

## Onderzoek naar nieuwe behandelingsconcepten

Bas Heijman

### Inleiding

“Ons drinkwater is goed, we zijn klaar in Nederland” is een stelling die niet volgehouden kan worden. Natuurlijk is onze kwaliteit vele malen beter dan in het buitenland waar tientallen microgrammen per liter aan carcinogene verbindingen (de THM's) zijn toegestaan omdat men denkt niet zonder chloor te kunnen. Ons water kan met recht drinkwater genoemd worden en wordt ook als zodanig door bijna iedereen in Nederland gebruikt. Nederland heeft de laagste consumptie van flessenwater (zie figuur 1) en dit kan direct vertaald worden naar een hoog consumentenvertrouwen. Maar het product drinkwater kan nog steeds verbeterd worden en er is geen reden om niet, zoals bij een commerciële bedrijfstak noodzaak is, te blijven innoveren. Bovendien liggen de bedreigingen voor de goede kwaliteit en het consumentenvertrouwen altijd op de loer. Het verleden heeft ons steeds deze les geleerd (voorbeelden nieuwe verontreinigingen in het verleden, zoals bentazon). Daarnaast zijn de tijden veranderd en moet terecht worden gevreesd dat het effect van optreden van verontreinigingen door de nieuwe communicatietechnieken en de toegenomen mondigheid van de burger (consumentenorganisaties) veel groter zal zijn voor zoiets kwetsbaars als het consumentenvertrouwen. Onderzoek naar die kwaliteitsverbetering is daarom nodig om iets op de plank te hebben liggen “voor het geval dat”. Het consumentenvertrouwen is dusdanig kostbaar en kwetsbaar dat een verbetering van de kwaliteit een continue streven zou moeten zijn van de bedrijfstak. Klaar zijn we dus eigenlijk nooit.

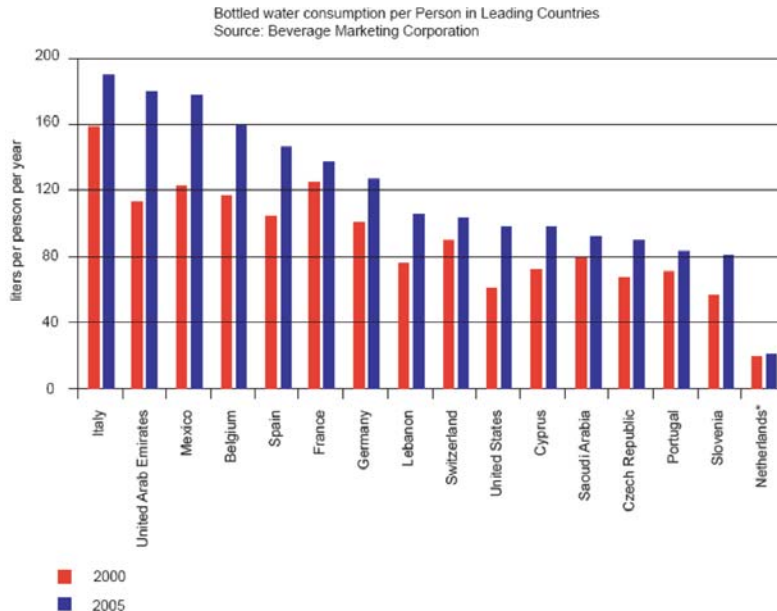
Op dit moment kunnen een vijftal kwaliteitsdoelen gedefinieerd worden waar verbetering van de waterkwaliteit mogelijk is:

- De deeltjesconcentratie af pompstation ivm de bruinwaterklachten bij de consument
- De barrières tegen pathogene microorganismen
- De barrières tegen organische microverontreinigingen



dr. ir. S.G.J. Heijman  
TU Delft/ Kiwa Water Research





Figuur 1 - Consumptie van flessenwater in verschillende landen in 2000 en 2005

- Verlaging van de hoeveelheid groeistoffen voor bacteriën (uitgedrukt als AOC of biofilmvormingssnelheid)
- De conditionering/samenstelling van het water moet dusdanig zijn dat de kwaliteit in het net niet verslechtert

Dit wil dus niet zeggen dat deze parameters nu onvoldoende van kwaliteit zijn, maar dat deze aspecten dusdanig belangrijk zijn voor het consumentenvertrouwen dat continue aandacht in onderzoek gewenst is.

In deze presentatie wil ik mij richten op de organische microverontreinigingen en de biologische stabiliteit. Deze twee parameters zijn voor zowel oppervlaktewater- als (oever-)grondwaterbedrijven relevant.

### **Multi-barrière concept ook voor organische microverontreinigingen**

Voor pathogene micro-organismen is het dubbele desinfectie-barrière concept gemeengoed: we vertrouwen niet op één processtap voor desinfectie maar willen extra zekerheid inbouwen om betrouwbaar drinkwater te garanderen.

Voor de verwijdering van organische microverontreinigingen is een dergelijke aanpak ook aan te bevelen: er is eenvoudig geen processtap beschikbaar die de veelheid aan organische microverontreinigingen in één keer en afdoende kan reduceren. De fysische eigenschappen van de verontreinigingen (bijvoorbeeld: polariteit, molecuulgrootte en oxideerbaarheid) zijn eenvoudig te divers om dit met één proces te ondervangen. In het navolgende worden de verwijderingsprincipes geëvalueerd die op dit moment ingezet worden om organische micro's aan te pakken.

Adsorptie, in de vorm van actieve-kool filtratie, is op dit moment de meest gebruikte barrière voor organische microverontreinigingen. Apolaire (hoge logKow) moleculen worden het beste verwijderd. Zoals bekend vormen vooral de minder apolaire (lagere logKow) organische microverontreinigingen minder goed verwijderd, waardoor de regeneratiefrequentie fors kan toenemen. Maar voor deze middengroep is goede verwijdering slechts een kosten kwestie: een hogere regeneratie frequentie betekent meer regeneratiekosten. De echt polaire verbindingen, zoals glyfosaat, AMPA, NDMA en MTBE vormen een groter probleem en worden

Tabel 1 - Verwijdering van glyfosaat, AMPA, MTBE en NDMA in een actief koolfilter  
(Bron: Kiwa- SWI 96.199 BTO 2005.024 en promotieonderzoek Arne Verliefe)

Microverontreiniging	Contacttijd	Doorbraak bij	Verwijdering
AMPA	80 minuten	<500 bedvolumes	--
Glyfosaat	40 minuten	Ca. 300 bedvolumes	--
MTBE	3 minuten	--	50% na twee weken looptijd
NDMA	--	--	50% (batchexperiment)

ook bij een vers actief-koolfilter filter slecht verwijderd (zie tabel 1).

Andere processen om organische microverontreinigingen aan te pakken zijn oxidatie (ozon, ozon-peroxide, UV-peroxide) en membraanfiltratie (nanofiltratie en omgekeerde osmose). Ook deze processen hebben een bepaalde "niche" van stoffen die uitstekend verwijderd worden en een aantal stoffen die minder goed verwijderd worden.

Oxidatie zal vooral de makkelijk oxideerbare organische micro's omzetten. Moeilijk oxideerbare stoffen zullen binnen de praktisch haalbare procescondities minder of zelfs niet omgezet worden. Bovendien worden de organische microverontreinigingen omgezet in een andere verbinding (oxidatie tot H<sub>2</sub>O en CO<sub>2</sub> is niet aan de orde) en is de verwijdering voor een aantal stoffen niet volledig (>90%). Er worden dus nieuwe grotendeels onbekende verbindingen gevormd, die over het algemeen meer polair zijn.

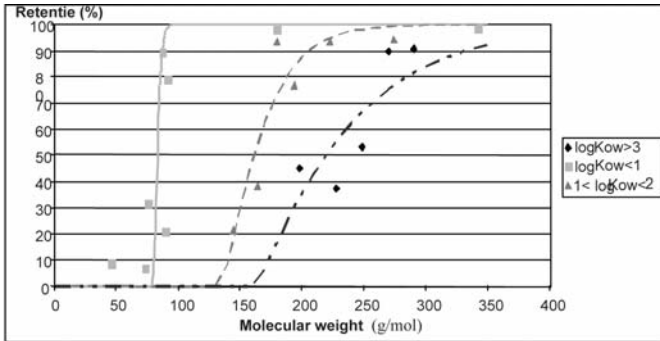
Membraanfiltratie is vooral geschikt voor de grotere organische moleculen. Moleculen die kleiner zijn dan de effectieve poriëgrootte (de zgn. cut-off van het membraan) zullen het membraan passeren (lage retentie). Overigens blijkt uit onderzoek van PhD Arne Verliefe, tevens gekoppeld aan het bedrijfstakonderzoek, dat de cut-off van het membraan sterk afhangt van de polariteit (logKow) van het molecuul (zie figuur 2). De officiële cut-off van het membraan bedraagt 200. Deze cut-off waarde blijkt echter alleen geldig voor moleculen met een gemiddelde logKow (tussen 1 en 2). Voor de meer polaire moleculen geldt een lagere cut-off van ongeveer 90 g/mol (gunstig!) en voor apolaire moleculen geldt een hogere cut-off van ongeveer 300. Vooral de polaire moleculen worden dus uitstekend verwij-

derd, maar de verwijdering van apolaire moleculen valt tegen en is pas bij grote moleculen optimaal.

### Combinaties van processen

Er moet dus worden geconcludeerd dat er op dit moment geen proces beschikbaar is dat alle organische micro's in voldoende mate in één stap verwijderd. Combinaties van processen zijn dus in de toekomstige zuivering onontbeerlijk. Op dit moment worden de volgende combinaties onderzocht: Oxidatie-actieve kool en nanofiltratie-actieve kool. Vooropgesteld moet worden dat de voorgestelde combinaties een hele grote stap voorwaarts vormen ten opzichte van alleen actieve kool. Maar onderzoek is nog steeds nodig om het hele brede spectrum van microverontreinigingen echt te verwijderen.

Oxidatie-actieve kool is natuurlijk al een aantal jaren in gebruik bij Waternet (ozon/kool of BAKF) en bij PWN (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-kool). Waarbij ozon het bekende probleem van bromaat met zich meebrengt. UV/peroxide heeft dit nadeel niet. In theorie houdt de combinatie oxidatie/kool de oxideerbare en apolaire verbindingen tegen. Van de slecht oxideerbare verbindingen die ook nog sterk polair zijn kan verwacht worden dat ze niet volledig verwijderd worden. Bovendien zijn de oxidatieproducten van de organische microverontreinigingen ook meer polair geworden en er bestaat dus een kans dat ook deze reactieproducten de actieve kool passeren. Dit is vooralsnog voornamelijk theorie: veel onderzoeksresultaten zijn er op dit gebied nog niet gepubliceerd. Harmsen en Heringa concluderen in BTO 2005.057 dat er nog weinig gepubliceerd is over deze reactieproducten en dat stofgericht onderzoek geen reële optie vormt omdat er een scala aan reactieproducten gevormd wordt. Geadviseerd wordt



Figuur 2 - retentie van organische microverontreinigingen als functie van de molecuulgrootte. (promotieonderzoek: Arne Verliefde)

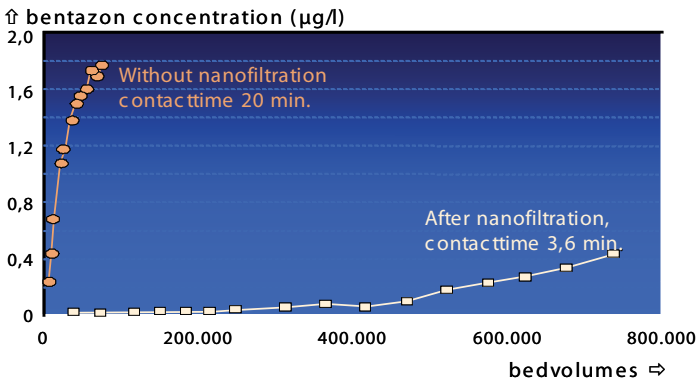
daarom om effectgericht onderzoek te doen met testen gericht op mutageniteit/genotoxiciteit, clastogeniteit en hormoonverstoring. Dit wordt opgepakt in het BTO project UV-oxidatie. Nog minder bekend is hoe (en of) de meer polaire reactieproducten worden verwijderd op de actieve kool. De actieve kool achter een oxidatieproces is ook natuurlijk erg belangrijk voor het verwijderen van de bij de oxidatie gevormde AOC.

Nanofiltratie-actievekool is op proefinstallatieschaal al eens onderzocht in de proefhal "Vechterwerdt" (onderzoek van WMO (nu Vitens) en Kiwa). Uit dit onderzoek kwam de sterke synergie tussen beide processen naar voren.

In de eerste plaats verwijdert nanofiltratie alle voorbelading die de looptijd van de kool verkort (zie figuur 3).

In de tweede plaats is nanofiltratie vooral geschikt voor de verwijdering van polaire stoffen en actieve kool vooral voor apolaire stoffen. Uit proefonderzoek blijkt dat een klein aantal zeer kleine, zeer polaire stoffen de combinatie kan passeren. Helaas zit hier een stof bij die sterk ter discussie staat (NDMA) en waarvoor een barrière wenselijk is. Onderzoek moet uitwijzen of een kleinere cut-off waarde met een membraan met dezelfde eigenschappen ook deze kleine polaire moleculen kan verwijderen. Een cut-off van 150 g/mol (zoals gemeten door de leverancier) zou in theorie voor de membraan dat in figuur 2 gebruikt is (Trisep TS80) voldoende moeten zijn!

Geconcludeerd kan worden dat zowel de combinatie oxidatie/kool als de combinatie membraanfiltratie/kool nog onvoldoende in kaart zijn gebracht met betrekking tot de verwijdering van organische



Figuur 3 - Doorbraak van bentazon in een pilot-plant actief-koolfilter (onderzoek WMO en Kiwa in proefhal Vechterwerdt)

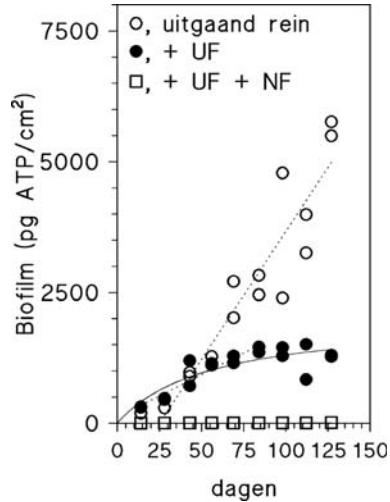
micro's. Stofgericht onderzoek is hierbij waarschijnlijk geen optie omdat oxidatie in principe geen verwijderingstechniek is. De totale verwijderde hoeveelheid organische verbindingen zal in een oxidatie/kool systeem zelfs lager kunnen uitvallen dan in een systeem met alleen actieve kool. Dit omdat de oxidatieproducten meer polair zijn dan de uitgangsubstanties. We zullen de dubbele barrières daarom uitvoerig moeten testen met effect gerichte testen voor mutageniteit/genotoxiciteit, clastogeniteit en hormoonverstoring.

### Andere combinaties

Uitgaande van de drie basisprincipes (adsorptie; oxidatie en membraanfiltratie) kan ook nog gekeken worden naar oxidatie-membraanfiltratie en zelfs de ultieme combinatie oxidatie-membraanfiltratie-adsorptie. Daarvoor zijn op dit moment nog geen initiatieven. Dat komt waarschijnlijk omdat dit toch wel erg dure combinaties worden. Toch zou bij een slimme combinatie van de bestaande technieken een kostenreductie mogelijk moeten zijn. Een voorbeeld van zo'n kostenreductie is de combinatie nanofiltratie-actievekool waarbij de actievekool dusdanig goedkoop wordt (door de lange looptijden en de lage investeringskosten) dat de combinatie NF-GAC nauwelijks duurder is dan nanofiltratie alleen. Oxidatie-membraanfiltratie is geen gelukkige combinatie omdat de AOC die gevormd wordt bij oxidatie biofouling veroorzaakt in de spacers van de nanofiltratie. Mogelijk dat lage druk omgekeerde osmose alle organische microverontreinigingen wel in een keer kan verwijderen. De onderzoeksresultaten van de verwijdering van NDMA met omgekeerde osmose zijn op dat punt nog niet eenduidig.

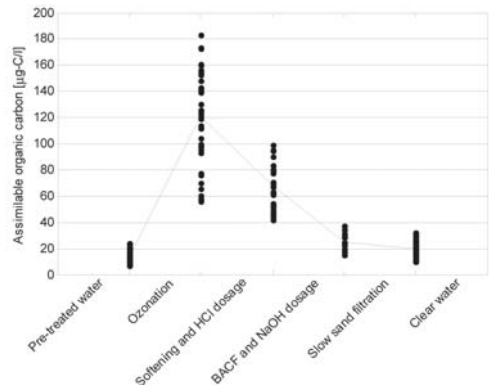
### Biologische stabiliteit

Bij biologische stabiliteit draait het net als bij organische microverontreinigingen om organische stoffen die in microgrammen aanwezig zijn. Deze organische moleculen dienen als voedsel voor bacteriën. Halen we het voedsel weg dan groeien de micro-organismen minder snel. Nanofiltratie



Figuur 4 - Verbeteren van de biologische stabiliteit met ultrafiltratie en nanofiltratie (bron: Q21-onderzoek BTO op locatie Spannenburg)

verwijderd deze voedingsstoffen uitstekend waardoor de biologische stabiliteit fors verbeterd (zie figuur 4). Nanofiltratie-Actieve koolfiltratie zal naar verwachting water produceren waarvan de biofilmvormingssnelheid erg laag is. Oxidatie zelf maakt, zoals bekend, het water biologisch instabiel doordat er kleine "hapklare brokken" voor de bacteriën gemaakt worden tijdens de oxidatie. In figuur 5 stijgt daardoor de AOC van circa 15 naar circa 120. In de nageschakelde (biologische) filtratiestappen (snelfil-



Figuur 5 - Vorming en verwijdering van AOC in een zuivering met oxidatie/koolfiltratie. De contacttijd van de actieve koolfiltratie is 40 minuten. (Bron: Waternet, AOC-metingen in Weesperkarspel 2000-2005)

tratie, actieve-koolfiltratie en langzame zandfiltratie) wordt vervolgens de AOC weer sterk verlaagd tot circa 20 µg acetaat/l. Hieruit blijkt dat de combinatie oxidatie/kool netto geen AOC verwijderd. Als dit in de toekomst vanuit kwaliteitsoogpunt wel wenselijk is dan zal er nog een processtap aan toegevoegd moeten worden. Bekend is bijvoorbeeld dat macroporeuze anionenwisselaars de AOC aanzienlijk kunnen verlagen (60%). Deze ionenwisselaar zou als polishingstap toegevoegd kunnen worden.

### **Operationele problemen**

Op dit moment wordt oxidatie-kool wel op grote schaal toegepast en nanofiltratie-kool niet. Daar zijn een aantal redenen voor aan te wijzen:

1. De vervuilingproblematiek in de membraan-elementen (niet bij anaëroob grondwater)
2. De hogere kosten van membraanfiltratie
3. De concentraatproblematiek

Eigenlijk is membraanfiltratie nog niet klaar om op hele grote schaal in de drinkwaterbereiding te worden ingezet. Op kleinere schaal is het membraan-concentraat nog wel te lozen op oppervlaktewater maar ook daaraan worden steeds meer beperkingen gesteld (Nederlof H<sub>2</sub>O (20) 2006). Gelukkig zijn er op dit moment een aantal initiatieven die zicht bieden op de verbetering van deze drie punten (AIRO, Wessels H<sub>2</sub>O (12) 2006; Concentraat Heijman H<sub>2</sub>O (20) 2006). Ook de komende jaren zullen binnen het BTO verschillende projecten gaan lopen op dit gebied. Door dit soort onderzoek zal membraanfiltratie inzetbaar worden voor de drinkwaterbedrijven en nanofiltratie/actieve-kool een alternatief naast oxidatie/actieve-kool.

### **Rol van natuurlijk organisch materiaal (NOM)**

Bij de verschillende processen speelt natuurlijk organisch materiaal (NOM) dat van nature aanwezig is in het water een zeer grote rol. Meestal is die rol negatief:

1. NOM zorgt voor de voorbelading van actievekool waardoor de looptijd korter wordt

2. NOM zorgt voor een lager doorzicht van UV-licht. Gevolg is dat er meer UV-straling gedoseerd moet worden voor eenzelfde resultaat
3. NOM is de "pre-cursor" voor de AOC-vorming bij oxidatie
4. NOM zorgt voor vervuiling van membraan systemen. Vooral de vervuiling bij ultrafiltratie wordt door NOM gedomineerd.

Het is daarom niet verwonderlijk dat er een sterke toename is in het onderzoek naar de invloed van NOM op de verschillende processen en naar NOM-verwijdering als voorbehandeling.

### **Conclusie**

- Er is op dit moment geen proces beschikbaar dat het hele scala aan microverontreinigingen in een keer kan aanpakken.
- Combinaties van processen zijn noodzakelijk om een onberispelijke kwaliteit in de toekomst zeker te stellen. Er wordt dus gepleit voor een multiple barrière principe zoals dat ook gangbaar is voor desinfectie.
- Voor het bereiken van verdere verbeteringen in de biologische kwaliteit heeft membraanfiltratie/kool betere papieren dan oxidatie/kool.
- Om membraanfiltratie op grote schaal toe te kunnen passen moeten nog enkele problemen (concentraat, vervuiling, kosten) opgelost worden.
- Natuurlijk organisch materiaal (NOM) is belangrijk voor de werking van de verwijderings- en oxidatieprocessen. Onderzoek naar een voorbehandeling kan daarom kostenbesparingen opleveren.