



Ministerie van Infrastructuur
en Waterstaat

stowa

PILOT ONDERZOEK GE(O)ZOND



RAPPORT

2023
46

PILOT ONDERZOEK GE(O)ZOND

RAPPORT

2023

46

ISBN 978.94.6479.030.6



stowa@stowa.nl www.stowa.nl

TEL 033 460 32 00

Stationsplein 89 3818 LE Amersfoort

POSTBUS 2180 3800 CD AMERSFOORT

Publicaties van de STOWA kunt u bestellen op www.stowa.nl

COLOFON

UITGAVE Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer
Postbus 2180
3800 CD Amersfoort

AUTEUR Martin Spruijt (PWNT)
Bram Martijn (PWNT, momenteel werkzaam bij Dunea)

BEGELEIDINGSCOMMISSIE

Ivor Rohof (Waterschap Vechtstromen)
Gerard Rijs (RWS-WVL)
Paula van den Brink (Evides)
Harm Baten (Hoogheemraadschap van Rijnland)
Peter Wessels (Isle Utilities)
Alex Sengers (Hoogheemraadschap van Schieland Krimpenerwaard)
Rob van de Sande (Waterschap Aa en Maas)
Karin Bertens Zorzano (Waterschap Aa en Maas)
George Zoutberg (Hoogheemraadschap van Hollands Noorderkwartier)
Mirabella Mulder (Mirabella Mulder Waste Water Management)
Cora Uijterlinde (STOWA)
Frans Visser (Waterschap Vallei en Veluwe)
Arjen van Nieuwenhuijzen (Witteveen+Bos)
Coert Petri (Waterschap Vallei en Veluwe)
Herman Evenblij (RHDHV)

VORMGEVING Buro Vormvast

STOWA STOWA 2023-46

ISBN 978.94.6479.030.6

Copyright Teksten en figuren uit dit rapport mogen alleen worden overgenomen met bronvermelding.

Disclaimer Deze uitgave is met de grootst mogelijke zorg samengesteld. Niettemin aanvaarden de auteurs en de uitgever geen enkele aansprakelijkheid voor mogelijke onjuistheden of eventuele gevolgen door toepassing van de inhoud van dit rapport.

TEN GELEIDE

GE(O)ZOND BIEDT PERSPECTIEF VOOR HOOGWAARDIG HERGEBRUIK VAN EFFLUENT MET OZON, COAGULATIE EN KERAMISCHE MICROFILTRATIE.

Dit rapport bevat de resultaten van een gezamenlijk onderzoek met als doel om microverontreinigingen te verwijderen en onderzoek te doen naar de mogelijkheid van hoogwaardig hergebruik en het sluiten van de waterketen. Daaruit is gebleken dat het proces ozon, coagulatie, keramische microfiltratie uit RWZI effluent met de bereikte waterkwaliteit voldoende handvatten biedt voor hoogwaardig hergebruik.

Binnen het Innovatieprogramma Microverontreinigingen (IPMV) van STOWA en het ministerie van Infrastructuur en Waterstaat worden diverse technologieën onderzocht voor de verwijdering van microverontreinigingen uit afvalwater. In het onderzoeksproject 'Ge(O)zond' is met verschillende installaties op bench scale en pilotschaal, onderzoek gedaan naar het ozonproces met betrekking tot afbraak van organische microverontreinigingen en bromaatvorming. Verder zijn optimale procescondities vastgesteld voor een stabiele bedrijfsvoering van het proces ozon, coagulatie en keramische microfiltratie.

De belangrijkste bevindingen zijn dat voor alle ozoninbrengsystemen (bench scale bellenkolom, pilot bellenkolom, pilot venturi) geldt, dat meer dan 70% afbraak gidsstoffen wordt behaald. Voor de beperking van bromaatvorming kan ozon worden gecombineerd met waterstofperoxide. De hoeveelheid benodigde waterstofperoxide is afhankelijk van het ozoninbrengsysteem. Door het implementeren van coagulatie na ozonisatie, kan een stabiel membraanproces worden bereikt, dat tevens een barrière vormt tegen micro-organismen.

Het gezamenlijke belang van Hoogheemraadschap Hollands Noorderkwartier en PWN in dit project vloeit voort uit de unieke situatie aan het IJsselmeer: RWZI Wervershoof loost indirect effluent met onder andere medicijnresten, microplastics en antibiotica resistente bacteriën in het IJsselmeer, alwaar PWN kilometers verderop water inneemt ten behoeve van drink- en industriewater. In het kader van Ge(O)zond wordt gezamenlijk gewerkt aan het verder zuiveren van afvalwater als bron voor hoogwaardig hergebruik. Op deze manier wordt bijgedragen aan een maatschappelijke oplossing die ook (kosten)technisch haalbaar is.

In de hergebruikscenario's is gebleken dat de ionenconcentratie van behandeld RWZI effluent in de pilot op Wervershoof niet altijd voldoet aan de eis voor industriële toepassing en voor infiltratie voor drinkwaterbereiding, door met name een te hoog gehalte sulfaat en chloride. In een toepassing waarbij dit voorbehandelde RWZI effluent gevoed wordt aan een UF-RO membraaninstallatie of zelfs direct aan een RO installatie, voldoet de waterkwaliteit hier goed aan. De waterkwaliteit na het hergebruikscenario is naast de bovengenoemde kritisch gebleken parameters, ook beoordeeld op effectmetingen en microbiologische parameters, waaronder antibiotica resistentie. Hieruit is gebleken dat het effluent van het hergebruikscenario hetzelfde of beter scoort dan WRK water, zoals dat met conventionele waterbehandelingstechnologie uit IJsselmeerwater geproduceerd wordt.

Joost Buntsma
Directeur STOWA

SAMENVATTING

In de afgelopen decennia is er aanzienlijk geïnvesteerd in het afvalwatersysteem om de emissie van nutriënten naar oppervlaktewater te verminderen. Echter, strengere wetgeving in Europa en de toenemende verontreiniging door microverontreinigingen vormen nieuwe uitdagingen. Het project 'Ge(O)zond', uitgevoerd door PWN, PWNT en Hoogheemraadschap Hollands Noorderkwartier, heeft als doel microverontreinigingen uit afvalwater te verwijderen en te onderzoeken of hoogwaardig hergebruik van afvalwater als bron voor industrie-water, koelwater en/of halffabricaat voor drinkwater mogelijk is.

Uit verkennende analyses is gebleken dat het effluent van de afvalwaterzuiveringsinstallatie (RWZI) in Wervershoof hoge concentraties organische microverontreinigingen bevat, waaronder medicijnresten. Dit effluent wordt indirect geloosd in het IJsselmeer, dat de bron is voor drink- en industriewater van PWN. Het indirect lozen van het RWZI-effluent heeft een significant effect op de waterkwaliteit van het IJsselmeer. Het gezamenlijke onderzoek richt zich daarom op het hergebruik van het effluent in de waterketen.

Uitgangspunt voor hoogwaardig hergebruik was dat de waterkwaliteit van WRK zandfiltraat, zoals dat door PWN met conventionele waterbehandelingstechnologie uit IJsselmeerwater geproduceerd wordt (WRK kwaliteit), referentie is voor de te bereiken waterkwaliteit voor hoogwaardig hergebruik. De technologische randvoorwaarden waren dat de inspanning beperkt zou worden tot technologieën als ozon, coagulatie en keramische microfiltratie.

Op basis van voorwerk en ervaringen elders, zijn deeldoelstellingen voor het onderzoek geformuleerd. Deze richten zich op het ozonproces, zowel ten aanzien van omzetting van OMV's als bromaatvorming (1), de membraanperformance, inclusief effecten van ozon en coagulatie (2), gerealiseerde waterkwaliteit met WRK kwaliteit als referentie (3), verkenning van de robuustheid van de procestrein ten aanzien van RWZI effluent waterkwaliteitsfluctuatie (DWA / RWA) (4) en een CO₂ footprint en kosteninschatting (5) op basis van het door STOWA beschikbaar gestelde raamwerk.

Voor alle ozoninbrengsystemen (bench scale bellenkolom, pilot bellenkolom, pilot venturi) kan worden geconcludeerd dat >70% afbraak gidsstoffen behaald wordt. Op pilotschaal is vastgesteld dat met name verblijftijd en dispersie van ozon in het systeem van grote invloed is op de vorming van bromaat. Hierin bleken de bench scale experiment een ideaal situatie te vertegenwoordigen. Belangrijke observatie was dat de benodigde H₂O₂/O₃ voor beperking van bromaat bij de pilot venturi hoger is dan bij de bench scale bellenkolom.

Ozonisatie kan naast oxidatie/AOP ook ingezet worden als voorbehandeling voor keramische microfiltratie ten behoeve van verbetering van de membraanperformance. Door het implementeren van coagulatie (10 mg/L Fe³⁺ en pH 6.8 of 7.4) na ozonisatie, kan een stabiel membraanproces worden bereikt zonder aanwezigheid van residueel ozon vlak voor het membraan. Residueel ozon is daarmee geen vereiste voor een stabiele bedrijfsvoering.

Voor de industriële toepassing is het niveau van ionen, met name chloride en sulfaat, maatgevend. In de hergebruikscenario's is gebleken dat de sulfaatconcentratie van behandeld RWZI effluent in de pilot op Wervershoof niet altijd voldoet aan deze eis. Voor de infiltratievariant voor drinkwaterbereiding, geldt ten aanzien van ionen hetzelfde als voor de industriële toepassing. In een toepassing waarbij dit voorbehandelde RWZI effluent gevoed wordt aan een UF-RO membraaninstallatie of zelfs direct aan een RO installatie, voldoet de waterkwaliteit hier goed aan. De waterkwaliteit na het hergebruikscenario is naast de bovengenoemde kritisch gebleken parameters, ook beoordeeld op effectmetingen en microbiologische parameters, waaronder antibiotica resistentie. Hieruit bleek dat het effluent van het hergebruikscenario hetzelfde of beter scoorde dan het WRK water. Overall wordt geconcludeerd dat met het proces ozon, coagulatie, keramische microfiltratie uit RWZI effluent van HHNK RWZI Wervershoof, niet altijd de WRK water kwaliteit geëvenaard kan worden.

Op pilotschaal is vastgesteld dat de procescondities voor ozonisatie en coagulatie ten behoeve van de waterkwaliteitsverbetering zoals hierboven beschreven, ook leidt tot een stabiele procesvoering van de keramische microfiltratie. Dit geldt met name voor DWA condities. Bij hevige RWA condities (RWA/DWA 2.6/1 kan er sprake zijn van minder verblijftijd in de zuivering en uitdagingen wat betreft het verdelingsmechanisme van de nabezinkers waardoor de troebelheid van het RWZI effluent hoger blijkt in sommige gevallen (troebelheid tot 100 mg/L is gemeten op de troebelheidssensor). Dit leidt tot een instabiel membraanproces.

De procestrein O_3/H_2O_2 – coagulatie – CMF heeft een grotere CO_2 footprint en hogere kosten in vergelijking met de referentietechnieken PACAS, Ozon+ZF en GAK. Er is een aantal redenen waarom de vergelijking met de referentietechnieken niet volledig is. Het doel van de Ge(O)zond procestrein is namelijk niet uitsluitend gericht op verwijderen van medicijnresten conform de gidsstoflozingsrichtlijn van 7 van de 11 gidsstoffen > 70%. Naast dat wordt gestreefd naar >95% afbraak van gidsstoffen in een hergebruik scenario, vormt de procestrein O_3/H_2O_2 – coagulatie – CMF onder andere ook een barrière tegen micro-organismen. Het hele spectrum van microverontreinigingen is belangrijk om te beschouwen met het oog op hergebruik.

Het proces ozon, coagulatie, keramische microfiltratie uit RWZI effluent van HHNK RWZI Wervershoof biedt al met al met de bereikte waterkwaliteit voldoende handvatten voor hoogwaardig hergebruik.

BEGRIPPENLIJST

CMF	Ceramic Micro Filtration (Keramische Microfiltratie)
Kleine pilot	Kleine pilot (100 L/h), membraanoppervlakte 0.4 m ² (C0.04)
Grote pilot	Grote pilot (5m ³ /h), (25 m ² full scale membraan) (C1)
DOC	Dissolved Organic Carbon in mg/L. Wervershoof (2022) 7.7 – 10.5 mg/L
Ozondosering	Totale hoeveelheid gedoseerd ozon in mg/L of O ₃ /DOC g/g
OMV's	Organische microverontreinigingen
Residueel ozon	Hoeveelheid opgelost ozon in water in mg/L

Een aantal relevante begrippen bij het interpreteren van data betreffende de membraanperformance:

De **flux** is gedefinieerd als de hoeveelheid water in Liter (L) per vierkante meter membraanoppervlak ('m') per tijdseenheid ('h'): Lmh.

De TransMembranePressure (**TMP**) is het drukverschil dat wordt berekend uit de gemeten drukken (in kPa) voor- en na het membraan.

De **fouling rate** (kPa/day) betekent: de stijging van de TMP, verkregen door lineaire regressie van de TMP datapunten per 24 uur.

DE STOWA IN HET KORT

STOWA is het kenniscentrum van de regionale waterbeheerders (veelal de waterschappen) in Nederland. STOWA ontwikkelt, vergaart, verspreidt en implementeert toegepaste kennis die de waterbeheerders nodig hebben om de opgaven waar zij in hun werk voor staan, goed uit te voeren. Deze kennis kan liggen op toegepast technisch, natuurwetenschappelijk, bestuurlijk-juridisch of sociaalwetenschappelijk gebied.

STOWA werkt in hoge mate vraaggestuurd. We inventariseren nauwgezet welke kennisvragen waterschappen hebben en zetten die vragen uit bij de juiste kennisleveranciers. Het initiatief daarvoor ligt veelal bij de kennisvragende waterbeheerders, maar soms ook bij kennisinstellingen en het bedrijfsleven. Dit tweerichtingsverkeer stimuleert vernieuwing en innovatie.

Vraaggestuurd werken betekent ook dat we zelf voortdurend op zoek zijn naar de ‘kennisvragen van morgen’ – de vragen die we graag op de agenda zetten nog voordat iemand ze gesteld heeft – om optimaal voorbereid te zijn op de toekomst.

STOWA ontzorgt de waterbeheerders. Wij nemen de aanbesteding en begeleiding van de gezamenlijke kennisprojecten op ons. Wij zorgen ervoor dat waterbeheerders verbonden blijven met deze projecten en er ook 'eigenaar' van zijn. Dit om te waarborgen dat de juiste kennisvragen worden beantwoord. De projecten worden begeleid door commissies waar regionale waterbeheerders zelf deel van uitmaken. De grote onderzoekslijnen worden per werkveld uitgezet en verantwoord door speciale programmacommissies. Ook hierin hebben de regionale waterbeheerders zitting.

STOWA verbindt niet alleen kennisvragers en kennisleveranciers, maar ook de regionale waterbeheerders onderling. Door de samenwerking van de waterbeheerders binnen STOWA zijn zij samen verantwoordelijk voor de programmering, zetten zij gezamenlijk de koers uit, worden meerdere waterschappen bij één en het zelfde onderzoek betrokken en komen de resultaten sneller ten goede aan alle waterschappen.

De grondbeginselen van STOWA zijn verwoord in onze missie:

Het samen met regionale waterbeheerders definiëren van hun kennisbehoeften op het gebied van het waterbeheer en het voor én met deze beheerders (laten) ontwikkelen, bijeenbrengen, beschikbaar maken, delen, verankeren en implementeren van de benodigde kennis.

PILOT ONDERZOEK GE(O)ZOND

INHOUD

	TEN GELEIDE	
	SAMENVATTING	
	BEGRIPPENLIJST	
	DE STOWA IN HET KORT	
1	BESCHRIJVING EN ACHTERGROND TECHNIEK	1
1.1	Technologie: Processchema water-hergebruik	3
1.2	Verwijdering van OMV's in het buitenland	3
1.3	Voorgaand onderzoek Ge(O)zond	4
	1.3.1 Omzetting OMV's ^[2]	4
	1.3.2 Toxiciteit	5
1.4	Vervolgonderzoek	7
1.5	Tussenopbrengsten	8
2	ONDERZOEKSOPZET	9
2.1	Probleemstelling en Doelstelling	9
2.2	Beschrijving installaties	9
	2.2.1 Bench scale ozonisatie	9
	2.2.2 Kleine pilot	10
	2.2.3 Grote pilot	11
2.3	Aanpak	11
2.4	Waterkwaliteitsanalyses	12

3	RESULTATEN	14
3.1	Module 1: bench scale onderzoek naar ozonisatie	14
3.1.1	Proefopzet	14
3.1.2	Processchema en instellingen	14
3.1.3	Resultaten bench scale	15
3.1.4	Tussenconclusies	17
3.2	Module 2: kleine pilot met ozon, coagulatie en keramische microfiltratie	17
3.2.1	Proefopzet	17
3.2.2	Processchema en instellingen	18
3.2.3	Resultaten	20
3.2.4	Tussenconclusies	23
3.3	Module 3, grote pilot met ozon, coagulatie en keramische microfiltratie	24
3.3.1	Proefopzet	24
3.3.2	Processchema en instellingen	24
3.3.3	Resultaten	25
4	TECHNOLOGY READINESS LEVEL (TRL)	33
5	CO₂ FOOTPRINT (OP BASIS MODEL 2018)	34
6	KOSTEN (OP BASIS PRIJSPEIL 2018)	36
7	CONCLUSIE	37
8	DISCUSSIE	41
9	LITERATUURLIJST	42

1

BESCHRIJVING EN ACHTERGROND TECHNIEK

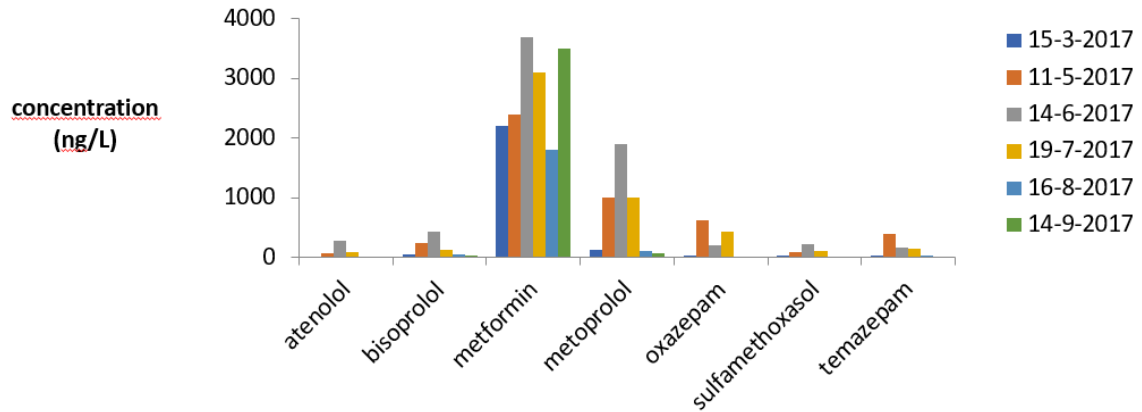
De afgelopen decennia is flink in het afvalwatersysteem geïnvesteerd om de emissie van nutriënten (stikstof en fosfaat) naar het oppervlaktewater te verlagen. Ditzelfde oppervlaktewater is tevens de bron voor drinkwater. Huidige en voorziene wetgeving in Europa (KRW) stellen strengere eisen aan het gezuiverde afvalwater waaronder organische microverontreinigingen. Als gevolg van deze strengere eisen zal de effluentkwaliteit beter zijn dan de kwaliteit van het ontvangende oppervlaktewater. Dit is zeer wenselijk vanuit bronbescherming en het milieubelang en het opent kansen voor hergebruik van effluent in de waterketen.

De laatste jaren is de focus ook komen te liggen op microverontreinigingen. Op dit moment komt jaarlijks ruim 140 ton medicijnresten en 30 ton röntgencontrastmiddelen via het riool in het oppervlaktewater. De verwachting is dat dit, door de vergrijzing van de bevolking en klimaatsverandering/ langdurige droogte, alleen maar meer wordt, aldus het RIVM. Daarnaast werd RWZI-effluent voorheen louter gezien als restproduct maar zien we het nu steeds vaker als bron van zoet water.

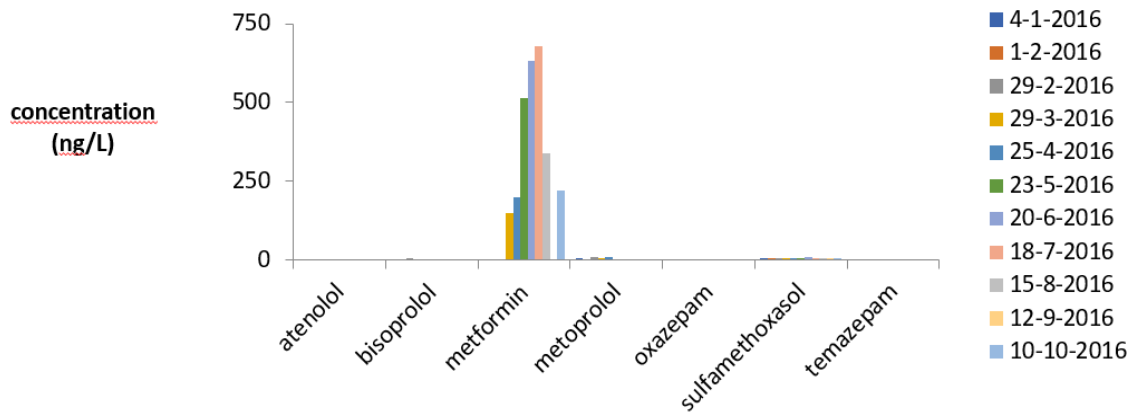
Eind 2016 zijn PWN, PWNT en Hoogheemraadschap Hollands Noorderkwartier (HHNK) gezamenlijk het project 'Ge(O)zond' gestart om microverontreinigingen uit afvalwater te halen. Drinkwaterbedrijf PWN en HHNK werken gezamenlijk in het kader van Ge(O)zond aan het verder zuiveren van afvalwater als bron voor hoogwaardig hergebruik. Op deze manier wordt bijgedragen aan een maatschappelijke oplossing die ook (kosten)technisch haalbaar is. Het gezamenlijke belang in dit project vloeit voort uit de unieke situatie aan het IJsselmeer: RWZI Wervershoof loost indirect effluent bestaande uit onder andere medicijnresten, microplastics en antibiotica resistente bacteriën in het IJsselmeer, alwaar PWN kilometers verderop water inneemt ten behoeve van drink- en industriewater.

In verkennende analyses naar de aanwezigheid van medicijnresten in afvalwater en water uit het IJsselmeer is het type en hoeveelheid van organische microverontreinigingen (OMV's) vastgesteld voor meerdere maanden.^[1] De concentratie voor meer dan 75 OMV's zijn gemeten. Figuur 1 geeft een selectie weer van OMV's met de hoogste concentratie in RWZI Wervershoof effluent. Verder laat figuur 2 zien dat ook in het IJsselmeer een hoge concentratie metformine ten opzichte van andere organische microverontreinigingen waar te nemen is.

FIGUUR 1 ORGANISCHE MICROVERONTREINIGINGEN IN WERVERSHOOF RWZI EFFLUENT (FARLEY, 2018)

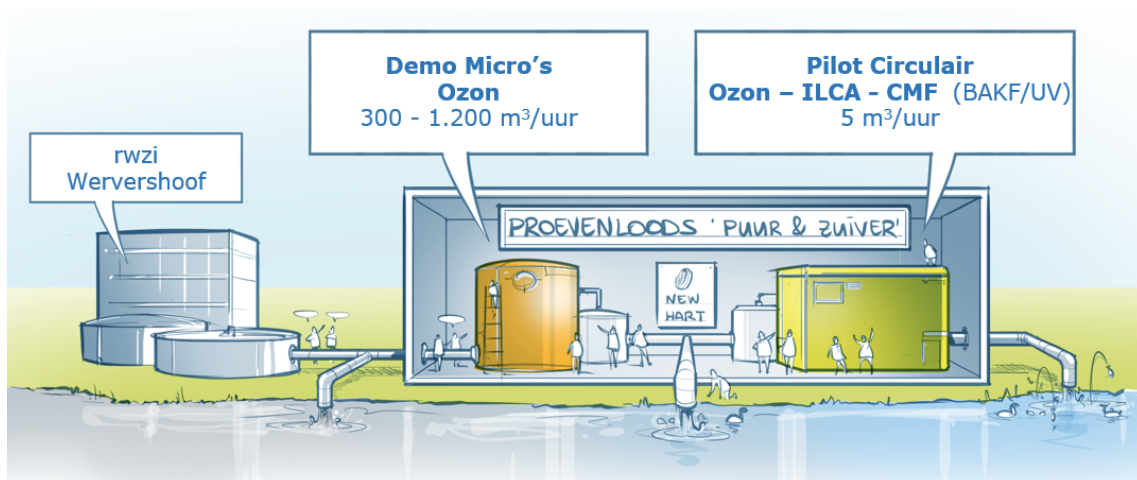


FIGUUR 2 ORGANISCHE MICROVERONTREINIGINGEN IN IJSSELMEERWATER (FARLEY, 2018)



De concentraties van OMV's zijn in RWZI Wervershoof effluent meer dan 4 keer zo hoog als in het water van het IJsselmeer. Het lozen van RWZI effluent heeft dan ook een significant effect op de waterkwaliteit van het IJsselmeer. Dit is de aanleiding voor het gezamenlijke onderzoek met als overkoepelend doel hergebruik in plaats van lozing van RWZI effluent .

Dit onderzoeksproject 'Ge(O)zond' bestaat uit verschillende installaties. Het doel van deze testinstallaties is om microverontreinigingen te verwijderen (proefzuivering (demo) micro's ozon) en onderzoek te doen gericht op hoogwaardig hergebruik en het sluiten van de waterketen met een **pilot circulair**.



Deze studie gaat uitsluitend in op de **Pilot Circulair**. Het doel is om te onderzoeken of hoogwaardig hergebruik van afvalwater als bron voor industriewater, koelwater en/of halffabricaat voor drinkwater mogelijk is. Deze rapportage beschrijft de samenvatting van de onderzoeks- en pilotinspanningen welke de afgelopen 3 jaar geleverd als onderdeel van het innovatieprogramma microverontreinigingen uit RWZI-afvalwater IPMV. Deze inspanning was mogelijk met bijdragen van Hoogheemraadschap Hollands Noorderkwartier en PWN Waterbedrijf Noord-Holland. Het werk is gegund aan PWNT.

1.1 TECHNOLOGIE: PROCESSHEMA WATER-HERGEBRUIK



Het doel van het proces is om RWZI effluent dat wordt geleverd volgens conventionele methodes te behandelen ten behoeve van hergebruik. Dit houdt in dat onder andere OMV's, waaronder medicijnresten, moeten worden verwijderd. Dit gebeurt in de eerste stap via op op ozon gebaseerde (geavanceerde) oxidatie voor de omzetting van OMV's. Vervolgens is er een in-line coagulatie (ILCA) stap ten behoeve van een optimale keramische microfiltratie (ceramic MF) om gesuspendeerde deeltjes, microplastics en bacteriën/virussen te verwijderen. In het onderzoek wordt gekeken in hoeverre en op welke manier specifieke technieken bijdragen aan de verwijderingspercentages van voor de locatie relevante OMV's inclusief medicijnresten (waaronder de 11 I&W gidsstoffen). Daarnaast worden randvoorwaarden zoals kwaliteitseisen in beeld gebracht om rwzi effluent te kunnen toepassen voor hoogwaardig hergebruik. Voorbeelden zijn industrie-, zwem-, of drinkwater.

Waterkwaliteitsanalyse bestaande uit chemische en toxicologische (bioassays) analyse is onderdeel van het onderzoeksprogramma.

1.2 VERWIJDERING VAN OMV'S IN HET BUITENLAND

De uitvoering van het verwijderen van microverontreinigingen uit communaal afvalwater zijn in Zwitserland en Duitsland in het meest gevorderde stadium. In het Stowa rapport *'Verwijdering van microverontreinigingen uit effluents van RWZI's'* (Bechger et al., 2015) zijn de praktijkervaringen in Duitsland en Zwitserland in kaart gebracht. In beide landen is veel onderzoek gedaan naar de verwijdering van microverontreinigingen en zijn praktijk installaties gebouwd voor de verwijdering.

Onder andere ozonisatie is een full-scale geïmplementeerde techniek. Ozon is een reactieve stof die in water direct en indirect reageert met een groot scala aan organische stoffen. Dit maakt ozon geschikt om microverontreinigingen, waaronder medicijnresten, in het effluent af te breken. Inzet van ozon kent de volgende nadelen:

- Bij de afbraak van microverontreinigingen met ozon ontstaan metabolieten. Metabolieten kunnen toxisch en zelfs toxischer zijn dan de initiële verontreinigingen. Nader onderzoek is nodig om dit definitief vast te kunnen stellen. Een mogelijke oplossing voor dit probleem is het naschakelen met een zandfilter.
- Hoe hoger de concentratie Dissolved Organic Carbon (DOC) in het effluent, hoe meer ozon wordt gevraagd om een bepaald verwijderingsrendement te realiseren. De concen-

tratie DOC in het effluent van Nederlandse rwzi's is niet bekend aangezien het nauwelijks wordt gemeten. De DOC concentratie in effluenten van zuiveringen in West-Europa varieert tussen 7-15 mg/l.

- Bromide dat aanwezig is in het effluent wordt, onder aanwezigheid van ozon, omgezet in het bromaat, een verdacht carcinogene stof. De bromide concentraties in Nederlandse rwzi effluenten zijn niet goed bekend. Afhankelijk van de concentratie bromide kan een bepaalde hoeveelheid ozon worden gedoseerd, daarboven ontstaat bromaat. In Duitsland en Zwitserland is de ozon dosering daarom beperkt tot 1,0-1,5 g O₃/g DOC wanneer het effluent wordt geloosd in oppervlaktewaters. De bromaatconcentratie moet < 30 µg/l blijven voor lozing in oppervlaktewaters en < 1 µg/l in drinkwater.

De combinatie van technieken die in het voorgestelde processchema in pilot circulair zijn opgenomen, is nieuw. Resultaten (verwijderingspercentages medicijnresten en chemisch- en toxicologische screening) op bench- en batch-gewijze pilotscale hebben aanleiding gegeven tot aanvullend onderzoek dat in de volgende paragraaf wordt beschreven.

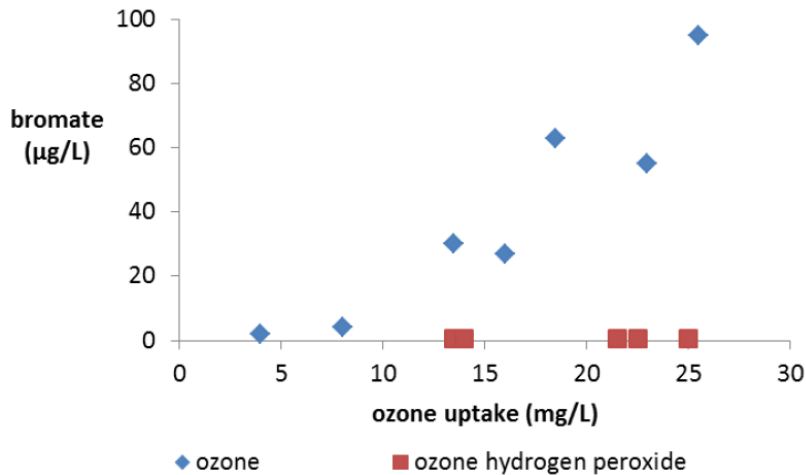
1.3 VOORGAAND ONDERZOEK GE(O)ZOND

Er zijn tal van parameters die relevant zijn voor de bepaling van de waterkwaliteit na behandeling van RWZI effluent. De verwijdering van onder andere de 11 gidsstoffen van I&W is daar één van. Daarnaast is het van belang de toxiciteitseffecten te beschouwen middels bioassays voor het vaststellen van de waterkwaliteit en opties voor hergebruik. De opbrengsten van voorgaand onderzoek worden hieronder kort besproken. Voor meer detail wordt verwezen naar de onderliggende studies die openbaar zijn gesteld in het kader van Ge(O)zond in het IPMV/STOWA innovatieprogramma.

1.3.1 OMZETTING OMV'S^[2]

Verwijderingspercentages zijn bepaald in voorgaand onderzoek voor bench-scale ozonisatie systemen. Hierbij is gekeken naar verschillende ozondoseringen. Verder is ook een SIX[®] (ionen wisseling) voorbehandeling onderzocht met als doel bepalen of de ozon-vraag vermindert in het systeem door natuurlijk organisch materiaal (NOM) verwijdering alsmede bromide en daarmee effectievere medicijnrest-verwijdering en verminderde bromaatvorming. ^[3] Uitgaande van een DOC van 10-12 mg/l in het effluent van RWZI Wervershoof (analyse-resultaten van Waterproef (WP) en Het WaterLaboratorium (HWL)) staat de lage dosering gelijk aan 0,5 – 0,6 g O₃/g DOC. De waargenomen verwijdering, dat niet alle stoffen met een hoog rendement worden verwijderd bij deze dosering, lijken te kloppen met de buitenlandse ervaringen. Verkennend onderzoek met ozonisatie heeft aangetoond dat hogere ozondoseringen resulteert in beter afbraak van organische microverontreinigingen.

Wat betreft ozonisatie en bromaatvorming zijn bench-scale experimenten uitgevoerd. De resultaten hiervan wijzen uit dat onder een combinatie van O₃ en H₂O₂ behandeling (een advanced oxidation process (AOP)), bromaatvorming kan worden beheerst. Bij een ozon dosering van 20 mg/L (2,3 g O₃ / g DOC) of hoger in RWZI Wervershoof effluent in combinatie met 83 mg/L H₂O₂, worden de 11 I&W gidsstoffen voor medicijnresten voor meer dan 98% verwijderd met een bromaatconcentratie van niet meer dan 2 µg/L in RWZI wervershoof effluent(Figuur 3).^[2] Bij een ozondosering van 3,06 mg/L (0,35 gO₃ / g DOC) wordt meer dan 75% van de 11 I&W gidsstoffen afgebroken.

FIGUUR 3 BROMAATVORMING BIJ O₃ BEHANDELING EN O₃/H₂O₂ (AOP) BEHANDELING

Daarnaast is ook aangetoond dat moeilijk af te breken stoffen als Iopromide met O₃/H₂O₂ behandeling goed te verwijderen zijn. In Tabel 1 zijn de resultaten van verwijdering van medicijnresten (inclusief I&W gidsstoffen) voor bench-scale experimenten weergegeven.

TABEL 1 VERWIJDERINGSPERCENTAGES VAN MEDICIJNEN (SPIKED) IN EFFLUENT VOOR VERSCHILLENDE OZON-REGIMES (1, 2, 3, 4) EN AOP (5, 6)

Compound	Unit	Blank	Ozonation				O ₃ /H ₂ O ₂ advanced oxidation	
		Regime 0	Regime 1	Regime 2	Regime 3	Regime 4	Regime 5	Regime 6
Diclofenac	[ng/L]	1988	94%	100%	100%	100%	100%	100%
Metoprolol	[ng/L]	2303	38%	99%	100%	100%	99%	100%
Trimethoprim	[ng/L]	1738	84%	100%	100%	100%	100%	100%
Sulfamethoxazol	[ng/L]	977	90%	100%	100%	100%	100%	100%
Carbamazepine	[ng/L]	1546	86%	100%	100%	100%	100%	100%
Sotalol	[ng/L]	2813	80%	100%	100%	100%	100%	100%
Propranolol	[ng/L]	1701	78%	100%	100%	100%	100%	100%
Hydrochlorothiazide	[ng/L]	10215	26%	100%	100%	100%	98%	100%
Clarithromycine	[ng/L]	5120	75%	99%	99%	99%	100%	100%
Benzotriazol	[µg/L]	21	39%	86%	100%	100%	99%	100%
4-Methylbenzotriazol	[µg/L]	9	36%	98%	100%	100%	99%	100%
5-Methylbenzotriazol	[µg/L]	8	38%	96%	100%	100%	99%	100%
Ibuprofen	[ng/L]	39971	20%	90%	98%	100%	99%	100%
17B Estradiol (E2)	[pg EEQ/L]	9264	NVT	95%	100%	100%	97%	98%
Iopromide	[ng/L]	1453	4%	51%	84%	96%	88%	98%
Metformin	[ng/L]	2486	16%	-3%	53%	70%	70%	73%
Ozon uptake	[mg/L]	-	3.05	6.98	13.19	18.25	12.96	22.68
DOC	[mgC/L]	8.65	8.44	8.72	8.70	8.49	8.03	8.23
Ozone uptake/DOC	[mg O ₃ /mg DOC]	-	0.36	0.80	1.52	2.15	1.61	2.76
H ₂ O ₂	[mgO ₃ /mgH ₂ O ₂]	-	-	-	-	-	1:4	1:4

1.3.2 TOXICITEIT

Verder is in voorgaand onderzoek op zowel bench-scale als bij de pilotopstelling in Wervershoof gekeken naar toxiciteitseffecten van het behandelde effluent. Zo is de aanwezigheid van micro-organismen onderzocht voor- en na de behandeling met O₃, O₃/H₂O₂ en ILCA/CMF in het TKI project 'sluiten van de watercyclus in Noord-Holland' in samenwerking met KWR. Verder zijn ook de ozonisatie (O₃) en geavanceerde oxidatie (O₃/H₂O₂) experimenten op bench-scale onderworpen aan toxiciteitstesten.

In het TKI project 'sluiten van de watercyclus in Noord-Holland' in samenwerking met KWR is naar voren gekomen dat antibiotica resistente genen en (natuurlijke) virussen worden verwijderd in het proces van ozonisatie – ILCA – CMF. Voor alle O₃ en O₃/H₂O₂ regimes geldt dat de bioactiviteit afneemt op basis van bioassays voor hormonen, genotoxiciteit en oxidatieve stress. Voorts is aangetoond dat protozoa worden verwijderd door voornamelijk de keramische membranen tot onder de detectielimiet op basis van analyse van de indicator Clostridia. Verder geldt dat E coli- en campylobacteriën, colifagen en natuurlijke virussen in vergelijkbare hoeveelheid aanwezig zijn met WRK water. Verder wordt verwacht op basis van verkennend onderzoek in TKI 'sluiten van de watercyclus Noord-Holland' dat wat betreft de anorganische parameters SO₄²⁻ en Cl⁻ punt van aandacht zijn. Bij het onderzoek naar hergebruik zullen de chemische- en biologische waterkwaliteitsparameters in beschouwing worden gehouden en waar nodig uitgebreid langs de lijnen van voorgaande onderzoeken.

1.3.2.1 BIOASSAYS

Experimenten met bioassays voor hormonen, genotoxiciteit en oxidatieve stress voor en na O₃ en O₃/H₂O₂ op bench-scale laten een algehele afname zien van toxiciteitseffecten door behandeling met O₃ of O₃/H₂O₂ (figuur 4). Verder blijkt uit de resultaten van de CALUX bioassays dat zowel mogelijk gevormde gebromeerde bijproducten en medicijn metabolieten die ontstaan zijn in het proces van (geavanceerde) oxidatie geen significante invloed hebben op de toxiciteit van het behandelde effluent.

FIGUUR 4 EFFECT VAN OZONISATIE EN GEAVANCEERDE OXIDATIE OP DE BIOACTIVITEIT IN RWZI EFFLUENT MATRIX TEN OPZICHTE VAN ONBEHANDELDE EFFLUENT (BLANK)

Bioassay	Characterisation	Unit	Blank	Ozonation	Advanced Oxydation
Act 17B Estradiol (E2)	Oestrogenic hormones	[pg/EEQ/L]	654	63	<34
Act flutamide	Anti-androgenic hormones	[ng FEQ/L]	7008	<1400	<1400
Act dexamethasone	Glucocorticoids	[ng DEQ/L]	138	37	<4.3
Act curcumine	Oxidative stress	[µg CEQ/L]	129	<100	<100
Act actinomycin	Genotoxicity response	[ng AEQ/L]	<10	25	<10
Ozone uptake		[mg/L]	0	18.43	24.98
H2O2		[weight:weight]	-	-	1:4

1.3.2.2 ANTIBIOTICA RESISTENTIE

In samenwerking met Het Waterlaboratorium (HWL) in Haarlem zijn studies gedaan naar de detectie van antibiotica resistente (AR) bacteriën in RWZI effluent. Verder is ook onderzocht wat de invloed is van ozonisatie en keramische microfiltratie op de aanwezigheid van AR bacteriën in de water matrix.

In de eerste 3 bemonsteringen van het RWZI Wervershoof effluent zijn bacteriën met genen die coderen voor de ESBL enzym alsook voor de carbapenemase-resistentie aangetroffen. Deze resultaten zijn in lijn met het onderzoek van het RIVM (Schmitt et al., 2017). Carbapenemasen zijn een klasse van reserve-antibiotica, gebruikt als laatste redmiddel bij infecties die veroorzaakt worden door bijzonder resistente micro-organismen (BRMO). Infecties met NDM- carbapenemasen kunnen slechts behandeld worden met polymyxine, colistine of tigecycline; antibiotica met (ernstige) bijwerkingen. Problematisch is, dat de genen die coderen voor carbapenemasen zijn gelegen op plasmiden, wat potentiële uitwisseling van resistentie tussen bacteriën in het milieu mogelijk maakt.

De waarden die zijn vermeld in onderstaande figuur 5 geven een indicatie over het aantal in monsters aanwezige genkopieën. In geen van de monsters zijn vancomycine-resistente enterokokken (vanA en vanB gen) aangetroffen.

FIGUUR 5 RESISTENTIE GENEN IN HET RWZI WERVERSHOOF EFFLUENT. (ROOD GEEFT AANWEZIGHEID VAN DE RESISTENTIE GENEN AAN)

Datum	Monster	Locatie	Vol (ml)	ESBL - resistentiegenen				Carbapenemase resistentiegen			Vancor resister vanA	
				CTX-M1	CTX-M2	SHV	CTX-M9	KPC	VIM	Oxa-48		NDM
1-9-2017		Blanco		0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-9-2017	10300312	PAN-PI-RWZI-EFFA	150	28.9	31.7	0	30.6	0	38.7	35	44.6	0
1-9-2017	10300312	PAN-PI-RWZI-EFFB	150	28.7	32	0	31.1	0	45.22	37.6	41.5	0
18-8-2017	10300310	Blanco		0	0	0	0	0	0	0	0	0
18-8-2017	10300310	PAN-PI-RWZI-EFFA	200	30.1	31.9	0	30.4	0	39.8	33.4	0	0
18-8-2017	10300310	PAN-PI-RWZI-EFFB	150	30.4	33.1	0	31.3	0	40	34	0	0
25-8-2017	10300311	Blanco		0	0	0	0	0	0	0	0	0
25-8-2017	10300311	PAN-PI-RWZI-EFFA	160	34.8	0	0	0	0	0	37	0	0
25-8-2017	10300311	PAN-PI-RWZI-EFFB	160	34.2	0	0	0	0	0	35.6	0	0

In het vervolg onderzoek naar de AR bacteriën/genen in de monsters van het RWZI influent, RWZI effluent, na de ozon en na de keramische membraanfiltratie zijn carbapenem-resistentie genen aangetroffen in het RWZI influent (ruw) (KPC, Oxa-48, VIM en IMP gen), maar ook in het RWZI effluent en na de behandeling met de ozon (VIM/IMP gen). Welke bacteriën dragers zijn van deze genen is niet vastgesteld.

ESBL-resistentie genen komen in Wervershoof structureel voor in de RWZI effluent en na de behandeling met de ozon (CTX-M1, CTX-M2 en CTX-M9 gen). Het gemiddeld aantal kolonies geïsoleerd met gebruik van de ESBL medium was voor het RWZI influent, RWZI effluent en na de behandeling met ozon, respectievelijk $8.5E+04$ kve/mL, $1.0E+03$ kve/mL en $4.0E+03$ kve/mL. In de monsters na de keramische membraanfiltratie zijn er geen ESBL resistente bacteriën/genen gevonden. De selectie van 15 morfologisch verschillende kolonies op de ESBL medium behoorde tot de volgende soorten: *E. coli*, *Pseudomonas protegens*, *Pseudomonas alcaligenes*, *Pseudomonas rodesiae*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes*, *Pseudomonas oleovorans*, *Aeromonas media* en *Aeromonas veronii*.

De RWZI Wervershoof ontvangt water waarin klinisch relevante genen aanwezig zijn. Het effluent van de RWZI bevat nog steeds bacteriën met carbapenemase- en ESBL- resistentie genen. Om te voorkomen dat deze resistentiegenen in het milieu terecht komen, is nazuivering van het RWZI effluent wenselijk. Antibiotica-resistentie genen waren gevonden ook na de behandeling met ozon. Dat was niet het geval bij de monsters na de keramische membraanfiltratie.

De resultaten van deze dataset indiceren dat nazuivering van het RWZI effluent, bestaande uit combinatie van verschillende zuiveringstechnieken, tot een effectieve verwijdering van de AR bacteriën kan leiden en hiermee de verspreiding van AR bacteriën in het (water)milieu via de RWZI's kan beperken.

1.4 VERVOLGONDERZOEK

Voortvloeiend uit deze resultaten wordt in het vervolgonderzoek ingezet op het bereiken van maximale verwijderingspercentages op grotere schaal met minimale bromaatvorming. Verder wordt onderzocht welke fundamentele mechanismes ten grondslag liggen aan O_3/H_2O_2 AOP. In de pilot circulair wordt onderzocht hoe pathogenen, waaronder virussen en (antibiotica resistente) bacteriën, kunnen worden verwijderd. In aanpalend onderzoek zijn deze aspecten onderzocht en gerapporteerd.^[7] Daarnaast wordt gekeken hoe een maximaal verwijderingspercentage voor OMV's in het algemeen kan worden bereikt en specifiek ook gidsstoffen van I&W. Hierbij wordt beoogd om een minimale bromaatvorming te bereiken door middel van ozonisatie in combinatie met waterstofperoxide op grotere schaal.

Het onderzoek als geheel heeft als doel om te onderzoeken wat en in hoeverre OMV's en micro-organismen (waaronder virussen en (antibiotica resistente) bacteriën worden verwijderd door O_3/H_2O_2 , ILCA en CMF. De analyseresultaten zullen worden vergeleken met waterkwaliteitseisen voor verschillende doeleinden zoals WRK/industrie en drinkwater. Hiervoor zijn WRK, het infiltratiebesluit en de drinkwaterwet van belang. Zo kan worden afgewogen hoe de afstand tussen analyseresultaten en kwaliteitseisen kan worden gedicht met aanpassingen in het processchema O_3/H_2O_2 – ILCA – CMF. Op deze manier wordt ingezet op een hoge effluentkwaliteit en ervaring opgedaan welke factoren in bedrijfsvoering en implementatie van technieken hier aan bijdragen.

1.5 TUSSENOPBRENGSTEN

In een pilotwerkcluster in deze studie op het gebied van de relatie ozon en coagulatie op keramiek zijn er tussenopbrengsten. In de rapportage van Meghan White zijn de verkenningen naar de optimale procescondities van ozon-CMF of coagulatie-CMF voor de kleine pilot (C0.4) gerapporteerd^[4]. De vervolgstudies zijn afgerond door Marvin Ouma en beschreven in een technologisch rapport^[5] Nicola Elardo heeft de procescondities onderzocht voor de combinatie ozon-coagulatie en ozon AOP (O_3/H_2O_2).^[6] De experimenten met de grote schaal pilot (C1), gericht op langere duur testen en het vastleggen van het effect van veranderende waterkwaliteit zijn vastgelegd in een technologisch rapport (Patrick Kamps – in uitvoering).

Het voert te ver om al deze tussenrapportages volledig weer te geven in dit rapport. De resultaten uit deze tussenopbrengsten worden beschreven aan de hand van drie modules op basis van de uitgangspunten van dit onderzoek. De opzet van de modules wordt in het volgende hoofdstuk beschreven. Aan dit STOWA rapport zijn de deelrapporten zoals hierboven beschreven, bijgevoegd (zie literatuurlijst). Aanpalende inspanningen zoals deelname aan TKI onderzoek 'sluiten van de watercyclus Noord-Holland (deel 2 - in uitvoering) en het werk 'Transitie Circulaire Waterketen', zijn eveneens opgenomen in de bijlagen.^{[7][8]}

2

ONDERZOEKSOPZET

2.1 PROBLEEMSTELLING EN DOELSTELLING

PROBLEEMSTELLING

Zoals beschreven in de haalbaarheidsstudie is er een kennisleemte om het TRL van ozon coagulatie en keramische microfiltratie in een hergebruik scenario met 1 niveau te verhogen naar TRL 5. Het betreft hier kennisleemten ten aanzien van omzetting van OMVs en bromaatvorming en verwijdering van microorganismen en antibiotica resistentie.

DOELSTELLING

Bij aanvang van het onderzoek ligt de focus op de verdieping van het ozonproces met betrekking tot bromaatvorming. Doel is om vast te stellen wat de invloed is van pH op de hoeveelheid opgelost ozon en het ozonverval. Verder wordt bromaatvorming als functie van pH, H_2O_2/O_3 en temperatuur beschouwd. Dit alles wordt gedaan met de bench scale opstelling

Voorts staat de bepaling van optimale procescondities voor een stabiele bedrijfsvoering van de kleine pilot centraal. Hierbij is de membraanperformance als functie van ozonvoorbehandeling en/of coagulatie van groot belang.

Vervolgens worden de daaruit voortvloeiende startcondities geïmplementeerd waarbij continu bedrijfsvoering wordt toegepast met een fluctuerende RWZI waterkwaliteit voor de grote pilot. De waterkwaliteitsverbetering door de procestrein wordt geëvalueerd en vastgesteld welke parameters worden gebruikt in het kader van hergebruikseisen in relatie tot WRK water.

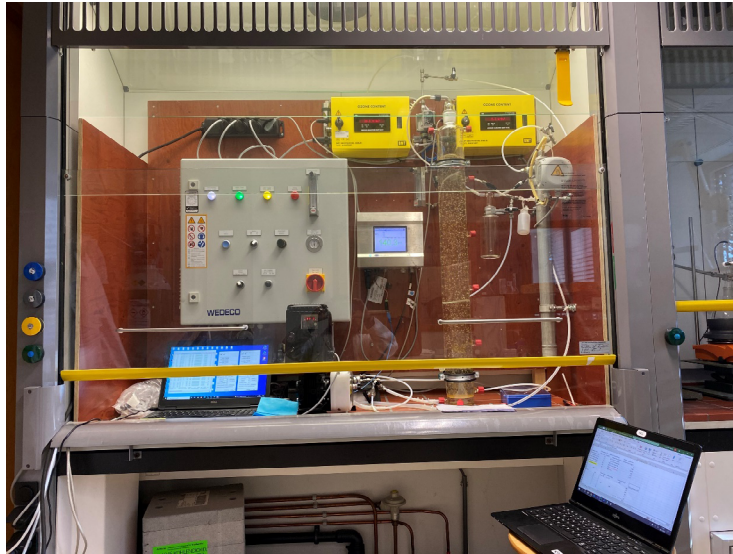
Het hoofddoel is om te onderzoeken of hoogwaardig hergebruik van afvalwater als bron voor industriewater, koelwater en/of halffabricaat voor drinkwater mogelijk is.

2.2 BESCHRIJVING INSTALLATIES

2.2.1 BENCH SCALE OZONISATIE

De bench scale ozonisatie bellenkolom installatie is bedoeld als ozon-referentie technologie om proeven te doen naar waterkwaliteitsverbetering als functie van O_3/DOC onder geconditioneerde omstandigheden (batch experimenten). De ozon-massabalans wordt gedaan met ozonsensoren van het in- en uitgaande gas en een rest-ozonconcentratiesensor voor de waterfase. De installatie is geplaatst in een zuurkast bij HWL (Haarlem). De opstelling is in figuur 6 weergegeven.

FIGUUR 6 OPSTELLING VAN DE BENCH SCALE OZON INSTALLATIE IN DE ZUURKAST, HWL (HAARLEM)



2.2.2 KLEINE PILOT

De kleine pilot (C0.4) heeft een capaciteit van 100L/h en behandelt het rwzi effluent met ozon (bellenkolom), vervolgens in-line coagulatie en daarna keramische membraanfiltratie. De pilot wordt gevoed met rwzi effluent uit een buffertank. De pilot is geschikt om 24-uurs experimenten uit te voeren waarbij waterkwaliteit en membraanperformance in beschouwing kunnen worden genomen. Voor de membraanperformance wordt rekening gehouden met de flux (de hoeveelheid water die per tijdseenheid kan worden behandeld), de Trans Membrane Pressure (TMP) (het drukverschil dat wordt berekend uit de gemeten drukken (in kPa) voor- en na het membraan) en de fouling rate (de mate van vervuiling uitgedrukt in de stijging van TMP). De uitkomsten van de experimenten zijn bedoeld om te begrijpen hoe voorbehandeling met ozon en/of coagulatie zich verhoudt tot membraanperformance en waterkwaliteit en om startcondities te bepalen voor duurproeven op de grote pilot. De opstelling is weergegeven in figuur 7.

FIGUUR 7 OPSTELLING VAN DE KLEINE PILOT (C0.4) IN WERVERSHOOF (HHNK)



2.2.3 GROTE PILOT

De grote pilot (C1) heeft een capaciteit van 5 m³/u en behandelt het rwzi effluent met ozon (venturi), vervolgens in-line coagulatie en daarna keramische membraanfiltratie. De pilot staat direct naast de bezinker en wordt direct gevoed met rwzi effluent (geen buffertank). De instellingen van de pilot wordt vanuit een besturingssysteem op locatie geregeld en er kunnen duurproeven mee worden uitgevoerd. Het pilot effluent wordt geloosd in de effluentsloot en spoelwater van het keramische membraan wordt teruggevoerd naar de rwzi door de straatgoot. De opstelling is weergegeven in figuur 8.

FIGUUR 8 OPSTELLING VAN DE GROTE PILOT (C1) IN WERVERSHOOF (HHNK)



2.3 AANPAK

De bench scale bellenkolomstudie in module 1 is gedurende het hele traject, met als zwaartepunt aan het begin, onderdeel van de onderzoeksactiviteiten om als referentietechnologie te dienen voor pilotresultaten en om inzicht te verschaffen in waterkwaliteit als functie van ozondosering onder verschillende procescondities zoals temperatuur en pH. In module 2 wordt op kleine pilotschaal gekeken hoe de technieken ozon, coagulatie en keramische membraanfiltratie zich tot elkaar verhouden met betrekking tot stabiele bedrijfsvoering en waterkwaliteit. Dit wordt concreet ingevuld door uitvoering van de onderzoeksprogramma's die onder de paragraaf proefopzet in de resultatensectie voor elke module worden beschreven. Het onderzoek in module is zodanig omkaderd dat de resultaten zorgen voor een goede overgang naar de grote pilot (duurproeven) in module 3. Concreet betekent dit dat startcondities worden bepaald in module 2 (kleine pilot) voor module 3 (grote pilot).

MODULE 1: DOELSTELLINGEN

In module 1 ligt de focus op de verdieping van het ozonproces met betrekking tot bromaatvorming. Doel is om vast te stellen wat de invloed is van pH op de hoeveelheid opgelost ozon en het ozonverval. Verder wordt bromaatvorming als functie van pH, H₂O₂/O₃ en temperatuur beschouwd.

MODULE 2: DOELSTELLINGEN

In module 2 staat de bepaling van optimale procescondities voor een stabiele bedrijfsvoering centraal. Hierbij is de membraanperformance van groot belang. Om systematisch te kunnen bepalen hoe procescondities bijdragen aan een goede membraanperformance, moest allereerst een baseline worden gemaakt waarbij de kritische en stabiele flux zonder voorbehandeling wordt onderzocht. Daarna moet voor coagulatie en ozonisatie de optimale condities voor waterkwaliteitsverbetering worden bepaald in een bench scale studie, om vervolgens die procescondities te testen in de kleine pilot (C0.4). Hierbij staat de membraanperformance als functie van ozonvoorbehandeling en/of coagulatie centraal. De resultaten uit deze module geven de startcondities voor de grote pilot (C1) in Module 3.

MODULE 3: DOELSTELLINGEN

De startcondities uit module 3 worden geïmplementeerd in deze module waarbij continu bedrijfsvoering wordt toegepast met en fluctuerende RWZI waterkwaliteit. De waterkwaliteitsverbetering door de procestrein wordt geëvalueerd en vastgesteld welke parameters worden gebruikt in het kader van hergebruikseisen in relatie tot WRK water.

TABEL 2 STOWA INNOVATIEPROGRAMMA GE(O)ZOND 2020 - 2022

2020	2021	2022
Module 1: bench scale ozonisatie		
Module 2: kleine pilot		
		Module 3: grote pilot

2.4 WATERKWALITEITSANALYSES

Voor alle labmetingen geldt dat HWL de uitvoerende partij is (accreditatie: NEN-EN-ISO/IEC 17025, registratienummer L404)

Medicijnen (PHARMAC)

De te analyseren geneesmiddelen in het water worden gemeten op een Water I-Class UPLC en met een XEVO TQ-XS MS als detectiesysteem. Een Acquity UPLC BEH C18 2,1x100 mm 1,7 µm kolom en een gradiëntmethode zorgen voor een chromatografische scheiding van deze geneesmiddelen. In verband met de lage concentraties van de componenten is er, om per component een zo hoog mogelijke gevoeligheid te verkrijgen, zowel een basische als een zure methode.

pH

Waterstofionen geven aan een gecombineerde glaselektrode een potentiaalverschil, dat een maat is voor de pH. Dit potentiaalverschil wordt gemeten met een elektronische spanningsmeter, voorzien van een digitale pH-schaal. Gemeten met de SP2000 Robot

DOC

De DOC analyse is gedefinieerd volgens het interne protocol AVS-TOC, overeenkomend met NEN-EN 1484.

Bromaat

De bromaatmethode gebruikt ion chromatografie en wordt gedefinieerd volgens het interne protocol AVS-BROMAAT. Een Dionex ICS-3000 ion chromatograaf met duale compartimenten (2x IonPac AS9C 250 mm x 4 mm). Concentraties boven 10 µg/L worden verdund.

Quenchen

Peroxide is gequencht met bovine catalase volgens het HWL protocol en vertoont geen interferentie met de bovenstaande analyses, in tegenstelling tot het quenchen met (bi)sulfiet of thiosulfaat.

3

RESULTATEN

3.1 MODULE 1: BENCH SCALE ONDERZOEK NAAR OZONISATIE

3.1.1 PROEFOPZET

In Tabel 3 is een overzicht weergegeven van de verschillende procescondities die onderdeel zijn geweest van het testprogramma van het bench scale onderzoek.

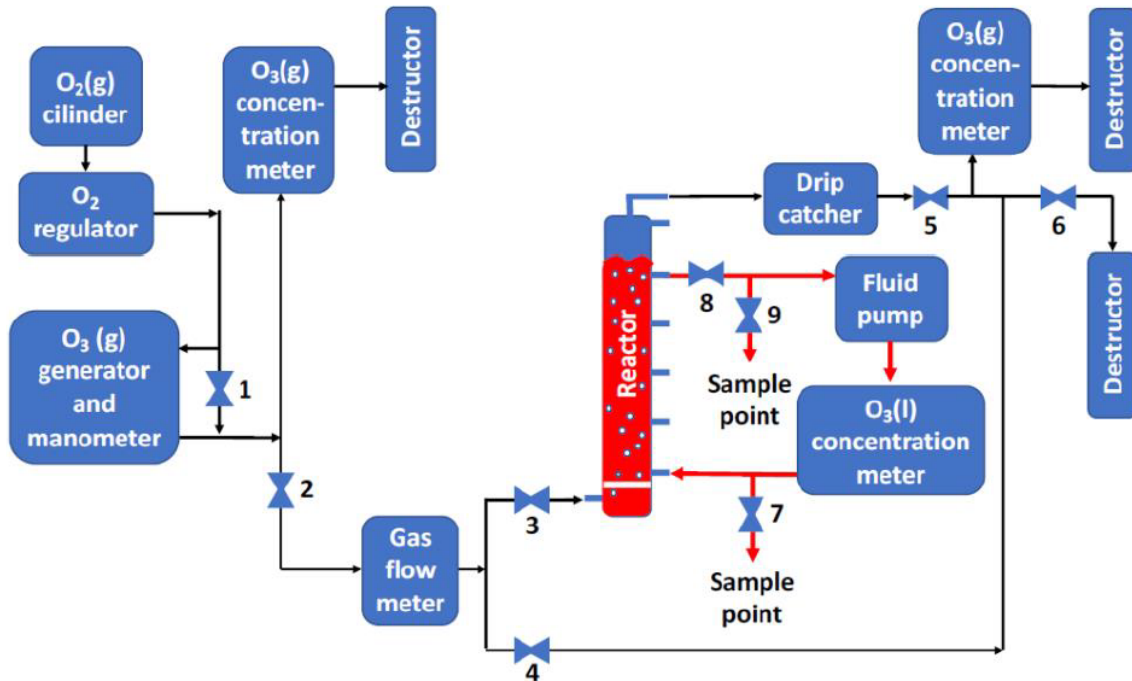
TABEL 3 EXPERIMENTELE OPZET MODULE 2: BENCH SCALE STUDIE NAAR BROMAATVORMING IN RELATIE TOT TEMPERATUUR, PH EN H_2O_2/O_3

Ozondosering (O_3 /DOC) en (mg/L)	Temperatuur	pH	H_2O_2/O_3
0.3/1 (2.5 mg/L)	20	N/A	0
0.7/1 (5.9 mg/L)	20	N/A	0
1.1/1 (9.3 mg/L)	20	N/A	0
1.5/1 (12.6 mg/L)	20	N/A	0
1.9/1 (15.9 mg/L)	20	N/A	0
1.5/1 (12.6 mg/L)	10	N/A	0
Constant (60 min)	N/A	6.8	0
Constant (60 min)	N/A	7.4	0
Constant (60 min)	N/A	8.1	0
Constant (60 min)	N/A	8.4	0
2.8/1 (23.5 mg/L)	N/A	N/A	0
2.8/1 (23.5 mg/L)	N/A	N/A	0.25
2.8/1 (23.5 mg/L)	N/A	N/A	0.5
2.8/1 (23.5 mg/L)	N/A	N/A	1
2.8/1 (23.5 mg/L)	N/A	N/A	2

3.1.2 PROCESSCHEMA EN INSTELLINGEN

De bench scale bellenkolom voor ozonisatie werkt als een semi-batch systeem. De bellenkolom reactor is gevuld met 6L RWZI effluent, en het ozongas wordt continu door de bellenkolom geleid voor een specifieke duur, afhankelijk van de gewenste ozondosering. Er vindt tijdens de ozonisatie continu recirculatie van RWZI effluent door de bellenkolom plaats. Zuurstofgas wordt als voeding gebruikt voor de WEDECO Modular 4HC ozon generator. Het geproduceerde gas wordt gemeten (concentratie ozon in gas) door een BMT 964 C-300 sensor. Residueel ozon wordt continu gemeten door een Hach Orbisphere 410A (C1100 Ozon sensor). Figuur 9 hieronder toont een schematisch diagram van de bench scale bellenkolom.

FIGUUR 9 PROCESDIAGRAM BENCH SCALE BELLENKOLOM VOOR OZONISATIE



3.1.3 RESULTATEN BENCH SCALE

Het doel van de bench scale bellenkolom studie was om bromaatvorming als functie van ozondoseringen, temperatuur en pH in kaart te brengen. Vervolgens is gekeken onder welke condities, O_3/H_2O_2 AOP een mitigerende maatregel is om bromaatvorming onder hoge ozondoseringen te beperken $< 1 \mu\text{g/L}$.

3.1.3.1 BROMAATVORMING ALS FUNCTIE VAN OZONDOSERING

In tabel 4 wordt de bromaatvorming als functie van ozondosering voor de bench scale bellenkolom als functie van de ozondosering weergegeven. Onder $1/1 \text{ g/g } O_3/\text{DOC}$ is de bromaatvorming $< 1 \mu\text{g/L}$. Boven $1/1 \text{ g/g } O_3/\text{DOC}$ wordt bromaat boven $1 \mu\text{g/L}$ gevormd. De eindconcentratie ozon (residueel O_3) is maatgevend of er bromaat wordt gevormd. Zo lang residueel O_3 nagenoeg 0 mg/L is, wordt er geen of een zeer geringe hoeveelheid bromaat gevormd.

TABEL 4 BROMAATVORMING IN BENCH SCALE BELLENKOLOM ALS FUNCTIE VAN OZONDOSERING

#experiment	DOC before (mg/L)	Br- before ($\mu\text{g/L}$)	O_3/DOC (g/g)	Bromate formation ($\mu\text{g/L}$)	End Ozone concentration in water (mg/L)
1	8.39	260	0.3	< 0.5	0
2	8.39	260	0.7	0.6	0.002
3	8.39	260	1.1	0.6	0.0038
4	8.39	260	1.5	3.3	0.088
5	8.39	260	1.9	39	0.412

3.1.3.2 BROMAATVORMING OZONISATIE ALS FUNCTIE VAN TEMPERATUUR

De eindconcentratie ozon (residueel O_3) blijkt een belangrijke indicator of er bromaat wordt gevormd. Zo lang residueel O_3 nagenoeg 0 mg/L is, wordt er geen of een zeer geringe hoeveelheid bromaat gevormd. In de bench scale bellenkolomstudie is gebleken dat bij een lagere temperatuur en gelijke ozondosering, de hoeveelheid residueel ozon hoger is en daarmee ook de concentratie bromaat na ozonisatie (Tabel 5). De temperatuur van 10 graden Celsius komt overeen met de laagste temperatuur van RWZI effluent in Wervershoof.

Overigens wordt doorgaans een hogere bromaatconcentratie verwacht bij een residueel O_3 van $> 1 \text{ mg/L}$ ^[2].

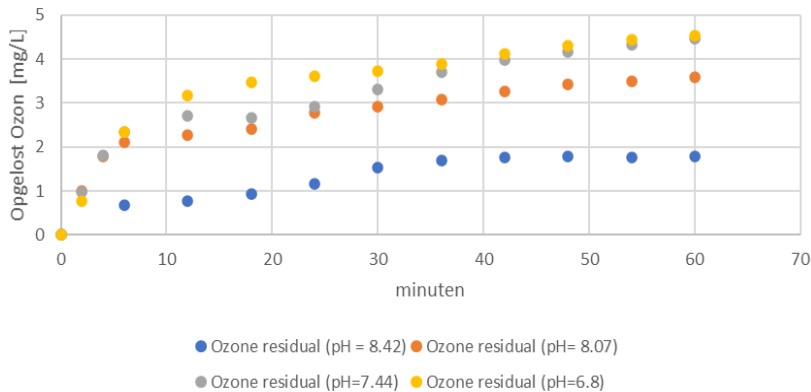
TABEL 5 BROMAATVORMING BIJ 1.5/1 G/G O_3 /DOC EN TEMPERAATUUR RWZI EFFLUENT 10 GRADEN CELSIUS

Temperature	DOC before (mg/L)	Br- before ($\mu\text{g/L}$)	O_3 /DOC (g/g)	Bromate formation ($\mu\text{g/L}$)	End Ozone concentration in water (mg/L)
10 °C	8.39	260	1.5	12	1.03

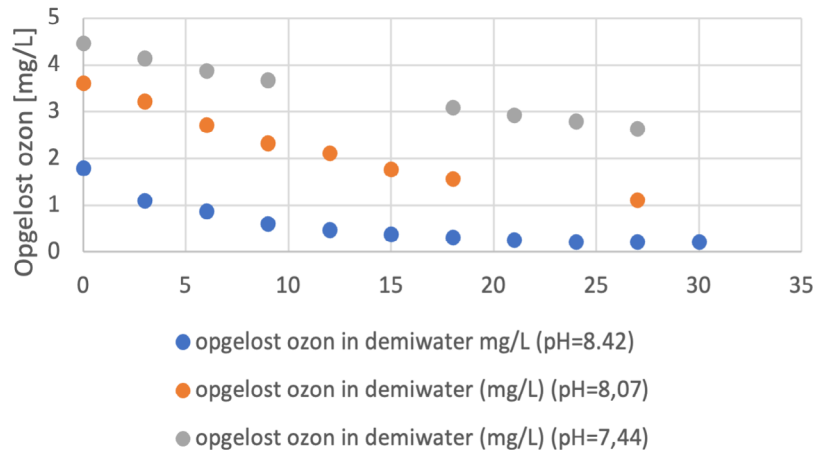
3.1.3.3 OZONISATIE EN PH

Aangezien de pH een verband heeft met de hoeveelheid ozon dat oplost in de watermatrix, is het een belangrijke parameter om te beschouwen met het oog op bromaatvorming. Om de hoeveelheid opgelost ozon als functie van de pH te kunnen beoordelen, is een bench scale bellenkolom experiment uitgevoerd met eenzelfde ozondosering en een variabele pH (gebufferd) (Figuur 10). Het ozonverval, dat wordt gemeten als residueel ozon over tijd na ozonisatie, is weergegeven in figuur 11. Bij een toenemende pH lost minder ozon op in de watermatrix tijdens ozonisatie en vervalt ozon sneller na ozonisatie.

FIGUUR 10 RESIDUEEL OZON TIJDENS OZONISATIE ALS FUNCTIE VAN PH MET GELIJKE OZONDOSERING



FIGUUR 11 RESIDUEEL OZON NA OZONISATIE (OZONVERVAL) ALS FUNCTIE VAN PH MET GELIJKE OZONDOSERING



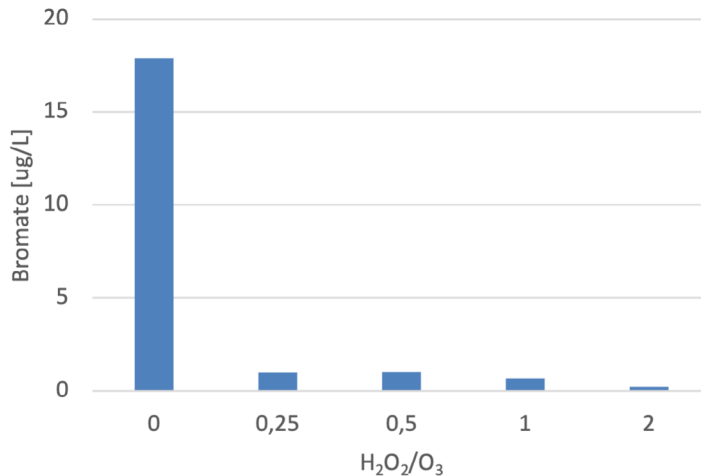
3.1.3.4 BROMAATVORMING ALS FUNCTIE VAN H_2O_2/O_3

Bij ozondoseringen boven 1/1 g/g O_3 /DOC, vindt substantiële bromaatvorming plaats en moet worden gekeken naar de mogelijkheden om bromaatvorming te beperken. Daartoe is een bench scale bellenkolom experiment uitgevoerd waarin AOP (O_3/H_2O_2) is onderzocht. Hierbij zijn opgelost ozon en bromaatvorming als functie van de ozondosering bepaald. Vervolgens

is op basis daarvan een ozondosering geselecteerd met een substantiële bromaatvorming (~18 µg/L). Daarna is in afzonderlijke experimenten de bromaatvorming als functie van de H_2O_2/O_3 ratio bepaald (figuur 12). Door het toevoegen van H_2O_2 in verhouding 0.25/1 g/g H_2O_2/O_3 was de bromaatvorming <1 µg/L, beduidend lager dan de 18 µg/L wanneer geen H_2O_2 wordt toegevoegd.

FIGUUR 12

BROMAATVORMING ALS FUNCTIE VAN H_2O_2/O_3 RATIO BIJ CONSTATE OZONDOSERING (2.7/1 O_3/DOC G/G, 24.7 MG/L O_3)



3.1.4 TUSSENCONCLUSIES

Op basis van bovenstaande onderzoeksresultaten op het gebied van bromaat, zijn de volgende aanbevelingen gedaan voor vervolgonderzoek voor de pilot circulair (C1) en in algemeen vervolgonderzoek:

- Residueel ozon is maatgevend voor de bromaatvorming. In pilotinstallaties is het dan ook van belang om opgelost ozon na ozonisatie te meten.
- Ozon AOP (O_3/H_2O_2) is effectief voor reductie bromaatvorming en verkenning in de C1 pilot dienen te worden gedaan.
- Door verschil in duur van ozonisatie bij dezelfde ozondosis voor de bench scale bellenkolom (minuten) versus venturi dispersie (seconden), zijn de resultaten van de bench scale bellenkolom indicatief voor de startcondities voor de grote pilot. Peroxide dosering is situatie-afhankelijk en niet alleen specifiek voor de water-matrix. Venturi ozon AOP (O_3/H_2O_2) optimalisatie dient dus ook voor de C1 pilot plaats te vinden.

3.2 MODULE 2: KLEINE PILOT MET OZON, COAGULATIE EN KERAMISCHE MICROFILTRATIE

3.2.1 PROEFOPZET

Het doel van module 2 is om zo veel mogelijk inzicht en ervaring te verschaffen hoe ozonisatie, in-line coagulatie en keramische membraanfiltratie zich tot elkaar verhouden met betrekking tot waterkwaliteitsverbetering en stabiele bedrijfsvoering.

In tabel 6 is een overzicht van het testprogramma van module 2 waarover gerapporteerd wordt. Vier typen tests zijn aangehouden: i) een referentie testconditie (no pretreatment) waarin het keramische microfiltratiemembraan rechstreeks gevoed werd met RWZI effluent van locatie Wervershoof. De volgende test ii) betreft de combinatie van coagulatie van RWZI effluent gevolgd door keramische microfiltratie. Hierbij worden twee pH regimes gekozen: 6.8 en 8.3. Deze pH's zijn gekozen op basis van het verschil in coagulatiemechanisme (sweep en adsorptive coagulation), zoals bekend bij toepassing van conventionele coagulatie in drink-

waterzuivering. Bij test iii) worden verschillende ozondoseringen toegepast gevolgd door keramische membraanfiltratie. Bij test iv) worden de optimale procescondities gekozen uit voorgaande experimenten van ozonvoorbehandeling gevolgd door coagulatie en keramische membraanfiltratie.

TABEL 6 **EXPERIMENTELE OPZET MODULE 1: MEMBRAANPERFORMANCE (FOULING RATE) BIJ VERSCHILLENDE PROCESCONDITIES VOORBEHANDELING MET OZON EN/OF COAGULATIE**

Type of test	Test condition	FLUX LMH	fouling rate (kPa/day)
No pretreatment	N/A	80	10.05
	N/A	100	9.90
	N/A	125	109.58
Coagulation1	6.8 pH	125	3.97
		150	8.09
		175	N/A
		200	30.58
Coagulation 2	8.3 pH	125	12.07
		150	40.02
		175	153.13
Ozonation pretreatment	O ₃ /DOC 0.9/1	100	18.01
		125	84.12
	O ₃ /DOC 1.4/1	150	N/A
		200	295.03
	O ₃ /DOC 1.9/1	187	N/A
		227	N/A
Ozonation & coagulation pretreatment	O ₃ /DOC 1.9/1 & Coagulation1	200	N/A
		250	N/A

Notitie

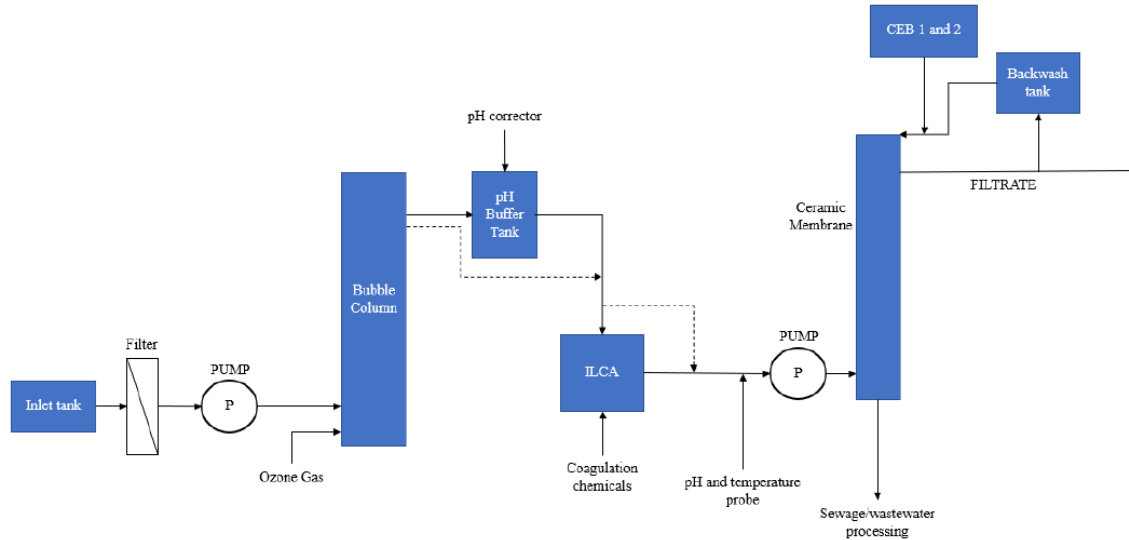
1. Coagulation 1 and 2: Fe³⁺ 10 mg/L bij pH 6.8 en 8.3 respectievelijk

2. Ozon voorbehandeling met O₃/DOC 0.9/1 leidde tot 0.01 mg/L restozon, **O₃/DOC 1.4/1** tot 0.3 mg/L restozon en O₃/DOC 1.9/1 tot 0.6mg/ restozon

3.2.2 PROCESSCHEMA EN INSTELLINGEN

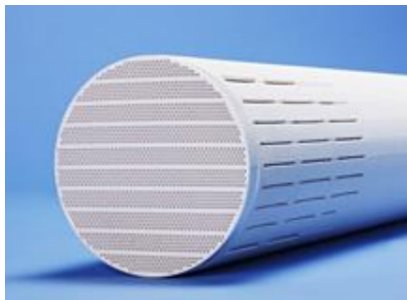
De kleine pilot (100L/u) bevat een 50L ozon bellenkolom (contacttijd 15 minuten). Het proces-schema is schematisch weergegeven in figuur 13. De ozongenerator is een wedeco OCS Modular 4HC met een maximum ozoncapaciteit van 4 g/uur en een druk van 50 kPa. Om zuurstof te produceren als voeding voor de ozongenerator wordt een AirSep (Topaz) gebruikt om zuurstof te scheiden van omgevingslucht. Ozonisatie wordt gerealiseerd door dispersie van ozon door een keramische schijf op de bodem in de bellenkolom. Rwzi effluent wordt vanaf de bovenkant van de bellenkolom aangevoerd. .

FIGUUR 13 PROCESDIAGRAM KLEINE PILOT (CO.04)



De kleine pilot ozon coagulatie keramische microfiltratie bevat een keramisch microfiltratiemembraan van de firma MetaWater (figuur 14). De membraanmodule van de kleine pilot heeft een oppervlakte van 0,4 m² en wordt inside-out bedreven tijdens filtratie. De nominale poriegrootte bedraagt 0,1 μ m. Het membraanmateriaal bevat aluminium oxide en heeft scheidende laag op basis van titanium(IV)oxide.

FIGUUR 14 METAWATER C1 MEMBRAAN



Het coagulatieproces wordt uitgevoerd in een in-line coagulatiekamer met ijzer(III)chloride als coagulant. De pH wordt aangepast met zoutzuur en natriumhydroxide om de twee onderzochte pH-condities te bereiken. Zoutzuur werd gebruikt om de pH te verlagen tot 6,8 terwijl natriumhydroxide werd gebruikt om de pH van het te behandelen water te verhogen tot 8,3. Hierbij speelt ook de coagulant-dosering een rol wat betreft pH daling door toevoeging van ijzer(III)chloride. Het gebruik maken van coagulatie heeft invloed op de contacttijd in de pilot (tabel 8).

TABEL 7 THE HRTS IN THE CO.4 PILOT DEPENDING ON THE CONFIGURATION OF THE PILOT

Pathway	HRT (Minutes)
Bubble Column	15
Bubble Column + pH Buffer Tank	17
Bubble Column + Coagulation Tank	20
Bubble Column + pH Buffer Tank + Coagulation Tank	22

TMP BEPALING

De TMP is gecorrigeerd naar 10°C om een vergelijking te kunnen maken tussen de experimenten waarbij sprake is geweest van een verschil in temperatuur.

$$TMP_{10^{\circ}\text{C}} = TMP_{\text{pilot}} * \frac{0.0013077}{\mu}$$

Waarbij μ (dynamische viscositeit PaS) wordt berekend door:

$$\mu = \frac{1}{10} * \frac{1}{2.1482 \left\{ (T - 281.585) + \sqrt{[8078.4 + (T - 281.585)^2]} \right\} - 120}$$

FOULING RATE

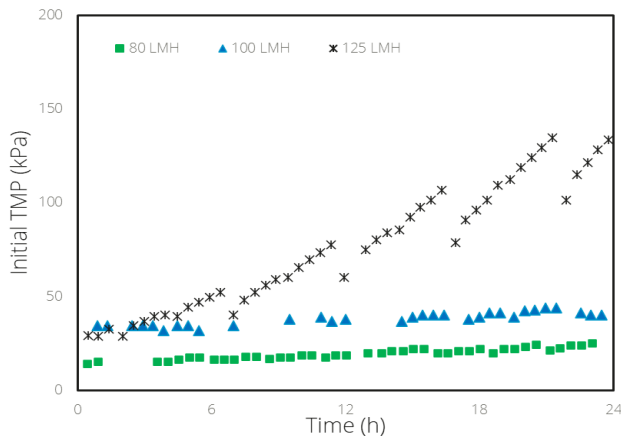
De membraanperformance wordt geëvalueerd door het berekenen van de fouling rate in kPa/day. Hierbij wordt de initiële TMP na iedere backwash over tijd geplot (TMP profiel). Een lineaire trendline wordt vervolgens opgesteld waarbij de helling van de lijn de fouling rate in kPa/day aangeeft. Een steile helling betekent dat de fouling rate hoog is, en er dus (snel) membraanvervuiling opgetreden is.

3.2.3 RESULTATEN

3.2.3.1 FLUX KERAMISCHE MICROFILTRATIE ZONDER VOORBEHANDELING (BASELINE)

In eerste instantie werd de membraanperformance beschouwd wanneer geen ozonisatie en geen coagulatie als voorbehandeling werd toegepast. Het RWZI effluent werd dus direct als voeding gebruikt voor de keramische membraanfiltratie. Op die manier werd een baseline gecreëerd voor de membraanperformance, zodat de invloed van de voorbehandeling in vervolggexperimenten kon worden bepaald. In figuur 15 is de initiële TMP over 24 uur weergegeven voor een flux van 80, 100 en 125 Lmh.

FIGUUR 15 INITIËLE TMP OVER 24 UUR BIJ EEN FLUX VAN 80, 100 EN 125 LMH



3.2.3.2 VASTSTELLEN PROCESCONDITIES IN-LINE COAGULATIE: BEKERGLASSTUDIE

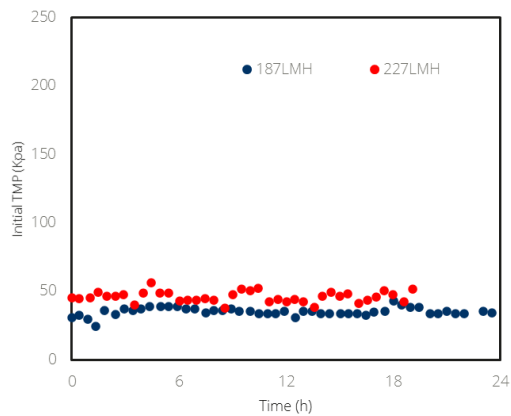
In een bekersglasstudie werden de procescondities voor in-line coagulatie vastgesteld om uiteindelijk met geoptimaliseerde ijzerdosering en pH de membraanperformance als functie van coagulatie te kunnen bepalen.^[5] Uit de bekersglasstudie bleek dat bij een ijzerdosering (FeCl_3) van 10 mg/L Fe^{3+} , een maximale verbetering van de UVT werd bereikt per mg gedoseerd ijzer. Alhoewel hogere ijzerdoseringen leiden tot een hogere UVT, is uit voorgaand onderzoek gebleken dat een te hoge ijzerdosering kan leiden tot een verminderde membraanperformance.^[4] Voor de pilotexperimenten is voor een ijzerdosering van 10 mg/L gekozen.

In een aanvullende bekersglasstudie is gebleken dat ozonisatie zorgt voor een grote UVT verbetering.^[6] Ook voor geozoniseerd water geldt dat het effect van coagulatie wordt beperkt naarmate de dosering van ijzer hoger wordt. De organische stofverwijdering lijkt gelimiteerd tot een rest DOC gehalte van 5 mg/L. Voor drinkwatercondities vindt onder dergelijke ijzerdoseringen hogere organische stofverwijdering plaats. Het pH effect op organische stofverwijdering is niet substantieel. Het bepalen van de pH condities voor de pilot zijn daarmee met name afhankelijk van het pH-optimum van het keramische membraan.

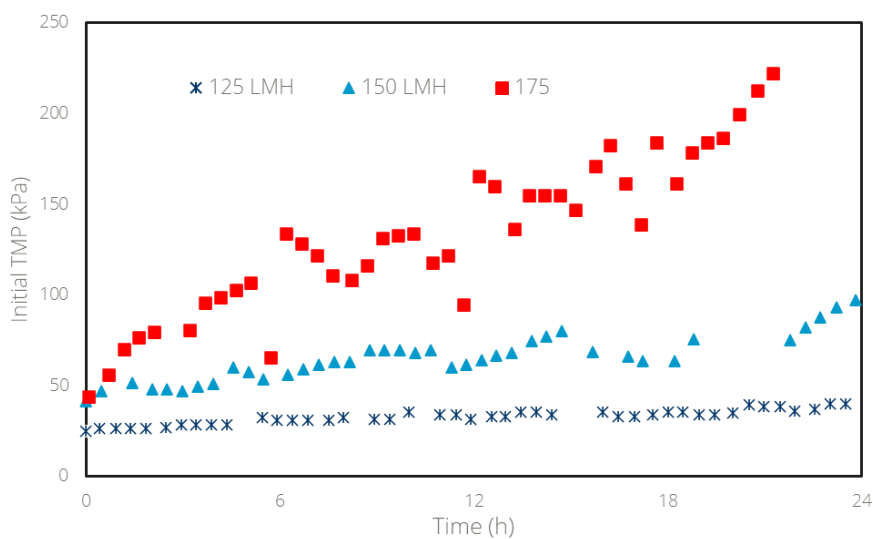
3.2.3.3 MEMBRAANPERFORMANCE: IN-LINE COAGULATIE

De ijzerdosering van 10 mg/L zoals vastgesteld in de bekersglasstudie is gebruikt als procesconditie in 24-uur experimenten. Figuur 16 en 17 (pH = 6.8) en (pH = 8.3) geven de membraanperformance weer voor ijzerdoseringen van 10 mg/L. Toepassing van coagulatie als voorbehandeling voor keramische membraanfiltratie blijkt te resulteren in i) een hogere stabiele flux ten opzichte van geen voorbehandeling met coagulatie en ii) effectiever te zijn bij pH = 6.8 in vergelijking met pH = 8.3.

FIGUUR 16 MEMBRAANPERFORMANCE BIJ IJZERDOSERING VAN 10 MG/L EN PH = 6.8 VOOR FLUXEN VAN 125 LMH, 150 LMH, 175 LMH EN 200 LMH



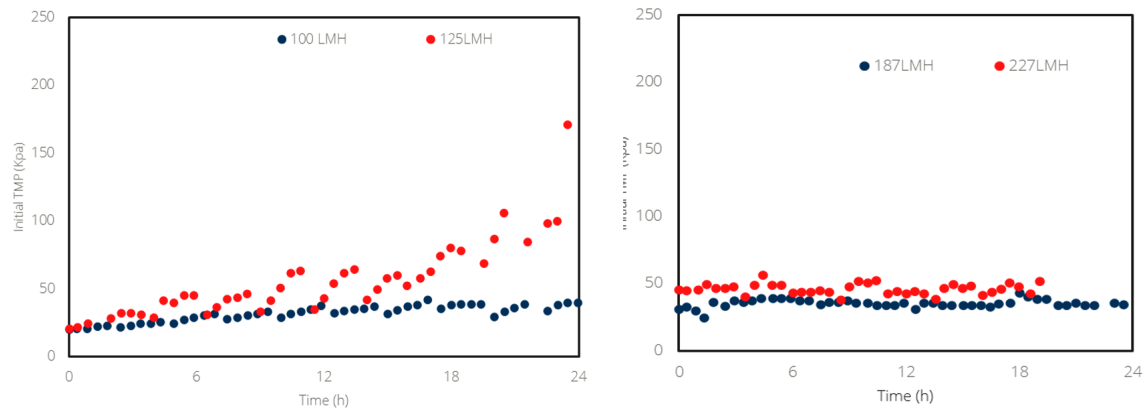
FIGUUR 17 MEMBRAANPERFORMANCE BIJ IJZERDOSERING VAN 10 MG/L EN PH = 8.3 VOOR FLUXEN VAN 125 LMH, 150 LMH, 175 LMH EN 200 LMH



3.2.3.4 MEMBRAANPERFORMANCE: OZONISATIE

In 24-uurs pilot experimenten werd RWZI effluent behandeld met een groot bereik aan ozondoseringen resulterend in residueel ozon van respectievelijk ~0 en 0.6 mg/L. Het laagste ozonregime (0.9/1 g/g O₃/DOC, ~0 mg/L residueel O₃) resulteerde in een minimale stabiele fluxverbetering (figuur 18).^[5] Bij een hogere ozondosering (1.9 O₃/DOC, 0.6 mg/L residueel O₃), vindt een stabiele fluxverhoging van ongeveer 3x plaats ten opzichte van geen voorbehandeling waarbij de fouling rate 0 kPa/day is.

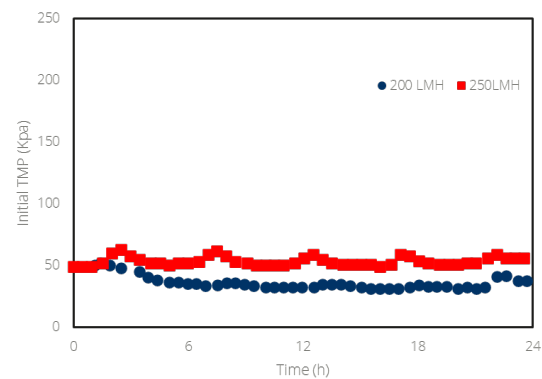
FIGUUR 18 24-UURS EXPERIMENT MET EEN OZONDOSERING VAN 0.9/1 G/G O₃/DOC (LINKS) EN 1.9/1 G/G O₃/DOC (RECHTS)



3.2.3.5 MEMBRAANPERFORMANCE: OZONISATIE + COAGULATIE

Door het implementeren van coagulatie (10 mg/L Fe³⁺ en pH 6.8 of 7.4) na ozonisatie (1.9/1 g/g O₃/DOC), kan een stabiel membraanproces (227 Lmh, 0 kPa/day) worden bereikt zonder aanwezigheid van residueel ozon vlak voor het membraan (figuur 19).

FIGUUR 19 24-UURS EXPERIMENT MET EEN OZONDOSERING VAN 1.9/1 G/G O₃/DOC EN COAGULATIETEGIME VAN 10 MG/L FE³⁺ (PH 6.8)



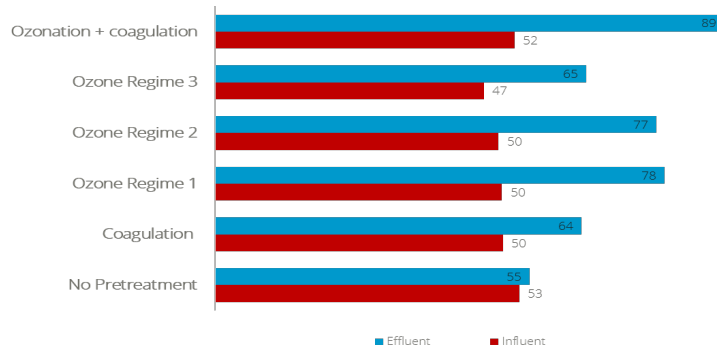
3.2.3.6 WATERKWALITEIT

Een samenvatting van de waterkwaliteitsverbetering conform de procescondities uit tabel 6 zijn hieronder weergegeven (figuur 20, figuur 21). De volledige dataset en afbraak van gidsstoffen bij alle ozoncondities zijn terug te vinden in de deelstudies.^{[5][6]} Door ozonisatie (0.7/1 O₃/DOC) in de kleine pilot wordt >70% afbraak gidsstoffen behaald (gemeten op monsterpunt pilot effluent). Coagulatie en keramische membraanfiltratie hebben geen bijdrage aan verwijdering/afbraak van medicijnen.^{[5][6]}

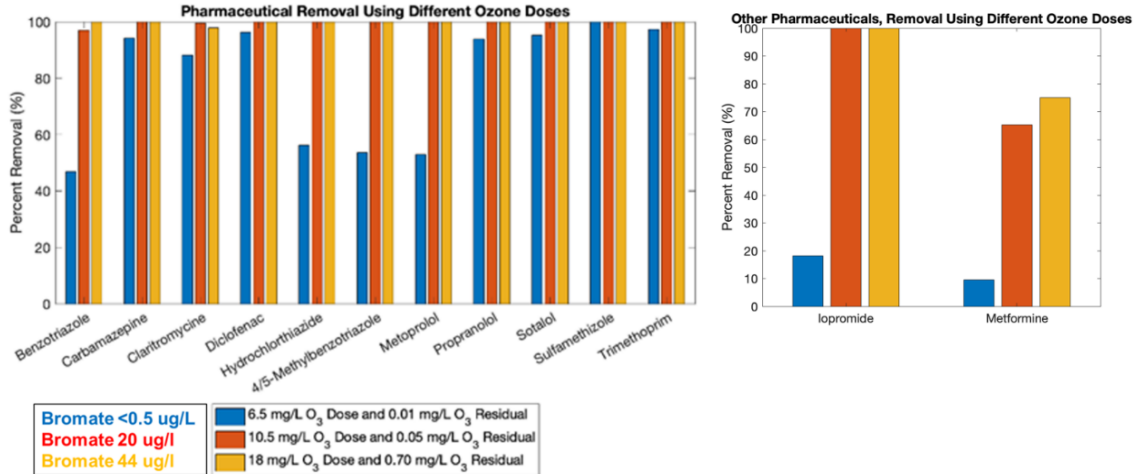
Medicijnen met een lage reactiesnelheidsconstante met ozon (Metformine en Iopromide) worden onder deze ozoncondities (0.7/1 O₃/DOC) <20% afgebroken. Voor hergebruikscena-

rio's waarbij >95% afbraak gidsstoffen nodig is, wordt de doelstelling gehaald met hogere ozondoseringen >1.4/1 O₃/DOC. Metformine en Iopromide worden >70% afgebroken onder de ozoncondities 1.9/1 O₃/DOC. Voor de gidsstoflozingrichtlijn (>70% verwijdering voor 7 van de 11 gidsstoffen) is de bromaatvorming onder de limiet van 1 µg/L, waarbij ook waarden beneden 0,5 µg/L haalbaar bleken. Voor hogere afbraak omzetting gidsstoffen (>95% 7 van de 11) kan worden voldaan, maar vindt substantiële bromaatvorming plaats >20 µg/L (O₃/DOC 1.4/1). In het volgende hoofdstuk wordt ingegaan op het onderzoek naar de beperking van bromaatvorming.

FIGUUR 20 UVT VERBETERING DOOR RWZI EFFLUENT BEHANDELING MET OZON, COAGULATIE, EN/OF KERAMISCHE MEMBRAANFILTRATIE



FIGUUR 21 AFBRAAK GIDSSTOFFEN (LINKS) EN MEDICIJNEN MET EEN LAGE REACTIESNELHEIDSCONSTANTE MET OZON (RECHTS) ALS FUNCTIE VAN OZONDOSERING EN BIJBEHORENDE BROMAATVORMING



3.2.4 TUSSENCONCLUSIES

Op basis van bovenstaande onderzoeksresultaten, zijn de volgende aanbevelingen gedaan voor de procesinstellingen van de pilot circulair (C1) en onderzoek naar bromaatvorming in vervolgonderzoek:

- Bij ozondoseringen onder 1/1 g/g O₃/DOC kan worden voldaan aan de gidsstoflozingrichtlijn (>70% verwijdering voor 7 van de 11 gidsstoffen) met een bromaatvorming < 1 µg/L
- Bij ozondoseringen boven 1/1 g/g O₃/DOC, vindt substantiële bromaatvorming plaats en moet worden gekeken naar de mogelijkheden om bromaatvorming te beperken (ozon AOP)

- Coagulatie met 10 mg/L Fe³⁺ na ozonisatie is effectief bij een pH 6.8 voor een stabiele bedrijfsvoering en kunnen als startcondities worden gebruikt in de pilot circulair (C1). Residueel ozon voor het membraan is geen vereiste voor een stabiele flux.

3.3 MODULE 3, GROTE PILOT MET OZON, COAGULATIE EN KERAMISCHE MICROFILTRATIE

3.3.1 PROEFOPZET

In Tabel 8 is een overzicht weergegeven van de verschillende procescondities die onderdeel zijn geweest van het testprogramma van module 2.

Het doel van pilot circulair (C1) is om op basis van de startcondities voortvloeiend uit module 1 & 2, continu bedrijfsvoering toe te passen met een fluctuerende RWZI waterkwaliteit. De instelling voor coagulatie is een dosering van 10 mg/L Fe³⁺ (als FeCl₃) bij een pH van 6.8 (optimum organische stofverwijdering) of een pH van 7.4 (optimum membraanperformance) bij een startconditie van de flux (60 Lmh).

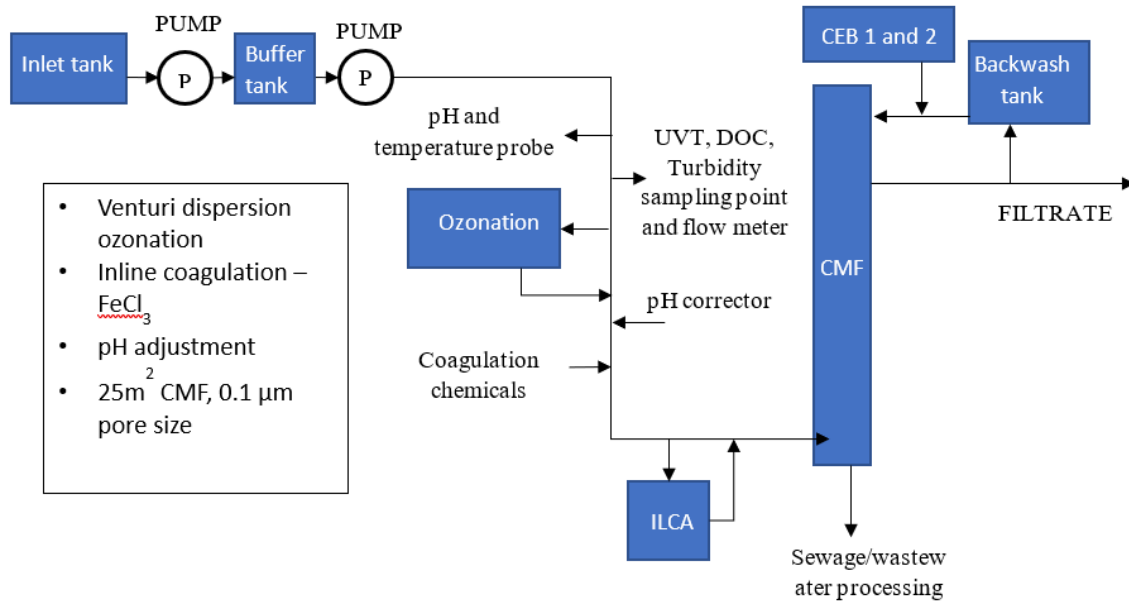
TABEL 8 EXPERIMENTELE OPZET MODULE 3: MEMBRAANPERFORMANCE ONDER VERSCHILLENDE CONDITIES (DWA/RWA) EN VOORBEHANDELING MET OZON EN COAGULATIE

Type test	Test conditie	pH	fouling rate (kPa/day)
Ozon	DWA	N/A	-0.23
Ozon	RWA	N/A	97.18
Ozon+coagulatie	DWA	6.8	0.19
Ozon+coagulatie	DWA	7.4	-0.26

3.3.2 PROCESSCHEMA EN INSTELLINGEN

De grote pilot (C1) is uitgerust met een venturi ozon dispersiesysteem en een ontgasser (HRT 4.4 min). Ozon wordt geproduceerd met behulp van een Wedeco GSO 18-30 met een capaciteit van 102 g/u. De C1 pilot bevat een full scale METAWATER membraan met een oppervlakte van 25 m² en een poriegrootte van 0,1 µm. Het te behandelen water stroomt van binnen naar buiten. De maximale TMP die het systeem aankan is 200 kPa bij 10°C. Als de druk bij 10°C boven de 200 kPa komt, wordt de proefinstallatie automatisch uitgeschakeld. De pH-aanpassing voor de coagulatie wordt automatisch gestuurd. Voor waterkwaliteitsmonitoring bevat de C1 pilot een S::CAN spectrofotometer (UV Scan, nitraat, DOC), BMT 965 C ozon in gas meter en een Orbisint CPS11D voor pH meting. Figuur 22 toont een schematisch diagram van de C1-pilot.

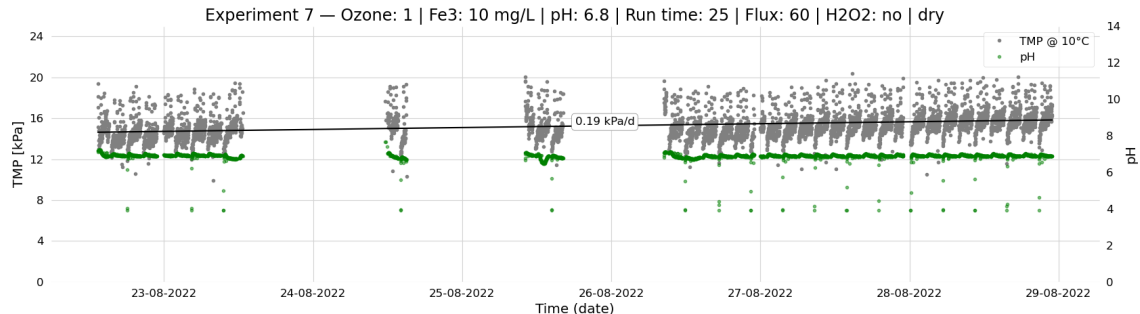
FIGUUR 22 PROCESDIAGRAM GROTE PILOT (C1)



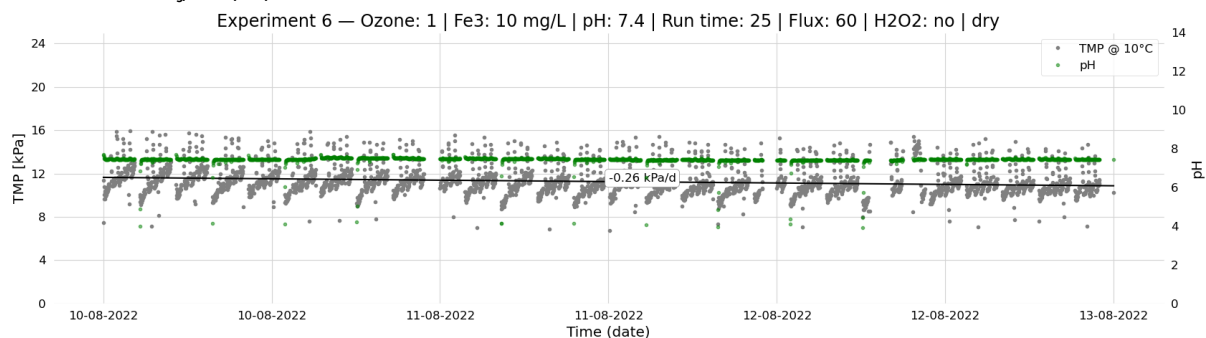
3.3.3 RESULTATEN

3.3.3.1 DWA

Door het implementeren van coagulatie ($10\ \text{mg/L Fe}^{3+}$ en pH 6.8) na ozonisatie ($1/1\ \text{g/g O}_3/\text{DOC}$), kan een stabiel membraanproces ($0.19\ \text{kPa/day}$) worden bereikt zonder aanwezigheid van residueel ozon vlak voor het membraan en in continu modus (Figuur 23).

FIGUUR 23 MEMBRAANPERFORMANCE BIJ DWA CONDITIES, COAGULATIE ($10\ \text{MG/L Fe}^{3+}$ EN PH 6.8) + OZON VOORBEHANDELING ($\text{O}_3/\text{DOC } 1/1\ \text{G/G}$)

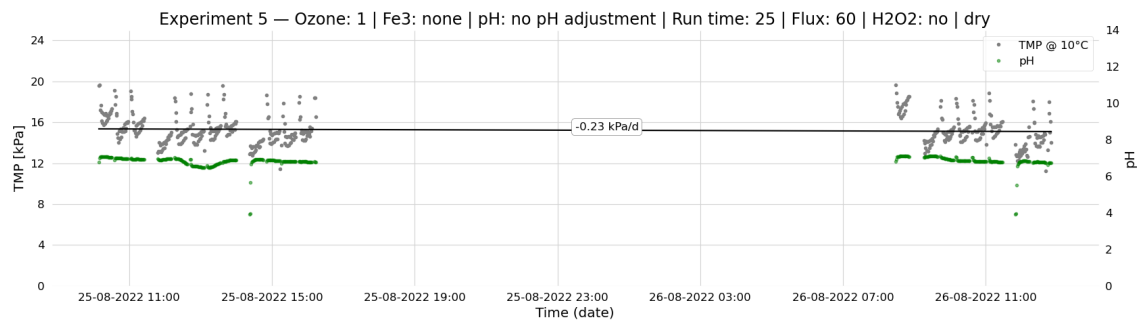
Vervolgens is gekeken of de pH van invloed is op de membraanperformance bij DWA condities. Door het implementeren van coagulatie ($10\ \text{mg/L Fe}^{3+}$ en pH 7.4) na ozonisatie ($1/1\ \text{g/g O}_3/\text{DOC}$), kan een stabiel membraanproces ($-0.26\ \text{kPa/day}$) worden bereikt zonder aanwezigheid van residueel ozon vlak voor het membraan en in continu modus (figuur 24).

FIGUUR 24 MEMBRAANPERFORMANCE BIJ DWA CONDITIES, COAGULATIE ($10\ \text{MG/L Fe}^{3+}$ EN PH 7.4) + OZON VOORBEHANDELING ($\text{O}_3/\text{DOC } 1/1\ \text{G/G}$)

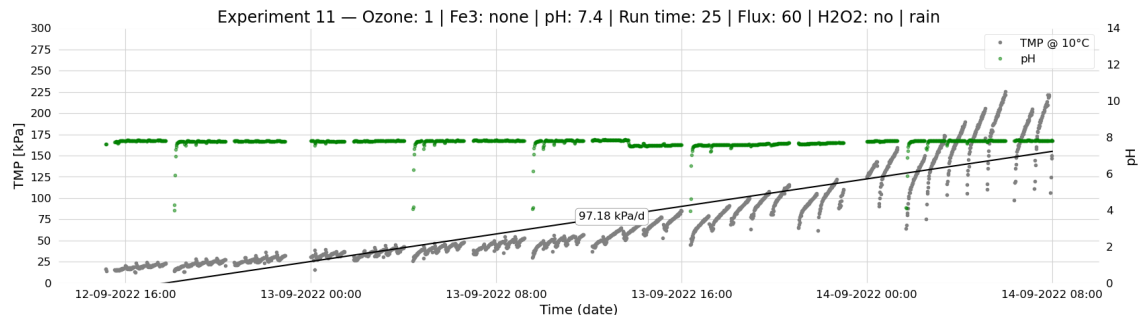
3.3.3.2 RWA

Extreme RWA condities kunnen ertoe leiden dat de troebelheid van het Wervershoof RWZI effluent zeer hoog is. Alhoewel de hoeveelheid organische stof (DOC) lager is bij RWA kan de hoge troebelingsgraad zorgen voor een instabiel membraanproces. Daarom is tijdens RWA periodes onderzocht wat de membraanperformance is. Ten opzichte van de DWA situatie (figuur 25) (-0.23 kPa/day), is de membraanperformance zeer verslechterd in de RWA situatie onder dezelfde procescondities (figuur 26)(97.18 kPa/day). De RWA/DWA verhouding was in dit geval 2.6/1 en er was sprake van slibuitspoeling (tot 100 mg/L op de troebelheidsmeter RWZI Wervershoof). Verdere optimalisatie van het verdelingsmechanisme van de nabezinkers vindt momenteel plaats door HHNK.

FIGUUR 25 MEMBRAANPERFORMANCE BIJ DWA CONDITIES, OZON VOORBEHANDELING O₃/DOC 1/1 G/G



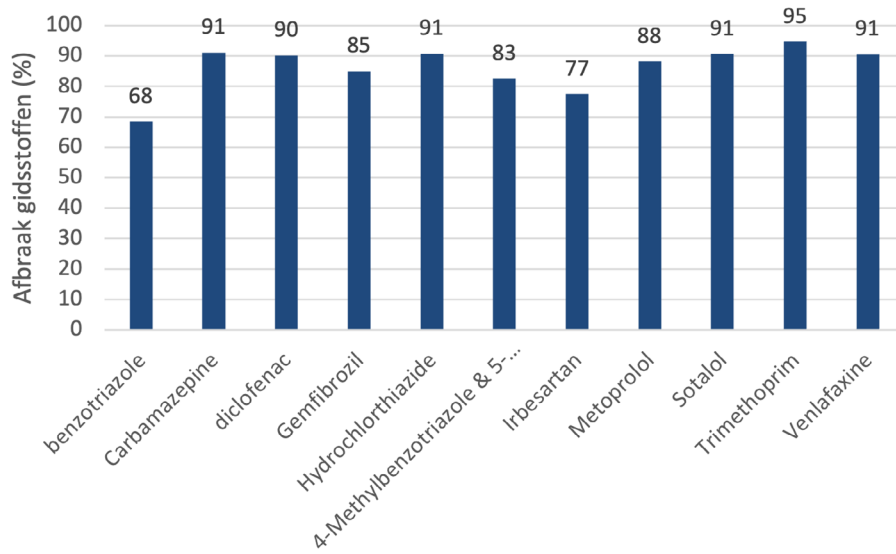
FIGUUR 26 MEMBRAANPERFORMANCE BIJ RWA CONDITIES, OZON VOORBEHANDELING O₃/DOC 1/1 G/G



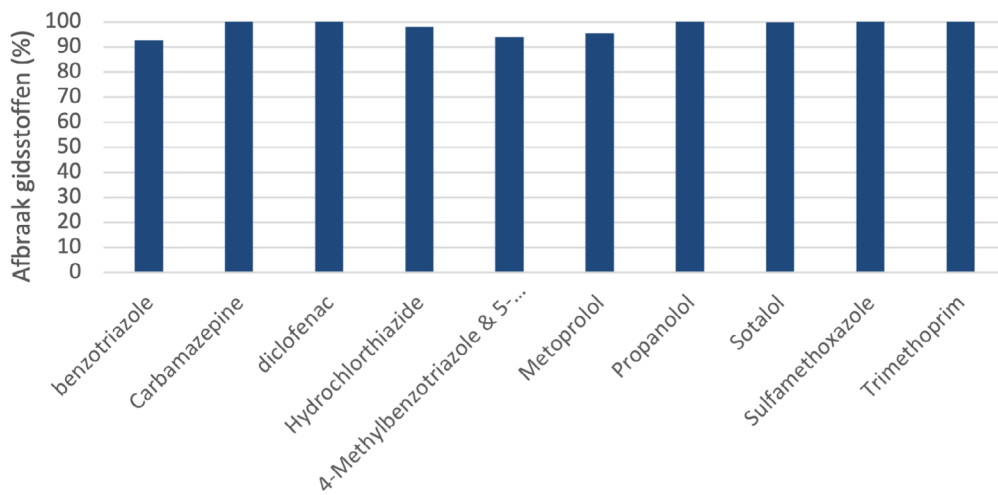
3.3.3.3 AFBRAAK GIDSSTOFFEN EN BROMAATVORMING

De waterkwaliteitsverbetering conform de procescondities van tabel 9 zijn hieronder weergegeven. Door ozonisatie in de pilot C1 wordt >70% afbraak gidsstoffen behaald bij een ozondosering van 0.6/1 g/g O₃/DOC (figuur 27). Voor hergebruikscenario's waarbij >95% afbraak gidsstoffen nodig is, wordt de doelstelling gehaald met hogere ozondoseringen (1.9/1 g/g O₃/DOC) (figuur 28). Voor hogere afbraak omzetting gidsstoffen (>95% 7 van de 11) kan worden voldaan, maar vindt substantiële bromaatvorming plaats > 40 µg/L. Voor de venturi dispersie in de C1 pilot is daarom een ozon AOP (O₃/H₂O₂) experiment gedaan waarbij de bromaatvorming als functie van H₂O₂/O₃ is onderzocht. Het is gebleken dat door het toevoegen van H₂O₂ in verhouding 2.7/1 g/g H₂O₂/O₃ de bromaatvorming 3.27 µg/L was, beduidend lager dan de 42 µg/L wanneer geen H₂O₂ wordt toegevoegd (figuur 29). In vergelijking met de bench scale ozon AOP (O₃/H₂O₂) experimenten is er meer H₂O₂ nodig ten opzichte van ozon en wordt de bromaatvorming niet beperkt < 1 µg/L.

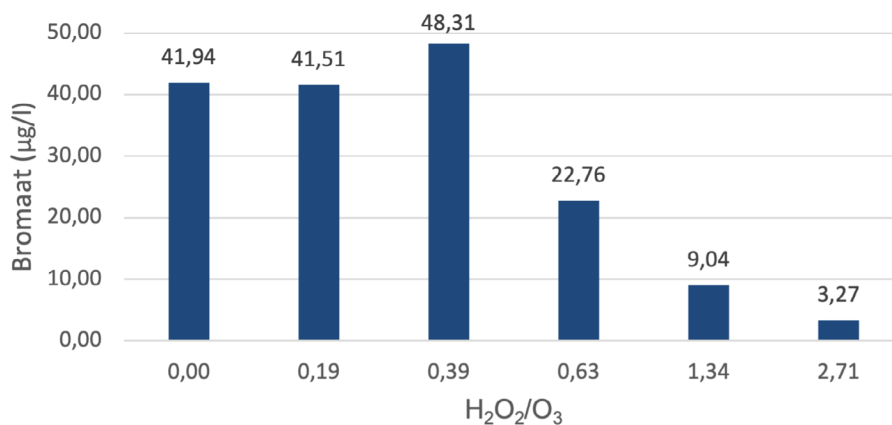
FIGUUR 27

AFBRAAK MEDICIJNEN BIJ EEN OZONDOSERING VAN 0.6/1 G/G O₃/DOC

FIGUUR 28

AFBRAAK MEDICIJNEN BIJ EEN OZONDOSERING VAN 1.9/1 G/G O₃/DOC

FIGUUR 29

BROMAATVORMING ALS FUNCTIE VAN H₂O₂/O₃ RATIO BIJ CONSTATE OZONDOSERING (O₃/DOC 2.48/1, 21.7 MG/L)

3.3.3.4 BIOASSAYS

Biologische effecten zijn gemeten bij het implementeren van ozonisatie (10.5 mg/L; 1.2/1 g/g O₃/DOC), gevolgd door coagulatie (10 mg/L Fe³⁺ en pH 6.8) en keramische membraanfiltratie. Aangezien er geen monsterkast aanwezig is voor het nemen van 24-uurs monsters, is een verzamelmonster genomen over 1 werkdag (8 monsters in 8 uur). De resultaten van

de Daphniatox en Microtox zijn weergegeven in Tabel 9. In Tabel 10 worden de resultaten weergegeven van de Calux testen (PAH, ER, PXR, GR en P53 (-S9)).

TABEL 9 RESULTATEN DAPHNIATOX EN MICROTOX TESTEN, INCLUSIEF EBT (EFFECT-BASED TRIGGER VALUE) EN TOXIC UNITS (TU). EEN GROENE WAARDE BETEKENT DAT HET BIOLOGISCHE EFFECT ONDER EBT ZIT, ROOD BETEKENT DAT HET BIOLOGISCHE EFFECT BOVEN EBT ZIT.,

Meetpunt	Daphniatox		Microtox	
	ebt	TU	ebt	TU
RWZI effluent	0,05	0,059	0,05	0,083
O ₃	0,05	<0,015	0,05	0,04
Coagulatie	0,05	<0,015	0,05	0,05
CMF	0,05	<0,015	0,05	0,038

TABEL 10 RESULTATEN CALUX TESTEN (PAH, ER, PXR, GR EN P53 (-S9)), INCLUSIEF EFFECT-SIGNAALWAARDEN (ESW). GROEN BETEKENT ONDER ESW, ROOD BOVEN ESW

Meetpunt	PAH-Calux		ER-Calux		PXR-Calux		GR-Calux		P53(-S9)-Calux
	NgBenzo[a]pyreneeq./L	ESW	ngE2eq./L	ESW	µgNicardipineeq./l	ESW	ngDexeq/L	ESW	ng Act.D-eq./l
RWZI effluent	100,8	41	1,2	0,52	8	3	45	100	0
O ₃	62,2	41	0,013	0,52	< LOQ	3	5	100	0
Coagulatie	104,84	41	0,17	0,52	17	3	23	100	0
CMF	35,0	41	0,3	0,52	4,2	3	13	100	0

Voor zowel de effecten in de Daphniatox als de Microtox geldt dat er een overschrijding is van de signaleringswaarde in het RWZI effluent. Door het toepassen van ozon nemen de effecten af tot onder de signaleringswaarde. De biologische effecten voor de CALUX testen in RWZI effluent zijn voor PAH-, ER- en PXR-Calux boven de signaleringswaarde. Toepassen van O₃-coagulatie-CMF leidt in alle gevallen tot verlaging van biologische effecten.

Een merkwaardige trend is te zien wat betreft de relatieve toename van biologische effecten na coagulatie en CMF. Dit is vanuit een technologisch oogpunt niet te verklaren: er wordt niet verwacht dat biologische effecten toenemen door membraanprocessen en coagulatie. Mogelijk spelen in het geval van monsternamen tijdens het experiment kortsluitstromen in de pilotinstallatie een rol.

In het algemeen geldt dat de biologische effecten worden verminderd door O₃-coagulatie-CMF ten opzichte van RWZI effluent. In alle gevallen, met uitzondering van PAH-Calux, is ozon voldoende om tot onder de signaleringswaarde te komen. Het pilot-effluent is, met uitzondering van PXR-Calux, voor alle biologische effecten onder de signaleringswaarde en afgenomen ten opzichte van het RWZI effluent.

3.3.3.5 PFAS

Met de combinatie technieken O₃-Coagulatie-CMF wordt in principe geen substantiële bijdrage aan PFAS verwijdering beoogd noch verwacht op basis van de literatuur. In het kader van het algemene IPMV meetprogramma zijn PFAS concentraties voor alle deelnemende pilot projecten gemeten. Ook voor de Ge(O)zond C1 grote pilot zijn PFAS concentraties gemeten en gerapporteerd (A. Dekker (2023) Onderzoek naar verwijdering van PFAS en PFAS-precursors in nageschakelde technieken voor vergaande verwijdering van organische micro's uit rwzi-afvalwater: Pilot Wervershoof (Ge(o)zond)). De resultaten van dit meetprogramma is hieronder beschreven.

Opzet onderzoek en uitgevoerde analyses

Uit eerdere onderzoek naar PFAS bij rwzi (STOWA rapport 2021-46) is naar voren gekomen dat PFAS niet of nauwelijks worden verwijderd op de reguliere zuivering. In veel gevallen is er zelfs sprake van een ogenschijnlijke toename PFAS in rwzi's. Niet geanalyseerde (onbekende) precursors in het influent worden in de rwzi omgezet naar wel geanalyseerde (bekende) precursors en stabiele PFAS met een korte ketenlengte (aangeduid met het aantal koolstofatomen: C4 – C8). Voor een toelichting op wat PFAS en PFAS precursors zijn en hun belang in de rwzi wordt verwezen naar STOWA rapport 2019-46 en 2019-47. In het huidige onderzoek wordt gekeken naar de effectiviteit van aanvullende zuiveringstechnieken bij het verwijderen van PFAS én PFAS precursors uit rwzi-effluent.

Er zijn bij rwzi Wervershoof ten behoeve van PFAS analyses op vier momenten (18-7-22, 19-7-22, 25-7-22 en 26-7-22) steekmonsters genomen op 3 verschillende monsterpunten:

- Influent van de ozoninstallatie = effluent nabezinktank reguliere zuivering
- Effluent van de ozoninstallatie = influent keramisch filter
- Effluent keramisch filter

Er worden drie verschillende analysetechnieken ingezet:

- Het standaard PFAS-analysepakket: 30 verschillende stoffen (stabiele PFAS zoals de bekende stoffen PFOS en PFOA, enkele vervangers daarvan en enkele precursors)
- Analyse van enkele eerder nog nauwelijks onderzochte PFAS met een zeer korte koolstofketen (<C4)
- De TOP-analyse of Totaal Oxideerbare Precursor analyse: een screeningsmethode om een inschatting van de totaal aanwezige precursors (zonder dat bekend is welke stoffen het precies zijn)

Op dit moment zijn alleen resultaten van de standaard analyses bekend.

Resultaten Pilot Wervershoof Ge(o)zond

De aangetroffen concentraties zijn in Tabel 11 weergegeven. Op alle vier de monsternamenmomenten is het beeld vergelijkbaar: de totaalconcentratie PFAS is voor de ozonbehandeling ongeveer 40 ng/l en na ozonbehandeling ongeveer 50 ng/l. Het keramische filter (0.1 µm) heeft zoals verwacht niet of nauwelijks invloed op de PFAS-concentraties.

Wanneer naar de concentraties van individuele stoffen wordt gekeken laat vooral de precursor 6:2 FTS een opvallende toename zien na ozon behandeling. De concentraties nemen toe van <1 – 2,5 ng/l naar 8,1 – 11 ng/l. Dit is een toename met een factor 4 tot bijna 20. Daarnaast laat PFBS een eenduidige toename zien na ozon (ongeveer 25%). Ook PFPeA en PFHxA lijken toe te nemen, maar niet op alle meetmomenten even duidelijk. Voor de rest zijn de concentratie óf te laag om iets zinnigs te kunnen zeggen óf is er geen eenduidige toe- of afname.

Ozon grijpt aan op dubbele koolstofbindingen, zoals aanwezig in sommige precursors. Afhankelijk van de dosering en contacttijd zou een toename van precursors en/of stabiele PFAS met kortere ketens kunnen plaatsvinden. De resultaten laten dit ook zien, 6:2 FTS is een precursor, PFBS de C4 PFAS uit de 'PFOS familie' en PFPeA en PFHxA respectievelijk de C5 en C6 PFAS uit de PFOA familie. Zij lijken gevormd te worden uit onbekende precursors in het influent van de pilot. De aanwezigheid van onbekende precursors in het influent van de pilot kan mogelijk bevestigd worden door de nog uit te voeren TOP-analyses.

Dat het keramisch filter geen PFAS verwijdert is conform verwachting: het betreft een micro-filtratie stap, waarbij de poriëgrootte te groot is om PFAS te kunnen verwijderen. Stabiele PFAS hebben een molecuulgrootte van ca 200 – 500 Da, terwijl het keramisch filter een poriëgrootte van 0.1 µm heeft. Adsorptie-effecten voor PFAS en de keramische membranen die gebruikt zijn in deze studie zijn tot op heden niet bestudeerd.

TABEL 11 AANGETROFFEN PFAS CONCENTRATIES IN NG/L. GEARCEERDE CONCENTRATIES ZIJN TUSSEN DE DETECTIELIMIET EN DE RAPPORTAGEGREN EN MOGEN ALLEEN INDICATIEF GEBRUIKT WORDEN. DEZE STOFFEN ZIJN WEL AANGETROFFEN MAAR KUNNEN NIET BETROUWBAAR GEKWANTIFICEERD WORDEN

Datum	18-07-2022	18-07-2022	18-07-2022	19-07-2022	19-07-2022	19-07-2022	25-07-2022	25-07-2022	25-07-2022	26-07-2022	26-07-2022	26-07-2022
Matrix	infl ozon	effl ozon	effl ozon+filter	infl ozon	effl ozon	effl ozon+filter	infl ozon	effl ozon	effl ozon+filter	infl ozon	effl ozon	effl ozon+filter
PFBA	5,7	6,0	6,6	6,5	5,9	6,3	7,5	7,4	7,8	7,0	7,3	7,3
PFPeA	5,5	6,4	6,2	5,3	6,1	6,2	5,9	5,8	6,0	6,4	6,6	6,2
PFHxA	8,1	8,4	8,5	7,7	8,2	8,3	8,8	9,8	9,9	8,9	9,3	9,3
PFHpA	2,9	3,0	3,0	2,8	2,9	2,8	3,5	3,5	3,5	3,5	3,4	3,5
PFOA	3,9	3,8	3,8	3,9	3,8	3,8	5,2	4,9	4,9	5,0	4,7	4,8
PFNA	0,44			0,47	0,41	0,47	0,63	0,44	0,51	0,55	0,50	0,51
PFBS	7,0	8,8	8,5	7,0	8,3	8,5	6,7	8,2	8,2	7,0	8,5	8,5
PFHxS	0,53	0,54	0,53	0,51	0,52	0,53	0,49	0,50	0,53	0,52	0,50	0,53
PFOS	0,97	0,84	0,84	0,96	0,81	0,85	0,91	0,64	0,67	0,81	0,69	0,65
6:2 FTS	3,0	9,6	9,1	3,8	8,1	9,5	2,5	9,2	8,9	1,9	11	11
8:2 FTS				0,43								
FBSA	0,47	0,42		0,48	0,48	0,46	0,60	0,57	0,57	0,71	0,53	0,60

3.3.3.6 ANTIBIOTICARESISTENTIE

In het kader van het algemene IPMV meetprogramma zijn antibiotica resistente bacteriën en genen concentraties voor alle deelnemende pilot projecten gemeten. Ook voor de Ge(O)zond C1 grote pilot zijn antibiotica resistente bacteriën en genen concentraties gemeten en gerapporteerd (I. Leenen (2023) Onderzoek naar verwijdering van antibioticaresistentie in nageschakelde technieken voor vergaande verwijdering van organische micro's uit rwzi-afvalwater: Pilot Wervershoof (Ge(o)zond)). In een overall rapportage worden deze resultaten en data gebundeld en de effectiviteit van diverse nageschakelde technieken voor deze bacteriën of genen. Momenteel zijn nog niet alle analyses van de verschillende deelnemende pilots bekend en wordt in deze paragraaf een samenvatting gegeven van wat er is onderzocht en wat de resultaten van de vier monstermomenten van de pilot Ge(O)zond in Wervershoof zijn.

Opzet onderzoek en uitgevoerde analyses

Er zijn diverse antibiotica resistente bacteriën (AMR), waarvan CPE (Carbapenamseproducerende enterobacteriaceae) bacteriën en ESBL (Extended spectrum beta-lactamases) bacteriën de meeste bekende en voorkomende zijn. De combinatie van de CPE- en ESBL-analyse geeft een goede indicatie van de aanwezigheid van darmbacteriën, die ongevoelig (resistent) zijn voor sommige antibiotica. CPE-bacteriën worden niet altijd aangetroffen in rwzi-effluent en de analyse hiervan is duur. Daarom is in dit project analyse van ESBL-analyse uitgevoerd.

De analyse van E. coli bacteriën is eenvoudiger en goedkoper dan antibiotica resistente bacteriën (ESBL). Voor rioolwater wordt een verband tussen de aanwezigheid van E. coli en ESBL verwacht. Als blijkt dat deze relatie inderdaad bestaat dan zou kunnen worden volstaan met alleen analyse van E. coli: als er geen E.coli aanwezig is zullen AMR ook niet aanwezig zijn. E. coli is in deze studie met b2 verschillende analysemethoden uitgevoerd: de standaard methode voor (drink)water (LSA-methode) en een methode die mogelijk beter geschikt is in sterk vervuild water (NBX-methode).

Als er antibioticaresistente bacteriën worden aangetroffen, kunnen er ook antibioticaresistente genen worden aangetroffen. De relatie hiertussen in rwzi-effluent is nog niet duidelijk.

Wel zijn er aanwijzingen dat vergaande oxidatie van rwzi-effluent leidt tot meer antibiotica-resistente genen. Daarom is ook de analyse van (20 geselecteerde) genen meegenomen.

Monsterpunten Wervershoof:

Er zijn op vier momenten (18-7-22: 19-7-22: 25-7-22 en 26-7-22) monsters genomen op 3 verschillende monsterpunten:

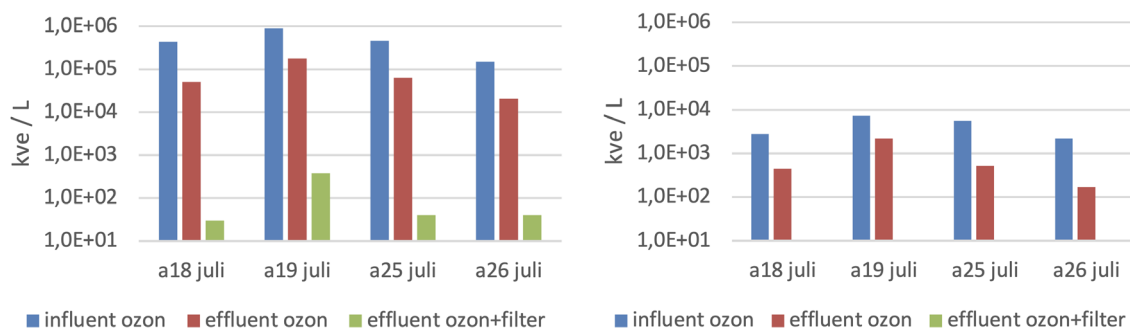
- Influent ozon (onbehandeld)
- Effluent ozon (geozoneerd)
- Effluent keramisch membraan (geozoneerd + membraan)

De eerste twee monstertmomenten was de instelling ozon/DOC 0,7 en bij de twee latere bemonsteringen was de ozon/DOC 1,0-1,1.

Resultaten Wervershoof

De resultaten van de verwijdering van *E. coli* en ESBL (AMR) zijn in Figuur 30 weergegeven.

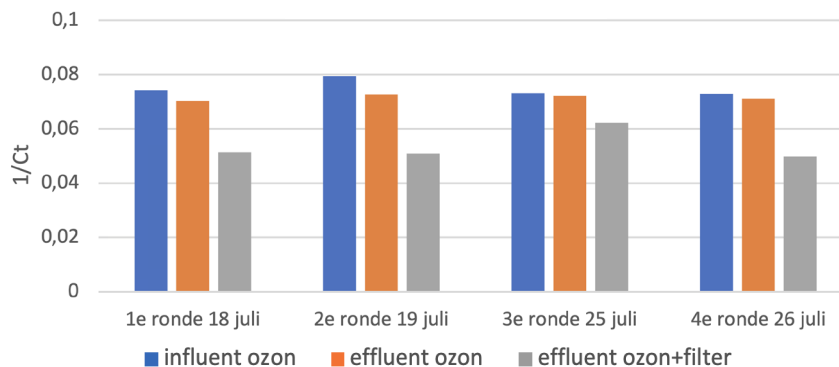
FIGUUR 30 VERWIJDERING *E. COLI* (LINKS) EN ESBL (RECHTS) C1 PILOT CIRCULAIR WERVERSHOOF



Op alle vier de monsternamemomenten is het beeld vergelijkbaar. De ozonstap verwijdert maximaal 1 log *E. coli* en ESBL. Het keramisch membraan lijkt effectiever voor *E. coli* en ESBL. Het keramisch membraan geeft een verwijdering van 2,5 tot 3 log *E. coli* en meer dan 1,5 tot 2 log voor ESBL, maar dit is niet goed vast te stellen vanwege de detectielimiet (waarde onder detectielimiet).

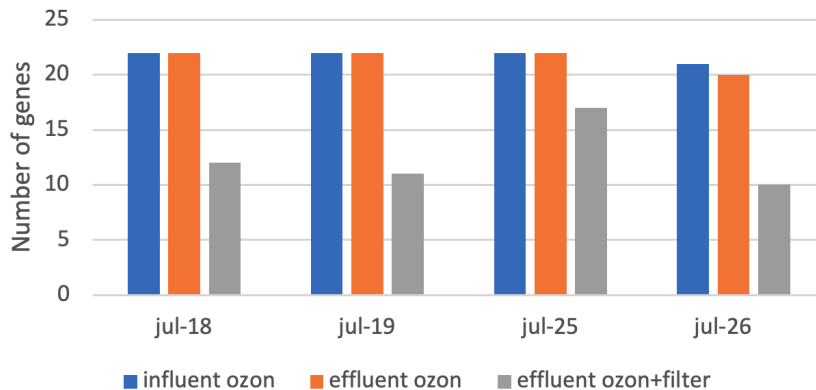
De analyse van de 16S concentratie (maat voor dna) geeft een vergelijkbaar beeld (Figuur 31). Er is afname zichtbaar na ozon en keramisch membraan ('filter'), en slechts beperkt na alleen ozon.

FIGUUR 31 16S GEN CONCENTRATIE C1 PILOT CIRCULAIR WERVERSHOOF



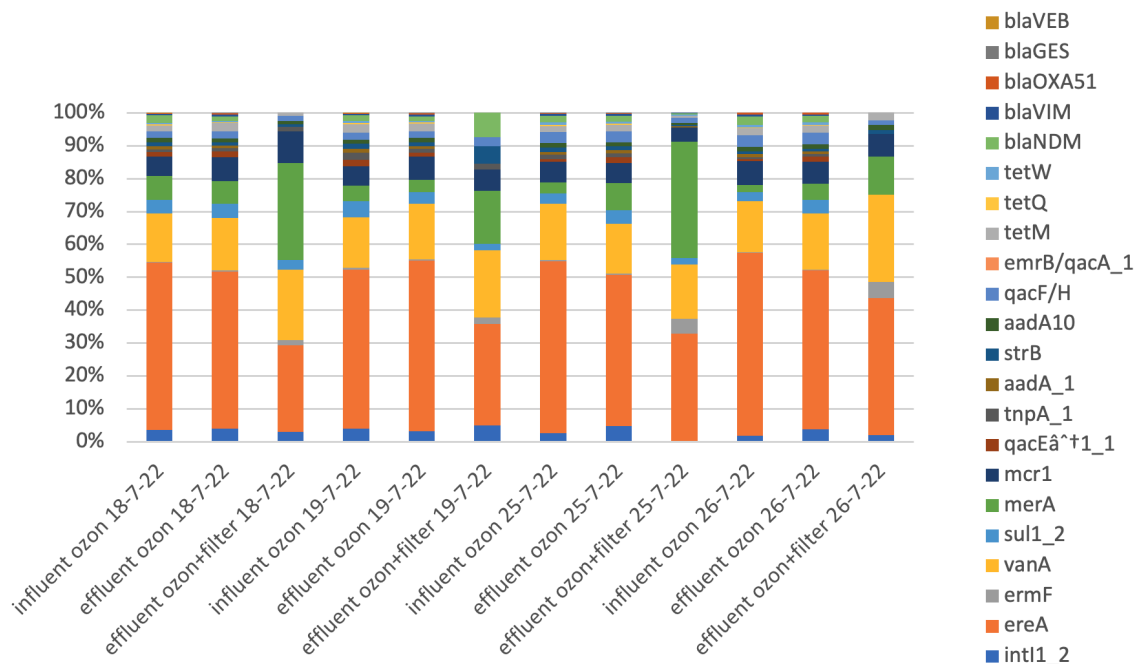
De afname van het aantal soorten AMR-genen (Figuur 32) geeft aan dat een aantal soorten genen worden verwijderd na ozon en filter.

FIGUUR 32 AMR GEN (AANTAL) C1 PILOT CIRCULAIR WERVERSHOOF



De specifieke AMR-gen samenstelling (Figuur 33) verschuift na ozon en keramisch membraan ('filter'), na enkel de ozonstap niet. De genen met een lage abundantie verdwijnen na het filter.

FIGUUR 33 AMR GEN SAMENSTELLING C1 PILOT CIRCULAIR WERVERSHOOF



De verwachting was dat ozon effectief zou zijn op de verwijdering van bacteriën bij een hoge dosering en/of een lange contacttijd. In Wervershoof zijn relatief twee ozondoseringen toegepast (0,7 en 1,0-1,1 gO₃/gDOC).

De algemene trend in verwijdering van antibiotica resistente bacteriën en genen komt overeen met voorgaand onderzoek (zie sectie 1.3.2.2. in dit rapport). Overigens is deze verwijdering minder groot vergeleken met andere ozonpilots en voorgaand onderzoek (zie sectie 1.3.2.2. in dit rapport). Geconcludeerd wordt dat ozon antibiotica resistente bacteriën en genen deels verwijderd, en dat een keramisch membraan noodzakelijk is voor verdere verwijdering van met name bacteriën.

4

TECHNOLOGY READINESS LEVEL (TRL)

Op basis van voorgaand onderzoek was de TRL bij aanvang van de studie in dit rapport TRL4^[1]. Met het afronden van Module 1 (kleine pilot C0.4) is TRL5 bereikt. Doordat de combinatie van technieken O_3/H_2O_2 , inline coagulatie en CMF zijn opgeschaald naar een 1 – 5 m³/h reactor met een full scale membraan, is TRL 6 gerealiseerd. De inbreng/dosering van ozon, type coagulatie, flux, vervuiling membraan, verhouding van technieken ten opzichte van elkaar en fluctuatie van effluentkwaliteit RWZI zijn hierbij onderzocht.

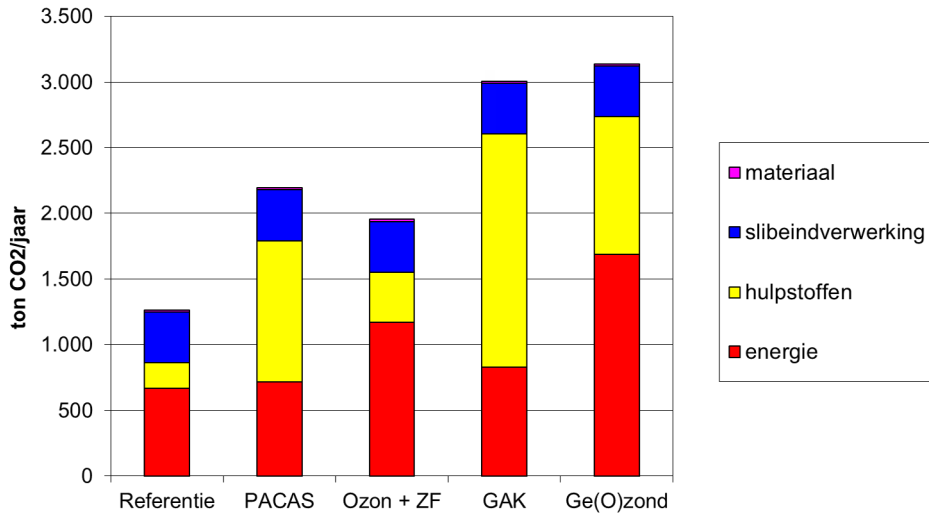
5

CO₂ FOOTPRINT (OP BASIS MODEL 2018)

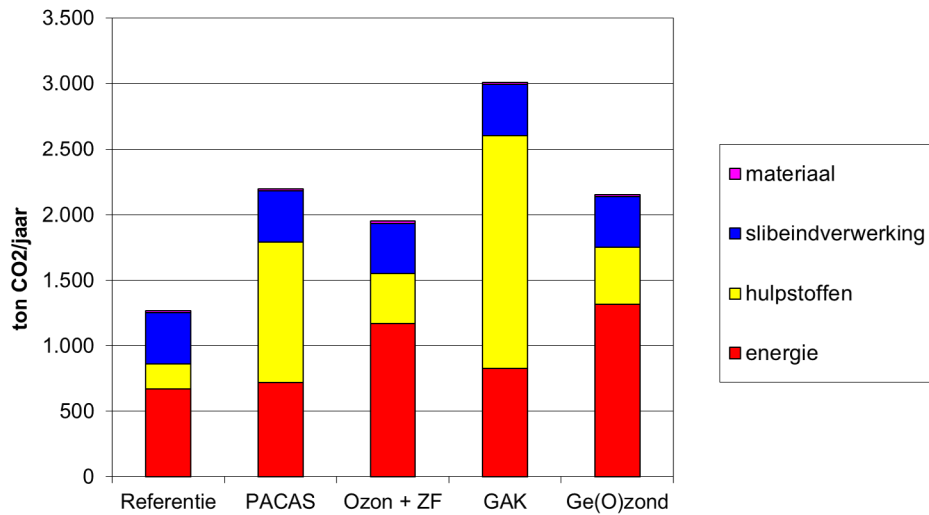
De uitgangspunten voor de berekening van de CO₂ footprint^{[bijlage A][bijlage B]} zijn als volgt:

- Er wordt een hogere waterkwaliteitsverbetering bereikt (bioassay-respons, deeltjes/organisch materiaal, verwijdering micro-organismen) in vergelijking met referentietechnieken CO₂ footprint die uitsluitend gericht zijn op verwijdering micro's uit afvalwater
- Standaard rwzi 11 mg/L DOC
- Opgenomen in de CO₂ footprint: O₃/(H₂O₂) – coagulatie – CMF. Geen nabehandeling
- Twee scenario's:
 - Hergebruik scenario: minimaal 95% omzetting gidsstoffen (bypassbehandeling)
 - Verwijderen micro's uit rwzi effluent volgens STOWA richtlijnen: minimaal 70% omzetting gidsstoffen voor 7 van de 11 gidsstoffen
- **Figuur 34: Hergebruik scenario (>95% verwijdering micro's behandeld effluent):**
Ozondosering 1.9/1 g/g O₃/DOC (21 mg/L)
 - 85-90% gidsstoffenverwijderingsrendement bij DWA ontwerppiek (bypass behandeling)
 - >99% gidsstoffenverwijderingsrendement van behandeld water (figuur 28)
- **Figuur 35: Verwijdering micro's rwzi effluent volgens STOWA richtlijnen (>70%):**
Ozondosering 0.6/1 g/g O₃/DOC
 - 70-75% gidsstoffenverwijderingsrendement bij DWA ontwerppiek (bypass behandeling)
 - 86% omzetting van behandeld water (figuur 27)
 - Inclusief coagulatie en CMF zodat twee scenario's vergeleken kunnen worden op basis van verschil in ozondosering.
 - Ondanks een lagere ozondosering die wordt gebruikt bij dit scenario ten opzichte van de referentie OZON+ZF (0.7/1 g/g O₃/DOC), is de CO₂ footprint hoger door met name de chemicaliën die gebruikt worden voor het coagulatieproces (10 mg/L FeCl₃ en pH correctie)^{[bijlage A][bijlage B]}
- Dosering H₂O₂ voor ozon AOP is 21 mg/L (1/1 g/g O₃/H₂O₂) (**hergebruikscenario**)
- Energieverbruik en factor omzetting O₂ naar O₃ is conform STOWA CO₂ footprint model
- Berekening chemicaliën coagulatie en CMF (chemische reiniging) conform PWNT engineering Heat&Mass methodologie
- Energieverbruik coagulatie/CMF is 0.05 kWh/m³ conform PWNT engineering Heat&Mass methodologie^[bijlage C]
- Energieverbruik mengenergie voor ozonisatie is 0.045 kWh/m³ (conform referentie Ozon+ZF)
- Chemicaliën voor coagulatie en reiniging CMF^{[bijlage A][bijlage B]}:
 - IJzer(III)chloride (coagulant)
 - Natronloog (pH correctie coagulatie)
 - Natriumhypochloriet (chemische reiniging membraanfiltratie)
 - Zoutzuur (chemische reiniging membraanfiltratie)
 - Waterstofperoxide (chemische reiniging membraanfiltratie)

FIGUUR 34 CO₂ FOOTPRINT TOTALE RWZI INCLUSIEF VERWIJDERING MICRO'S (HERGEBRUIKSCENARIO (>95% GIDSSTOFFENVERWIJDERING))



FIGUUR 35 CO₂ FOOTPRINT TOTALE RWZI INCLUSIEF VERWIJDERING MICRO'S (VERWIJDERING MICRO'S RWZI EFFLUENT VOLGENS STOWA RICHTLIJNEN (>70%))



6

KOSTEN (OP BASIS PRIJSPEIL 2018)

De uitgangspunten voor de berekening en vergelijking van de kosten^[bijlage D] zijn:

- Er wordt een hogere waterkwaliteitsverbetering bereikt (bioassay-respons, deeltjes/organisch materiaal, verwijdering micro-organismen) in vergelijking met referentietechnieken die uitsluitend gericht zijn op verwijdering micro's uit afvalwater
- Procestrein: O₃/(H₂O₂) – Coagulatie – CMF. Ook scenario 'verwijdering micro's >70%' is inclusief coagulatie en CMF
- Kosten procesinstallatie, civiele onderdelen en investeringskosten gebaseerd op intern rapport optie voor Google Agriport
- Personeel: 1.5 FTE
- Energie en chemicaliënverbruik conform hoeveelheden CO₂ footprint en kostprijs conform 'richtlijnen haalbaarheidsstudie onderzoeksprogramma microverontreinigingen uit afvalwater'.
- Onderhoudskosten 3% van de bouwkosten voor W/E/PA onderdelen en 0.5% civielkosten
- Er is rekening gehouden met een onvolledigheidspercentage van 25%.
- Over kale investeringskosten voor civiele, werktuigbouwkundige, elektrotechnische en procesautomatisering werkzaamheden is rekening gehouden met een opslag van 25%. Deze opslag bestaat uit kosten voor de aannemer om het werk uit te voeren, zoals algemene bouwplaatskosten, uitvoeringskosten, algemene kosten, winst en risico.
- Een percentage van 80% is aangehouden om bouwkosten naar stichtingskosten om te zetten. Deze bestaat uit kosten voor btw, onvoorzien, engineering, projectmanagement, directievoering, verzekeringen, tijdelijke voorzieningen tijdens ombouw en opstart, opleiding en communicatie.

TABEL 12 CO₂ FOOTPRINT, KOSTEN EN VERWIJDERINGSRENDEMENT GIDSSTOFFEN MINISTERIE INFRASTRUCTUUR & WATERSTAAT VOOR GE(O)ZOND PROCESTREIN EN REFERENTIE-TECHNIEKEN PACAS, OZON+ZF EN GAK

	Eenheid	PACAS	Ozon+ZF	GAK	Ge(O)zond (hergebruik)	Ge(O)zond (verwijdering micro's >70%)
CO ₂ Footprint	g CO ₂ /m ³ [1]	116	118	325	349	166
Kosten	€/m ³ [1]	0,05	0,17	0,26	0,67	0,64
Verwijderingsrendement gidsstoffen Min I&W	% [2]	70-75%	80-85%	80-85%	85-90% (86% bypass)	70-75% (86% bypass)

¹ Per m³ behandeld rioolwater oftewel de totale kosten of CO₂ emissie van de inzet van de aanvullende technologie gedeeld door het aantal behandelde m³.

² Verwijderingsrendement effluent rwzi ten opzichte van influent rwzi voor minimaal 7 van de 11 gidsstoffen benzotriazool, carbamazepine, diclofenac, gabapentine, hydrochloorthiazide, irbesartan, metoprolol, som 4- en 5-methyl-1H-benzotriazool, sotalol, trimethoprim, venlafaxine in elk 24h of 48h debiets- of tijdsproportioneel monster, waarbij rekening is gehouden met verblijftijd van het rioolwater in de rwzi

7

CONCLUSIE

Deze rapportage beschrijft de samenvatting van de onderzoeks- en pilotinspanningen welke de afgelopen 3 jaar geleverd als onderdeel van het innovatieprogramma microverontreinigingen uit RWZI-afvalwater IPMV. Deze inspanning was mogelijk met bijdragen van Hoogheemraadschap Hollands Noorderkwartier en PWN Waterbedrijf Noord-Holland. Periodieke voortgang is gerapporteerd in de BC Filtratie van STOWA. Het werk is gegund aan PWNT.

Belangrijkste doelstelling van dit project was het bepalen van de haalbaarheid van hoogwaardig hergebruik van behandeld RWZI effluent. Uitgangspunt was dat de waterkwaliteit van WRK zandfiltraat, zoals dat door PWN met conventionele waterbehandelingstechnologie uit IJsselmeerwater geproduceerd wordt (WRK kwaliteit), referentie is voor de bereiken waterkwaliteit voor hoogwaardig hergebruik. De technologische randvoorwaarden waren dat de inspanning beperkt zou worden tot technologieën als ozon, coagulatie en keramische microfiltratie.

Op basis van voorwerk en ervaringen elders, zijn deeldoelstellingen voor het onderzoek geformuleerd. Deze richten zich op het ozonproces, zowel ten aanzien van omzetting van OMV's als bromaatvorming (1), de membraanperformance, inclusief effecten van ozon en coagulatie (2), gerealiseerde waterkwaliteit met WRK kwaliteit als referentie (3), verkenning van de robuustheid van de procestrein ten aanzien van RWZI effluent waterkwaliteitsfluctuatie (DWA / RWA) (4) en een CO₂ footprint en kosteninschatting (5) op basis van het door STOWA beschikbaar gestelde raamwerk.

1. OZONPROCES

Omzetting gidsstoffen

Voor alle ozoninbrengsystemen (bench scale bellenkolom, pilot bellenkolom, pilot venturi) kan worden geconcludeerd dat >70% afbraak gidsstoffen behaald wordt. Medicijnen met een lage reactiesnelheidsconstante met ozon (Metformine en Iopromide) worden onder ozoncondities van 0.7/1 O₃/DOC <20% afgebroken. In het geval van hergebruikscenario's (ozoncondities 1.9/1 O₃/DOC) waarbij >95% afbraak gidsstoffen nodig is, worden Metformine en Iopromide >70% afgebroken.

Bromaatvorming

Voor de gidsstoflozingrichtlijn (>70% verwijdering voor 7 van de 11 gidsstoffen) is de bromaatvorming onder de limiet van 1 ug/L, waarbij ook waarden beneden 0,5 ug/L haalbaar bleken. Voor hogere afbraak omzetting gidsstoffen (>95% 7 van de 11) kan worden voldaan, maar vindt substantiële bromaatvorming plaats >20 ug/L.

Beperking bromaatvorming met ozon AOP (O₃/H₂O₂)

Voor hergebruik van RWZI effluent zijn hogere afbraakpercentages vereist; samenhangend met een hogere ozondosering. Deze hogere ozondoseringen zijn getest, waarbij zowel omzetting omv's als bromaatvorming zijn beschouwd. Op bench scale bellenkolom niveau is

vastgesteld dat een bromaatconcentratie van 18 ug/L teruggebracht kan worden naar niveaus <1 ug/ door het toepassen van een 0.25 H₂O₂/O₃ ratio. De resultaten van de bench scale experimenten zijn gebruikt voor het bepalen van de startcondities van het venturi dispersie-systeem op pilotschaal.

Ozon dispersie systemen

Op pilotschaal is vastgesteld dat met name verblijftijd en dispersie van ozon in het systeem van grote invloed is op de vorming van bromaat. Hierin bleken de bench scale experiment een ideaal situatie te vertegenwoordigen. Belangrijke observatie was dat de benodigde H₂O₂/O₃ voor beperking van bromaat bij de pilot venturi hoger is dan bij de bench scale beltenkolom. Op pilotschaal is bevestigd dat het type ozondispersiesysteem van groot belang is voor de hoeveelheid residueel ozon, benodigde H₂O₂/O₃ en daarmee bromaatvorming. Daarnaast leren de pilotexperimenten dat de plaats en het niveau van H₂O₂ dosering van belang is om het juiste evenwicht tussen beperking van de bromaatvorming en voldoende omzetting van de OMV's te realiseren.

2. MEMBRAANPERFORMANCE

Voorbehandeling met ozon

Ozonisatie kan naast oxidatie/AOP ook ingezet worden als voorbehandeling voor keramische microfiltratie ten behoeve van verbetering van de membraanperformance. Minimale fluxverbeteringen werden bereikt door ozondoseringen waarbij geen sprake is van residueel ozon. Pas wanneer substantiële niveaus van residueel ozon detecteerbaar zijn, wordt de stabiele flux tot wel 3x verhoogd. Aangezien substantiële concentraties opgelost ozon, bij aanwezigheid van bromide, leiden tot vorming van bromaat, zijn hoge ozondoseringen met residueel ozon tot gevolg niet wenselijk in het concept van hergebruik.

Voorbehandeling ozon + coagulatie

Door het implementeren van coagulatie (10 mg/L Fe³⁺ en pH 6.8 of 7.4) na ozonisatie, kan een stabiel membraanproces worden bereikt zonder aanwezigheid van residueel ozon vlak voor het membraan. Residueel ozon is daarmee geen vereiste voor een stabiele bedrijfsvoering. Ozon AOP (O₃/H₂O₂), waarbij residueel ozon wordt voorkomen, is in combinatie met in-line coagulatie geschikt in het hergebruik zuiveringsconcept.

3. WATERKWALITEIT

Het referentiekader van het hergebruik scenario is waterkwaliteit van het WRK systeem in Noord-Holland. WRK water dient als bron voor grote industriële processen zoals bij TATA steel en Crown Van Gelder. Hier dient het water hoofdzakelijk als voeding voor verdere zuivering. Daarnaast heeft het WRK water een rol in de drinkwatervoorziening waar het geschikt moet zijn voor infiltratie en dient als voeding voor nabehandeling met ultrafiltratie (UF) en omgekeerde osmose (RO) membranen.

Voor de industriële toepassing is het niveau van ionen, met name chloride en sulfaat, maatgevend. In de hergebruikscenario's is gebleken dat de sulfaatconcentratie van behandeld RWZI effluent in de pilot op Wervershoof niet altijd voldoet aan deze eis.

Voor de infiltratievariant voor drinkwaterbereiding, geldt ten aanzien van ionen hetzelfde als voor de industriële toepassing. Daarnaast zal de omzetting van OMV's altijd op gespannen voet staan met de bromaatvorming. Dit geldt zeker voor OMV's waarvan de reactiesnelheidsconstante voor hydroxylradicalen laag is. Tenslotte is het ozon-coagulatie-keramische micro-

filtratieproces niet altijd voldoende in staat het organische stof gehalte (DOC) te verlagen tot het niveau in het WRK systeem.

In een toepassing waarbij dit voorbehandelde RWZI effluent gevoed wordt aan een UF-RO membraaninstallatie of zelfs direct aan een RO installatie, voldoet de waterkwaliteit hier goed aan. Verkennend werk ten aanzien van de membraanvervuilingpotentie van het geproduceerde water van hergebruik scenario liet zien dat deze iets lager was dan de membraanvervuilingpotentie van het WRK water. Het betrof hier overigens alleen de MFI methode; lange termijn effecten zoals biofouling maakten geen onderdeel van de inspanning uit.

De waterkwaliteit na het hergebruikscenario is naast de bovengenoemde kritisch gebleken parameters, ook beoordeeld op effectmetingen en microbiologische parameters, waaronder antibiotica resistentie. Hieruit bleek dat het effluent van het hergebruikscenario hetzelfde of beter scoorde dan het WRK water.^[7]

De bijdrage van de verschillende processtappen op de waterkwaliteit zijn als volgt: de coagulatie voegt chloride en eventueel sulfaat toe, afhankelijk van de dosering. Gebleken is dat de sulfaat en chloride niveaus in het RWZI effluent veruit de grootste invloed op de ionenbalans hebben. Geen van de gebruikte processtappen biedt een barrière voor ionen. Dat is inherent aan de proceskeuze en dient in nageschakelde processen zoals RO opgevangen te worden.

De combinatie van coagulatie en keramische microfiltratie leidt met name tot een verbeterde logverwijdering van (natuurlijke) virussen. Keramische microfiltratie biedt een robuuste, vaak absolute, barrière tav deeltjes protozoa en bacteriën. De ozonbehandeling is goed in staat OMV's tot het juiste niveau om te zetten. Ook de reactieproducten bleken geen response in bioassays te geven. Veel aandacht is gegeven aan de vorming en mitigatie van bromaat, gevormd uit bromide in het RWZI effluent. De ozonbehandeling heeft beperkt effect op het DOC niveau; wel is waargenomen dat het DOC door ozonbehandeling een hogere UVT en lagere kleur krijgt.

Overall wordt geconcludeerd dat met het proces ozon, coagulatie, keramische microfiltratie uit RWZI effluent van HHNK RWZI Wervershoof, niet altijd de WRK water kwaliteit geëvenaard kan worden. Wel biedt de bereikte waterkwaliteit voldoende handvatten voor hoogwaardig hergebruik.

4. ROBUUSTHEID PROCESTREIN

De membraanperformance is van groot belang voor de beoordeling van de robuustheid van de procestrein. Op pilotschaal is vastgesteld dat de procescondities voor ozonisatie en coagulatie ten behoeve van de waterkwaliteitsverbetering zoals hierboven beschreven, ook leidt tot een stabiele procesvoering van de keramische microfiltratie. Dit geldt met name voor DWA condities. Bij hevige RWA condities (RWA/DWA 2.6/1 kan er sprake zijn van minder verblijftijd in de zuivering en uitdagingen wat betreft het verdelingsmechanisme van de nabezinkers waardoor de troebelheid van het RWZI effluent hoger blijkt in sommige gevallen (troebelheid tot 100 mg/L is gemeten op de troebelheidssensor). Dit leidt tot een instabiel membraanproces. Voor een robuust systeem van de nageschakelde technieken dient het hoofdproces van de rwzi op orde te zijn, dat wil zeggen dat slibuitspoeling voorkomen dient te worden zodat de membranen niet in korte tijd vervuild worden.

Het reinigingsregime (terugspoeling met filtraat, afgewisseld door een chemische reiniging met HCl/H₂O₂ of hypochloriet) blijkt goed in staat om na een filtratiecyclus de stabiele flux te handhaven. Het is gebleken op pilotschaal dat kan worden gevarieerd in filtratietijd met behoud van een stabiel proces. Wanneer het membraan vervuild is en een ‘cleaning in place’ (CIP) genoodzaakt is, is gebleken dat een reiniging in een recirculatiecyclus met geozoniseerd water zeer effectief is.

De temperatuur van het te behandelen water is doorgaans een belangrijke parameter voor de membraanperformance. Het is bekend dat door het verschil in viscositeit van het water bij zeer lage temperaturen in de winter, sneller membraanvervuiling optreedt en een lagere flux wordt gehanteerd. Gedurende de winterperiode heeft de pilot gedraaid op RWZI effluent dat was afgekoeld in een buffervat. De membraanperformance vertoonde in die periode slechtere prestaties in vergelijking met warmere periodes.^[6]

5. CO₂ FOOTPRINT EN KOSTEN

De procestrein O₃/H₂O₂ – coagulatie – CMF heeft een grotere CO₂ footprint in vergelijking met de referentietechnieken PACAS, Ozon+ZF en GAK. Er is een aantal redenen waarom de vergelijking met de referentietechnieken niet volledig is. Het doel van de Ge(O)zond procestrein is namelijk niet uitsluitend gericht op verwijderen van medicijnresten conform de gidsstoflozingsrichtlijn van 7 van de 11 gidsstoffen > 70%. Naast dat wordt gestreefd naar >95% afbraak van gidsstoffen in een hergebruik scenario, vormt de procestrein O₃/H₂O₂ – coagulatie – CMF onder andere ook een barrière tegen micro-organismen. Het hele spectrum van microverontreinigingen is belangrijk om te beschouwen met het oog op hergebruik. Voorts wordt bij hergebruik CO₂ uitstoot vermeden door voorkoming van voorbehandeling methodes ten behoeve van WRK, (halffabricaat) drink- of industrie/koel water. Dat is niet opgenomen in de CO₂ footprint zoals in dit rapport gepresenteerd.

Het alternatief van de anaerobe actieve kool als nabehandeling na oxidatie en voor reductie van bromaat is technologisch zeker interessant, maar wordt in dit scenario / deze rapportage niet beschouwd.

8

DISCUSSIE

Gedurende het project, is het regelgevingskader sterk ontwikkeld en is dit nog steeds in ontwikkeling. Het betreft hier niet zozeer regelgeving ten aanzien van hoogwaardig hergebruik van RWZI effluent, daar is met ‘Transitie in de Waterketen’^[8] een goede inventarisatie van barrières en mogelijkheden gemaakt, maar de regelgeving voortvloeiend uit de hotspot analyse en de toepassing van ozon voor medicijnrestenverwijdering. Met name regelgeving ten aanzien van maximale niveaus van bromaat in oppervlaktewater^[9], heeft grote invloed op de uiteindelijke beoordeling van het onderzochte concept.

De plaats en hoeveelheid van peroxide-inbreng in relatie tot de verschillende ozon dispersie-systemen lijkt van belang te zijn voor de goede balans tussen bromaat mitigatie en hydroxyl radicaal omzetting van de target stoffen. Dit is een kennislacune en wordt momenteel opgevuld met de demonstratie installatie van HHNK op Wervershoof en pilot schaal ozontoe-passingen op rwzi effluent. Het is gebleken dat door verschillen in schaalgrootte en uitvoeringsvormen, in mindere mate een vergelijking is te maken tussen bench scale ozonisatie en pilot scale ozonisatie op het gebied van residueel ozon en bromaatvorming.

Een mogelijke manier om de hoeveelheid residueel ozon te beperken met een lagere H_2O_2/O_3 voor venturi systemen zou zijn om een 2-trap venturi dispersie te implementeren, waarbij in de eerste stap een bepaalde hoeveelheid ozon wordt gedoseerd lager dan de ozonbehoefte van de watermatrix, zodat er nog geen opgelost ozon aanwezig is en dus minimale bromaatvorming. In de tweede trap wordt dan de extra benodigde ozon gedoseerd in combinatie met H_2O_2 ten behoeve van maximale afbraak van medicijnen, efficiënt gebruik van chemicaliën en minimale bromaatvorming.

Alhoewel een stabiele bedrijfsvoering is aangetoond in verschillende periodes voor de proces-trein ozon-coagulatie-keramische membraanfiltratie, zorgen extreme RWA condities waarbij de troebelheid van het RWZI effluent zeer hoog is voor een instabiel proces. Onderzoek naar optimale coagulatieregimes voor troebelheidverwijdering in plaats van organische stofverwijdering is wordt aanbevolen. Dit is belangrijk in de doorvertaling naar het full scale concept. Een startpunt zou zijn om naar troebelheidsverwijdering als functie van ijzerdosering bij een $pH > 8$ te beginnen. Mogelijk leidt de hoge pH conditie ook tot minder opgelost ozon en daarmee lagere bromaatconcentraties na ozonisatie.

De temperatuur van het te behandelen water is doorgaans een belangrijke parameter voor de membraanperformance van de keramische membranen. Aangezien het RWZI effluent op Wervershoof normaal gesproken niet onder de 10 graden Celsius komt (ook niet in de winterperiode), is het risico voor de robuustheid van de proces-trein op dit vlak beperkt.

Het proces ozon, coagulatie, keramische microfiltratie uit RWZI effluent van HHNK RWZI Wervershoof biedt al met al met de bereikte waterkwaliteit voldoende handvatten voor hoogwaardig hergebruik.

9

LITERATUURLIJST

- [1] Haalbaarheidsstudie Ge(O)zond (2020) STOWA 2020-25. ISBN 978.90.5773.904.0
- [2] Bram Delfos (2019). Impact of ozonation and O₃/H₂O₂ advanced oxidation on degradation of pharmaceuticals in waste water treatment plant effluent. Wetsus
- [3] Dan Farley (2016). Effects of ozonation during ceramic microfiltration of water containing natural organic matter. University of New Hampshire
- [4] Meghan White (2018). Impact of coagulation and ozonation pretreatment on ceramic microfiltration. University of New Hampshire
- [5] Marvin Ouma (2021). Coagulation and ozonation as pretreatment to optimise the performance of ceramic microfiltration. Wetsus
- [6] Nicola Elardo (2022). Pretreatment optimization for ceramic microfiltration with ozonation and coagulation for the reuse of wastewater effluent. University of New Hampshire
- [7] Cheryl Bertelkamp et al. (2019). Sluiten van de watercyclus Noord-Holland (deel 1). <https://library.kwrwater.nl/publication/61261355/>
- [8] Judith Hoogenboom en Loek de Bonth.(2020) Transitie circulaire waterketen. VanWaarde
- [9] Smit, C.E. (2021) Risicogrenzen voor bromaat in oppervlaktewater. Afleiding volgens de methodiek van de Kaderrichtlijn Water. *RIVM rapport 2021-0101*