Ir. Cheryl Bertelkamp

Emerging Substances: Towards an Absolute Barrier (ESTAB)



Cheryl Bertelkamp
TU Delft

Inleiding

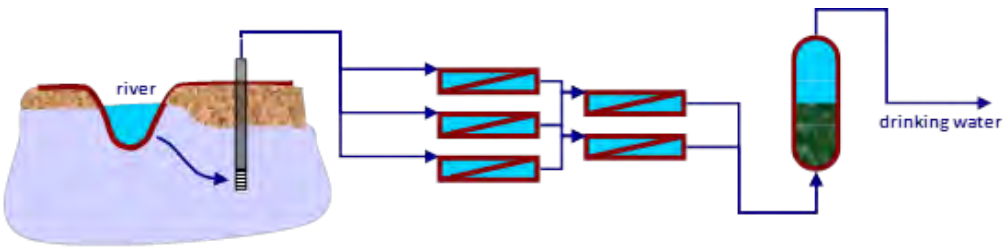
In het ESTAB project wordt een nieuw zuiveringsconcept onderzocht voor de verwijdering van organische microverontreinigingen (OMVs). Dit zuiveringsconcept bestaat uit oeverfiltratie (RBF) gevolgd door membraanfiltratie (MF) en granulair actief kool (GAC).

De combinatie van RBF met MF wordt verwacht een operationeel voordeel te geven, aangezien uit ervaring blijkt dat fouling goed onder controle gehouden kan worden bij RBF-MF toepassingen. Bovendien wordt ook verwacht dat de combinatie van MF met nageschakelde GAC voordelen zal geven, aangezien de bulk van het organisch materiaal door de MF verwijderd wordt, waardoor de GAC minder sterk belast wordt, en dus bij lagere contacttijden kan werken (lagere investeringskosten). Uit eerder onderzoek is bovendien gebleken dat nanofiltratie en omgekeerde osmose (RO) voornamelijk de grotere polaire OMVs verwijderen (Verliefde, 2008) terwijl GAC met name apolaire OMVs goed verwijdert. De combinatie van deze twee technieken (MF en GAC) leek daarom een effectieve barrière tegen vele OMVs. Echter, het bleek dat de kleine polaire OMVs niet worden verwijderd door deze twee processen. Uit verschillende studies is gebleken dat deze kleine polaire OMVs, zoals NDMA, wel goed verwijderd kunnen worden tijdens bodem passage (Kaplan et al., 1985; Nalinakumari et al., 2010; Yangali-Quintanilla, 2010). Daarom is de verwachting dat de combinatie van deze drie technieken (RBF – NF – GAC) een absolute barrière kan vormen voor alle OMVs (Figuur 1).

Naast het onderzoeken van dit nieuwe zuiveringsconcept wordt er in het ESTAB project ook gekeken naar de mogelijkheid om een model te ontwikkelen dat de verwijdering van een OMV tijdens bodempassage kan voorspellen op basis van de fysisch-chemische eigenschappen deze stof. Dit soort modellen worden ook wel Quantitative Structure Activity Relationship (QSAR) modellen genoemd. Voor drinkwaterbedrijven is zo een voorspellend model zeer waardevol, omdat het onmogelijk is voor deze bedrijven om het verwijderingspercentage van elke nieuw ontdekte stof experimenteel te onderzoeken. Ook kan een voorspellend model voor RBF meer inzicht geven in de benodigde nazuivering om de persistente OMVs in de daaropvolgende zuiveringsprocessen (MF-GAC) te verwijderen.



Emerging Substances: Towards an Absolute Barrier (ESTAB)



Figuur 1 - ESTAB zuiveringsconcept.

In Nederland wordt ongeveer 6.5% van het geproduceerde drinkwater gemaakt uit oeverfiltraat (VEWIN, 2008). Oeverfiltratie is een natuurlijk proces, robuust, relatief goedkoop en maakt geen gebruik van chemicaliën. De meest gebruikelijke manier om dit proces te simuleren op labschaal is het gebruik van kolommen gevuld met zand of grond materiaal van een RBF site. Ondanks dat er al veel van dit soort kolom studies zijn uitgevoerd, is het nog onbekend wat de exacte verwijderingsmechanismes zijn van OMVs tijdens oeverfiltratie. Het is daardoor onduidelijk waarom sommige stoffen zoals carbamazepine zeer persistent gedrag vertonen, terwijl andere stoffen juist heel snel worden afgebroken. OMVs worden tijdens bodempassage onder andere verwijderd door middel van sorptie, biodegradatie, filtratie, vervluchtiging en verdunning. Sorptie en biodegradatie blijken de twee belangrijkste verwijderingsmechanismes te zijn (Maeng, 2011). In een eerste studie van Bertelkamp et al., 2013 is geconcludeerd dat het mogelijk is biodegradatiesnelheden van OMVs te voorspellen op basis van functionele groepen die aanwezig zijn in de molecuulstructuur. Deze studie was voornamelijk gebaseerd op oxische condities.

Echter, OMV verwijdering blijkt sterk redox afhankelijk te zijn. Sulfamethoxazole wordt bijvoorbeeld goed verwijderd onder oxische condities, maar deze verwijdering loopt terug voor anoxische condities, waarna deze weer toeneemt voor diep anoxische condities (Baumgarten, 2011). Studies die hebben gekeken naar de invloed van redox zijn echter ofwel veldstudies waarin het moeilijk is om verschillende redox condities te scheiden, of er worden slechts 1 tot 4 OMVs onderzocht. Dit maakt het moeilijk om voorspelbare modellen te ontwikkelen. Er is dus meer onderzoek nodig naar de invloed van redox condities op een cocktail van OMVs met een spreiding in fysisch-chemische eigenschappen.

RBF pilot

Daarom is in april 2013 een wereldwijd unieke RBF pilot opgestart die bestaat uit drie installaties representatief voor oxische, nitraat-reducerende en ijzer/mangaan reducerende condities. Deze pilot zal voor twee doeleinden gebruikt worden. Ten eerste zullen de resultaten van deze pilot gecombineerd worden met verschillende NF/RO-GAC pilots die draaien bij drinkwaterbedrijven Oasen en Vitens in Nederland en De Watergroep in België. Ten tweede is het mogelijk met deze pilot de verwijdering van OMVs onder verschillende redox condities te onderzoeken. Dit zal een eerste stap zijn richting een voorspellend model voor de verschillende redox zones gedurende een bodempassage.

De drie RBF pilot-installaties zijn gevuld met oxisch en anoxische grondboringen van oeverfiltratie site Engelse Werk van drinkwater bedrijf Vitens. De oxische pilot bestaat uit twee kolommen die zijn gevuld met oxisch zand. De nitraat reducerende pilot bestaat uit vier oxische kolommen (gevuld met oxisch zand) en zes anoxische kolommen (gevuld met anoxisch zand). De ijzer/mangaan reducerende pilot bestaat uit vier oxische kolommnen (gevuld met oxisch zand) en 18 anoxische kolommen (gevuld met anoxisch zand). Verblijftijden zijn bepaald met deuterium als tracer en staan weergegeven in Tabel 1. Een schematisch overzicht en een foto van een van de pilot installaties zijn weergegeven in Figuur 2 en 3.

Table 1 - Experimentele condities.

RBF installatie	Redox conditie	Aantal kolommen	Verblijf tijd [dagen]
1	Oxisch	2	4
2	NO3 reductie	10	20
3	Fe/Mn reductie	22	45

Een mix van 50 verschillende OMVs (200 ng/L van elke stof), met een grote spreiding in fysisch-chemische eigenschappen (grootte, hydrofobiciteit, lading), werd gedoseerd in elk van de installaties om te bepalen wat het effect van deze stofeigenschappen was op OMV sorptie en biodegradatie.

Om sorptie van biodegradatie te kunnen scheiden zijn doorbraakcurves van de OMVs gemeten en vervolgens gemodelleerd met de convectie-dispersie vergelijking in CXTFIT (Toride et al., 1995), voor elk van de drie RBF installaties. Sorptie wordt in deze vergelijking uitgedrukt als een retardatiefactor en biodegradatie als een biodegradatiesnelheid. Een hoge retardatiefactor betekent dat de OMV goed sorbeerd, terwijl een lage retardatiefactor een indicatie is voor mobiel gedrag in de bodem. RBF installatie één geeft de verwijdering van OMVs onder oxische condities, terwijl RBF installatie twee de verwijdering geeft van OMVs onder oxische en nitraat reducerende condities. Door de biodegradatiesnelheid van een OMV in installatie 1 af te trekken van de biodegradatiesnelheid in installatie 2, wordt een indicatie van OMV biodegradatie snelheid verkregen onder nitraat reducerende condities. RBF installatie drie geeft de verwijdering van OMVs onder oxische, nitraat reducerende en ijzer/mangaan reducerende condities. Door de biodegradatiesnelheid van een OMV in installatie 2 af te trekken van de biodegradatiesnelheid in installatie 3, wordt een indicatie van OMV biodegradatie snelheid verkregen onder ijzer/mangaan reducerende condities. Deze biodegradatie snelheden geven een indicatie van de benodigde verblijftijd per redox conditie om de betreffende OMVs af te breken.

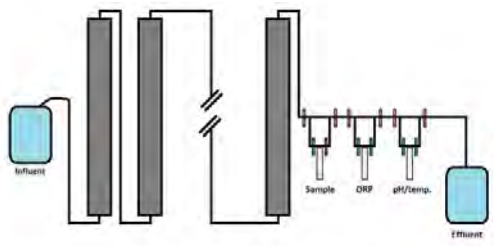


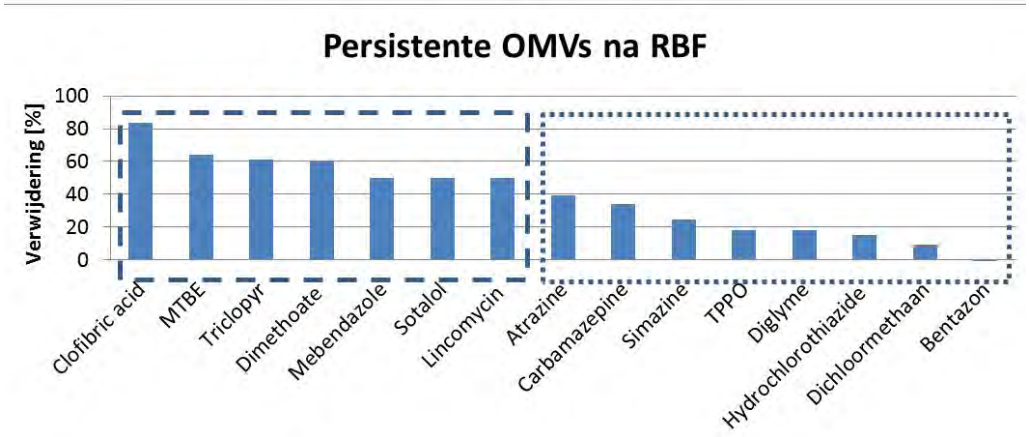
Figure 2 - Schematisch overzicht van een van de RBF pilot installaties.

Eerste resultaten nieuwe zuiveringsconcept

Alhoewel de meeste OMVs in RBF installatie drie (oxische + nitraat reducerende + ijzer/mangaan reducerende condities) worden verwijderd tot beneden hun detectielimiet, laten sommige stoffen (clofibric acid, dimethoate, lincomycin, mebendazole, MTBE, sotalol en triclopyr) een slechtere verwijdering zien (50 - 80%). Een aantal stoffen (atrazine, bentazon, carbamazepine, dichloormethaan, diglyme, hydrochlorothiazide, simazine, en TPPO) laten zelfs zeer persistent gedrag zien (verwijdering < 40%) (Figuur 4).



Figuur 3 - Foto van de RBF pilot installatie.



Figuur 4 - OMV verwijdering in RBF installatie 3 voor de meer persistente stoffen (--- = 50 – 80% verwijdering, … = <40 % verwijdering).

Deze resultaten laten zien dat bovengenoemde stoffen mobiel gedrag kunnen vertonen tijdens de bodempassage en in het oeverfiltraat aanwezig kunnen zijn. Om te voorkomen dat deze OMVs in het drinkwater terecht komen, zullen deze verwijderd moeten worden met bijvoorbeeld MF en/of GAC.

In aantal studies wordt geconcludeerd dat clofibric acid, MTBE, atrazine, simazine bentazon, carbamazepine, diglyme, sotalol, hydrochlorothiazide, en dimethoate zeer goed verwijderd worden (90 – 99%) met nanofiltratie en omgekeerde osmose membranen (Van der Bruggen, 2001; Verliefde, 2008; Radjenović et al., 2008; Ahmad et al., 2008), terwijl stoffen zoals lincomycin goed verwijderd (95-99%) worden met GAC (Yang et al., 2011). Hieruit kan afgeleid worden dat RBF-MF-GAC een absolute barrière kan vormen voor de OMVs onderzocht in deze studie.

Toekomstig onderzoek

In de komende maanden zal het verwijderingsgedrag van de 50 OMVs verder worden onderzocht voor de verschillende redox condities. Er zal geprobeerd worden een relatie te vinden tussen de biodegradatiesnelheid en de fysisch-chemische eigenschappen (grootte, lading, hydrofobiciteit) en/of functionele groepen van de OMVs.

Referenties

Ahmad, A.L., Tan, L.S., Shukor, S.R.Abd., 2008. Dimethoate and atrazine retention from aqueous solution by nanofiltration membranes, Journal of Hazardous Materials, 151, 71-77.

Baumgarten, B., Jährig, J., Reemtsma, T., Jekel, M., 2011. Long term laboratoru column experiments to simulate bank filtration: factors controlling removal of sulfamethoxazole. Water Research, 45, 211-220.

Bertelkamp, C., Reungoat, J., Cornelissen, E.R., Singhal, N., Reynisson, J., Cabo, A.J., van der Hoek, J.P., Verliefde, A.R.D., 2013. Sorption and biodegradation of organic micropollutants during river bank filtration: A laboratory column study. Water Research, in press.

Kaplan, D.L., Kaplan, A.M., 1985. Biodegradation of N-Nitrosodimethylamine in Aqueous and Soil Systems. Appl. Environ. Microbiol., 50(4), 1077-1086.

Maeng, S.K., Sharma, S.K., Abel, C.D.T., Magic-Knezev, A., Amy, G.L., 2011. Role of biodegradation in the removal of pharmaceutically active compounds with different bulk organic matter characteristics through managed aquifer recharge: batch and column studies. Water Research, 45, 4722-4736

Nalinakumari, B., Cha, W., Fox, P., 2010. Effects of Primary Substrate Concentration on NDMA Transport during Simulated Aquifer Recharge. Journal of Environmental Engineering, 136(4), 363-370.

Radjenović, J., Petrović, M., Ventura, F., Barceló, D., 2008. Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. Water Research, 42, 3601-3610

Toride, N., Leij, F.J., van Genuchten, M.T., 1995. The CXTFIT Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field Tracer Experiments, Version 2.0. Research Report No.137. U.S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, CA.

Van der Bruggen, B., Everaert, K., Wilms, D., Vandecasteele, C., 2001. The use of nanofiltration for the removal of pesticides from groundwater: an evaluation. Water Science and Technology: Water Supply, 1(2), 99-106.

VEWIN, Drinkwaterstatistieken, 2008

Yang, X., Flowers, R.C., Weinberg, H.S., Singer, P.C., 2011. Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in an advanced wastewater reclamation plant. Water Research, 45, 5218-5228.

Yangali-Quintanilla, V., Maeng, S.K., Fujioka, T., Kennedy, M., Amy, G., 2010. Proposing nanofiltration as acceptable barrier for organic contaminants in water reuse. Journal of Membrane Science, 362, 334-345.

Verliefde, A.R.D., 2008. Rejection of organic micropollutants by high pressure membranes (NF/RO), Dissertation, Water Management Academic Press.

