zorgt voor een sterkere structuur van de slibkoek waardoor deze minder 'dichtslib'. Hierdoor kan verder ontwaterd worden. Gruisontwatering, zoals het genoemd wordt, wordt al toegepast in RWZI Bottrop (D) waar droge stofgehalten van 40% worden gehaald, normaal gesproken liggen die waardes tussen de 20 en 30% (Boekel, et al., 2012).

Adsorptie gerelateerde toepassing van steenkoolgruis in (afval)waterzuivering is nog niet gevonden.

Biologisch

2. Helofytenfilter

In helofytenfilters worden organische stoffen verwijderd door middel van filtratie gevolgd door biologische afbraak, dit proces verloopt het snelste onder aerobe condities. De grotere moleculen zullen meer tijd nodig hebben om biologisch afgebroken te worden tot CO₂, H₂O en mineralen dan kleine moleculen. Zowel het verticale als horizontale filter maakt gebruik van hetzelfde principe. Het verschil ligt in de verblijftijd van het water in het filter, welke langer is in het verticale helofytenfilter en het contact tussen de bacteriën en het water is dan ook groter. De verwijdering van organische microverontreinigingen is verwacht beter te zijn in het verticale filter. De filters zijn hieronder beschreven.

a. Verticaal

Het verticale helofytenfilter maakt gebruik van het overstromen van het filter oppervlakte vanwaar het water door het filtermedia naar beneden wordt getransporteerd door zwaartekracht. Dit type wetland maakt gebruik van anaerobe en aerobe zones om verontreinigingen te verwijderen. Hierdoor is het mogelijk om hogere stikstof concentraties, fosfor concentraties en metalen te verwijderen, welke geïmmobiliseerd worden door middel van reductie (Kadlec & Wallace, 2009). De helofyten nemen zuurstof op uit de lucht en transporteren dit naar de wortels, hierdoor ontstaan aerobe zones rond de wortels en anaerobe zones daaromheen. Het verticale helofytenfilter wordt vaak toegepast bij zwaar vervuild afvalwater, huishoudelijk afvalwater, bedrijfsafvalwater of proceswater. Ook olie derivaten blijken goed verwijderd te worden door de filters (Global Wetlands, 2015). Afhankelijk van de plant kan het rendement verlagen in de wintermaanden met 40-50%, door

de lagere opname en activiteit van de plant (Emis, 2010). In sommige gevallen wordt kalk, ijzer of aluminium toegevoegd om extra fosfor te verwijderen. Ook de toevoeging van calcium kan de binding met fosfaat efficiënter maken (Luederitz, et al., 2001).

b. Horizontaal

Het horizontaal helofytenfilter werkt onder hetzelfde principe als het verticaal helofytenfilter alleen wordt het water ingebracht via de zijkant en niet blootgesteld aan lucht. Het filtermateriaal is grof zodat het water met weinig weerstand door het filter kan lopen (Global Wetlands, 2015). Hierdoor wordt het ook voornamelijk toegepast bij zuivering van minder zwaar vervuild water, zoals zwemwater, run off van wegen of vervuild oppervlaktewater. Ook voor het horizontale helofytenfilter geldt dat het verwijderingsrendement in de wintermaanden lager ligt dan in de zomermaanden, omdat plant activiteit dan lager ligt.

3. (Macro)biologische zuivering door bijv. eendenkroos, mosselen

Eendenkroos groeit op wateren met hoge concentraties aan stikstof, fosfor en kalium. Daarnaast wordt er meer zwevende stof uit het water verwijderd door bacteriën die zich in de buurt van de wortels ophouden (McMullin, 2001). Metalen kunnen zich binden aan zwevende stof en op die manier worden ook metalen deels verwijderd door eendenkroos. Over de verwijdering van organische microverontreinigingen is weinig bekend (Leng, 1999). Doordat het eendenkroos de mineralen opslaat en proteïne synthetiseert heeft eendenkroos als bijkomende voordeel dat het gebruikt kan worden als veevoer. Eendenkroos is gevoelig voor temperatuur en licht. Daglicht blijkt altijd voldoende maar een temperatuur rond het vriespunt kan het kroos niet aan. Dan zakt het naar de bodem en komt bij hogere temperaturen weer omhoog. Het kroos gaat alleen dood op het moment dat het ammoniumniveau te hoog is in het water ($> 100 \text{ mg N/l}$) (McMullin, 2001).

Driehoeksmosselen (*Dreissena polymorpha*) komen in vrijwel heel Nederland voor in zoet tot zwak brak water. Ze filteren zwevend materiaal uit het water en gebruiken het deels als voedsel, onbruikbare delen worden weer uitgescheiden en vastgelegd op de bodem. Microverontreinigingen die aan zwevend materiaal gebonden zijn kunnen zo uit het water gezuiverd worden (Bureau Waardenburg BV - Ecologie & Landschap, 2015). In Nederland lijkt de hoeveelheid beschikbaar substraat een beperkende factor te zijn voor de ontwikkeling van grote concentraties driehoeksmosselen, dit zou door het bieden van substraat in de vorm van een filter opgelost kunnen worden (Weber & Smit, 2004). De testopstelling van Bureau Waardenburg laat ook aanzienlijk verlaging van concentraties medicijnresten, zoals ibuprofen, musken en restanten van bestrijdingsmiddelen zien. Essentieel voor het overleven van de driehoeksmosselen is een voldoende hoge zuurstofconcentratie in het water (Platform Biodiversiteit, Ecosystemen en Economie, 2015). Een nadeel van driehoeksmosselen zou kunnen zijn dat ze het water helderder maken waardoor bijv. algen die licht gelimiteerd zijn meer kans krijgen om te groeien en dit tot grote algen bloeien kan leiden.

4. Schimmels/ enzymen van bacteriën

Mycofiltratie membranen kunnen gebruikt worden om ziekteverwekkers, zoals protozoa, bacteriën en virussen, te verwijderen, maar ook slib te zuiveren of toxische chemicaliën te verwijderen (Stamets, 2005). Schimmels hebben een substraat nodig om hun schimmeldraden in te hechten, dit kan in de vorm van matten of korrels afhankelijk van de schimmelsoort. Op het moment dat het verontreinigde water zware metalen, of ander verontreinigingen, bevat moeten de paddenstoelen die gevormd worden als chemisch afval worden behandeld, omdat de metalen opgeslagen worden in de vruchtlichamen (de paddenstoelen). De schimmels

zouden ook olie, medicijnresten, hormoon verstorende stoffen en pesticiden uit het water verwijderen (Bioniers, 2013; Otte, 2012).

Fysisch

5. Flocculatie

Traditioneel gebruikte flocculanten blijken niet effectief voor de verwijdering van organische microverontreinigingen. Dit heeft er deels mee te maken dat deze flocculanten niet voor dit doel zijn ontworpen. Met nieuwe flocculanten blijken de organische microverontreinigingen tot op zeker hoogte verwijderd te worden, dit heeft ook deels te maken met hun hydrofobe aard. De verwijdering van alle organische microverontreinigingen lag tussen 0-100%, met het grootste deel van het verwijderingsrendement van de verontreinigingen tussen 20-65% (Alexander, et al., 2012). Omdat de verontreinigingen fysisch worden gescheiden blijft er een afvalstroom met geconcentreerde concentraties van deze verontreinigingen over. In het geval van flocculatie is dit slib.

6. Electrodialyse

Electrodialyse (ED) gebruikt positief en negatief geladen membranen welke selectief anionen of kationen doorlaten. De membranen worden in een stack opeenvolgend geïnstalleerd, waarna er een gelijkstroom op wordt gezet. De anionen zullen migreren door het anionselectieve membraan naar de anode en de kationen door het kationselectieve membraan richting de kathode. De oplossing zonder de zouten is het diluaat en de zoute oplossing is het concentraat. De gelijkstroom kan soms gewisseld worden om scaling aan de kathode te voorkomen. ED wordt hoofdzakelijk gebruikt voor ontzouten van brak water (< 2000mg/L TDS⁴) en concentreren van zeewater tot 200 g/L NaCl (Hofs, et al., 2012).

ED wordt gebruikt voor het verwijderen van zouten uit water. Geen data is tot op dit moment gevonden over het gebruik van ED voor het verwijderen van organische microverontreinigingen. Theoretisch gezien zouden organische microverontreinigingen met een lading verwijderd kunnen worden door ED. ED produceert een concentraat met alle verwijderde stoffen, deze stroom zal nog behandeld moeten worden.

⁴ Total Dissolved Solids (totaal opgeloste stoffen)