

stowa

# PILOT ONDERZOEK BEWEGEND BED ADSORPTIE



RAPPORT

2010  
05

PILOT ONDERZOEK  
BEWEGEND BED ADSORPTIE

STOWA

2010

05

ISBN 978.90.5773.457.1



Publicaties van de STOWA kunt u bestellen op [www.stowa.nl](http://www.stowa.nl)

# COLOFON

Amersfoort, 2010

UITGAVE STOWA, Amersfoort

## PROJECTUITVOERING

Dhr. J. Weijma, Paques BV  
Dhr. R. Prins, Paques BV  
Dhr. S. Kuitert, Paques BV  
Dhr. T. Flaming, Tauw, gedetacheerd bij Waterschap Groot Salland  
Dhr. H.M. van Veldhuizen, Waterschap Groot Salland thans Waterschap Vallei en Eem  
Dhr. W. van Tongeren, TNO Bouw&Ondergrond  
Dhr. J.W. Assink, TNO Bouw&Ondergrond  
Dhr. R. Bisselink, TNO Bouw&Ondergrond  
Dhr. J.H. Hanemaaijer, TNO Bouw&Ondergrond  
Dhr. N. Kuipers, TNO Bouw & Ondergrond  
Mevr. A. te Kloeze, Witteveen+Bos  
Dhr. P. Postma, Witteveen+Bos  
Dhr. W. Zijlstra, Witteveen+Bos

## BEGELEIDINGSCOMMISSIE

Mevr. M. Bechger, Waternet  
Dhr. B. Bult, Wetterskip Fryslân, (voorzitter)  
Dhr. R. van Dalen, Waterschap Veluwe  
Dhr. J. van den Dikkenberg, Norit  
Dhr. J.J.M. den Elzen, Hoogheemraadschap van Rijnland  
Dhr. J. de Jonge, Waterschap De Dommel  
Dhr. E. Koreman, PWN  
Dhr. G. Rijs, Waterdienst  
Mevr. S. M. Scherrenberg, TU Delft  
Mevr. C.A. Uijterlinde, STOWA  
Dhr. D. de Vente, Waterschap Regge en Dinkel

DRUK Kruyt Grafisch Adviesbureau

STOWA rapportnummer 2010-05  
ISBN 978.90.5773.457.1

# SAMENVATTING

Het doel van het hier beschreven onderzoek is het vaststellen van de technische en economische haalbaarheid van de Bewegend Bed Adsorptie (BBA)-technologie voor verwijdering van organische microverontreinigingen uit de -afloop nabezinktank (ANBT). Hierbij is poederkool het toegepaste adsorptiemiddel. Het onderzoek heeft belangrijke informatie opgeleverd over de kansen en haalbaarheid van de BBA-technologie, maar ontwerpcriteria voor een praktijkinstallatie zijn nog onvoldoende bekend. Hiervoor is meer kennis nodig over het storende effect van componenten aanwezig in ANBT, zoals opgeloste organische stoffen en colloïdaal materiaal. Ook is optimalisatie van het gevonden positieve coagulanteneffect vereist. Met geoptimaliseerde coagulatie is vergaande verwijdering (>90%) van organische microverontreinigingen zoals Sulfamethoxazol en Gemfibrozyl uit ANBT wellicht mogelijk bij economisch goede procesinstellingen (10 m/h filtratiesnelheid, 15 mg/l poederkool).

Het onderzoek is in 2006 begonnen door de partners STOWA, Waterschap Groot Salland, Paques BV en TNO Bouw & Ondergrond. Dit onderzoek past in de bredere ontwikkeling van nabehandelingstechnieken als voorbereiding op de Europese Kaderrichtlijn Water (KRW). Deze nieuwe richtlijn moet er toe leiden dat de kwaliteit van het oppervlakte- en grondwater in Europa uiterlijk in 2027 op orde komt voor ecologische parameters, welke onder andere worden beïnvloed door de parameters stikstof en fosfaat, maar ook door chemische parameters zoals zware metalen en organische microverontreinigingen. RWZI's zijn puntbronnen zijn voor verontreinigingen op oppervlaktewater. Vergaande zuivering kan in sommige gevallen een belangrijke bijdrage leveren aan verbetering van de waterkwaliteit. Het hier beschreven onderzoek richt zich primair op adsorptie aan poederkool van organische microverontreinigingen uit ANBT. Daarnaast wordt ook de adsorptie van zware metalen geëvalueerd.

Het BBA-concept berust op adsorptie in tegenstroom, waarbij het minst vervuilde water in contact staat met het minst beladen kool, wat theoretisch leidt tot effectieve adsorptie. Continu zandfilters, zoals het Astrasand filter, zijn geschikt om actief kool in tegenstroom met ANBT te brengen volgens het BBA-concept. Hiertoe wordt het poederkool in het bovenste deel van het zandbed gebracht en daar homogeen over het oppervlak verdeeld. Het poederkool wordt in de poriën van het zandbed vastgehouden, en beweegt dus ook met dit zandbed in neerwaartse richting. Aangezien het water in opwaartse richting het zandbed/poederkool doorstroomt, wordt op deze wijze de tegenstroomadsorptie gerealiseerd. Continu zandfilters worden al breed toegepast voor denitrificatie en defosfatering van ANBT (afzonderlijk of simultaan). Integratie van het BBA-concept in continu zandfilters biedt hierdoor de mogelijkheid voor vergaande verwijdering van een breed spectrum aan verontreinigingen.

De ANBT-matrix kan de adsorptie negatief beïnvloeden, door competitieve adsorptie van opgelost organisch koolstof (DOC) aan actief kool en verstopping van poriën met colloïdaal materiaal. Dit beïnvloedt de technologische en economische haalbaarheid van kooladsorptie. Daarom wordt het effect van de ANBT-matrix op poederkooladsorptie nader in kaart gebracht. Naast praktijkonderzoek is een adsorptiemodel ontwikkeld voor het verbeteren van het inzicht in de technologische mogelijkheden van het BBA-proces.

Voor het onderzoek zijn vijf onderzoeksvragen geformuleerd:

- 1 Wat is de technologische effectiviteit van BBA?  
De doelstelling van het huidige onderzoek is het vaststellen of toepassing van het BBA-concept onder praktijkcondities daadwerkelijk leidt tot effectieve adsorptie. Ter vergelijking is ook adsorptie onderzocht in een referentie-pilot, bestaande uit een geroerde tank (CSTR) waaraan poederkool wordt gedoseerd gevolgd door een continu zandfilter.
- 2 Wat is het effect van filtratiesnelheid, kooldosering en coagulantdosering op effectiviteit van BBA?  
Toepasbare filtratiesnelheden en kooldoseringen zijn bepalend voor de economische haalbaarheid. Coagulantdosering voor chemische defosfatering maakt de techniek competitiever wanneer P-verwijdering van ANBT wordt gevraagd.
- 3 Wat is het effect van de ANBT-matrix op de adsorptie aan poederkool?  
Dit verschijnsel is in een serie schudproeven onder laboratorium condities onderzocht, waarbij adsorptie uit ANBT is vergeleken met adsorptie uit kraanwater gezuiverd met reverse osmose (RO-water), of ANBT verdund met RO-water.
- 4 Kan BBA-adsorptie met een mathematisch model worden beschreven?
- 5 Wat zijn de behandelkosten (€/m<sup>3</sup>) voor BBA? Als uitgangspunt zijn hierbij de karakteristieken van RWZI Raalte (600 m<sup>3</sup>/h DWA, 81.270 i.e. ) gehanteerd.

In flankerend onderzoek (bureaustudie) is geëvalueerd wat de mogelijkheden van verwerking van verbruikt kool op de RWZI zijn, uitgaande van een referentie RWZI van 100.000 i.e. Ook de eventuele uitspoeling van fijne poederkooldeeltjes is in flankerend onderzoek bekeken.

Het pilotonderzoek vond plaats op RWZI Horstermeer, en is gefaciliteerd door Waternet. De pilotinstallaties werden gevoed met de ANBT. Voorafgaand aan het onderzoek bestond er onzekerheid over de aanwezigheid en meetbaarheid van relevante organische microverontreinigingen in de ANBT van RWZI Horstermeer. Daarom zijn twee modelstoffen als kunstmatige microverontreinigingen gedoseerd. Het betrof de geneesmiddelen Gemfibrozyll (stimuleert vetverbranding) en Sulfamethoxazol (antibioticum). Het in de pilots gebruikte poederkooltype was Jacobi Colorsorb G9, deze bleek op basis van voorbereidend labonderzoek het meest geschikte poederkool van de geteste koolsoorten.

Voorafgaand aan de uitvoering van het BBA-pilotonderzoek is een verdeelsysteem ontwikkeld waarmee een slurry van poederkooldeeltjes (1%) in het zandbed van het filter kan worden gebracht. De kool werd éénmalig gebruikt en werd niet geregenereerd. De effectieve bedhoogte van het BBA-pilotfilter bedroeg 3,6 m, het filtratie-oppervlak was 0,07 m<sup>2</sup>. In de referentie-pilot vond adsorptie plaats in een geroerd vat van 1 m<sup>3</sup>. Vanuit de geroerde tank werd gepompt naar een continu-zandfilter met oppervlak 0,7 m<sup>2</sup>.

De onderzoeksresultaten zijn per onderzoeksvraag samengevat.

### 1) WAT IS DE TECHNOLOGISCHE EFFECTIVITEIT VAN BBA?

Bij een contacttijd water-kool in het BBA-filter van 17 minuten en 30 mg/l kooldosering werd Gemfibrozyll verwijderd van 3,5-9,6 µg/l naar 0,3-2,9 µg/l, met een gemiddeld rendement van 80%. Sulfamethoxazol werd verwijderd van 3,7-6,8 µg/l naar 0,5-2,9 µg/l, met gemiddeld

rendement van 77%. De resultaten voor metaalverwijdering zijn indicatief als gevolg van de beperkte meetreeks. Koper werd redelijk goed verwijderd in de BBA-pilot, van 2-8 µg/l naar 1-2 µg/l. MTR-kwaliteit lijkt daarmee haalbaar in dit concentratiebereik. Nikkel en Zink werden niet verwijderd, bij ingaande concentraties tot respectievelijk 3 en 50 µg/l.

In de referentiepijl met continu geroerde tank was de verwijdering van de modelstoffen bij dezelfde contacttijd (17 minuten in de CSTR, exclusief eventuele contacttijd in het zandbed) en kooldosering (30 mg/l) vergelijkbaar: Gemfibrozyl werd verwijderd van 0,5-6,4 µg/l naar 0,1-2,6 µg/l (gemiddeld rendement 71%), en Sulfamethoxazol werd verwijderd van 2,1-4,1 µg/l naar 0,7-1,9 µg/l (gemiddeld rendement 66%). De rendementen in de referentiepijl blijken beperkt lager (10-15%) te zijn.

Voor beide procesvarianten blijkt vergaande verwijdering van de modelstoffen (rendement >90%) niet mogelijk bij de toegepaste procesinstelling (poederkooldosering, contacttijd).

De verwijdering van Koper en Nikkel was in beide pilots gelijk; ook in de CSTR werd Koper verwijderd van 2-8 µg/l naar 1-2 µg/l, terwijl Nikkel niet werd verwijderd. In de referentiepijl vond wel enige Zinkverwijdering plaats (4-18 µg/l) bij ingaande concentraties van 24 tot 53 µg/l, dit in tegenstelling tot de BBA-pilot (geen Zinkverwijdering).

Het verwachte voordeel van BBA ten opzichte van adsorptie in het CSTR-proces kon dus in de pilottesten onder genoemde condities niet altijd worden bevestigd. Hiervoor is geen verklaring gevonden.

## **2) WAT IS HET EFFECT VAN FILTRATIESNELHEID, KOOLDOSERING EN COAGULANTDOSERING OP EFFECTIVITEIT VAN BBA?**

In de BBA-pilot zijn filtratiesnelheden van 5 en 10 m/h toegepast, resulterend in een contacttijd poederkool-ANBT van respectievelijk 17 en 8 minuten. Bij de langere contacttijd werd met kooldosering 30 mg/l circa 10% meer modelstof verwijderd (Gemfibrozyl respectievelijk 80% en 73%, Sulfamethoxazol respectievelijk 77% en 67%). Onder de toegepaste condities is er dus hooguit sprake van een beperkt effect van contacttijd/filtratiesnelheid op het rendement.

Verlaging van de kooldosering (van 30 naar 15 mg/l) bij een contacttijd van 8 minuten verlaagt het rendement van de beide modelstoffen. Het rendement voor Gemfibrozyl nam af van 73% naar 50%, bij een gemiddelde ingaande concentratie van respectievelijk 3,4 µg/l en 2,2 µg/l. Voor Sulfamethoxazol nam het rendement af van 67% naar 57%, bij een gemiddelde ingaande concentratie van respectievelijk 2,8 µg/l en 2,4 µg/l.

Coagulantdosering (Aluminium, 2 mg/l) had een positief effect op het verwijderingsrendement van de modelstoffen bij een contacttijd van 8 minuten en bij een kooldosering van zowel 15 mg/l als 30 mg/l. Bij 30 mg/l nam het rendement voor Gemfibrozyl toe van 73% naar 90%, bij gemiddelde ingaande concentratie van respectievelijk 3,4 µg/l en 1,7 µg/l. Voor Sulfamethoxazol nam het rendement toe van 67% naar 80%, bij vrijwel gelijke gemiddelde ingaande concentratie van respectievelijk 2,8 µg/l en 2,9 µg/l.

Ook bij 15 mg/l kooldosering bleek dit positief effect. Het rendement voor Gemfibrozyl nam toe van 50% naar 76%, (gem. ingaande concentratie respectievelijk 2,2 µg/l en 3,1 µg/l), voor Sulfamethoxazol nam het rendement toe van 57% naar 67% (gem. ingaande concentratie respectievelijk 2,4 µg/l en 4,2 µg/l).

Het positieve effect van coagulantdosering betreft waarschijnlijk een indirect verband; het gedoseerde polyaluminiumchloride coaguleert stoffen uit ANBT (opgelost organisch koolstof, colloïdalen) welke de kooladsorptie negatief beïnvloeden door competitieve adsorptie of blokkering van poriën. De afscheiding van de coaguleerde stoffen vindt vooral in het onderste deel van het zandbed plaats via fysische afvang van gecoaguleerde vlokjes. Op het moment dat het water de adsorptiezone instroomt, is het water dus gedeeltelijk of geheel ontdaan van de storende stoffen. Coagulatie van modelstoffen is op basis van de literatuur onwaarschijnlijk.

### **3) WAT IS HET EFFECT VAN DE ANBT-MATRIX OP DE ADSORPTIE?**

In een serie schudproeven werd bevestigd dat poederkooladsorptie van Sulfamethoxazol en Gemfibrozyl in de ANBT-matrix trager verloopt dan in kraanwater gezuiverd met omgekeerde osmose. Ook de belading van kool met modelstoffen bij evenwicht ligt bij gelijke omstandigheden veel (orde van grootte 10-100) lager in ANBT. Ditzelfde gold voor Atrazine, een in een eerdere fase van het onderzoek geselecteerde modelstof, waarvan het gebruik in het pilotonderzoek uiteindelijk niet werd toegestaan door de vergunningverlener.

In schudproeven werd ook vastgesteld dat coagulatie een positief effect heeft op de adsorptiekinetiek van Sulfamethoxazol en Gemfibrozyl, zoals ook in de BBA-pilot werd vastgesteld. Bij een contacttijd van 8,5 minuten werd Gemfibrozyl zonder coagulatie van 3,0 µg/l naar 2,4 µg/l verwijderd, met coagulatie van 3,0 µg/l naar 2,0 µg/l (rendement van 20% naar 33%). Sulfamethoxazol werd zonder coagulatie van 3,0 µg/l naar 2,9 µg/l verwijderd, met coagulatie van 3,0 µg/l naar 1,5 µg/l (rendement van 3% naar 50%). Ter vergelijking; in de BBA-pilot bedroeg het gemiddelde rendement voor Gemfibrozyl zonder en met coagulant respectievelijk 50% en 76%, voor Sulfamethoxazol respectievelijk 57% en 67%. In de BBA-pilot worden bij deze condities (15 mg/l kool, 8 minuten contacttijd) veel hogere rendementen gevonden dan in de schudproeven (een vorm van meestroomadsorptie), zowel met als zonder coagulantdosering. Dit wijst op een effectievere adsorptie onder tegenstroomcondities bij de genoemde pilotcondities.

### **4) KAN BBA-ADSORPTIE MET EEN MATHEMATISCH MODEL WORDEN BESCHREVEN?**

In de modelontwikkeling is een bestaand 'shrinking core' model aangepast en verder verfijnd. Met dit model is inzicht verkregen in het effect van de kinetiek van het proces (diffusielimitatie) en het effect van deeltjesgrootte van de poederkool. De voorspellende waarde van het mathematisch model is echter gering omdat storende effecten van de ANBT matrix niet zijn verdisconteerd. Het kwantitatief vaststellen van het mechanisme van deze matrixeffecten is een zeer complexe opgave. Wellicht dat de effecten op basis van relatief eenvoudig meetbare (verzamel)parameters modelmatig kunnen worden beschreven. Verdere modelontwikkeling zou zich hierop kunnen richten.

### **5) WAT ZIJN DE BEHANDELKOSTEN (€/M<sup>3</sup>) VOOR BBA?**

De economische evaluatie van de BBA-technologie is uitgevoerd op basis van de karakteristieken van de afloop NBT van RWZI Raalte (DWA 600 m<sup>3</sup>/h, 81.270 i.e.). In deze economische evaluatie is de BBA-techniek vergeleken met de referentieprocesopzet waarin adsorptie aan kool voorafgaand aan zandfiltratie plaats in een geroerde tank. Het BBA-ontwerp leidt tot behandelkosten van 0,18 €/m<sup>3</sup>, voor het CSTR-proceest bedraagt dit 0,19 €/m<sup>3</sup>. Het verschil wordt vooral veroorzaakt door hogere jaarlijkse kapitaals- en onderhoudlasten voor de CSTR-opzet, en in mindere mate door verschillen in kosten voor energie en bedrijfsvoering.

**FLANKEREND ONDERZOEK***Doorslag van poederkool in zandfilter*

Poederkool heeft een kenmerkende gemiddelde deeltjesgrootte van 1-100 µm, maar deeltjes kleiner dan 1 micron zijn waarschijnlijk ook aanwezig in de meeste poederkooltypes. Onderzoek toonde aan dat doorslag van fijne deeltjes optreedt, maar de resterende troebelheid in het BBA-filtraat bleef over het algemeen beperkt bleef tot < 2 NTU. Het onderzoek toonde ook aan dat er waarschijnlijk weinig slijtage optreedt van poederkool in het zandbed. De aanwezigheid van kleine hoeveelheden kool in het BBA-filtraat is een mogelijk struikelblok voor BBA-toepassing. De effecten op het ontvangende oppervlaktewater en de mogelijkheden uitspoeling van fijne kooldeeltjes verder te beperken verdienen daarom speciale aandacht in verdere ontwikkeling van het BBA-proces.

*Verwerking verbruikte poederkool op de RWZI*

In een bureaustudie is geëvalueerd hoe het verbruikte kool optimaal op de RWZI verwerkt kan worden. De meest optimale verwerkingsroute voor een RWZI met een voorbezinktank is dosering bij het influent. De toename aan droge stof in de sliblijn naar de gisting bedraagt circa 6 %. De goede werking en effluentkwaliteit van de RWZI wordt niet beïnvloed. Bij een RWZI zonder voorbezinktank kan het verbruikte kool het beste aan de actief-slibtank worden toegevoegd. In dat geval verminderd de biologische capaciteit van de RWZI doordat een deel van het actief-slibvolume wordt ingenomen door poederkool. Een mogelijk positief effect bij dosering in de actief-slibtank is dat er extra verwijdering van microverontreinigingen plaatsvindt. Uiteraard kan in de praktijk de keuze voor de verwerkingroute situatiespecifiek zijn. De jaarlijkse kosten in de sliblijn bedragen circa 0,33 €/ie a 136 g TZV.



# DE STOWA IN HET KORT

De Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer, kortweg STOWA, is het onderzoeksplatform van Nederlandse waterbeheerders. Deelnemers zijn alle beheerders van grondwater en oppervlaktewater in landelijk en stedelijk gebied, beheerders van installaties voor de zuivering van huishoudelijk afvalwater en beheerders van waterkeringen. Dat zijn alle waterschappen, hoogheemraadschappen en zuiveringsschappen en de provincies.

De waterbeheerders gebruiken de STOWA voor het realiseren van toegepast technisch, natuurwetenschappelijk, bestuurlijk juridisch en sociaal-wetenschappelijk onderzoek dat voor hen van gemeenschappelijk belang is. Onderzoeksprogramma's komen tot stand op basis van inventarisaties van de behoefte bij de deelnemers. Onderzoekssuggesties van derden, zoals kennisinstituten en adviesbureaus, zijn van harte welkom. Deze suggesties toetst de STOWA aan de behoeften van de deelnemers.

De STOWA verricht zelf geen onderzoek, maar laat dit uitvoeren door gespecialiseerde instanties. De onderzoeken worden begeleid door begeleidingscommissies. Deze zijn samengesteld uit medewerkers van de deelnemers, zonodig aangevuld met andere deskundigen.

Het geld voor onderzoek, ontwikkeling, informatie en diensten brengen de deelnemers samen bijeen. Momenteel bedraagt het jaarlijkse budget zo'n 6,5 miljoen euro.

U kunt de STOWA bereiken op telefoonnummer: 033 - 460 32 00.

Ons adres luidt: STOWA, Postbus 2180, 3800 CD Amersfoort.

Email: [stowa@stowa.nl](mailto:stowa@stowa.nl).

Website: [www.stowa.nl](http://www.stowa.nl)

# SUMMARY

The aim of the research described in this report was to assess the technical and economical feasibility of the Moving Bed Adsorption (MBA) technology for removal of organic micropollutants from municipal effluent (secondary clarifier effluent). Powdered activated carbon was used as adsorption agent. The research yielded valuable information on the feasibility of the MBA-technology, however design criteria for a full-scale installation could not be assessed sufficiently. For further development of MBA more knowledge is needed about the effect of components present in the secondary clarifier effluent, such as dissolved organic matter and colloidal material, on the adsorption. Also optimization of the observed positive effect of coagulant dosing is required. With optimized coagulation a high removal efficiency (>90%) of organic micropollutants such as Sulfamethoxazol and Gemfibrozyl from secondary clarifier effluent might be possible at economic favorable process conditions (10 m/h filtration rate, 15 mg/l dosed powdered activated carbon).

The research was started in 2006 by the project partners STOWA, Waterschap Groot Salland (Waterboard), Paques BV and TNO Bouw & Ondergrond. This research fits in the more broad development of polishing technologies in preparation of the European Framework Directive. This new Directive must result in a good ecological quality of surface and groundwater in Europe before 2027, amongst others for the parameters nitrogen and phosphate, but also for heavy metals and a number of organic micropollutants. Municipal waste water treatment plants are point sources for pollutants emitted to surface water. Nearly complete removal of pollutants can, in some cases, contribute to a significant improvement of the surface water quality. The research described here primarily aims to adsorb organic micropollutants present in secondary clarifier effluent on powdered activated carbon. Also the adsorption of heavy metals is evaluated.

The MBA-concept is based on countercurrent adsorption, in which the least polluted water is in contact with the least loaded activated carbon. Theoretically this results in the most effective adsorption. Continuous sand filters, such as the Astrasand filter, are suitable to bring activated carbon in countercurrent with the feed to the filter according to the MBA-concept. To this purpose, powdered activated carbon is evenly distributed in the top part of the moving sand bed. The powdered activated carbon is retained in the pores of the sand bed, and moves in a downward direction along with the sand. The water flows upward through the sand bed and the therein retained powdered activated carbon. In this way a countercurrent adsorption is brought about. Continuous sand filters are widely applied for denitrification and chemical P-removal from effluent of secondary clarifiers. Integration of the MBA-concept in continuous sand filters therefore creates the possibility of a nearly complete removal of a wide range of pollutants.

Dissolved organic matter or colloidal material, present in the secondary clarifier effluent, may negatively affect adsorption of micropollutants to activated carbon, by competitive effects or clogging of the pores in the carbon. This might affect the technological and economical feasibility of the process. Therefore, the effect of the effluent secondary clarifier-matrix on the adsorption on powdered activated carbon was investigated. Besides pilot-research, also an adsorption model was developed to gain insight in the technological possibilities of the MBA-process.

Five research questions were addressed in the study:

- 1 What is the technological effectiveness of MBA?  
The aim of the research is to assess if the MBA-concept results in a more effective adsorption. For comparison adsorption was also investigated in a reference-pilot, existing of a continuously stirred tank reactor (CSTR) to which powdered activated carbon was dosed, followed by a continuous sand filter.
- 2 What is the effect of filtration rate, powdered activated carbon dosing and coagulant dosing on the effectiveness of MBA?  
Applicable filtration rates and level of powdered activated carbon dosing are decisive for the economical feasibility. Coagulant dosing for chemical phosphate removal makes MBA more competitive when P-removal from secondary clarifier effluent is also required.
- 3 What is the effect of the secondary clarifier effluent-matrix on the adsorption of micropollutants onto powdered activated carbon?  
This phenomenon was studied in a series of laboratory batch tests (shaken bottles). Adsorption from secondary clarifier effluent was compared with adsorption from tap water which was purified with reverse osmosis (RO-water), or secondary clarifier effluent diluted with RO-water.
- 4 Can MBA-adsorption be described with a mathematical model?
- 5 What are the treatment costs (€/m<sup>3</sup>) for MBA? As reference case the WwTP Raalte in the Netherlands (600 m<sup>3</sup>/h DWF, 81.270 p.e. ) was used.

In a desk study it was furthermore evaluated which possibilities exist to process the used powdered activated carbon in the WwTP, based on a reference WwTP of 100.000 p.e. Also some work was carried out on possible wash-out of fine particles of powdered activated carbon.

The pilot study was carried out at municipal WwTP Horstermeer (Waterboard Waternet). The pilot installations were fed with effluent from the secondary clarifier. There was little information on the presence and measurability of relevant organic micropollutants in this effluent. Therefore, two model substances were dosed as artificial micropollutants. The used model substances were the medicines Gemfibrozyl (stimulates fat catabolism) and Sulfamethoxazol (antibiotic). The used powdered activated carbon type was Jacobi Colorsorb G9. In initial laboratory research this proved the most effective of the tested powdered activated carbon types.

For the MBA-pilot research, a distribution system was developed for distribution of a slurry of powdered activated carbon (1%) in the sand bed of the filter. The carbon was used once and was not regenerated. The effective bed height of the MBA-pilot filter was 3.6 m, the filtration-surface was 0.07 m<sup>2</sup>. In the reference pilot the adsorption took place in a continuously stirred tank reactor with a volume of 1 m<sup>3</sup>. From this reactor the water was pumped to a continuous sand filter with a filtration surface of 0.7 m<sup>2</sup>.

The results are summarized per research question:

### **1) WHAT IS THE TECHNOLOGICAL EFFECTIVENESS OF MBA?**

At a contact time water-activated carbon in the MBA-filter of 17 minutes and a dosage of 30 mg/l activated carbon, Gemfibrozyl was removed from 3.5-9.6 µg/l to 0.3-2.9 µg/l, with an average efficiency of 80%. Sulfamethoxazol was removed from 3.7-6.8 µg/l to 0.5-2.9 µg/l, with an average efficiency of 77%. The results for metal removal are indicative as a result of the limited data set. Copper was removed in the MBA-pilot from 2-8 µg/l to 1-2 µg/l. Therefore, the so-called 'Most Tolerable Risk' quality looks feasible for copper in this concentration range. Nickel and Zinc were not removed at feed concentrations of up to 3 and 50 µg/l, respectively.

The removal of the model substances in the reference pilot with the continuous stirred tank was similar at equal contact time (17 minutes in the CSTR, without possible contact time in the sand bed) and carbon dosing (30 mg/l). Gemfibrozyl was removed from 0.5-6.4 µg/l to 0.1-2.6 µg/l (average efficiency 71%), and Sulfamethoxazol was removed from 2.1-4.1 µg/l to 0.7-1.9 µg/l (average efficiency 66%). Thus, the efficiency in the reference pilot was 10-15% lower compared to the MBA-pilot.

A nearly complete removal (efficiency >90%) of the model substances was not possible in the pilots at the applied process conditions (activated carbon dosage, contact time).

The removal of Copper and Nickel was the same in both pilots; also in the CSTR-pilot Copper was removed from 2-8 µg/l to 1-2 µg/l, whereas Nickel was not removed. In the CSTR some removal took place (4-18 µg/l concentration decrease) at feed concentrations of 24 to 53 µg/l, in contrast to the MBA-pilot (no Zinc removal).

The results showed that the expected higher efficiency of MBA compared to adsorption in the CSTR was not confirmed in the pilot tests at the applied conditions. No explanation could be found for this result.

### **2) WHAT IS THE EFFECT OF FILTRATION RATE, POWDERED ACTIVATED CARBON DOSING AND COAGULANT DOSING ON THE EFFECTIVENESS OF MBA?**

Filtration rates of 5 and 10 m/h were applied in the MBA-pilot, resulting in a contact time between powdered activated carbon and secondary clarifier effluent of 17 and 8 minutes, respectively. At the longer contact time and with a carbon dosing of 30 mg/l, the removal efficiency increased with only 10% (Gemfibrozyl: from 73% to 80%, Sulfamethoxazol: from 67% to 77%). Thus, at the applied conditions there was only a limited effect of the contact time on the efficiency.

Lowering of the carbon dosing (from 30 to 15 mg/l) at a contact time of 8 minutes lowered the efficiency for both model substances. The efficiency for Gemfibrozyl decreased from 73% to 50%, at an average feed concentration of 3.4 µg/l and 2.2 µg/l respectively. For Sulfamethoxazol the efficiency decreased from 67% to 57%, at average feed concentrations of 2.8 µg/l and 2.4 µg/l, respectively.

Dosing of coagulant (Aluminium, 2 mg/l) had a clear positive effect on the removal efficiency of the model substances at a contact time of 8 minutes and a carbon dosing of both 15 mg/l and 30 mg/l. With a carbon dosing of 30 mg/l the efficiency for Gemfibrozyl increased from 73% to 90%, at average feed concentrations of 3.4 µg/l and 1.7 µg/l, respectively. For Sulfamethoxazol the efficiency increased from 67% to 80%, at similar average feed concentrations of 2.8 µg/l and 2.9 µg/l, respectively.

Also at a carbon dosing of 15 mg/l a positive effect of coagulant dosing was found. The efficiency for Gemfibrozyl increased from 50% to 76%, (average feed concentration 2.2 µg/l and 3.1 µg/l, respectively), for Sulfamethoxazol the efficiency increased from 57% to 67% (average feed concentration 2.4 µg/l and 4.2 µg/l, respectively).

The positive effect of dosing coagulant on adsorption is probably due to an indirect relation; the dosed polyaluminiumchloride coagulates substances present in the effluent of the secondary clarifier (dissolved organic carbon, colloidal matter) probably negatively affects adsorption, by competitive adsorption and/or pore blockage. The separation of coagulated matter mainly takes place in the lowest zone of the sand bed by physical capture of the flocs. The water flowing into the adsorption zone in the upper layers of the sand bed is therefore partially or completely devoid of such interfering substances. Coagulation of the model substances is unlikely based on literature information.

### **3) WHAT IS THE EFFECT OF THE SECONDARY CLARIFIER EFFLUENT ON THE ADSORPTION OF MICRO-POLLUTANTS ONTO POWDERED ACTIVATED CARBON?**

In a series of shaking tests it was confirmed that adsorption of Sulfamethoxazol and Gemfibrozyl added to secondary clarifier effluent proceeds much slower than adsorption in tap water purified with reverse osmosis. Also the loading of the activated carbon with model substances is under equal conditions much lower (order of magnitude 10-100) with effluent of the secondary clarifier compared to RO-water. This was also true for Atrazine, a model substance which was used in an earlier stage of the research. The use of Atrazine in pilot-scale research was eventually not permitted by the environmental authorities.

In shaking tests it was found that coagulation positively affected the adsorption kinetics for Sulfamethoxazol and Gemfibrozyl, which confirms the results obtained in the MBA-pilot. At a contact time of 8.5 minutes, Gemfibrozyl was removed from 3.0 µg/l to 2.4 µg/l without coagulation, with coagulation from 3.0 µg/l to 2.0 µg/l (efficiency increased from 20% to 33%). Sulfamethoxazol was removed from 3.0 µg/l to 2.9 µg/l without coagulation, with coagulation from 3.0 µg/l to 1.5 µg/l (efficiency increased from 3% to 50%). For comparison: in the MBA-pilot the average removal efficiency for Gemfibrozyl without and with coagulant amounted to 50% and 76%, respectively. For Sulfamethoxazol this was 57% and 67%, respectively. In the MBA-pilot the efficiencies were much higher under these conditions (15 mg/l carbon, 8 minutes contact time) compared to the shaking tests (a form of co-current adsorption), either with or without coagulant. This indicates that countercurrent adsorption is more effective at the applied pilot conditions.

### **4) CAN MBA-ADSORPTION BE DESCRIBED WITH A MATHEMATICAL MODEL?**

The existing 'shrinking core' model was adapted and further refined. The model gives insight in the kinetics of the process (diffusion limitation) and the effect of particle size of the powdered activated carbon. However, the model predictions were poor as the interfering effects due to the composition of the secondary clarifier effluent were not included in the model. The quantitative assessment of the mechanism of these 'matrix-effects' is a very complex task. Perhaps these effects can be described mathematically using relatively simple measurable (lump) parameters. Further development of the model could focus on this.

### **5) WHAT ARE THE TREATMENT COSTS (€/M<sup>3</sup>) FOR MBA?**

The economic evaluation of the MBA-technology was carried out based on the characteristics of the effluent of the secondary clarifier of WwTP Raalte (DWF 600 m<sup>3</sup>/h, 81.270 p.e.). In this evaluation the MBA-technology was compared with a reference process design in which

adsorption to activated carbon takes place in a CSTR followed by a continuous sand filter. The MBA-design results in treatment costs of 0,18 €/m<sup>3</sup>, for the CSTR-process this is 0,19 €/m<sup>3</sup>. The difference is mainly caused by the higher annual capital- and maintenance costs for the CSTR-design, and to a lesser extent by differences in costs for energy and operation.

#### **ADDITIONAL RESEARCH**

##### *Wash-out of powdered activated carbon in the sand filter*

Powdered activated carbon has a characteristic particle size of 1-100 µm, but particles smaller than 1 micron are probably also present in most types of powdered activated carbon. Our research demonstrated that some wash-out of fine particles occurs, although this normally resulted in a turbidity in the MBA-filtrate of less than 2 NTU. The research also showed that erosion of powdered activated carbon particles in the sand bed probably does not occur. The presence of small amounts of activated carbon in the MBA-filtrate is a possible obstacle for practical application of MBA in municipal wastewater treatment. The effects on the receiving surface water and the possible measures to prevent wash-out of fines require special attention in the further development of the MBA-process.

##### *Processing of used powdered activated carbon at the WwTP*

In a desk study the options to process the used activated carbon in the WwTP were evaluated. The most optimal solution for a WwTP with a primary settling tank is to dose it to the influent of the WwTP. The increase of dry solids in the sludge delivered to the anaerobic digester amounts to approximately 6 %. The operation of the WwTP and the effluent quality is not affected. For a WwTP without a primary settling tank, the best solution is to bring the used activated carbon in the activated sludge tank. In that case the biological capacity of the WwTP decreases because a part of the activated sludge volume is occupied by powdered activated carbon. A possible positive effect in case of dosing to the activated sludge tank is that additional removal of micropollutants takes place. Of course in practice the choice for processing the activated carbon is case-specific. The annual costs for sludge processing amounts to approximately 0.33 €/p.e. at 136 g TOD.

# DE STOWA IN BRIEF

The Foundation for Applied Water Research (in short, STOWA) is a research platform for Dutch water controllers. STOWA participants are all ground and surface water managers in rural and urban areas, managers of domestic wastewater treatment installations and dam inspectors.

The water controllers avail themselves of STOWA's facilities for the realisation of all kinds of applied technological, scientific, administrative legal and social scientific research activities that may be of communal importance. Research programmes are developed based on requirement reports generated by the institute's participants. Research suggestions proposed by third parties such as knowledge institutes and consultants, are more than welcome. After having received such suggestions STOWA then consults its participants in order to verify the need for such proposed research.

STOWA does not conduct any research itself, instead it commissions specialised bodies to do the required research. All the studies are supervised by supervisory boards composed of staff from the various participating organisations and, where necessary, experts are brought in.

The money required for research, development, information and other services is raised by the various participating parties. At the moment, this amounts to an annual budget of some 6,5 million euro.

For telephone contact number is: +31 (0)33 - 460 32 00.

The postal address is: STOWA, P.O. Box 2180, 3800 CD Amersfoort.

E-mail: [stowa@stowa.nl](mailto:stowa@stowa.nl).

Website: [www.stowa.nl](http://www.stowa.nl).

**AFKORTINGEN**

AK	Aktief kool
ANBT	Afloop Nabezink Tank
AT	aeratietank
BBA	Bewegend bed adsorptie, tegenstroomadsorptie in een continu zandfilter
CSTR	Continu geroerde tank reactor
CZV	Chemisch Zuurstof Verbruik
DEHP	Di(2-ethylhexyl) phthalaat
DOC	Dissolved organisch carbon, opgelost organisch koolstof
HVT	Hydraulische verblijftijd
KRW	Kaderrichtlijn Water
MMF	Multi Media Filter
NBT	Nabezinktank
Ortho-P	Orthofosfaat (opgelost)
PAC	Powdered activated carbon- poederkool
PACl	Polyaluminiumchloride (coagulant)
PAK	Polycyclische aromatische koolwaterstoffen
PCB	Polychlorinated biphenyls
P-tot	Totaal fosforgehalte
RO	Reversed Osmosis, omgekeerde osmose
TOC	Total organisch koolstof
VBT	Voorbezinktank
ZS	Zwevende stof





# PILOT ONDERZOEK BEWEGEND BED ADSORPTIE

## INHOUD

	TEN GELEIDE	
	SAMENVATTING	
	STOWA IN HET KORT	
	SUMMARY	
	STOWA IN BRIEF	
<b>1</b>	<b>INLEIDING</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>THEORIE</b>	<b>3</b>
2.1	Bewegend bed adsorptie	3
2.2	Poederkool adsorptie	5
2.3	Adsorptiemodel	5
2.4	Effect ANBT-matrix op adsorptie	6
2.5	Metaalspeciatie	7
2.6	Chemische defosfatering met zandfiltratie	7
<b>3</b>	<b>MATERIALEN EN METHODEN</b>	<b>9</b>
3.1	Beschrijving RWZI Horstermeer	9
3.2	Selectie kooltype	9
3.3	Dosering modelstoffen	10
3.4	Referentiepijl CSTR	10
3.5	BBA-pilot	11
3.6	Schudproeven	13
3.7	Analysemethoden	13

<b>4</b>	<b>RESULTATEN EN DISCUSSIE</b>	<b>14</b>
<b>4.1</b>	<b>Referentiepijl CSTR</b>	<b>14</b>
4.1.1	Procesinstellingen	14
4.1.2	Verwijdering modelstoffen zonder kooldosering	14
4.1.3	Verwijdering modelstoffen met kooldosering	15
4.1.4	Verwijdering metalen	16
4.1.5	Verwijdering CZV en TOC	16
<b>4.2</b>	<b>Verwijdering modelstoffen in CSTR en BBA</b>	<b>18</b>
<b>4.3</b>	<b>Optimalisatie verwijdering modelstoffen in BBA</b>	<b>20</b>
4.3.1	Effect contacttijd	20
4.3.2	Effect coagulantdosering	22
4.3.3	Effect kooldosering	27
<b>4.4</b>	<b>Verwijdering metalen</b>	<b>30</b>
<b>4.5</b>	<b>Verwijdering CZV en TOC in BBA-pilot</b>	<b>31</b>
<b>4.6</b>	<b>Verwijdering N, P en troebelheid in BBA-pilot</b>	<b>31</b>
<b>4.7</b>	<b>Onderzoek matrixeffect in schudproeven</b>	<b>32</b>
4.7.1	Matrixeffect met Colorsorb G9: adsorptie-isothermen Atrazine	32
4.7.2	Matrixeffect met Colorsorb G9: adsorptiekinetiek Atrazine en chloorpyrifos	34
4.7.3	Matrixeffect voor Sulfamethoxazol en Gemfibrozyl	35
<b>4.8</b>	<b>Ontwikkeling mathematisch model van BBA</b>	<b>40</b>
<b>4.9</b>	<b>Technische en economische haalbaarheid van BBA</b>	<b>43</b>
4.9.1	Uitspoeling poederkool	44
4.9.2	Verwerking verbruikt poederkool op de RWZI	44
4.9.3	Economische evaluatie BBA	44
<b>5</b>	<b>CONCLUSIES</b>	<b>45</b>
<b>6</b>	<b>KENNISLEEMTES EN AANBEVELINGEN</b>	<b>47</b>
<b>7</b>	<b>REFERENTIES</b>	<b>49</b>
	<b>BIJLAGEN</b>	
1	HAALBAARHEIDSTUDIE BBA	51
2	SCHUDPROEVEN VOOR SELECTIE POEDERKOOI	57
3	BUREASTUDIE SELECTIE MODELSTOFFEN	63
4	TECHNISCHE ONTWIKKELING BBA-FILTER	69
5	DOORSLAG VAN POEDERKOOI	73
6	VERWERKING POEDERKOOI	77
7	ECONOMISCHE EVALUATIE BBA	81
8	RESULTATEN CSTR-PILOT	85
9	RESULTATEN BBA-PILOT	87

# 1

## INLEIDING

Organische microverontreinigingen staan al geruime tijd in de belangstelling van het waterbeheer. Naast de bekende stoffen als PAK's, PCB's en bestrijdingsmiddelen gaat de aandacht steeds vaker uit naar nieuwe of 'onbekende stoffen', ook wel 'emerging substances' genoemd. Voorbeelden hiervan zijn medicijnen, hormoonverstorende stoffen, en overige stoffen zoals methyl-tert-butyl ether, nitrosodimethylamine en diglyme. Sinds eind 2000 is de Europese Kaderrichtlijn Water (KRW) van kracht. Deze nieuwe richtlijn moet er toe leiden dat de kwaliteit van het oppervlakte- en grondwater in Europa uiterlijk in 2027 op orde komt voor ecologische parameters, welke onder andere worden beïnvloed door de parameters stikstof en fosfaat, maar ook door chemische parameters zoals zware metalen en organische microverontreinigingen. Op plaatsen waar effluentlozingen een grote impact hebben op de waterkwaliteit, kijken waterkwaliteitsbeheerders door deze nieuwe richtlijn naar nieuwe, economisch verantwoorde zuiveringstechnieken voor verwijdering van de genoemde componenten.

Naar aanleiding van bovenstaande ontwikkelingen bestond in 2006 bij Waterschap Groot Salland (WGS) interesse om voor de RWZI Raalte een techniek te ontwikkelen voor verwijdering van de microverontreinigingen, chloorpyrifos en diethylhexylphtalaat (DEHP) uit de afloop nabezinktank (ANBT). Chloorpyrifos is een insecticide en een verdachte 'endocriene disruptor', DEHP wordt toegepast als weekmaker en is carcinogeen/mutageen. Een onderzoek werd gedefinieerd naar een nieuwe zuiveringstechniek voor huishoudelijk effluent, genaamd Bewegend Bed Adsorptie (BBA), welke is gepatenteerd door TNO. In de BBA-technologie wordt het adsorptiemedium in tegenstroom met het te reinigen water gebracht. Hierdoor zal in theorie de adsorptie van verontreinigingen zeer effectief verlopen, resulterend in een laag verbruik van adsorptiemedium.

Voorafgaand aan het onderhavige onderzoek zijn de mogelijkheden voor verwijdering van chloorpyrifos en DEHP met actief poederkool als adsorptiemedium nader verkend. De optie om BBA te bedrijven met ionenwisselaardeeltjes is overwogen maar dit is afgefallen vanwege de complexiteit van het zuiveringsproces (gelijktijdige verwijdering diverse stofgroepen) en de noodzaak de ionenwisselaar grotendeels terug te winnen en te regenereren. Uit het vooronderzoek bleek dat chloorpyrifos bij een relatief lage dosering actief poederkool (<50 mg/l) goed wordt verwijderd. Voor DEHP is eveneens verwijdering aangetoond, hoewel het rendement fluctueerde. Deze bevindingen waren aanleiding voor voortzetting van het onderzoek, welke in het onderhavige rapport wordt beschreven. Het haalbaarheidsonderzoek is als bijlage 1 opgenomen in het onderhavige rapport.

Het doel van het hier beschreven onderzoek is het vaststellen van de technische en economische haalbaarheid van BBA voor verwijdering van organische microverontreinigingen uit RWZI-effluent (afloop nabezinktank-ANBT).

Hierbij is van belang dat ANBT-matrix de adsorptie sterk kan beïnvloeden. ANBT bevat zowel onopgeloste als opgeloste stoffen, die de adsorptie van doelstoffen aan actief kool kunnen hinderen. Te denken valt aan colloïdaal materiaal welke de poriën van de kool kan verstoppen of aan opgelost organisch materiaal dat in competitie is met doelstoffen voor de adsorptieplaatsen op de kool. colloïdaal materiaal. Dit beïnvloedt de technologische en economische haalbaarheid van kooladsorptie. Daarom wordt het effect van de ANBT-matrix op poederkooladsorptie nader in kaart gebracht.

Voor het pilotonderzoek zijn de volgende onderzoeksvragen geformuleerd:

- 1 Wat is de technologische effectiviteit van BBA ?  
Hiertoe is een pilotonderzoek uitgevoerd met een voor BBA aangepast continufilter (Astrasand). Ter vergelijking is eerst adsorptie onderzocht in een referentie-pilot (geroerde tank-CSTR + continu zandfilter). Naast verwijdering van de organische microverontreinigingen Sulfamethoxazol en Gemfibrozyl, is de verwijdering van de zware metalen Zink, Nikkel en Koper beoordeeld.
- 2 Wat is het effect van filtratiesnelheid, kooldosering en coagulantdosering op effectiviteit van BBA ?  
Toepasbare filtratiesnelheden en kooldoseringen zijn bepalend voor de economische haalbaarheid van BBA. Dit geldt ook voor het kunnen combineren van BBA met chemische defosfatering; dit maakt de techniek competitiever wanneer ook defosfatering van ANBT wordt gevraagd.
- 3 Wat is het effect van de ANBT-matrix op de adsorptie ?  
ANBT heeft een complexe, samenstelling, welke op chemisch niveau niet volledig gedefinieerd is. Onder verzamelparameters als CZV (chemisch zuurstofverbruik) en TOC (totaal organisch koolstof) gaan dergelijke complexe verbindingen schuil. Deze stoffen kunnen echter een sterk verstrend effect hebben op de adsorptie aan actief kool, door competitieve adsorptie van DOC (opgelost organisch koolstof) en verstopping van poriën met colloïdaal materiaal. In een serie proeven is dit aspect nader onderzocht. Hierbij is gebruik gemaakt van de modelstoffen Atrazine, Gemfibrozyl en Sulfamethoxazol.
- 4 Kan BBA-adsorptie met een mathematisch model worden beschreven ?
- 5 Wat zijn de behandelkosten (€/m<sup>3</sup>) voor BBA ? Als uitgangspunt zijn hierbij de karakteristieken van RWZI Raalte (600 m<sup>3</sup>/h DWA, 81.270 i.e. ) gehanteerd.

In flankerend onderzoek (bureaustudie) is geëvalueerd wat de mogelijkheden van verwerking van verbruikt kool op de RWZI zijn, uitgaande van een referentie RWZI van 100.000 i.e. Ook de eventuele uitspoeling van fijne poederkooldeeltjes, van invloed op toepasbaarheid van BBA, is in flankerend onderzoek bekeken. Deze aspecten zijn van belang voor de technische haalbaarheid van BBA.

In hoofdstuk 2 volgt een uiteenzetting over diverse theoretische achtergronden van het onderzoek. In hoofdstuk 3 wordt de proefopzet beschreven, aansluitend volgen de resultaten en discussie in hoofdstuk 4. In hoofdstuk 5 volgen de conclusies, waarna afgesloten wordt met kennisleemtes en aanbevelingen in hoofdstuk 6.

# 2

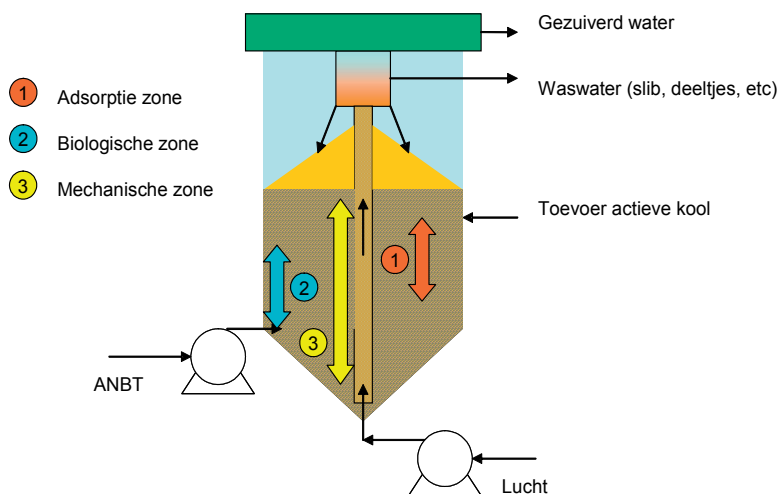
## THEORIE

### 2.1 BEWEGEND BED ADSORPTIE

Het onderscheidende kenmerk van de BBA-technologie is dat adsorptie van microverontreinigingen aan het actief kool *in tegenstroom* met het vervuilde water plaatsvindt. Hierdoor staat het meest schone water in contact staat met het minst beladen actief kool, en het meest vuile water met het meest beladen actief kool. De beladingsgraad van het actief kool wordt, bij evenwicht, dus bepaald door de vuilwaterkwaliteit, in tegenstelling tot concepten gebaseerd op het meestroomprincipe waar de beladingsgraad bepaald wordt door de gewenste schoonwaterkwaliteit. Door de hogere beladingsgraad is in potentie het actief kool verbruik lager.

Continu zandfilters, zoals het Astrasand filter, zijn geschikt om de BBA-technologie naar een praktisch uitvoerbare techniek te vertalen, dat wil zeggen het actief kool kan in tegenstroom met ANBT worden gebracht. Voor een goed begrip volgt eerst een beknopte uitleg van de werking van een continu filter voor zwevende stof verwijdering. Het concept van continu filtratie is gebaseerd op continue reiniging van het zand, waardoor het filtratieproces onafgebroken kan plaatsvinden. Het zandbed in het continu filter wordt opwaarts doorstroomd. Tijdens het filtratieproces wordt zwevende stof afgevangen, waarna het filtraat het filter aan de bovenzijde verlaat. De afgevangen zwevende stof wordt continu afgevoerd. Dit gebeurt door zandcirculatie: gelijktijdig met het filtratieproces zakt het zandbed, met daarin afgevangen verontreinigingen, langzaam in neerwaartse richting. Kenmerkend is een zandsnelheid van 5-10 mm/min. Onder in het filter wordt met behulp van een airlift continu zand aan het zandbed onttrokken en omhoog gepompt waarna het zand – na reiniging – weer boven op het zandbed valt. Deze cyclus heeft tot gevolg dat het proces stationair verloopt (constante bedweerstand, filtraatkwaliteit) en dat het filter onafgebroken bedreven kan worden. Het spoelwater komt in het filter in een continue stroom vrij.

AFBEELDING 2.1 SCHEMATISCHE WEERGAVE BBA-CONCEPT IN CONTINU ZANDFILTER



In een voor BBA aangepast continufilter, wordt het poederkool in het zandbed in tegenstroom met het te zuiveren water gebracht. Hiervoor zal het poederkool in het bovenste deel van het zandbed moeten worden gebracht. Dit vergt een technische aanpassing aan het filter, die in het kader van het onderhavige onderzoek is ontwikkeld. Het poederkool zal in de poriën van het zandbed worden vastgehouden, en dus ook met dit zandbed in neerwaartse richting bewegen. Aangezien het water in opwaartse richting het zandbed doorstroomt, wordt op deze wijze tegenstroomadsorptie gerealiseerd. Aandachtspunt is de eventuele uitspoeling van fijne kooldeeltjes waardoor het filtraat wordt belast met actief kool.

Het BBA-concept is primair bedoeld voor adsorptie van organische microverontreinigingen uit water. Er zijn echter aanwijzingen dat ook metalen voor een deel verwijderd kunnen worden met actief kool adsorptie. De technologie kan ook worden aangepast voor gelijktijdige denitrificatie en defosfatering in het filter (afbeelding 2.1). In continue zandfilters is reeds ervaring opgedaan met gelijktijdige denitrificatie en vlokkingfiltratie. Dit kan goed samengaan, waarbij verwijdering tot  $< 1 \text{ mg/l NO}_x\text{-N}$  en  $< 0,15 \text{ mg/l P-totaal}$  mogelijk is (Weijma et al. 2007). Het BBA-concept is dan op te vatten als een driestaps-proces in één unit, waarbij het water eerst ontdaan wordt van zwevende stof (inclusief gecoaguleerd/geprecipiteerd fosfaat), vervolgens denitrificatie plaatsvindt en tenslotte actief-kool adsorptie. Deze processen zijn ruimtelijk gescheiden, dat wil zeggen ze vinden plaats in verschillende lagen van het zandbed. Op het moment dat het water de adsorptie-zone instroomt, is het water al gedeeltelijk of geheel ontdaan van stoffen die de adsorptie negatief kunnen beïnvloeden. Dit geldt met name, zo is de verwachting, voor hoogmoleculaire opgeloste organische verbindingen. Door deze stoffen met Fe of Al te coaguleren en af te scheiden als zwevende stof in het onderste deel van het zandbed, wordt verhinderd dat deze stoffen adsorptieplekken op de kool innemen (met als gevolg een lagere adsorptiecapaciteit voor de te verwijderen stoffen) of de poriën van de kool verstoppert (met als gevolg een lagere diffusiecoëfficiënt). Integratie van het BBA-concept in continu zandfilters biedt hierdoor de mogelijkheid voor vergaande verwijdering van een breed spectrum aan verontreinigingen.

In deze opzet heeft het BBA-concept een potentiële meerwaarde ten opzichte van alternatieve systemen. Met alternatieve systemen worden de KRW-scenario's bedoeld zoals beschreven in het STOWA-rapport "Quick scan kostenscenario vergaande zuivering RWZI en KRW" (rapportnr. 2006-08).

Een belangrijk verschil tussen BBA en de KRW-scenario's is dat bij de laatste sprake is van een serieschakeling van verschillende technieken, terwijl dezelfde technieken (met uitzondering van KRW-3) in het BBA-concept geïntegreerd zijn in één fysieke proces-unit. Dit biedt uitzicht op ruimte- en investeringsvoordelen. Het voor BBA kenmerkende tegenstroomprincipe biedt uitzicht op lagere verbruikskosten voor actieve kool in vergelijking met het adsorptie in meestroom of adsorptie in een continu geroerde tank (CSTR).

In het huidige onderzoek is naast adsorptie van microverontreinigingen ook de gelijktijdige chemische defosfatering onderzocht. Denitrificatie is niet onderzocht.

## 2.2 POEDERKOOL ADSORPTIE

Voor een algemene behandeling van de theorie van adsorptie aan actief kool wordt verwezen naar het STOWA rapport “1-step filter<sup>®</sup> als effluentpolishingstechniek; pilotonderzoek RWZI Horstermeer”, 2009-34..

In dit rapport wordt de term *pseudo*-adsorptie- isotherm gebruikt voor de belading van actief kool als functie van de concentratie verontreiniging in het filtraat van het continufilter. ‘Pseudo’ heeft hier betrekking op het feit dat er geen evenwicht is bereikt, zoals voor een adsorptie-isotherm. Daarnaast komen de begrippen tortuositeit en effectieve diffusiecoëfficiënt aan de orde:

Tortuositeit (kronkeligheid) is de verhouding tussen de werkelijke lengte van een stroombaan gemeten tussen twee punten langs de middenlijn en de kortste (rechte) afstand tussen die punten. De tortuositeit voor poreuze deeltjes als actief kool is ongeveer 2.

De effectieve diffusiecoëfficiënt is de diffusiecoëfficiënt voor diffusie in de poriën van het actief kool. Deze is een fractie (ordegrootte 1/10 deel) van diffusiecoëfficiënt voor diffusie buiten de poriën (in de bulk).

Deze paragraaf gaat dieper in op de theoretische aspecten welke specifiek zijn voor poederkool (in tegenstelling tot korrelkool).

Bij de adsorptie van stoffen door kooldeeltjes in een zandbed zijn er drie belangrijke ‘stofoverdrachtsweerstand’ te overwinnen:

- 1 transport vanuit de bulk van de vloeistof naar de watergrenslaag om het kooldeeltje
- 2 de diffusie van de stof door de grenslaag om het kooldeeltje
- 3 de diffusie van de stof in het kooldeeltje.

Het laatste proces is veel langzamer dan de tweede, omdat zowel de grenslaag dun is ten opzichte van de deeltjesstraal als de processen in het deeltje veel langzamer lopen door een verminderde effectieve diffusiecoëfficiënt.

Alleen bij zeer kleine deeltjes ( $\ll 1 \mu\text{m}$ ) kunnen beide stofoverdrachtsweerstand qua orde van grootte vergelijkbaar zijn. Transport vanuit de bulk van de vloeistof naar de grenslaag om het kooldeeltje is veelal door de vloeistofstroming (convectie) bepaald. Ook diffusie, volgens de wet van Fick, kan een rol spelen. Indien er voldoende kooldeeltjes (homogeen) in het zandbed zijn gebracht, zal de (gemiddelde) onderlinge afstand tussen de kooldeeltjes een fractie van een millimeter zijn. In dat geval is de externe stofoverdracht eveneens te verwaarlozen t.o.v. de stofoverdrachtsweerstand in het kooldeeltje zelf. In de praktijk zal de weerstand tegen stofoverdracht dus altijd in het kooldeeltje liggen.

Het spreekt voor zich dat een klein kooldeeltje, bij een bepaalde, relatief korte contacttijd met de vloeistof, een grotere belading zal kunnen bereiken dan een groot kooldeeltje. Het effect van de deeltjesgrootte is daarbij zeer groot, vooral beneden  $100 \mu\text{m}$ . Voor BBA gaat de voorkeur uit naar deeltjes kleiner dan  $50 \mu\text{m}$ , maar liefst kleiner dan  $20 \mu\text{m}$ . Zeer fijne deeltjes (circa  $1 \mu\text{m}$  of kleiner) moeten echter worden vermeden, omdat die gemakkelijk uit het zandfilter spoelen.

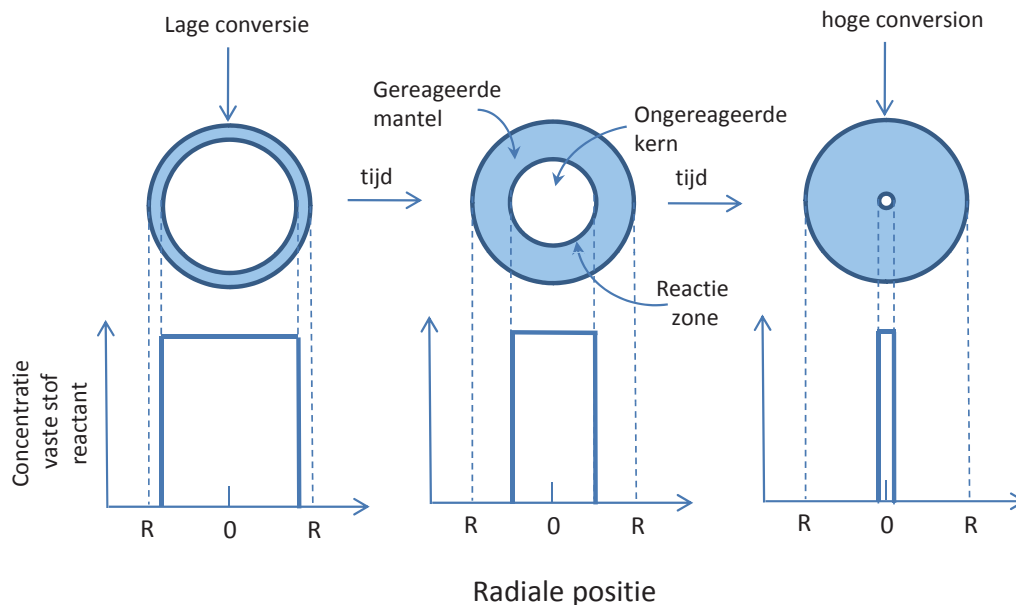
## 2.3 ADSORPTIEMODEL

Diverse basismodellen zijn beschikbaar om adsorptie in een poreus deeltje te beschrijven. In het ontwikkelde BBA-model is het ‘shrinking core’-model gekozen. Dit model staat in afbeelding 2.2 weergegeven.



In het gekozen 'shrinking core' model wordt de focus gelegd op het van buitenaf 'volleggen' van de adsorptieplaatsen in een kooldeeltje met de te adsorberen stoffen. Naarmate de schil met volledige adsorptie van het deeltje dikker wordt, kost het meer moeite voor een stof om het binnenste, nog onbezette deel van het kooldeeltje te bereiken. De snelheid van adsorptie neemt logaritmische met de tijd af. Om deze reden worden in conventionele kool kolommen, met korrelkool (circa 1 mm), altijd zeer lange contacttijden gehanteerd (enkele uren).

AFBEELDING 2.2 SHRINKING-CORE MODEL



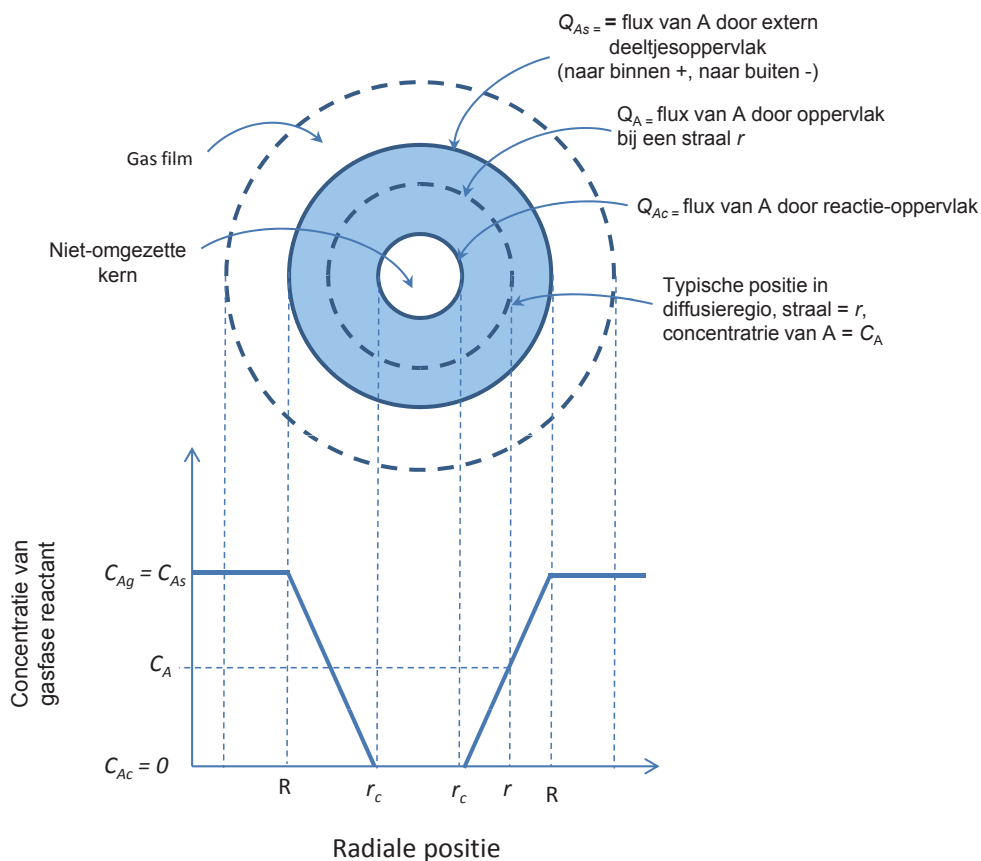
In dit model reageert initieel de buitenkant en neemt de straal van de reactiezone af. Het reactiefront neemt in de tijd af, de ongereageerde kern krimpt dus in de tijd. Er wordt vanuit gegaan dat de reactie/adsorptie van de component zeer snel verloopt.

Er wordt vanuit gegaan dat de diffusie in het deeltje bepalend is. Echter de invloed van de weerstand in de stagnante laag is afhankelijk van ingestelde hydrodynamische condities en bovendien van reactor- en procesontwerp. Afbeelding 2.3 geeft het concentratieprofiel weer wanneer de weerstand volledig in het deeltje ligt. Het model beschrijft voor één component de concentratie als functie van deeltjesgrootte, effectieve diffusiecoëfficiënt, maximaal haalbare belading, zandbedsnelheid, concentratie adsorptiedeeltjes en de plaats/hoogte in het zandbed. Met name de effecten van deeltjesgrootte(-verdeling), poriëgrootte (in de vorm van de effectieve diffusiecoëfficiënt), zandbedsnelheid en de concentratie adsorptiedeeltjes kunnen kwalitatief goed in beeld worden gebracht

#### 2.4 EFFECT ANBT-MATRIX OP ADSORPTIE

ANBT bevat zowel onopgeloste als opgeloste stoffen, die de adsorptie van doelstoffen aan actief kool kunnen hinderen. Te denken valt aan colloïdaal materiaal welke de poriën van de kool kan verstopen of aan opgelost organisch materiaal dat in competitie is met doelstoffen voor de adsorptieplaatsen op de kool (Wu en Pendleton, 2001). Adams et al. (2002) vonden dat 10,7 mg/L DOC in rivierwater de verwijdering van 7 antibiotica halveerde. Ook Chang et al. (2004) vonden een sterk negatief effect van de ANBT-matrix op adsorptie van de oestrogene stof estron aan poederkool. Adsorptie-eigenschappen, vastgesteld in afwezigheid van DOC (bijvoorbeeld in RO-water), zijn dus niet altijd bruikbaar om adsorptie in de ANBT-matrix te kunnen voorspellen. Alleen voor stoffen met een affiniteit voor de poederkool die (veel) hoger is

AFBEELDING 2.3 STOFOVERDRACHTSWEERSTAND IN HET DEELTJE LIMITEREND



dan de affiniteit van het DOC geldt dit in minder mate. Dit is gevonden voor bijvoorbeeld carbamazepine en atenolol (Nowotny et al., 2007). Wei et al. (2008) onderzochten de adsorptie van diverse stofgroepen aan granulair actief kool welke DOC in ANBT vertegenwoordigen. Dit onderzoek bevestigde dat de adsorptie-eigenschappen per fractie verschillen.

De genoemde onderzoeken geven aan dat het ANBT-matrixeffect een grote rol kan spelen bij adsorptie, maar dat de beschikbare kennis te weinig houvast biedt om het complexe ANBT-matrixeffect op adsorptie van individuele stoffen op voorhand te kunnen kwantificeren.

## 2.5 METAALSPECIATIE

ANBT bevat opgelost organisch materiaal (dissolved organic carbon, DOC). Metalen kunnen aan DOC adsorberen, waardoor de biobeschikbaarheid afneemt (STOWA rapport 2007-12. Biologische beschikbaarheid en actuele risico's van zware metalen in oppervlaktewater). Koper en Zink adsorberen goed aan DOC, Nikkel doet dat in mindere mate. DOC is adsorbeerbaar aan actieve kool, hierdoor zijn in potentie ook zware metalen, met name Zink en Koper, te verwijderen uit ANBT met actief kool technieken.

## 2.6 CHEMISCHE DEFOSFATERING MET ZANDFILTRATIE

P-totaal in ANBT bestaat uit een gedeelte opgelost fosfor in de vorm van ortho-fosfaat en een gedeelte aan vaste stof gebonden fosfor. Het fosfor kan gebonden zijn als biomassa of als fosfaatprecipitaten (bijv.  $\text{FePO}_4$  of  $\text{AlPO}_4$ ).

Het fosfor in de afloop van de nabezinktanks van RWZI's bestaat normaal gesproken voor circa 70-90% in de vorm van opgelost orthofosfaat. Voor vergaande P-verwijdering zijn chemicaliën noodzakelijk die een onoplosbare verbinding aangaan met het fosfaat en die door filtratie kunnen worden afgevangen. Indien het fosfaat wordt verwijderd met  $\text{Al}^{3+}$  (in de vorm van aluminium(III)chloride) verloopt de reactie volgens de vergelijking:



Uit bovenstaande reactievergelijking blijkt dat de reactie zuurvormend is, waardoor afhankelijk van de bufferende werking van het water een pH verlaging zal optreden. Bij het toepassen van metaalionen als  $\text{Al}^{3+}$  voor de vorming van neerslag van ijzerfosfaat is het gebruikelijk de metaalbehoefte te relateren aan de hoeveelheid fosfor in het ruwe afvalwater, de zogenaamde Me/P-(mol)verhouding. Bij een verhoogde Me/P-verhouding kan gerekend worden op een verhoogd fosfaat verwijderingsrendement. De "overgedoseerde" hoeveelheid  $\text{Al}^{3+}$  vormt een aluminiumhydroxide vlok waaraan eveneens fosfaat kan worden geadsorbeerd; deze vlokken worden ook in het filterbed afgevangen.

Daarnaast is bekend dat onder optimale coagulatiecondities een gedeeltelijke verwijdering plaatsvindt van organische macromoleculen (humus), waardoor het adsorptieproces mogelijk gunstig wordt beïnvloed (Ødegaard et al. 1999).

Voor een meer uitgebreide behandeling van de theorie van chemische defosfatering met zandfiltratie wordt verwezen naar het STOWA rapport "1-step filter® als effluentpolishings-techniek; pilotonderzoek rwzi Horstermeer", 2009-34.

# 3

## MATERIALEN EN METHODEN

### 3.1 BESCHRIJVING RWZI HORSTERMEER

Als proeflocatie voor het pilotonderzoek is, vooral uit pragmatische overwegingen gekozen voor RWZI Horstermeer (Waternet). Op RWZI Horstermeer was reeds infrastructuur aanwezig voor het uitvoeren van praktijkonderzoek. De RWZI Horstermeer behandelt het afvalwater van Naarden-Bussum, Hilversum West en Nederhorst den Berg. Het afvalwater stroomt via de persleidingen het ontvangstwerk in vanwaar het naar de roostergoedverwijdering gaat. Het water stroomt vervolgens via het verdeelwerk naar de voorbezinktanks waarin de vaste bestanddelen bezinken.

Aan het water in de voorbezinktanks kan een ijzerzout worden toegevoegd om fosfaat te verwijderen. De afloop van de voorbezinktanks gaat naar de actiefslibtank. In de actiefslibtank wordt slib (bacteriën) aan het afvalwater toegevoegd en belucht door middel van bellenbeluchting. Door toevoeging van zuurstof vindt nitrificatie plaats en wordt organisch materiaal afgebroken. In de afloop van de actiefslibtank word naast ijzerzout ook een aluminiumzout gedoseerd om de bezinksnelheid van het actiefslib te bevorderen. De scheiding tussen actiefslib en water vindt plaats in de nabezinktanks. Het slib wordt via een retourslibgemaal teruggevoerd naar de actiefslibtanks. Het overschot (surplusslib) gaat naar de slibverwerking. Het effluent van de nabezinktanks stroomt via een overstortrand naar het effluentgemaal en wordt uiteindelijk via het uitwateringskanaal van de Horstermeerpolder op de Vecht geloosd.

Voor een meer gedetailleerde beschrijving van RWZI Horstermeer wordt verwezen naar paragraaf 4.1.1 van het STOWA-rapport “1-step filter<sup>®</sup> als effluentpolishingstechniek; pilotonderzoek RWZI Horstermeer”, 2009-34.

Het zij opgemerkt dat de kwaliteit van afloop van de nabezinktank van RWZI Horstermeer afwijkt van de ‘gemiddelde’ Nederlandse RWZI. Dit geldt bijvoorbeeld voor totaal stikstof, vooral nitraat (5-15 mg/l  $\text{NO}_x\text{-N}$ ) en het gehalte aan gebonden P (circa 30-50% van totaal-P).

### 3.2 SELECTIE KOOLTYPE

Voor de selectie van het meest geschikte type poederkool voor adsorptie van organische microverontreinigingen uit ANBT is Atrazine als modelstof toegepast. Atrazine is een veelgebruikte modelstof in adsorptie-onderzoek. Het gebruik van Atrazine in het latere pilotonderzoek werd uiteindelijk niet toegestaan door de vergunningverlener omdat deze stof op de zwarte lijst staat. In een serie schudproeven werd Atrazine aan ANBT gedoseerd waarna het concentratieverloop in aanwezigheid van de verschillende kooltypen werd gevolgd in de tijd. Hieruit bleek dat Jacobi Colorsorb G 9 de meeste geschikte poederkool, zowel wat betreft snelheid als de te bereiken eindconcentratie. De resultaten zijn opgenomen in de bijlage 2.

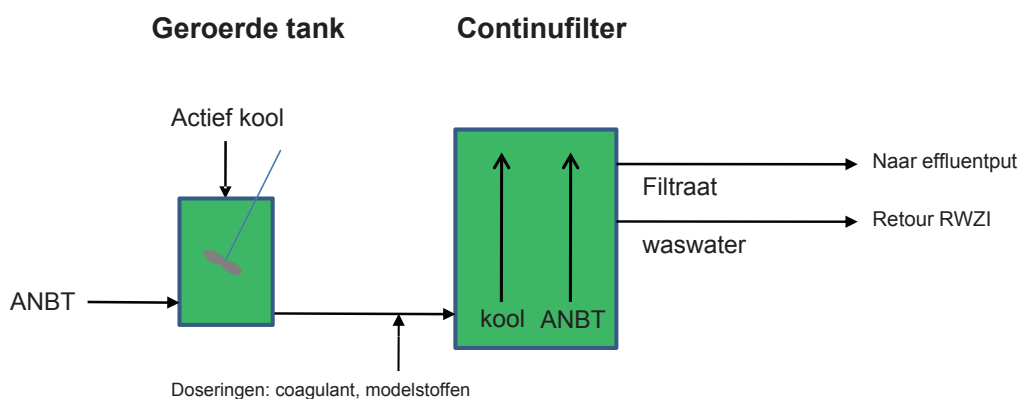
### 3.3 DOSERING MODELSTOFFEN

Voorafgaand aan het onderzoek bestond er onzekerheid over de aanwezigheid en meetbaarheid van relevante organische microverontreinigingen in de ANBT van RWZI Horstermeer. In het pilot-onderzoek is er daarom voor gekozen om modelstoffen aan de toevoer van de pilot te doseren als kunstmatige microverontreinigingen. Op basis van een bureaustudie (Bijlage 3) is gekozen voor de geneesmiddelen Gemfibrozyl (stimuleert vetverbranding) en Sulfamethoxazol (antibioticum). Beide geneesmiddelen kunnen voorkomen in ANBT. Gemfibrozyl heeft een  $\text{Log } K_{ow}$  van 4,8 en Sulfamethoxazol een  $\text{Log } K_{ow}$  van 0,89.

### 3.4 REFERENTIEPILOT CSTR

De CSTR-pilot is schematisch afgebeeld in afbeelding 3.1. De installatie bestaat uit een geroerde tank waaraan actief kool wordt gedoseerd en een klassiek continu zandfilter. ANBT van de RWZI Horstermeer wordt naar de geroerde tank –CSTR– (volume 1 m<sup>3</sup>) gepompt. In de toevoer naar de geroerde tank worden de modelstoffen gedoseerd vanuit een stockoplossing. De actief kool wordt als slurry (2-3%) vanuit een geroerd vat (1 m<sup>3</sup>) gedoseerd aan de tank waarin de adsorptie plaatsvindt. De contacttijd kool/ANBT is gedefinieerd als de hydraulische verblijftijd in de CSTR. Vanuit de geroerde tank wordt het water inclusief gedoseerde kool naar het continu zandfilter gepompt (0,7 m<sup>2</sup>, 2 m effectieve zandbedhoogte). Steekmonsters zijn genomen van ANBT, ANBT met gedoseerde modelstoffen en van het filtraat van het zandfilter.

AFBEELDING 3.1 SCHEMATISCHE WEERGAVE CSTR-PILOT



De karakteristieken van de CSTR-pilot filter zijn weergegeven in Tabel 3.1.

TABEL 3.1 KARAKTERISTIEKEN VAN DE CSTR-PILOT

parameter	eenheid	waarde
debiet toevoer	m <sup>3</sup> /h	3,5
Volume CSTR	m <sup>3</sup>	1
Hydraulische verblijftijd (=contacttijd kool/ANBT)	min	17
filtratie oppervlakte	m <sup>2</sup>	0,7
effectieve filterbed hoogte	mm	2.000
hydraulische belasting filter	m/h	5
debiet waswater	m <sup>3</sup> /h	0,6
zandfractie	mm	1,0 – 1,6

### 3.5 BBA-PILOT

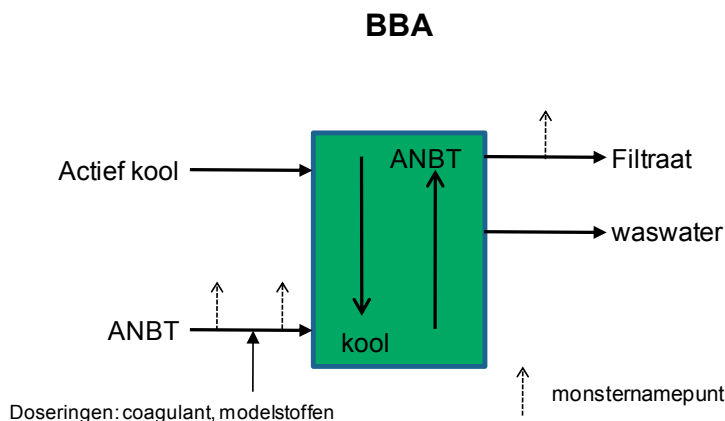
De BBA-pilot is schematisch afgebeeld in afbeelding 3.2. Het filter is afgebeeld in afbeelding 3.3. De installatie bestaat uit een continu zandfilter met geïntegreerd verdeelsysteem voor de actief kool. Voor de ontwikkeling van dit verdeelsysteem zijn een aantal proeven uitgevoerd, deze zijn beschreven in Bijlage 4. De pilotinstallatie heeft een capaciteit van 0,2-1,0 m<sup>3</sup>/h. De contacttijd tussen poederkool en ANBT is gedefinieerd als de hydraulische verblijftijd (HVT) in het deel van het zandfilter waar de adsorptie plaatsvindt. De hoogte van dit deel is 3,6 m. De verblijftijd van de ANBT (=contacttijd) wordt als volgt berekend:

$$\text{HVT} = \text{contacttijd} = \text{bedhoogte} \times \text{zandporositeit} \times \text{filtratie-oppervlakte/debiet}$$

De zandporositeit is 0,4. Bij een debiet van 0,35 m<sup>3</sup>/h is de contacttijd dan  $3,6 \times 0,4 \times 0,07 / 0,35 = 0,29 \text{ h} = 17 \text{ min}$ .

De poederkoolslurry wordt met drie slangenpompen op drie verschillende punten in het zandbed ingebracht. De pilot is uitgerust met doseervoorzieningen voor coagulant en de modelstoffen Gemfibrozyl en Sulfamethoxazol. Deze worden gedoseerd aan de toevoer naar het filter. De coagulant PAX-11, is met een vaste dosering van 2 mg/l Al ingesteld. Bij de gemiddelde P-totaal concentratie in de toevoer van 0,6 mgP/l komt dit overeen met een Me/P van 4. Monsters zijn genomen van ANBT, ANBT met gedoseerde modelstoffen en van het filtraat van het zandfilter.

AFBEELDING 3.2 SCHEMA PILOT BBA



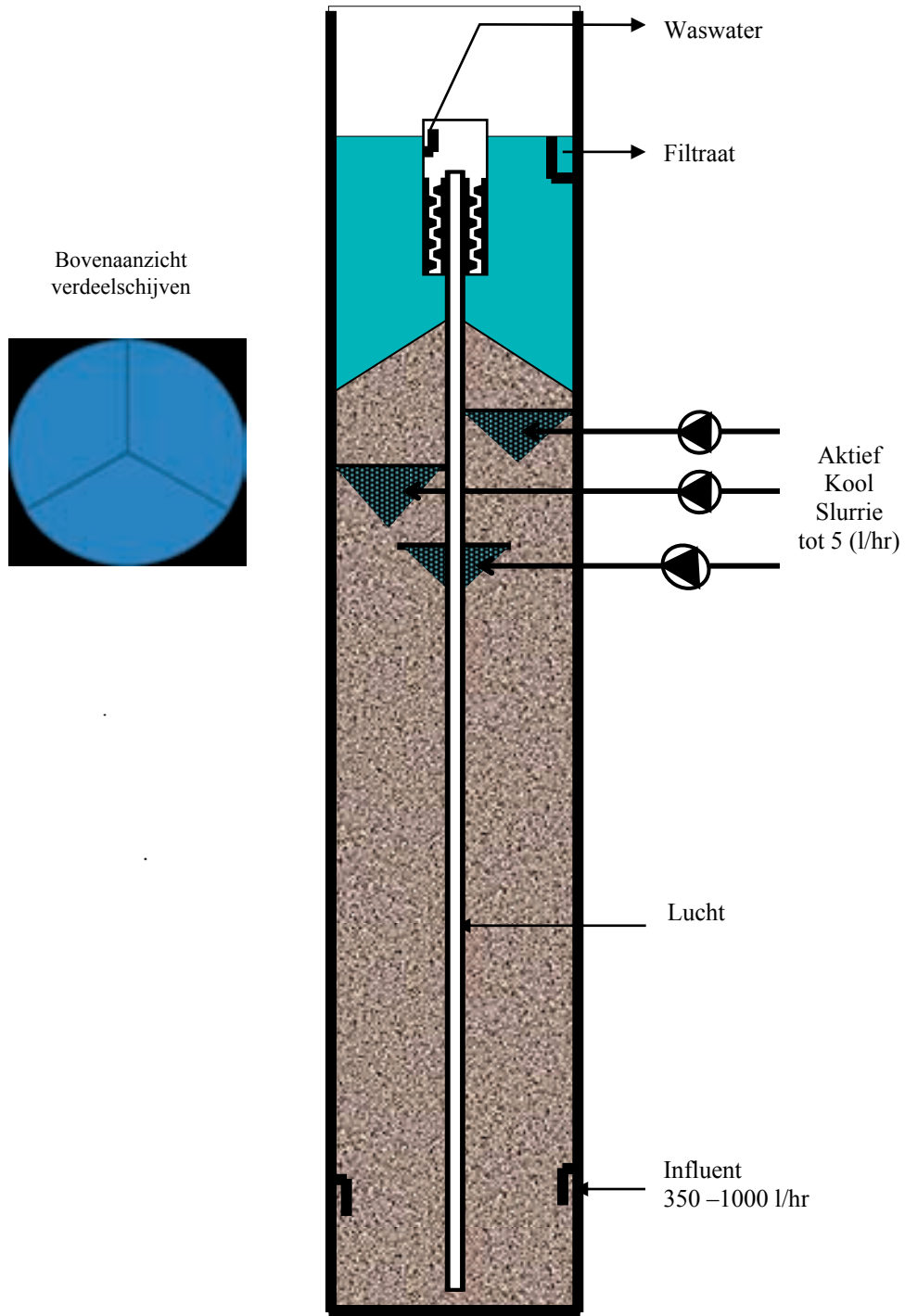
De karakteristieken van het BBA-filter zijn weergegeven in Tabel 3.2.

TABEL 3.2

KARAKTERISTIEKEN BBA-FILTER

parameter	eenheid	waarde
filtratie oppervlakte	m <sup>2</sup>	0,07
effectieve filterbed hoogte	mm	4.000
hydraulische belasting	m/h	3 – 15
debiet toevoer	m <sup>3</sup> /h	0,2 – 1,0
debiet waswater	m <sup>3</sup> /h	0,08
zand fractie	mm	1,0 – 1,6

AFBEELDING 3.3 BBA-FILTER



### 3.6 SCHUDPROEVEN

Schudproeven zijn uitgevoerd om adsorptie op kleine schaal te bestuderen onder gecontroleerde condities. Deze experimenten waren vooral gericht op het in kaart brengen van het ANBT-matrix effect (het storende effect op adsorptie van opgeloste en colloïdale stoffen in ANBT).

De standaard procedure voor schudproeven is als volgt:

- Voor het maken van stockoplossingen van modelstoffen is RO water gebruikt en zonodig een geringe hoeveelheid ethanol als cosolvent (verwaarloosbaar effect op de TOC of CZV van het watermonster).
- Afweging van de gewenste hoeveelheid poederkool op een microbalans en dit overbrengen naar een 500 ml erlenmeyer.
- Volledige bevochtiging van de kool met circa 1 ml RO-water, met behulp van een schudtafel. De schudtafel blijft hierna voortdurend in gebruik om de vloeistof en deeltjes te blijven mengen
- 400 ml watermonster toevoegen
- Binnen 1 minuut na het toevoegen van het watermonster wordt met behulp van een micropipet een afgemeten hoeveelheid stockoplossing van de modelstof toegevoegd.
- Monsternamen vindt plaats door na een bepaalde tijd een monster te nemen en dit (binnen 1 minuut) af te filtreren over een 0,45 µm membraanfilter (Spartan30/0,45RC van Whatman). Het filtraat is daarna ter analyse aangeboden in afgesloten glazen flesjes.

Proeven zijn uitgevoerd met ANBT, voorbehandeld ANBT en RO-water. De voorbehandeling van ANBT bestond uit denitrificatie en defosfatering in een pilot Multi Media Filter (MMF).

Bij enkele experimenten is gebruik gemaakt van ANBT van RWZI Horstermeer dat vooraf aan coagulatie/flocculatie is onderworpen. Daarbij is gebruik gemaakt van coagulant polyaluminiumchloride, met handelsnaam PAX-11 (Kemira), en een dosering van 2 mgAl/l (ook gebruikt in de BBA-pilot). 3500 ml ANBT is behandeld met 400 µl PAX-11 oplossing (5,3% Al) in een groot bekeerglas. Na de vlokvorming (60 seconden roeren bij 700 rpm) werd het monster binnen 1 uur over een 0,45 µm membraanfilter geklaard. Specificatie van het gebruikte 0,45 membraanfilter: Geregenereerd Cellulose, Type RC55 van Whatman te Dassel (Duitsland).

### 3.7 ANALYSEMETHODEN

De watermonsters uit de experimenten zijn ter analyse aangeboden aan Omegam. De Atrazine analyses uit de laboratoriumexperimenten zijn uitgevoerd door ELTI support VOF; de aanvullende TOC en/of CZV analyses zijn uitgevoerd bij TNO. Een watermonster (circa 100 of 200 ml) wordt gefiltreerd over een 0,45 µm membraanfilter, zodat de kooldeeltjes zijn verwijderd, en in een glazen monsterflesje opgeslagen. De opslag van de monsters is gekoeld geweest. De monsters die zijn aangeboden aan Omegam zijn niet gefiltreerd voor analyse.



# 4

## RESULTATEN EN DISCUSSIE

### 4.1 REFERENTIEPILOT CSTR

#### 4.1.1 PROCESINSTELLINGEN

Adsorptieproeven in de referentiepijl zijn uitgevoerd bij de volgende, vaste procesinstellingen:

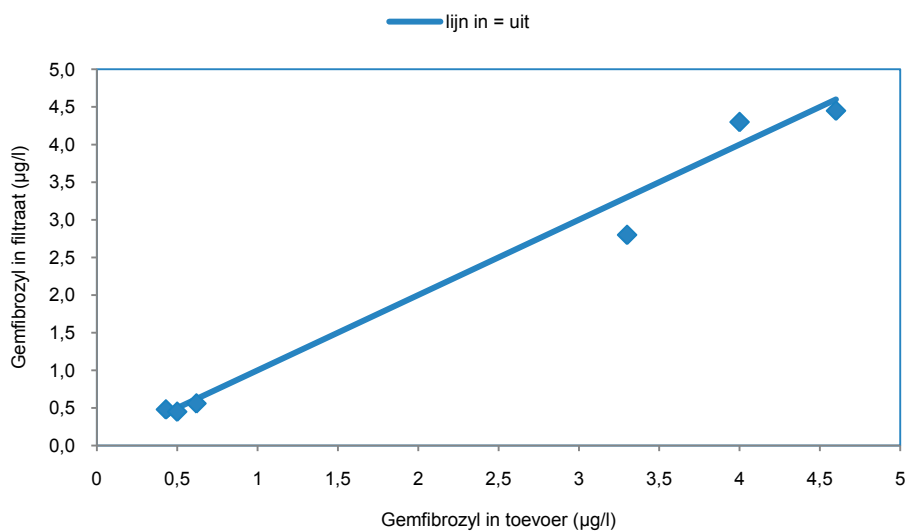
- toevoer: ANBT Horstermeer;
- volume contacttank: 1 m<sup>3</sup>
- debiet naar referentiepijl 3,5 m<sup>3</sup>/h overeenkomend met HVT contacttank: 17 minuten
- kooldosering: 30 mg/l
- kooltype: Jacobi Colorsorb G9
- overige doseringen: geen

#### 4.1.2 VERWIJDERING MODELSTOFFEN ZONDER KOOLDOSERING

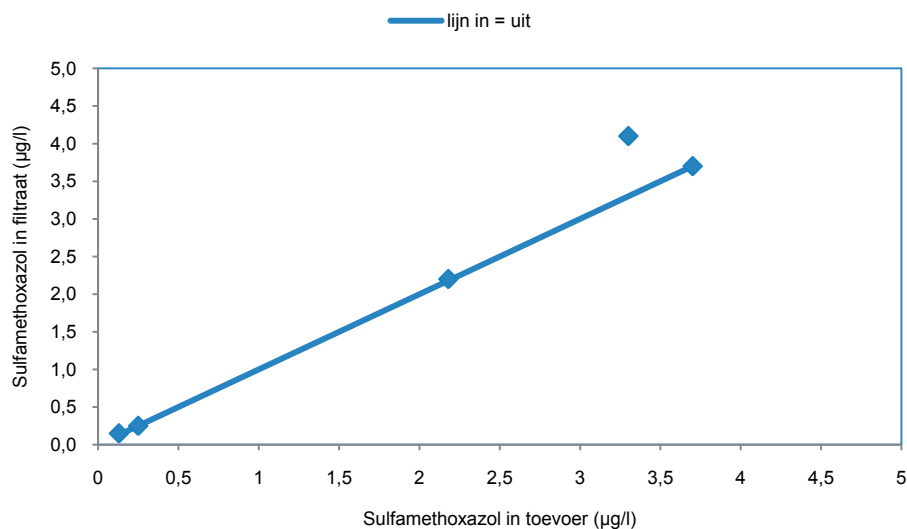
In een serie controle-experimenten is de verwijdering van de modelstoffen Gemfibrozyl en Sulfamethoxazol zonder kooldosering onderzocht.

Uit afbeelding 4.1 en 4.2 blijkt dat de modelstoffen zonder kooldosering niet worden verwijderd. Adsorptie aan zand en aan biomassa die eventueel op het zand aanwezig is, is blijkbaar verwaarloosbaar. Ook adsorptie aan zwevende stof uit ANBT treedt blijkbaar niet op, aangezien dan, door het afvangen van deze zwevende stof in het filter, de concentratie modelstoffen af zou moeten nemen. Ook biologische afbraak is verwaarloosbaar. Redelijkerwijs mag aangenomen worden dat op de meetdagen met kooldosering ook geen biologische afbraak plaatsvond.

AFBEELDING 4.1 RESULTATEN CONTROLE-EXPERIMENT (GEEN KOOLDOSERING) VOOR GEMFIBROZYL



AFBEELDING 4.2 RESULTATEN CONTROLE-EXPERIMENT (GEEN KOOLDOSERING) VOOR SULFAMETHOXAZOL

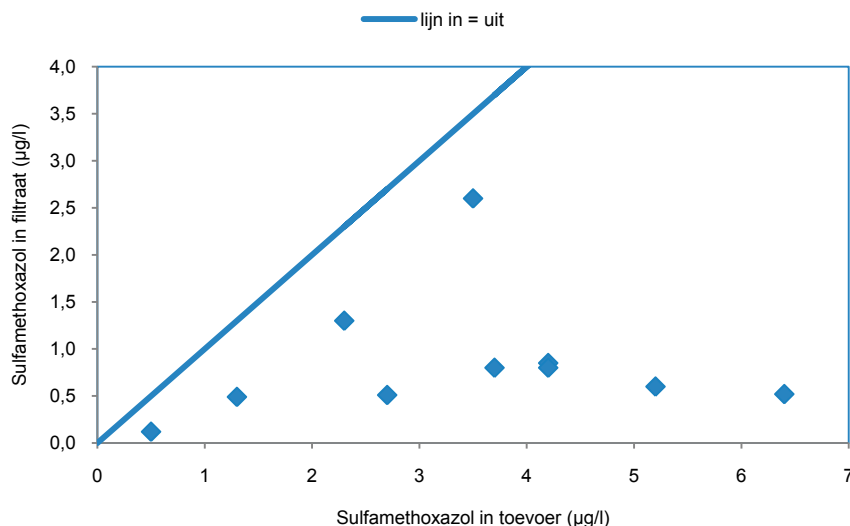


#### 4.1.3 VERWIJDERING MODELSTOFFEN MET KOOLDOSERING

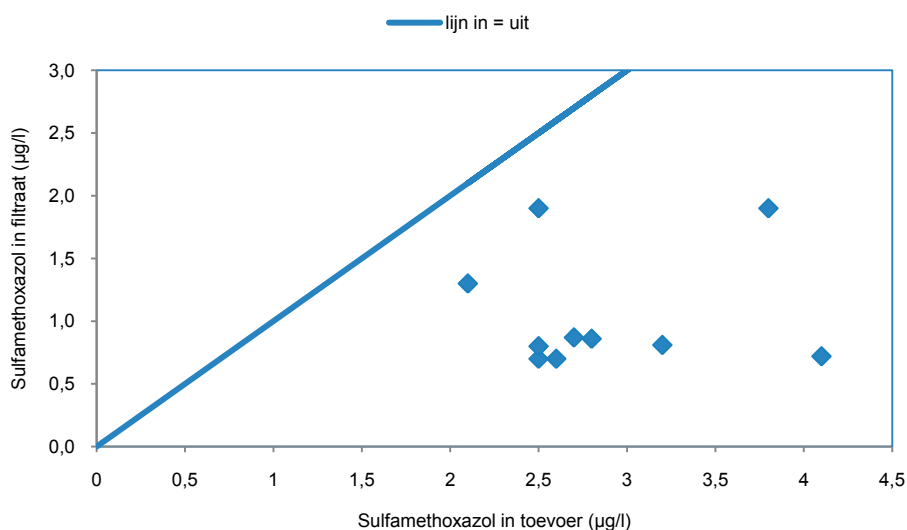
Afbeelding 4.3 en 4.4 tonen de resultaten voor de beide modelstoffen met een kooldosering van 30 mg/l en een contacttijd van 17 minuten. Voor Gemfibrozyl wordt bij een concentratie tussen 1,3-6,4 µg/l in de toevoer meestal een filtraatwaarde tussen 0,5-0,9 µg/l gevonden (7 experimenten). De filtraatconcentratie is dus min of meer onafhankelijk van de toevoerconcentratie. Twee experimenten wijken af van dit beeld; bij een ingaande concentratie van 2,3 en 3,5 µg/l en is de uitgaande concentratie hoger (respectievelijk 1,3 en 2,6 µg/l). Een verklaring voor deze afwijkingen is niet gevonden.

De resultaten voor Sulfamethoxazol geven een vergelijkbaar beeld, zij het dat de verwijdering iets minder goed verloopt. Bij een concentratie tussen 2,1-4,1 µg/l in de toevoer wordt meestal een filtraatwaarde tussen 0,7-1,3 µg/l gevonden (8 experimenten). Ook voor Sulfamethoxazol is de filtraatconcentratie dus min of meer onafhankelijk van de concentratie in de toevoer. Bij 2 experimenten (ingående concentratie 2,5 en 3,8 µg/l) is de uitgaande concentratie hoger (beide 1,9 µg/l). Ook hier is geen verklaring voor deze afwijkingen gevonden.

AFBEELDING 4.3 RESULTATEN CSTR-PILOT VOOR GEMFIBROZYL



AFBEELDING 4.4 RESULTATEN CSTR-PILOT VOOR SULFAMETHOXAZOL



#### 4.1.4 VERWIJDERING METALEN

In Tabel 4.1 zijn de adsorptieresultaten voor de metalen Koper, Zink en Nikkel weergegeven. De meetserie is relatief klein, maar geeft wel een redelijk consistent beeld. Koper wordt verwijderd van 8 naar 1-2 µg/l, waarbij de eindconcentratie nagenoeg onafhankelijk is van de ingaande concentratie. De concentratie Nikkel is al laag in de toevoer naar de pilot (2-3 µg/l), en neemt niet verder af. De resultaten voor Zink passen in het beeld kenmerkend voor verwijdering van de modelstoffen en Koper; bij ingaande concentratie van 19-33 µg/l is er een concentratie-onafhankelijke verwijdering tot circa 20 µg/l. Eén experiment valt buiten dit patroon; bij een ingaande concentratie 53 µg/l werd Zink verwijderd tot 35 µg/l.

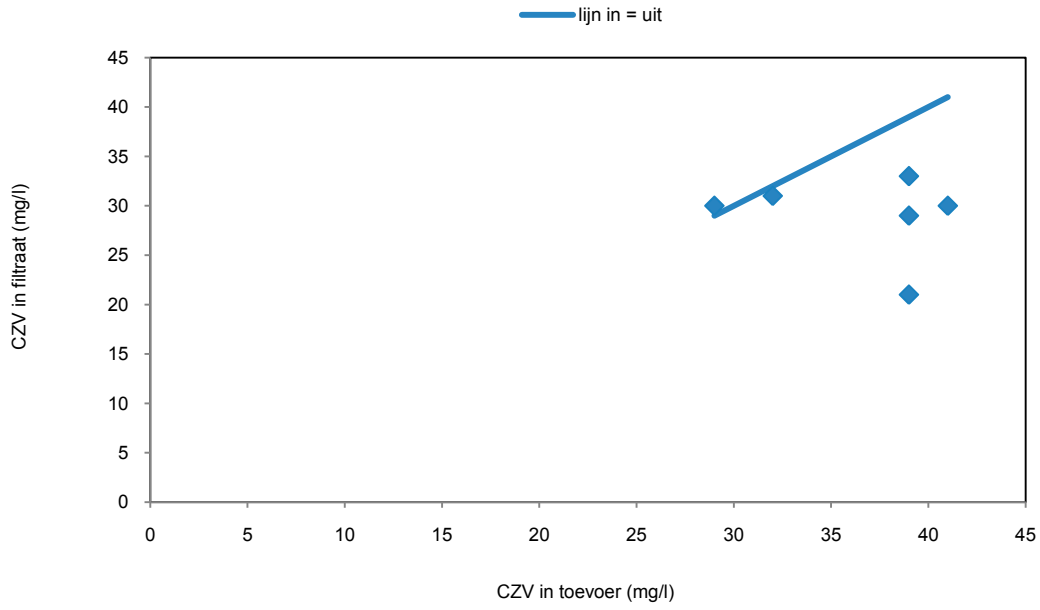
TABEL 4.1 RESULTATEN CSTR-PILOT VOOR KOPER, NIKKEL EN ZINK

Meetdag	Cu µg/l		Ni µg/l		Zn µg/l	
	ANBT	Filtraat	ANBT	Filtraat	ANBT	Filtraat
1-4-2008	8	2	3	3	53	35
14-4-2008	3	2	3	2	21	21
15-4-2008	4	1	3	3	26	21
16-4-2008	2	1	3	3	19	19
17-4-2008	4	2	3	3	33	18
18-4-2008	5	2	3	2	24	20

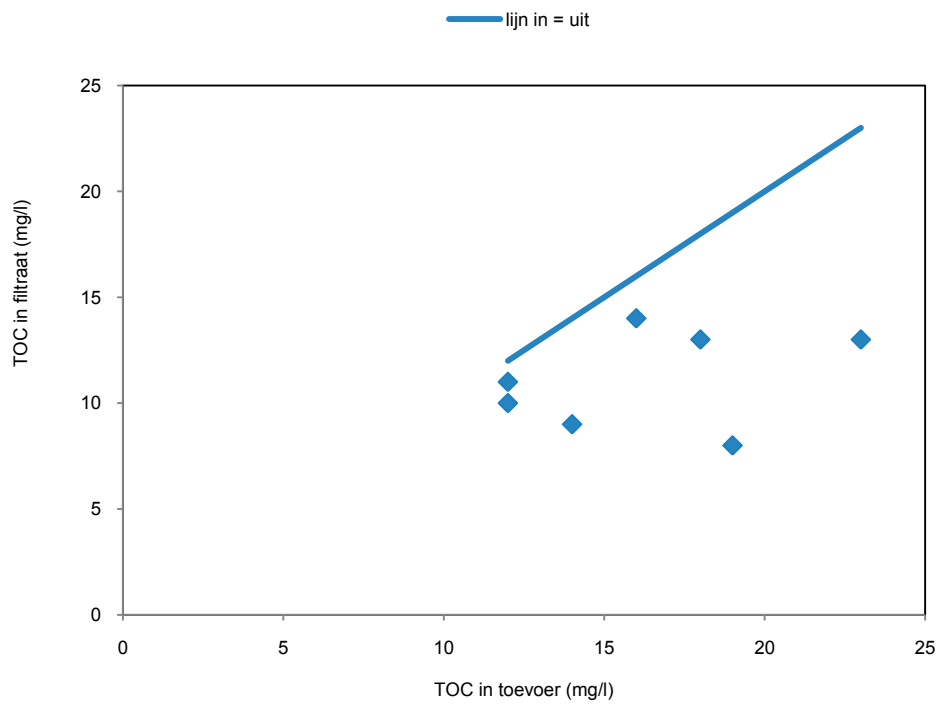
#### 4.1.5 VERWIJDERING CZV EN TOC

In de afbeeldingen 4.5 en 4.6 zijn de resultaten voor CZV en TOC weergegeven. Voor het goede begrip is het relevant op te merken dat het hier totaal CZV betreft: de monsters zijn voor analyse niet gefiltreerd. CZV wordt verwijderd van 29-41 mg/l naar 29-33 mg/l, éénmaal is de verwijdering hoger (van 39 naar 21 mg/l). TOC neemt af van 12-23 mg/l naar 8-14 mg/l. Hoewel het beeld, met name voor TOC, minder duidelijk is, lijken de resultaten voor TOC en CZV ook te wijzen op een verwijdering tot een drempelniveau, waarbij de verwijdering nauwelijks afhankelijk is van de ingaande concentratie.

AFBEELDING 4.5 RESULTATEN CSTR-PILOT VOOR CZV



AFBEELDING 4.6 RESULTATEN CSTR-PILOT VOOR TOC



## 4.2 VERWIJDERING MODELSTOFFEN IN CSTR EN BBA

Vergelijkende adsorptieproeven in de BBA- pilot zijn uitgevoerd bij dezelfde, vaste procesinstellingen als in de referentiepilot. De HVT van 17 minuten in de BBA-pilot werd verkregen door de installatie te voeden met 0,35 m<sup>3</sup>/h (5 m/h filtratiesnelheid, 3,6 meter effectief bed met porositeit 0,4).

De resultaten voor verwijdering van Gemfibrozyl en Sulfamethoxazol zijn op twee wijzen weergegeven:

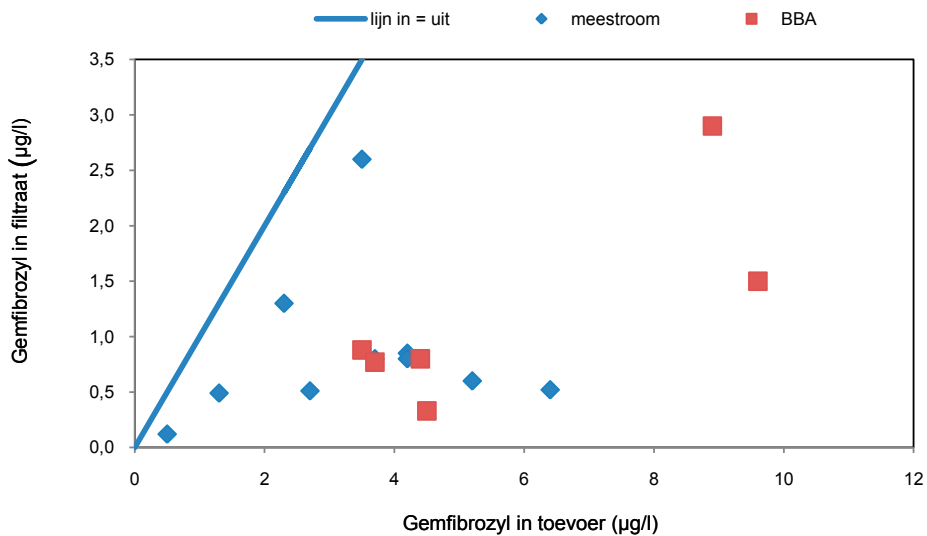
- filtraatconcentratie als functie van de toevoerconcentratie, zie afbeelding 4.7 en 4.9;
- pseudo adsorptie-isotherm: belading van de kool met modelstof als functie van de filtraatconcentratie (pseudo, omdat de filtraatconcentratie niet gelijk is aan de concentratie bij evenwicht), zie afbeeldingen 4.8 en 4.10.

In de BBA-pilot werd Gemfibrozyl verwijderd van 3,5-9,6 µg/l naar 0,3-2,9 µg/l, met een gemiddeld rendement van 80%. Sulfamethoxazol werd verwijderd van 3,7-6,8 µg/l naar 0,5-2,9 µg/l, met gemiddeld rendement van 77%. In de CSTR-referentiepilot was de verwijdering vergelijkbaar: Gemfibrozyl werd verwijderd van 0,5-6,4 µg/l naar 0,1-2,6 µg/l (gemiddeld rendement 71%), en Sulfamethoxazol werd verwijderd van 2,1-4,1 µg/l naar 0,7-1,9 µg/l (gemiddeld rendement 66%). De rendementen zijn weliswaar in de referentiepilot enigszins lager (10-15%), maar dit beeld is vertekend door de lagere ingaande concentraties modelstof in de referentiepilot: voor Gemfibrozyl gemiddeld 5,8 µg/l in BBA en gemiddeld 3,4 µg/l in de referentiepilot; voor Sulfamethoxazol respectievelijk 5,8 µg/l en 2,9 µg/l. Volgens de algemene adsorptietheorie neemt het rendement af bij lagere beginconcentraties; bij dezelfde ingaande concentratie zal het verschil tussen BBA en CSTR dus minder dan de 10-15% in het voordeel van BBA bedragen. Voor beide procesvarianten kon vergaande verwijdering van de modelstoffen (rendement >90%) niet aangetoond worden bij deze procesinstellingen.

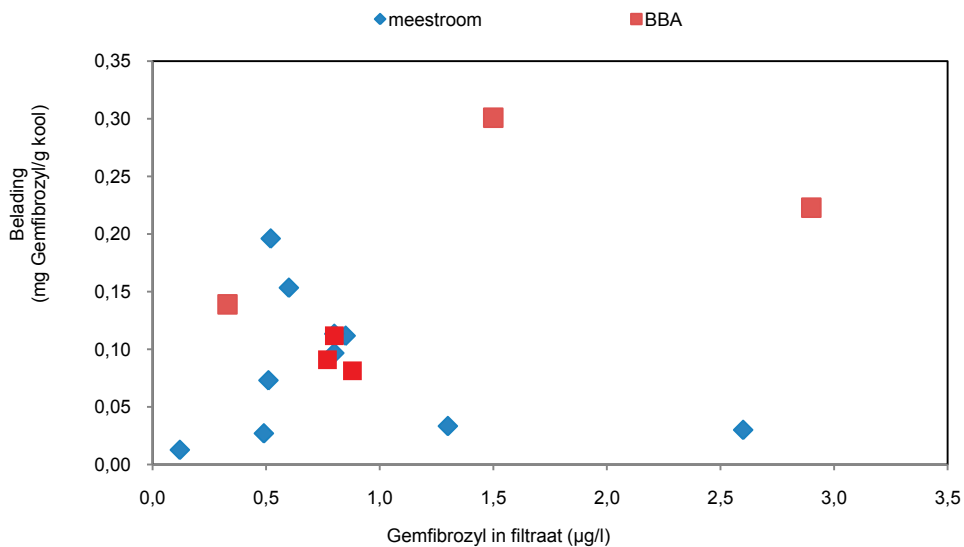
Voor beide modelstoffen is de koolbelading in BBA bij filtraatwaardes boven circa 1 µg/l hoger dan voor de referentiepilot. Ook dit is waarschijnlijk voor het grootste deel een concentratie-effect; voor de betreffende datapunten is de ingaande concentratie modelstof hoger in de BBA-pilot.

BBA en CSTR presteren vergelijkbaar bij een contacttijd van 17 minuten en een poederkooldosering van 30 mg/l. Verwacht werd dat BBA effectiever zou zijn dan de CSTR. Het is niet duidelijk waarom dit in het pilotonderzoek niet is gebleken, mogelijk speelt de complexe ANBT-matrix hierbij een rol.

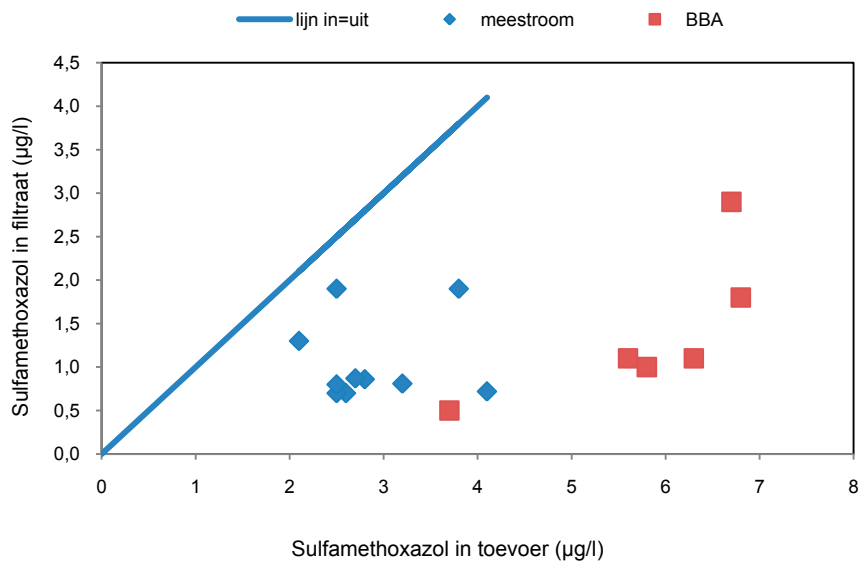
AFBEELDING 4.7 VERGELIJKING BBA EN CSTR VOOR GEMFIBROZYL



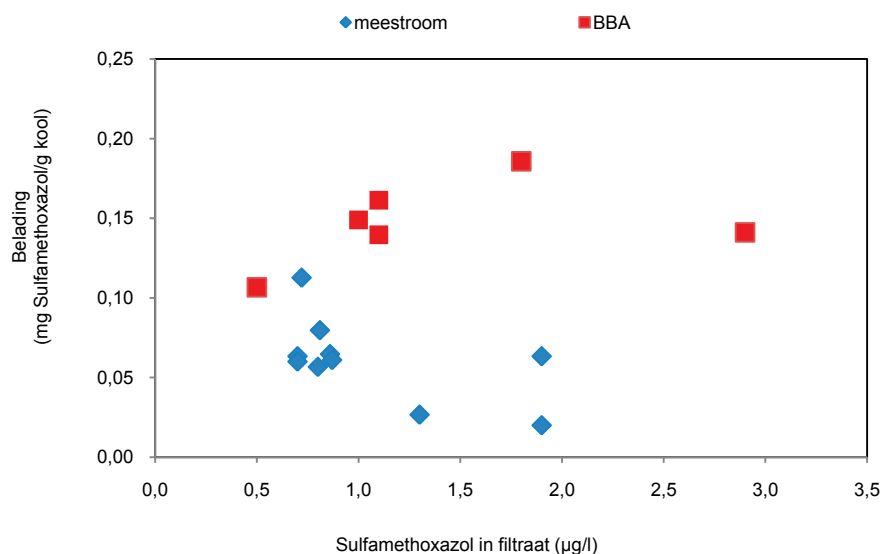
AFBEELDING 4.8 KOOLBELADING MET GEMFIBROZYL VOOR BBA EN CSTR



AFBEELDING 4.9 VERGELIJKING BBA EN CSTR VOOR SULFAMETHOXAZOL



AFBEELDING 4.10 KOOLBELADING MET SULFAMETHOXAZOL VOOR BBA EN CSTR



### 4.3 OPTIMALISATIE VERWIJDERING MODELSTOFFEN IN BBA

De optimalisatie van BBA is onderzocht bij vijf combinaties van procesinstellingen -filtratiesnelheid, kooldosering, coagulantdosering-, zoals weergegeven in Tabel 4.2. De toegepaste combinaties van procesinstellingen zijn weergegeven als P1 t/m P5. De resultaten voor P1 zijn in paragraaf 4.2 vergeleken met de CSTR-referentiepijl. De filtratiesnelheid en de kooldosering zijn bepalende ontwerpparameters voor de haalbaarheid van de BBA-concept. Coagulant wordt optioneel gedoseerd vanwege het belang van P-verwijdering. In de navolgende paragrafen wordt het effect van contacttijd, coagulantdosering en kooldosering gepresenteerd.

TABEL 4.2 PROCESINSTELLINGEN PILOT VOOR BBA

Procesinstelling	filtratiesnelheid	Kooldosering	Coagulantdosering
	m/h	mg/l	mg Al/l
P1	5	30	0
P2	10	30	0
P3	10	30	2
P4	10	15	2
P5	10	15	0

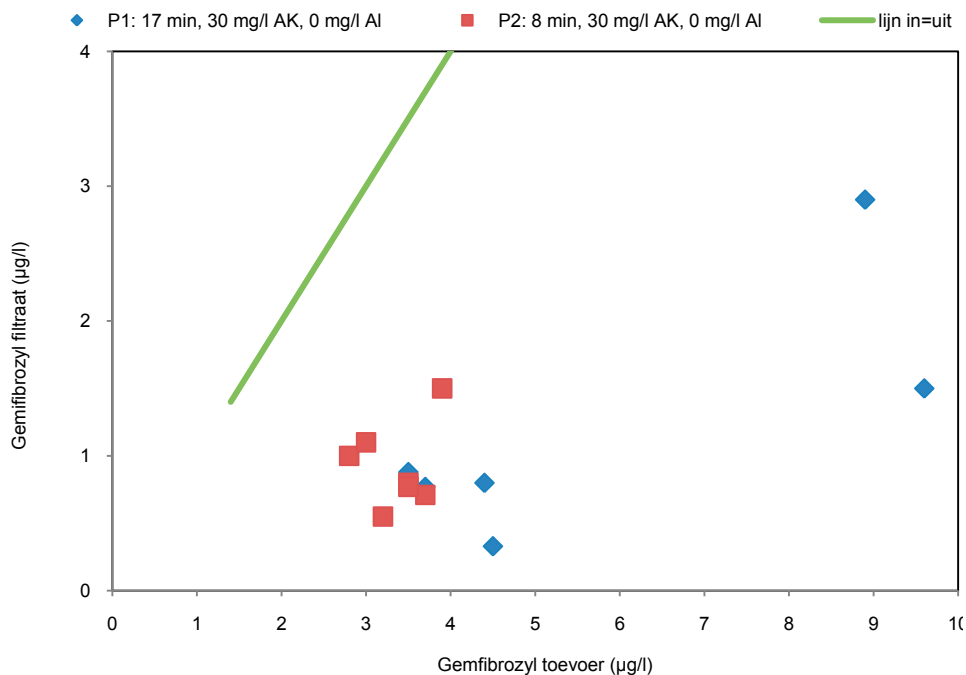
#### 4.3.1 EFFECT CONTACTTIJD

Voor P1 en P2 bedraagt de ingestelde filtratiesnelheid respectievelijk 5 en 10 m/h. Dit resulteert in een contacttijd kool-water van respectievelijk 17 en 8 minuten. De kooldosering bedraagt in beide gevallen 30 mg/l, en er is geen coagulantdosering. De afbeeldingen 4.11-4.14 vergelijken de adsorptie voor deze procesinstellingen.

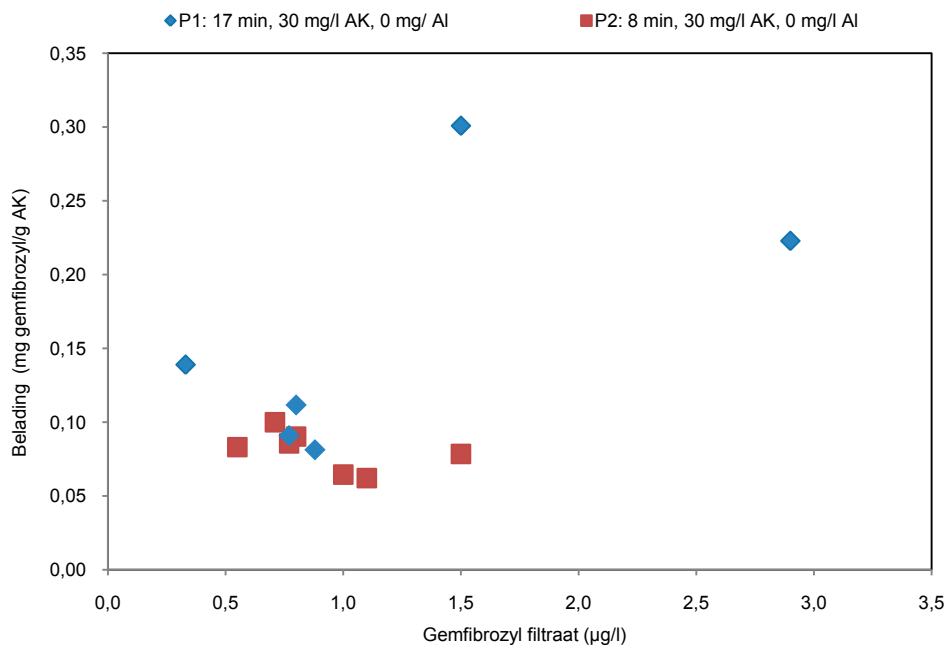
Bij de langere contacttijd werd circa 10% meer modelstof verwijderd (Gemfibrozyl respectievelijk 80% en 73%, Sulfamethoxazol respectievelijk 77% en 67%). Onder de toegepaste condities is er dus hooguit sprake van een beperkt effect van contacttijd/filtratiesnelheid op het rendement.

In P1 en P2 bedroeg de filtraatwaarde voor Gemfibrozyl en Sulfamethoxazol vaak 0,5-1,5  $\mu\text{g/l}$ , ongeacht contacttijd of ingaande concentratie. Er lijkt sprake van een 'drempelniveau' waaronder adsorptie vrijwel niet meer plaatsvindt of zeer langzaam verloopt.

AFBEELDING 4.11 BBA-ADSORPTIE VOOR GEMFIBROZYL, EFFECT CONTACTTIJD

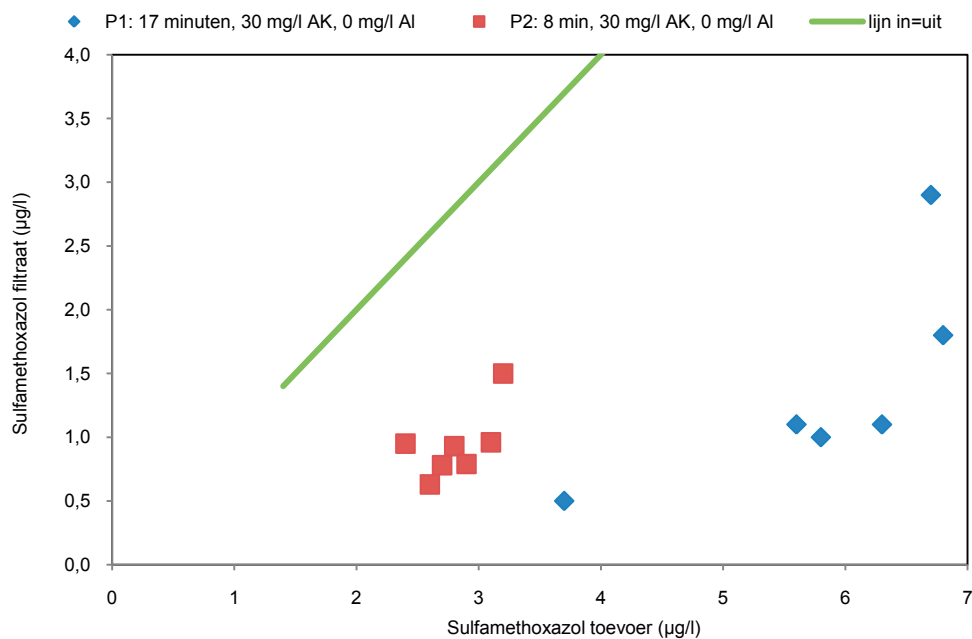


AFBEELDING 4.12 PSEUDO-ADSORPTIE ISOTHERM VOOR GEMFIBROZYL, EFFECT CONTACTTIJD

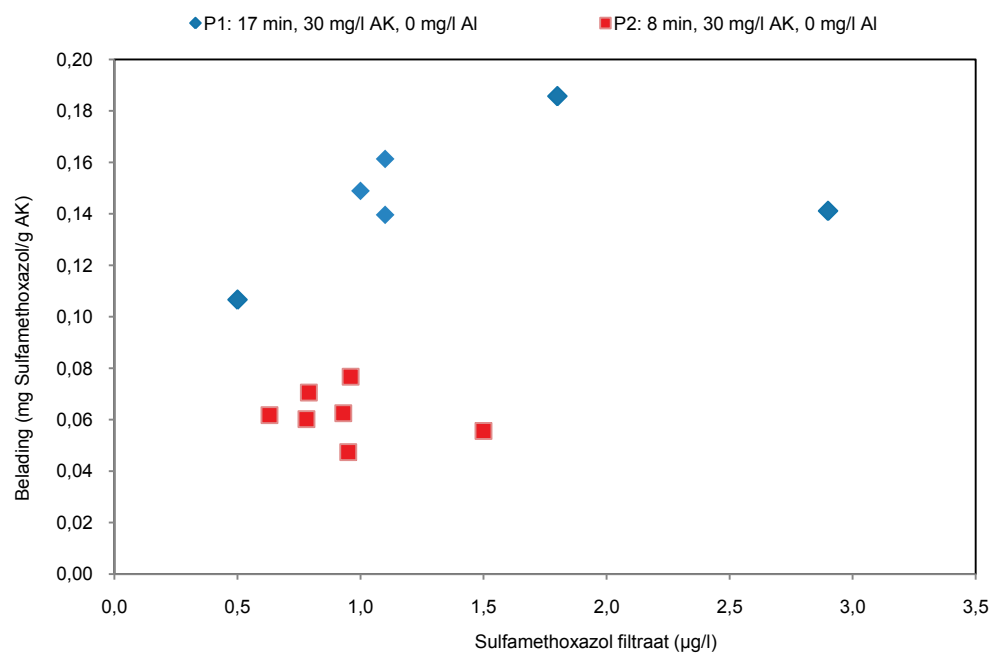




AFBEELDING 4.13 BBA-ADSORPTIE VOOR SULFAMETHOXAZOL, EFFECT CONTACTTIJD



AFBEELDING 4.14 PSEUDO-ADSORPTIE ISOTHERM VOOR SULFAMETHOXAZOL, EFFECT CONTACTTIJD



#### 4.3.2 EFFECT COAGULANTDOSERING

In de meetreeks P3 is naast kool, ook coagulant gedoseerd, bij dezelfde contacttijd (8 minuten) en kooldosering (30 mg/l) als voor P2. Ook de meetreeksen P4 en P5 kunnen worden vergeleken voor het effect van coagulantdosering, maar dan bij een lagere kooldosering (15 mg/l). De resultaten zijn weergegeven in de afbeeldingen 4.15-4.22.

Coagulantdosering (aluminium, 2 mg/l) had een positief effect op het verwijderingsrendement van de modelstoffen bij een contacttijd van 8 minuten en bij een kooldosering van zowel 15 mg/l als 30 mg/l. Bij 30 mg/l nam het rendement voor Gemfibrozyl toe van 73% naar 90%, bij gemiddelde ingaande concentratie van respectievelijk 3,4 µg/l en 1,7 µg/l. Bij gelijke

ingående concentraties zal het effect dus nog groter zijn. Voor Sulfamethoxazol nam het rendement toe van 67% naar 80%, bij vrijwel gelijke gemiddelde ingaande concentratie van respectievelijk 2,8 µg/l en 2,9 µg/l.

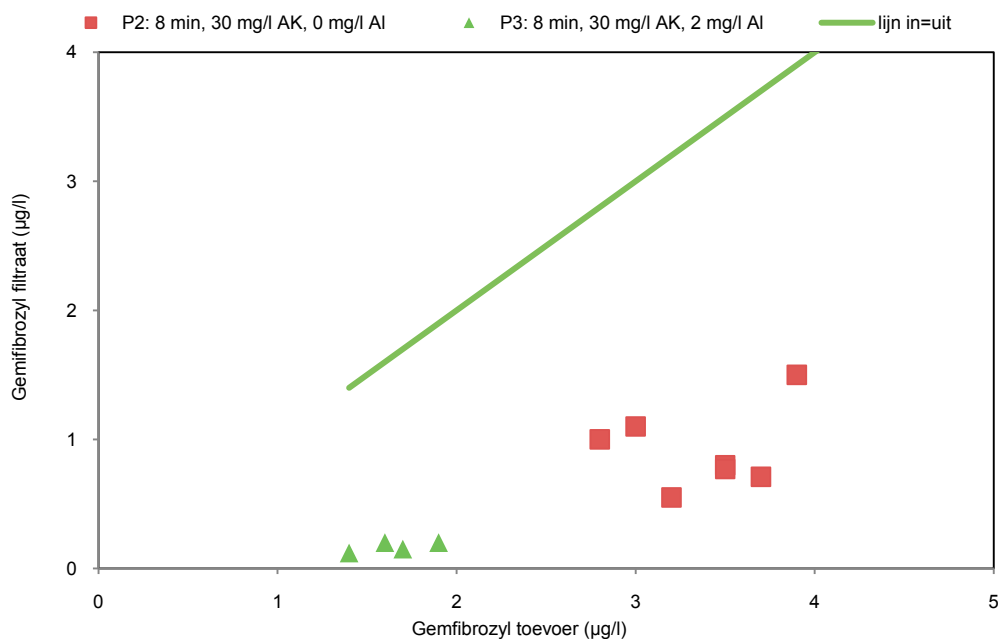
Ook bij 15 mg/l kooldosering bleek dit positief effect, hoewel het concentratie-effect het beeld enigszins vertekende. Het rendement voor Gemfibrozyl nam toe van 50% naar 76%, (gem. ingaande concentratie respectievelijk 2,2 µg/l en 3,1 µg/l), voor Sulfamethoxazol nam het rendement toe van 57% naar 67% (gem. ingaande concentratie respectievelijk 2,4 µg/l en 4,2 µg/l).

Voor Gemfibrozyl werden met coagulantdosering (P3) lage filtraatwaarden bereikt van gemiddeld 0,17 µg/l en in de meetreeks zonder coagulant (P2) was dit gemiddeld 0,92 µg/l. Voor P3 was de belading gemiddeld 0,05 mg/g, voor P2 bedroeg deze gemiddeld 0,08 mg/g. Dit relatief gering verschil in belading (factor 1,6) kan niet de enige oorzaak zijn van de veel lagere filtraatconcentraties (factor 5). Geconcludeerd mag worden dat de dosering van coagulant de adsorptie sterk verbetert. Voor Sulfamethoxazol zijn de ingaande concentraties en beladingen wel vergelijkbaar. Met coagulantdosering worden enigszins lagere filtraatwaarden bereikt, maar het effect is minder duidelijk.

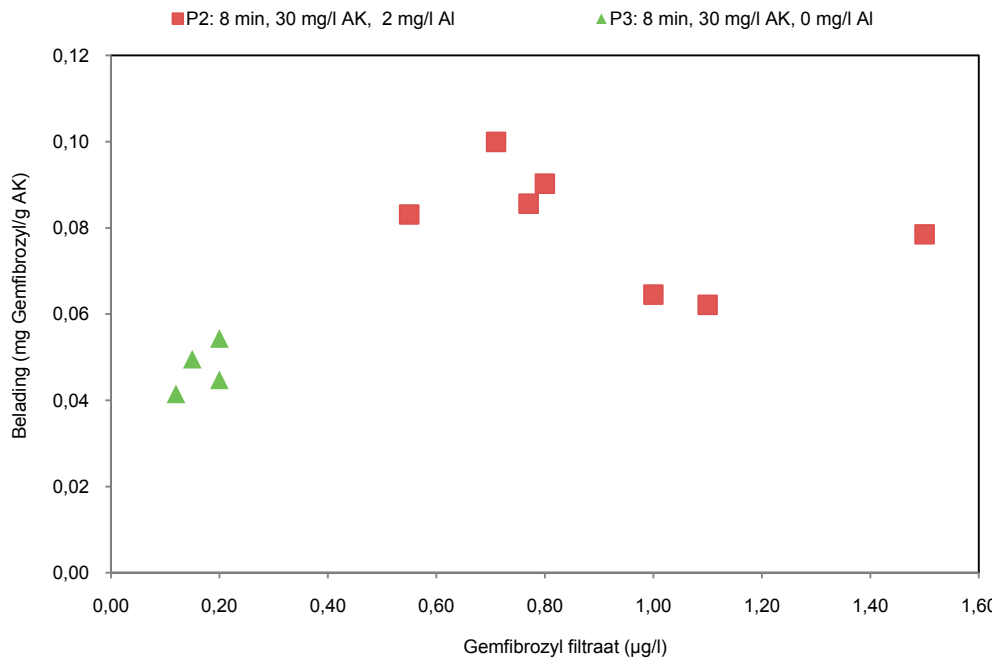
Het positieve effect van coagulantdosering betreft waarschijnlijk een indirect verband; het gedoseerde polyaluminiumchloride coaguleert stoffen uit ANBT (opgelost organisch koolstof, colloïdalen) welke de kooladsorptie negatief beïnvloeden. De afscheiding van de coaguleerde stoffen vindt vooral in het onderste deel van het zandbed plaats via fysieke afvang van geaguleerde vlokjes. Op het moment dat het water de adsorptiezone instroomt, is het water dus gedeeltelijk ontdaan van de storende stoffen. Coagulatie van modelstoffen is op basis van de literatuur onwaarschijnlijk.

In P1 en P2 bedroeg de filtraatwaarde voor Gemfibrozyl vaak 0,5-1,5 µg/l, en leek er sprake van een drempelniveau. In P3 werd echter een veel lagere filtraatwaarde van 0,1-0,2 µg/l gevonden, wat bewijst dat het eerder vermoede drempelniveau niet absoluut is, en blijkbaar afhankelijk is van de doseringen. De filtraatwaarden voor Sulfamethoxazol liggen voor P3 op een niveau van circa 0,5 µg/l, dus aan de onderkant van het eerder genoemde drempelniveau van 0,5-1,5 µg/l.

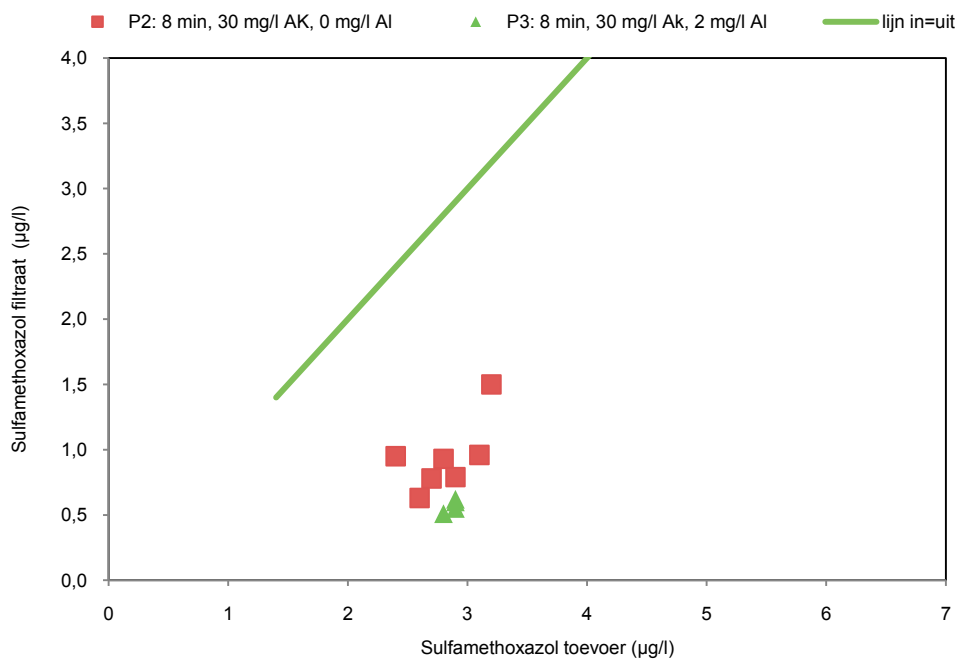
AFBEELDING 4.15 BBA-ADSORPTIE VOOR GEMFIBROZYL, EFFECT COAGULANTDOSERING



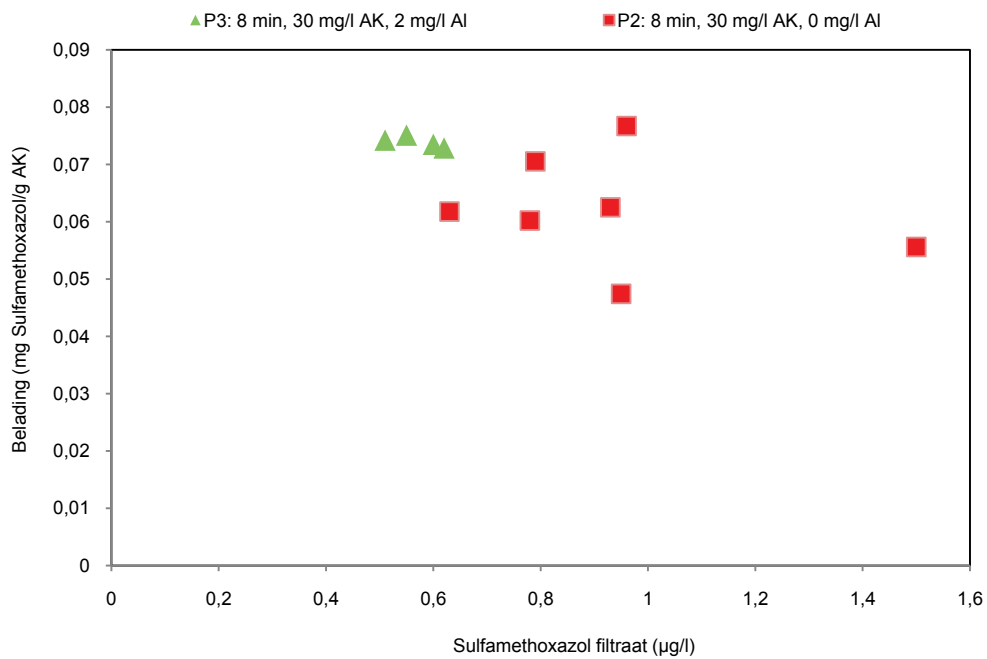
AFBEELDING 4.16 PSEUDO-ADSORPTIE ISOTHERM VOOR GEMFIBROZYL, EFFECT COAGULANTDOSERING



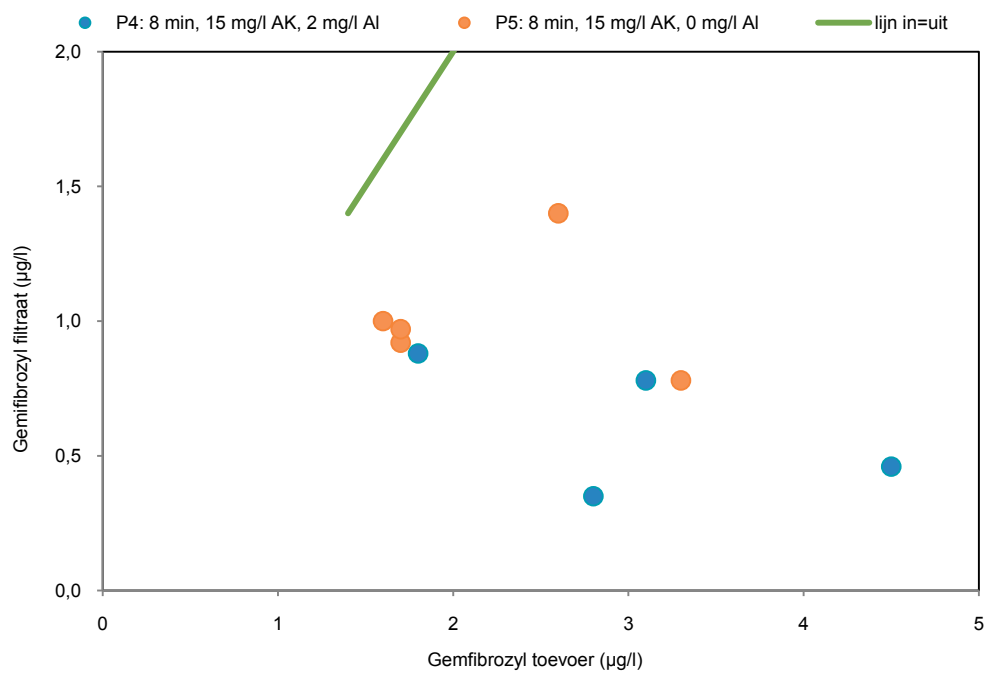
AFBEELDING 4.17 BBA-ADSORPTIE VOOR SULFAMETHOXAZOL, EFFECT COAGULANTDOSERING



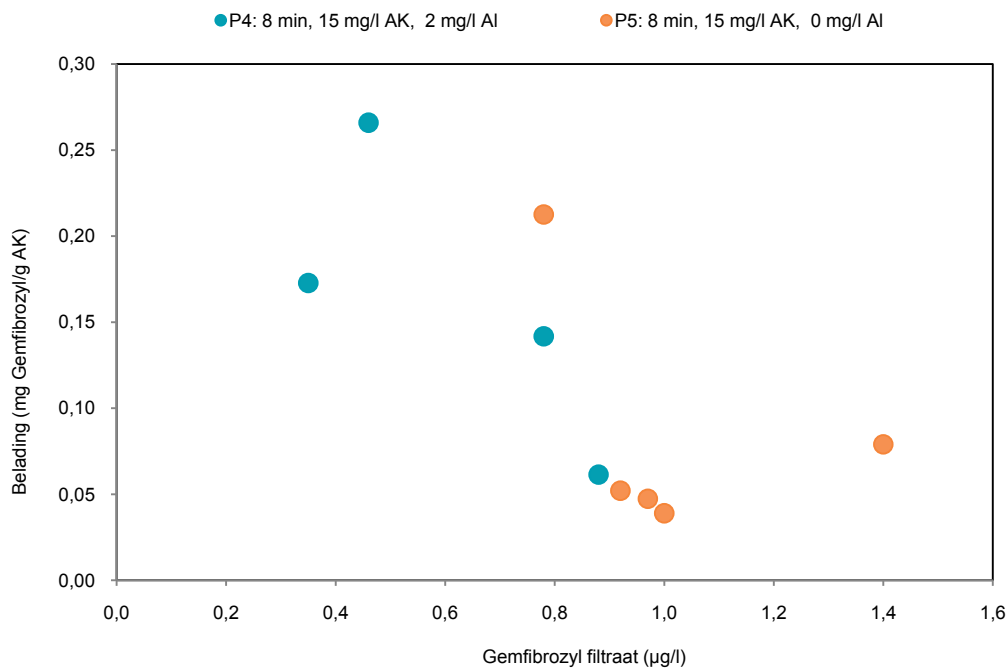
AFBEELDING 4.18 PSEUDO-ADSORPTIE ISOTHERM VOOR SULFAMETHOXAZOL, EFFECT COAGULANTDOSERING



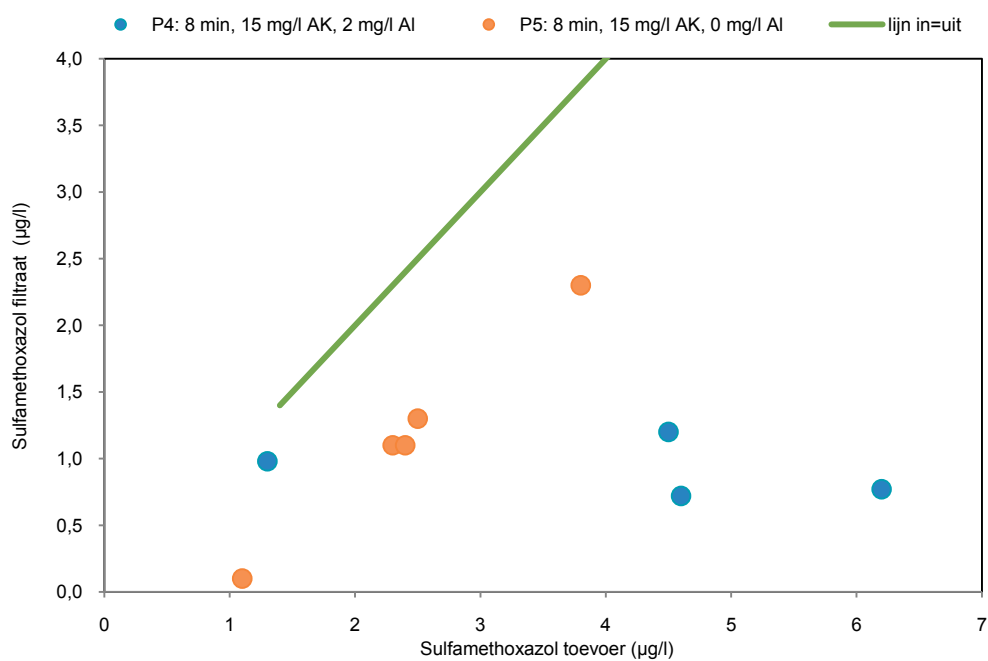
AFBEELDING 4.19 BBA-ADSORPTIE VOOR GEMFIBROZYL, EFFECT COAGULANTDOSERING



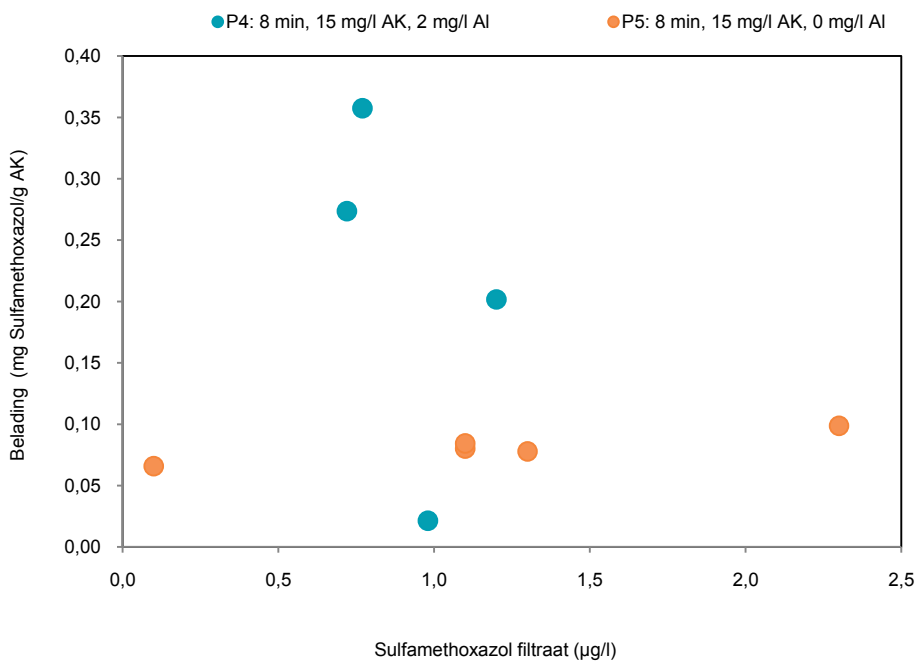
AFBEELDING 4.20 PSEUDO-ADSORPTIE ISOTHERM VOOR GEMFIBROZYL, EFFECT COAGULANTDOSERING



AFBEELDING 4.21 BBA-ADSORPTIE VOOR SULFAMETHOXAZOL, EFFECT COAGULANTDOSERING



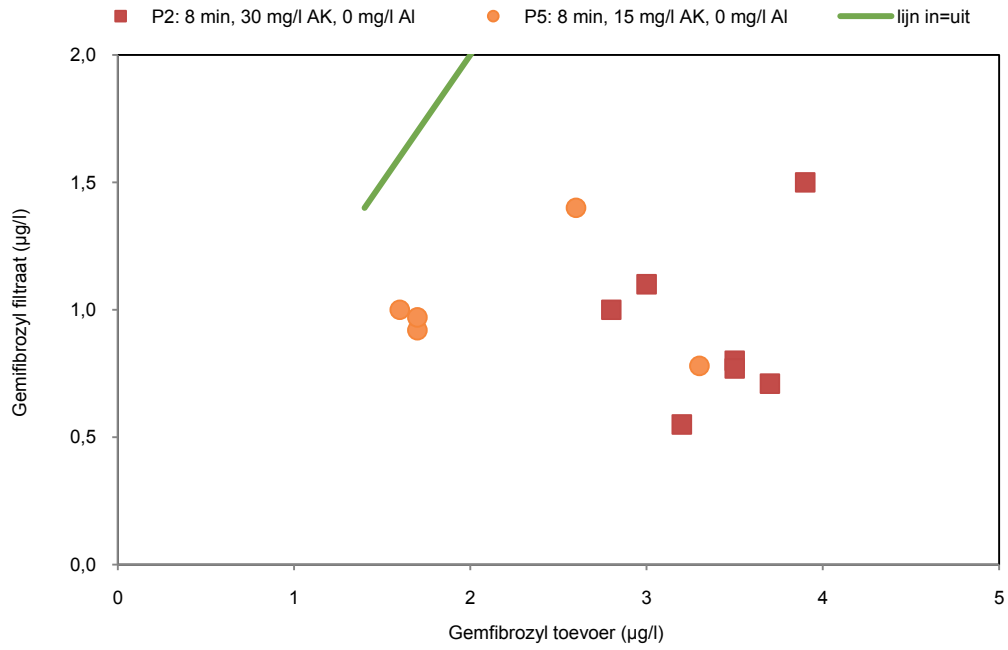
AFBEELDING 4.22 SEUDO-ADSORPTIE ISOTHERM VOOR SULFAMETHOXAZOL, EFFECT COAGULANTDOSERING



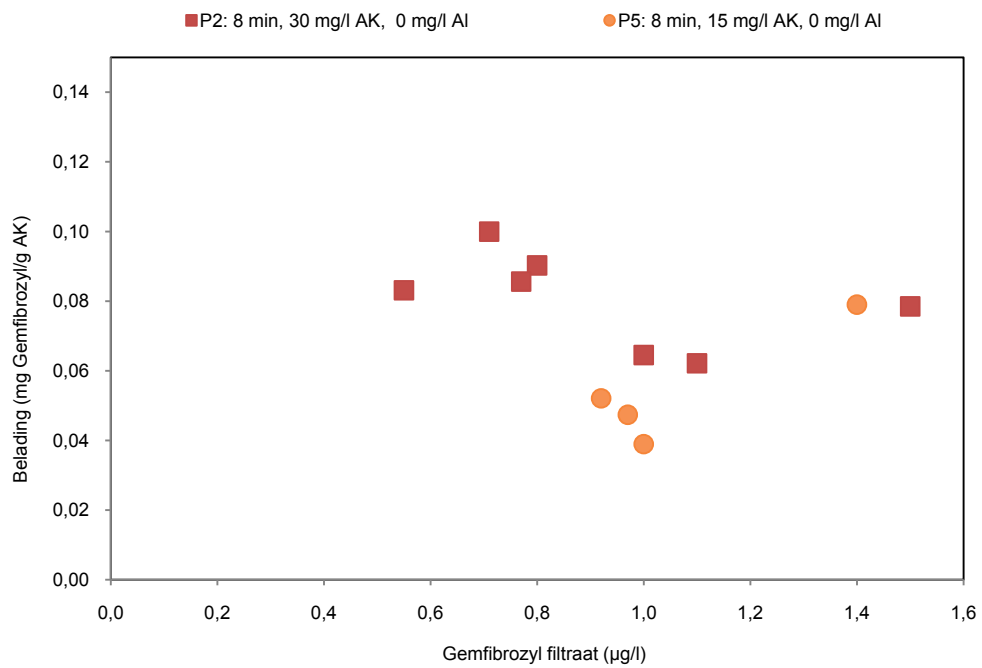
#### 4.3.3 EFFECT KOOLDOSERING

De meetreeksen P2 en P5 kunnen worden vergeleken voor het effect van kooldosering; deze bedroeg respectievelijk 30 en 15 mg/l. De contacttijd was in beide gevallen 8 minuten, en er werd geen coagulant gedoseerd. In de afbeeldingen 4.23-4.26 worden de resultaten vergeleken. Verlaging van de kooldosering verlaagt het rendement van de beide modelstoffen. Het rendement voor Gemfibrozyl nam af van 73% naar 50%, bij een gemiddelde ingaande concentratie van respectievelijk 3,4 µg/l en 2,2 µg/l. Voor Sulfamethoxazol nam het rendement af van 67% naar 57%, bij een gemiddelde ingaande concentratie van respectievelijk 2,8 µg/l en 2,4 µg/l.

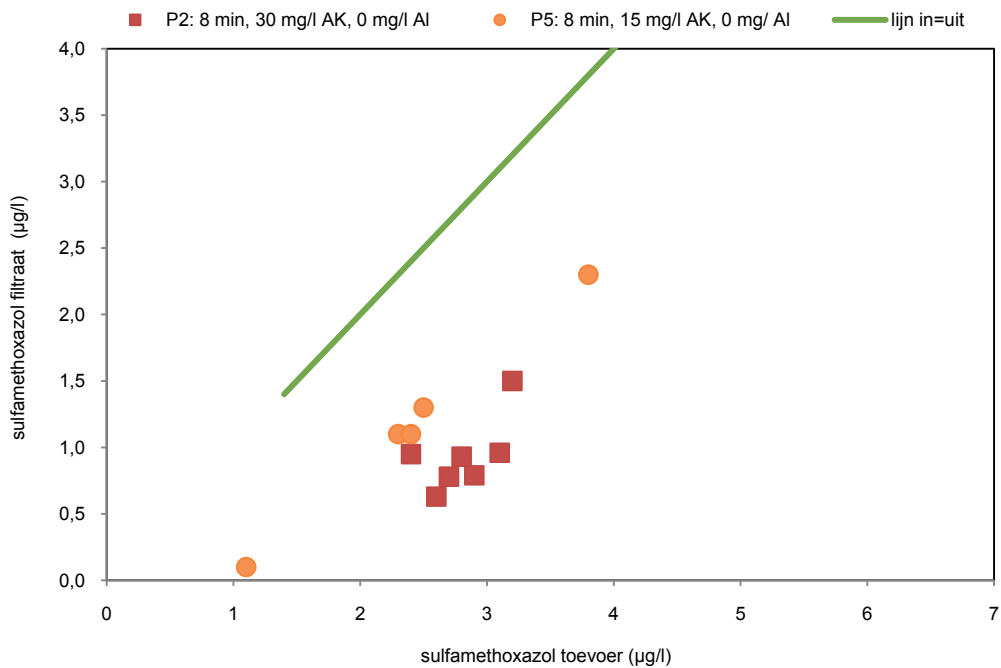
AFBEELDING 4.23 BBA-ADSORPTIE VOOR GEMFIBROZYL, EFFECT KOOLDOSERING



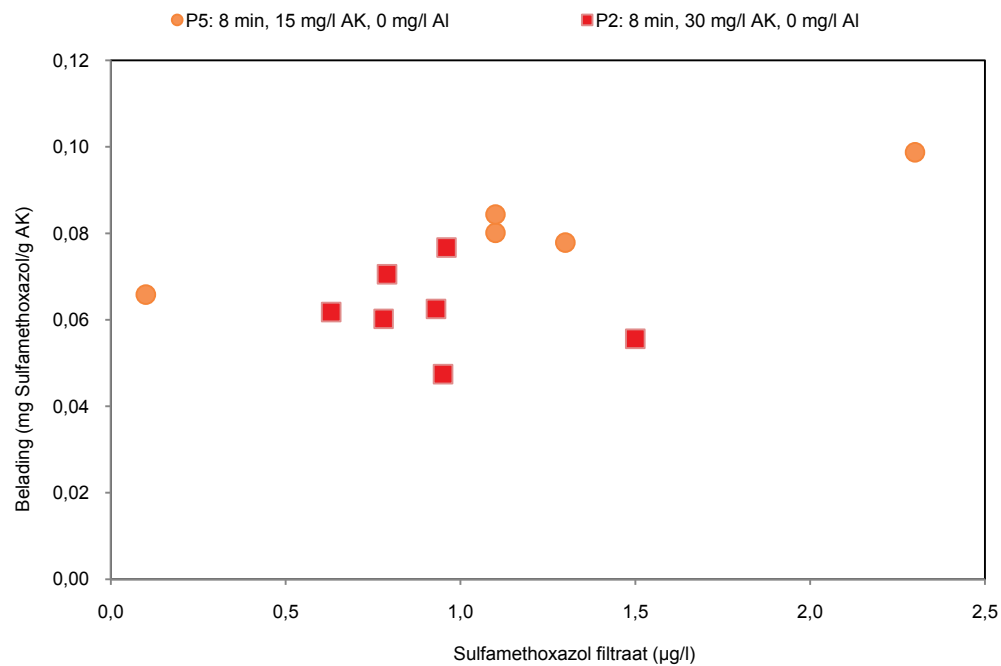
AFBEELDING 4.24 PSEUDO-ADSORPTIE ISOTHERM VOOR GEMFIBROZYL EFFECT KOOLDOSERING



AFBEELDING 4.25 BBA-ADSORPTIE VOOR SULFAMETHOXAZOL EFFECT KOOLDOSERING



AFBEELDING 4.26 PSEUDO-ADSORPTIE ISOTHERM VOOR SULFAMETHOXAZOL, EFFECT KOOLDOSERING





#### 4.4 VERWIJDERING METALEN

In Tabel 4.3 zijn de resultaten voor Koper, Nikkel en Zink weergegeven. Getallen zijn gemiddeldes van periodes met kenmerkende procesinstellingen.

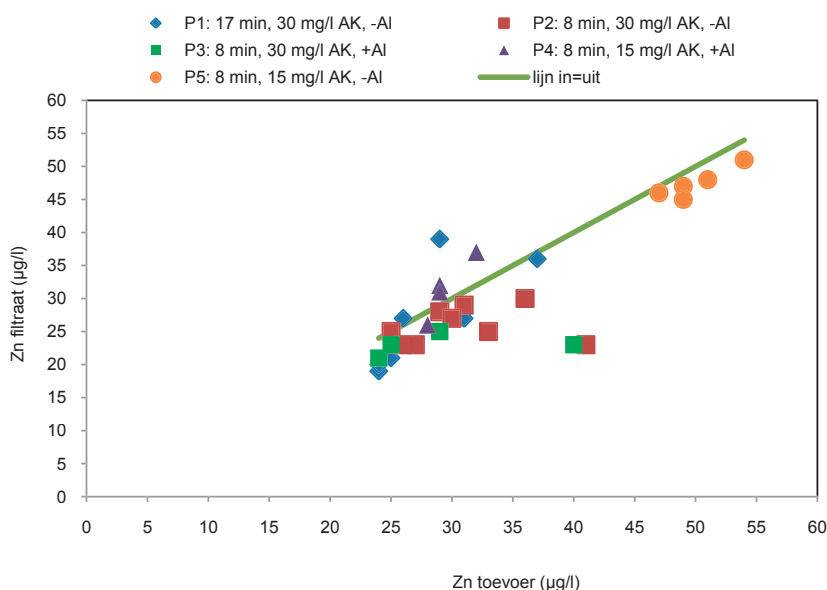
TABEL 4.3 RESULTATEN BBA-PILOT VOOR KOPER, NIKKEL EN ZINK

Proces- instelling	Koper			Nikkel			Zink		
	toevoer	filtraat	rend.	toevoer	filtraat	rend.	toevoer	filtraat	rend.
	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$		$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$		$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	
P1	2,3	1,9	10%	3,3	3,0	8%	29	27	6%
P2	3,0	1,4	41%	2,2	2,1	4%	31	26	15%
P3	3,5	1,0	59%	2,3	2,0	8%	30	23	19%
P4	2,3	1,0	54%	3,0	2,8	8%	30	32	-6%
P5	3,4	1,8	45%	3,0	2,8	7%	50	47	5%

De ingaande concentraties Koper en Nikkel bedragen slechts enkele  $\mu\text{g/l}$ , en daarmee maar net boven de detectiegrens. Koper wordt voor een aanzienlijk deel verwijderd, 40-60%. Met coagulantdosering is de verwijdering wat hoger (54-59%) dan zonder coagulant (38-45%). Nikkel wordt vrijwel niet verwijderd (5-10%). Zink is in hogere concentraties aanwezig in de toevoer (30-50  $\mu\text{g/l}$ ), maar de verwijdering is gering. In afbeelding 4.27 is de uitgaande Zinkconcentratie uitgezet tegen de ingaande concentratie. Alleen in P2 wordt Zink verwijderd tot een min of meer vaste waarde (hier 25-30  $\mu\text{g/l}$ ), bij ingaande concentraties van 25-40  $\mu\text{g/l}$ .

De meetreeks voor de metalen is vrij beperkt. Bovendien zijn de ingaande concentraties Koper en Nikkel op een relatief laag niveau (Koper <10  $\mu\text{g/l}$ , Nikkel < 5  $\mu\text{g/l}$ ). Nikkel lag daarmee vrijwel altijd onder de MTR-norm van 4,1  $\mu\text{g/l}$ . Nikkel werd vrijwel niet verwijderd. Koper werd zowel in de CSTR-pilot als de BBA-pilot verwijderd van 2-8  $\mu\text{g/l}$  tot 1-2  $\mu\text{g/l}$ . In dit ingaande concentratiebereik lijkt de MTR norm van 3,8  $\mu\text{g/l}$  haalbaar. In de CSTR-pilot vond wel enige verwijdering van Zink plaats (van 20-33  $\mu\text{g/l}$  naar een niveau van circa 20  $\mu\text{g/l}$ ) maar in de BBA-pilot was de verwijdering opvallend genoeg nihil bij ingaande concentraties van 30-50  $\mu\text{g/l}$ . Het is twijfelachtig of met poederkooladsorptie de MTR-norm van 40  $\mu\text{g/l}$  bereikt kan worden. Dosering van coagulant lijkt een licht positief effect te hebben op de verwijdering van Koper, maar voor Nikkel en Zink werd geen effect waargenomen.

AFBEELDING 4.27 RESULTATEN BBA-PILOT VOOR ZINK



#### 4.5 VERWIJDERING CZV EN TOC IN BBA-PILOT

In paragraaf 4.3.2 bleek dat coagulantdosering een positief effect heeft op de verwijdering van modelstoffen. Dit betreft waarschijnlijk een indirect verband; de coagulant verwijdert stoffen uit het water welke de adsorptie negatief beïnvloeden. De storende stoffen vertegenwoordigen mogelijk ook CZV en TOC. Het is relevant de verwijdering van deze parameters in dit licht te evalueren.

In Tabel 4.4 zijn de resultaten voor CZV en TOC weergegeven. Getallen zijn gemiddeldes van periodes met kenmerkende procesinstelling.

TABEL 4.4 RESULTATEN BBA-PILOT VOOR CZV EN TOC

Procesinstelling	CZV			TOC		
	toevoer mg/l	filtraat mg/l	rend.	toevoer mg/l	filtraat mg/l	rend.
P1	38	31	25%	13,3	14,4	-10%
P2	30	22	28%	12,0	10,9	7%
P3	31	15	49%	10,3	6,3	39%
P4	32	22	31%	11,3	7,6	32%
P5	28	24	11%	11,7	8,4	28%

Uit Tabel 4.4 blijkt dat coagulantdosering een positief effect heeft op CZV verwijdering, vergelijk Procesinstelling P2 en P3 waarbij de CZV verwijdering toeneemt van 28% naar 49%. Dit effect bevestigd voor P4 en P5; onder verder gelijke condities is de CZV-verwijdering met coagulantdosering 20% hoger (11% tegen 31%). Met 15 mg/l kool in plaats van 30 mg/l kool (vergelijk P2 en P5) is de verwijdering van CZV de helft lager (11% tegen 28%); bij 2 keer zoveel kool wordt dus ook twee keer zoveel CZV verwijderd. Voor TOC is het effect niet eenduidig aangetoond; weliswaar neemt de TOC-verwijdering toe van 7% (P2) naar 39% (P3), maar de verwijdering in P4 en P5 is vrijwel gelijk.

#### 4.6 VERWIJDERING N, P EN TROEBELHEID IN BBA-PILOT

Resultaten voor N-totaal, P-totaal, ortho-P en Troebelheid zijn weergegeven in Tabel 4.5.

TABEL 4.5 RESULTATEN BBA-PILOT VOOR N-TOTAAL, P-TOTAAL, ORTHO-P EN TROEBELHEID, GEMIDDELTE WAARDEN.

Procesinstelling	N-totaal			P-totaal			ortho-P			Troebelheid		
	toevoer mg/l	filtraat mg/l	rend.	toevoer mg/l	filtraat mg/l	rend.	toevoer mg/l	filtraat mg/l	rend.	toevoer NTU	filtraat NTU	rend.
P1	11,4	11,5	-1%	0,55	0,49	9%	0,49	0,44	6%	2,5	3,6	-59%
P2	8,8	8,3	6%	0,57	0,37	37%	0,47	0,34	32%	3,3	1,8	39%
P3	8,0	7,4	10%	0,61	0,01	97%	0,51	0,01	98%	6,0	0,8	84%
P4	10,7	9,7	9%	0,41	0,07	80%	0,37	0,14	65%	3,5	1,4	59%
P5	12,3	11,1	8%	0,56	0,43	23%	0,46	0,39	15%	3,1	1,4	53%

Er is een zeer beperkte verwijdering van N-totaal, 0-10%. P-totaal en ortho-P worden, zoals verwacht, goed verwijderd indien coagulant gedoseerd wordt.

De troebelheid in het filtraat blijft gemiddeld onder 2 NTU. Uitgezonderd P1 is er een netto afname van troebelheid ten opzichte van ANBT. De aanwezigheid van rest troebelheid in het filtraat van de BBA-pilot bleef over het algemeen beperkt tot < 2 NTU. De aanwezigheid van poederkool in het filtraat wordt veroorzaakt door doorslag van fijne deeltjes (< 1 µm) welke al in het gedoseerde poederkool aanwezig zijn. De uitspoeling van kool leidde weliswaar tot beperkte verhoging van de troebelheid, maar uitspoeling leidt mogelijk ook tot verhoogde emissie van geadsorbeerde microverontreinigingen.

#### 4.7 ONDERZOEK MATRIXEFFECT IN SCHUDPROEVEN

Om het matrixeffect in kaart te brengen zijn twee typen schudproeven uitgevoerd:

- Het bepalen van adsorptie-isothermen; bij verschillende beginconcentraties modelstof werd de eindconcentratie na 24 uur adsorptie (evenwichtsconcentratie) bepaald.
- Kinetiek proeven voor het bepalen van de adsorptiesnelheid. Bij deze proeven werd na een vaste dosering van kool het concentratieverloop van de modelstof bepaald.

Adsorptietesten zijn uitgevoerd in vier monstertypes:

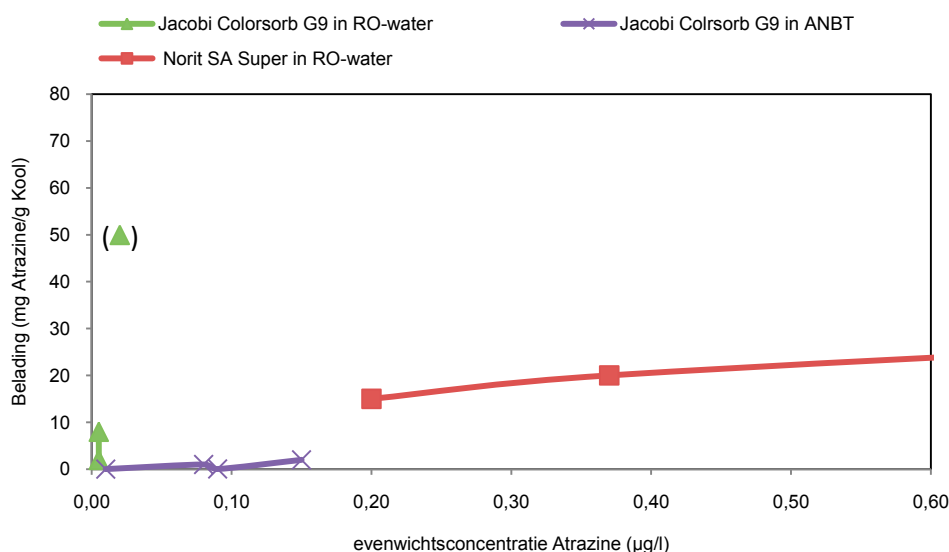
- afloop nabezinktank (ANBT);
- verdund ANBT (1:1 met RO-water)
- voorbehandeld ANBT (denitrificatie, chemische defosfatering in een Multi Media filter (MMF));
- RO water.

Een deel van het laboratoriumonderzoek adsorptie is uitgevoerd met Atrazine. Deze stof was in eerste instantie geselecteerd als modelstof, maar gebruik van deze stof op pilotschaal bleek niet toegestaan, omdat Atrazine op de zwavel lijst staat. Vanaf dat moment is overgeschakeld op de modelstoffen Gemfibrozyll en Sulfamethoxazol als modelstof in schudproeven.

##### 4.7.1 MATRIXEFFECT MET COLORSORB G9: ADSORPTIE-ISOTHERMEN ATRAZINE

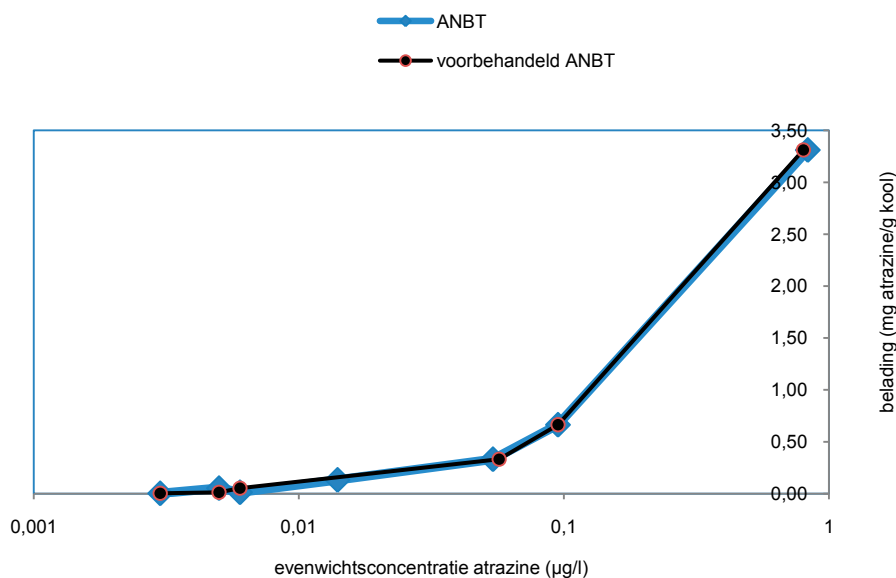
In deze serie testen is het poederkooltype Colorsorb G9 toegepast, dezelfde poederkool welke in het pilotonderzoek is gebruikt. Uit afbeelding 4.28 blijkt dat de ANBT-matrix een groot effect heeft op de adsorptie van Atrazine; in RO water is er bij een zeer lage evenwichtsconcentratie nog sprake van een hoge adsorptiecapaciteit in vergelijking met ANBT. Het datapunt voor Jacobi Colorsorb G9 bij de hoogste koolbelading van 50 mg/g is wijkt overigens sterk af van literatuurgegevens voor andere kooltypes, bijvoorbeeld Norit SA Super (Ding et al. 2006), zie afbeelding 4.28. Dit datapunt is wellicht minder betrouwbaar. Maar ook in vergelijking met de literatuurgegevens is de adsorptie uit ANBT veel minder effectief dan uit RO-water.

AFBEELDING 4.28 ADSORPTIE-ISOTHERMEN ATRAZINE IN RO-WATER EN ANBT BIJ VASTE DOSERING 37,5 MG/L JACOBI COLORSORB G9. TER VERGELIJKING IS VOOR KOOLTYPE NORIT SA SUPER, DATA UIT DE LITERATUUR OPGENOMEN



Vervolgens is onderzocht of behandeling van ANBT in een (pilot) Multi Media Filter voor denitrificatie en defosfatering, effect heeft op de adsorptie. Uit afbeelding 4.29 blijkt dat er nauwelijks een verschil is in de adsorptie van Atrazine tussen de beide monsters. Opgemerkt dient te worden dat de concentratie TOC van de ANBT lager was dan van het voorbehandeld ANBT (9 respectievelijk 14 mg/l). Dit kan worden verklaard door onvolledige afbraak van aan het MMF gedoseerd methanol (mogelijk door onvolledige denitrificatie). Na 24 uur adsorptie is bedroeg de concentratie TOC respectievelijk 6 en 8 mg/l.

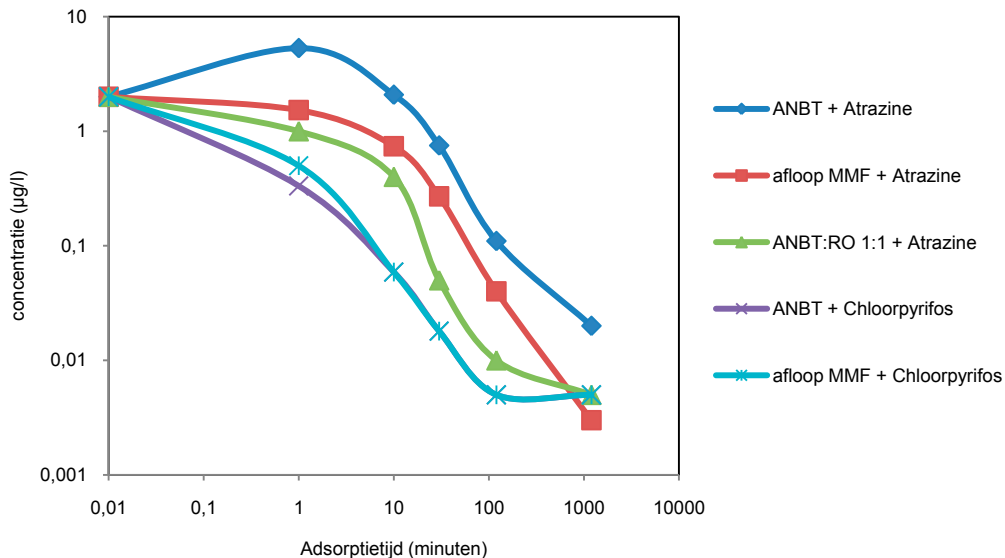
AFBEELDING 4.29 ADSORPTIE-ISOTHERM ATRAZINE IN JACOBI COLORSORB G9 VOOR ANBT EN VOORBEHANDELD ANBT



#### 4.7.2 MATRIXEFFECT MET COLORSORB G9: ADSORPTIEKINETIEK ATRAZINE EN CHLOORPYRIFOS

Kinetiekproeven zijn uitgevoerd met ANBT, afloop MM en verdund ANBT (1:1 verdund met RO-water). Atrazine en Chloorpyrifos zijn gedoseerd als modelstoffen. Afbeelding 4.30 toont de resultaten voor Atrazine en Chloorpyrifos.

AFBEELDING 4.30 ADSORPTIEKINETIEK VOOR ATRAZINE EN CHLOORPYRIFOS, ANBT-MATRIX. KOOLSOORT JACOBI COLORSORB G9: 37,5 MG/L

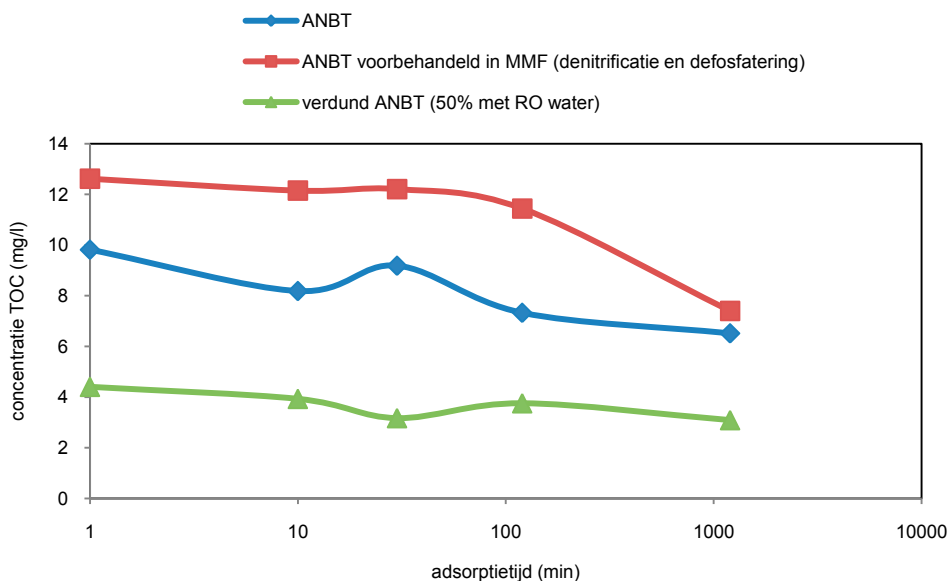


Uit afbeelding 4.30 blijkt dat de adsorptie van Atrazine in de afloop MMF enigszins sneller verloopt dan in onbehandeld ANBT. Bij verdunning van ANBT is het effect op de adsorptiesnelheid duidelijker. Bij het verdunde ANBT is na circa 100 minuten vrijwel evenwicht bereikt. Dit zou kunnen betekenen dat de door voorbehandeling verwijderde stoffen minder van invloed zijn op de adsorptie dan het geheel van alle TOC-stoffen in het ANBT.

Chloorpyrifos blijkt sneller te adsorberen dan Atrazine. Na 100 minuten is de evenwichtstoestand vrijwel bereikt. Bij de adsorptie van Chloorpyrifos is nauwelijks effect van voorbehandeling van ANBT waarneembaar. De selectiviteit van de kool voor Atrazine en chloorpyrifos is merkbaar hoog. Bij een dosering van 2 tot 5 µ/l, hetgeen een factor 2000 tot 5000 lager is dan de TOC, vindt immers nog steeds een vergaande verwijdering plaats, en tevens aanzienlijk beter dan de TOC verwijdering (zie afbeelding 4.31). Verder blijkt dat na 100 minuten 20 tot 30 % van de TOC is verwijderd. Bij afloop MMF vindt hierna nog een sterke daling van de TOC plaats.

Van een aantal monsters is ook een Zinkanalyse uitgevoerd. Deze resultaten zijn weergegeven in Tabel 4.6. Uit Tabel 4.6 blijkt dat Zink na 24 uur adsorptie voor 30-50 % is verwijderd. Opvallend is dat na 120 minuten de laagste waarde is gemeten bij alle drie monsters, tot onder de detectiegrens van 10 µg/l.

AFBEELDING 4.31 ADSORPTIEKINETIEK VOOR TOC MET JACOBI G9



TABEL 4.6 ADSORPTIE VAN ZINK IN ANBT, AFLOOP MMF EN VERDUND ANBT

Tijdsduur (min)	Zink ( $\mu\text{g/l}$ )		
	ANBT	Afloop MMF	ANBT/RO-water (50%/50%)
0	26	22	-
1	29	23	16
10	25	20	15
30	19	15	10
120	<10	<10	<10
1200	14	17	12

#### 4.7.3 MATRIXEFFECT VOOR SULFAMETHOXAZOL EN GEMFIBROZYL

Aanvullende laboratoriumproeven zijn uitgevoerd met de modelstoffen Gemfibrozyl en Sulfamethoxazol. Dit onderzoek richtte zich vooral op de vraag of coagulatie/flocculatie de adsorptie positief beïnvloedt, zoals in de BBA-pilot was gevonden. Het vermoedde mechanisme hierbij is dat de colloïden en DOC (voor een deel) coaguleren waardoor de adsorptie minder wordt beïnvloedt. In de experimenten is het poederkooltype Jacobi Colorsorb G 9 toegepast.

Het laboratorium onderzoek is uitgevoerd met twee verschillende ANBT-monsters van Horstermeer, genomen op 3 en 30 maart 2009. Omdat de CZV waarde minder dan 20% verschilt, wordt aangenomen dat het matrixeffect in beide monsters vergelijkbaar is. Bij enkele experimenten is gebruik gemaakt van ANBT dat vooraf aan coagulatie/flocculatie is onderworpen.

In een enkel experiment is onderzocht of de matrix daadwerkelijk effect heeft op de adsorptie van de modelstoffen Gemfibrozyl en Sulfamethoxazol, zoals eerder bleek voor Atrazine. Hiertoe is ANBT verdund met 50% RO water. De concentratie Gemfibrozyl was na 8 minuten contacttijd en 15 mg/l kool afgenomen van 3  $\mu\text{g/l}$  tot 1,7  $\mu\text{g/l}$  in plaats van 3,0  $\mu\text{g/l}$  naar 2,1  $\mu\text{g/l}$ , ofwel een verbetering van het verwijderingrendement van circa 30% naar 45%. De concentratie Sulfamethoxazol was na 8 minuut contacttijd en 15 mg/l kool afgenomen van 3  $\mu\text{g/l}$  tot

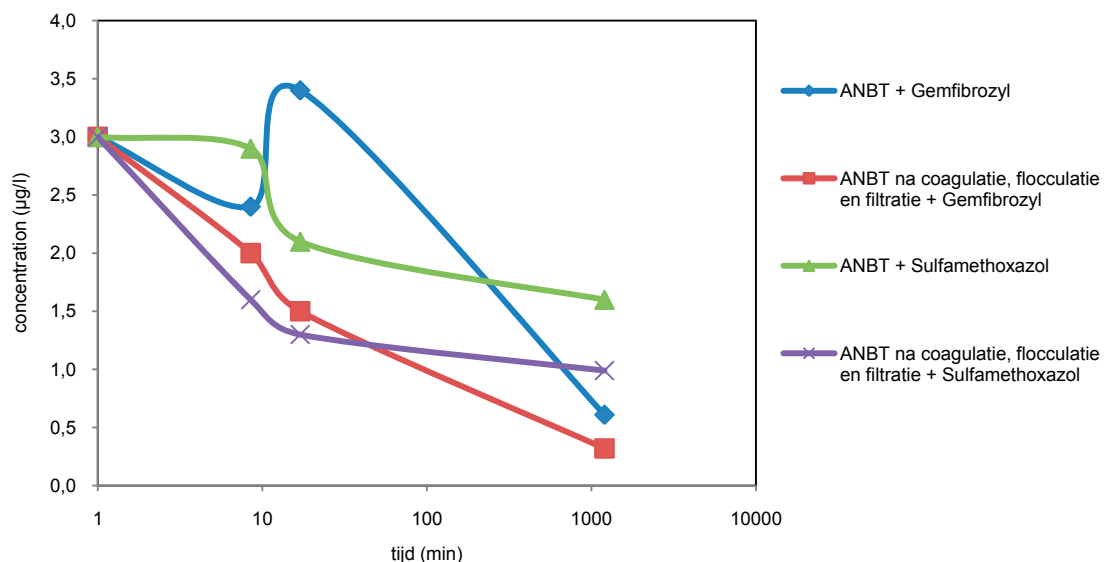
1,6  $\mu\text{g/l}$  in plaats van 3,0  $\mu\text{g/l}$  naar 2,9  $\mu\text{g/l}$ , ofwel een verbetering van het verwijderingsrendement van circa 3% naar 47%. Het matrixeffect werd hiermee bevestigd voor beide modelstoffen.

Afbeelding 4.32 laat zien dat coagulatie/flocculatie/filtratie van ANBT effect heeft op de adsorptiekinetiek van beide modelstoffen. Omdat de tijdas logaritmicus is weergegeven is de beginconcentratie ( $t=0$ ) op  $t=1$  minuut gezet. Bij een contacttijd van 8 minuten wordt Gemfibrozyl zonder coagulatie van 3,0  $\mu\text{g/l}$  naar 2,4  $\mu\text{g/l}$  verwijderd, met coagulatie van 3,0  $\mu\text{g/l}$  naar 2,0  $\mu\text{g/l}$  (rendement van 20% naar 33%). Sulfamethoxazol werd in de schudproef zonder coagulatie verwijderd van 3,0  $\mu\text{g/l}$  naar 2,9  $\mu\text{g/l}$  in 8 minuten, met coagulatie van 3,0  $\mu\text{g/l}$  naar 1,5  $\mu\text{g/l}$  (rendement van 3% naar 50%). Coagulatie heeft dus ook in de schudproeven effect op het rendement.

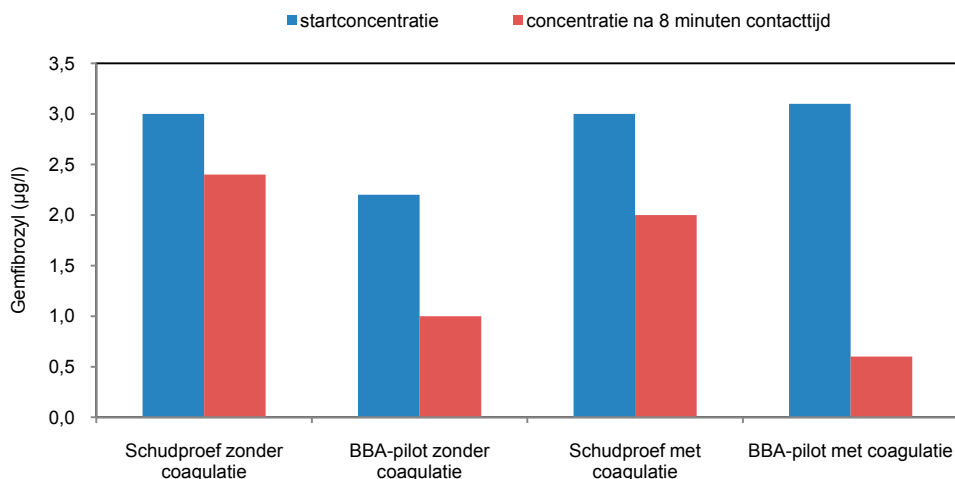
Bovengenoemde schudproefresultaten kunnen worden vergeleken met BBA-pilotresultaten bij de procesinstellingen 15 mg/l kooldosering en 8 minuten contacttijd, en met en zonder coagulantdosering (respectievelijk P4 en P5). Afbeelding 4.33 en 4.34 toont deze vergelijking. In de BBA-pilot nam de concentratie Gemfibrozyl zonder coagulant (P4) af van gemiddeld 2,2 naar 1,0  $\mu\text{g/l}$  (gemiddeld rendement 50%), met coagulant van 3,1 naar 0,6  $\mu\text{g/l}$  (gemiddeld rendement 76%). Voor Sulfamethoxazol was de verwijdering zonder coagulant van 2,4 naar 1,2 en  $\mu\text{g/l}$  (57%), met coagulant van 4,2 naar 0,9  $\mu\text{g/l}$  (67%). De adsorptie is in de BBA-pilot veel effectiever dan in schudproeven, zowel met als zonder coagulatie. In de schudproeven vindt adsorptie plaats in meestroom. Deze resultaten wijzen erop dat de prestaties van BBA bij 15 mg/l kool en 8 minuten contacttijd zich positief onderscheiden van meestroomadsorptie.

Coagulatie heeft ook effect op de evenwichtsconcentratie in de schudproeven: deze halveert voor Gemfibrozyl na coagulatie van 0,61  $\mu\text{g/l}$  naar 0,32  $\mu\text{g/l}$  (rendement van 80 naar 90%), bij Sulfamethoxazol verandert de eindconcentratie van 1,6  $\mu\text{g/l}$  naar 1,0  $\mu\text{g/l}$  (rendement van 50 naar 70%).

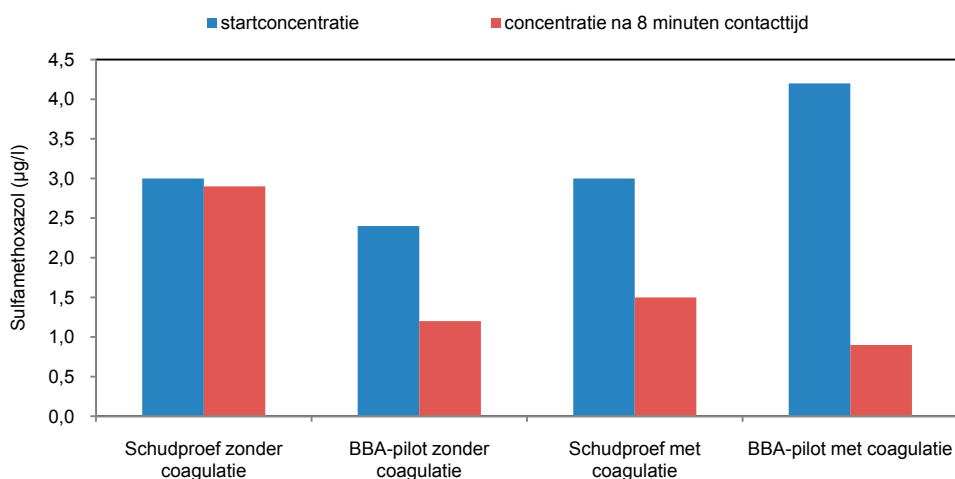
AFBEELDING 4.32 EFFECT COAGULATIE OP ADSORPTIEKINETIEK, 15 MG/L COLORSORB G9



AFBEELDING 4.33 VERGELIJKING ADSORPTIE GEMFIBROZYL IN SCHUDPROEVEN EN BBA-PILOT BIJ 15 MG/L KOOLDOSERING



AFBEELDING 4.34 VERGELIJKING ADSORPTIE SULFAMETHOXAZOL IN SCHUDPROEVEN EN BBA-PILOT BIJ 15 MG/L KOOLDOSERING



Uit afbeelding 4.35 blijkt dat de dosering van de eerste circa 10 mg/l kool zonder coagulatie maar weinig verwijdering geeft. Dit betekent dat ANBT stoffen bevat die sterk concurrerend zijn met de modelstoffen dat wil zeggen, een hoge selectiviteit vertonen en/of poriën blokkeren. Een andere mogelijkheid is dat de gehanteerde werkwijze (eerst ANBT aan de kool toevoegen, dan pas de modelstoffen) nadelig uitpakt voor de verwijdering van de modelstoffen met kool. In toekomstig onderzoek kan deze onzekerheid worden vermeden door de werkwijze aan te passen.

Uit afbeelding 4.35 blijkt verder dat het effect van coagulatie op de evenwichtsconcentratie bij hogere kooldoseringen (30 en 50 mg/l) kleiner wordt, vooral bij Gemfibrozyl. Dit is in overeenstemming met de BBA-pilotresultaten. Bij de hogere kooldoseringen zijn waarschijnlijk voldoende adsorptieplaatsen voor de modelstof aanwezig, waardoor een klein verschil in de samenstelling van de matrix (CZV) nauwelijks merkbaar is. De concentratie CZV nam door coagulatie met circa 10% af. Ondanks deze beperkte afname was er een duidelijk effect op de adsorptie. Dit wijst erop dat juist de gecoaguleerde fractie CZV naar verhouding een sterk negatief effect heeft op de adsorptie. Hierbij moet worden opgemerkt dat de gecoaguleerde ANBT-monsters voor gebruik in adsorptieproeven zijn gefiltreerd. Het is daarom mogelijk dat

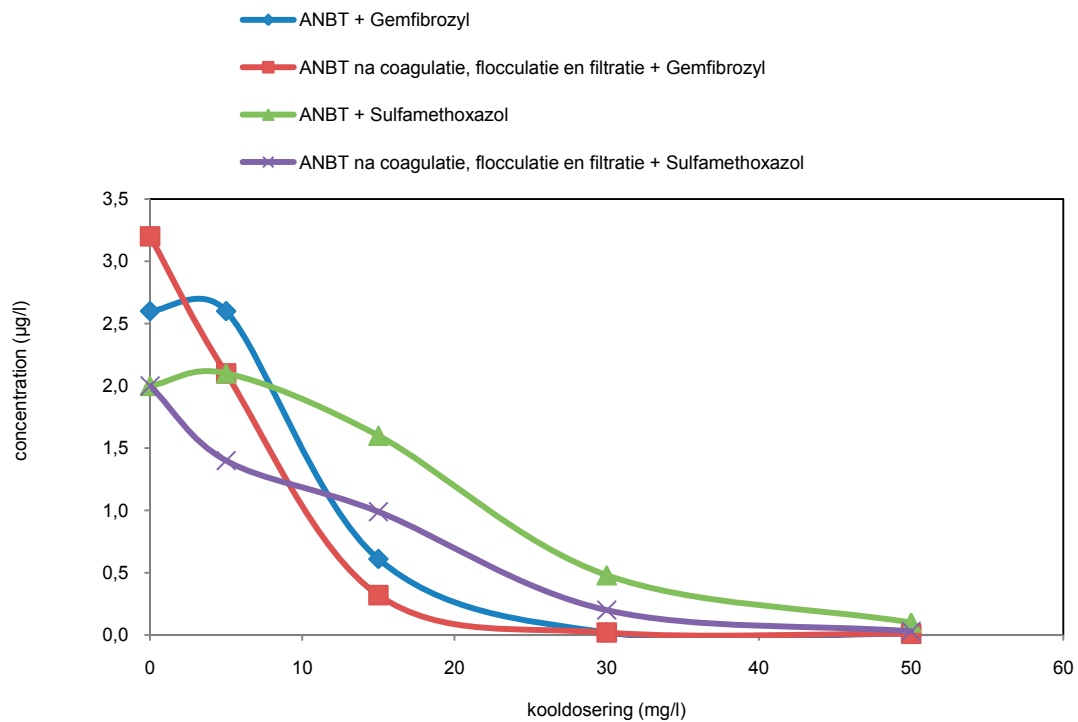


de afgefilterde zwevende stof (ook) een sterk negatief effect heeft gehad op de adsorptie via porieblokkade. Ook is het niet volledig uitgesloten dat Gemfibrozyl en Sulfamethoxazol aan gevormde vlokjes adsorberen in plaats van aan de kool. Uit de literatuur is echter bekend dat coagulatie/flocculatie maar een beperkt effect heeft op de verwijdering van Gemfibrozyl en Sulfamethoxazol (Vieno et al. 2006).

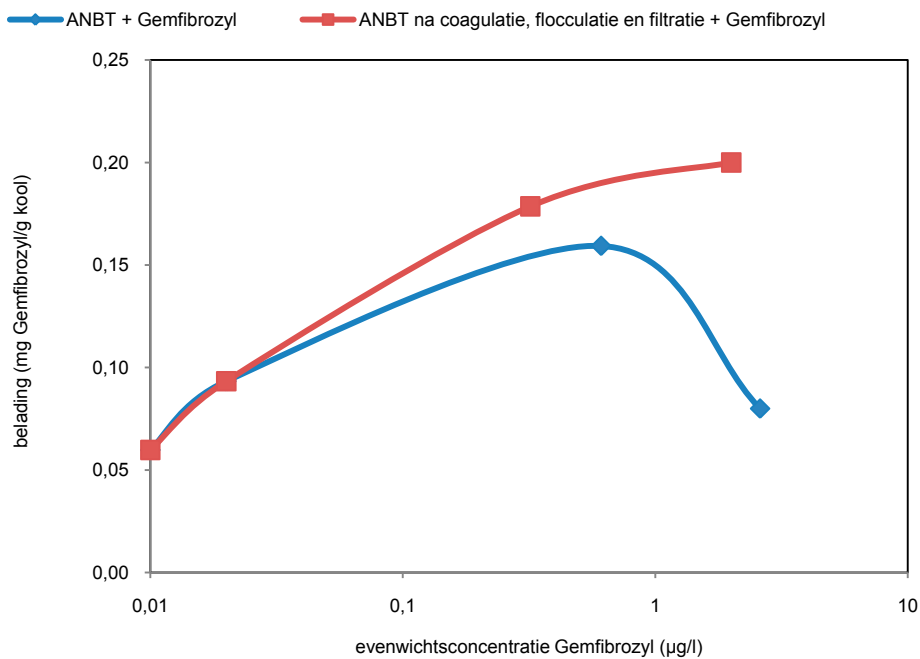
Ook blijkt uit afbeelding 4.35 dat voor het bereiken van concentraties  $< 0,1 \mu\text{g/l}$  Gemfibrozyl minimaal 20 mg/l kool gedoseerd moet worden, voor Sulfamethoxazol zelfs meer dan 30 mg/l, bij contacttijden  $\gg 10$  minuten. De economische haalbaarheid van een proces op basis van poederkooladsorptie komt hiermee, indien dergelijke lage concentraties vereist worden, onder druk =te staan.

De adsorptie-isothermen voor Gemfibrozyl en Sulfamethoxazol met en zonder coagulatie, zoals bepaald uit de experimenten met verschillende kooldoseringen, zijn weergegeven in respectievelijk afbeelding 4.36 en 4.37. De Sulfamethoxazol curve is door coagulatie in horizontale richting verschoven. Dit effect is bij Gemfibrozyl minder groot, enerzijds omdat de beginconcentraties van de 2 monsters niet gelijk waren en anderzijds omdat het effect van coagulatie minder groot is.

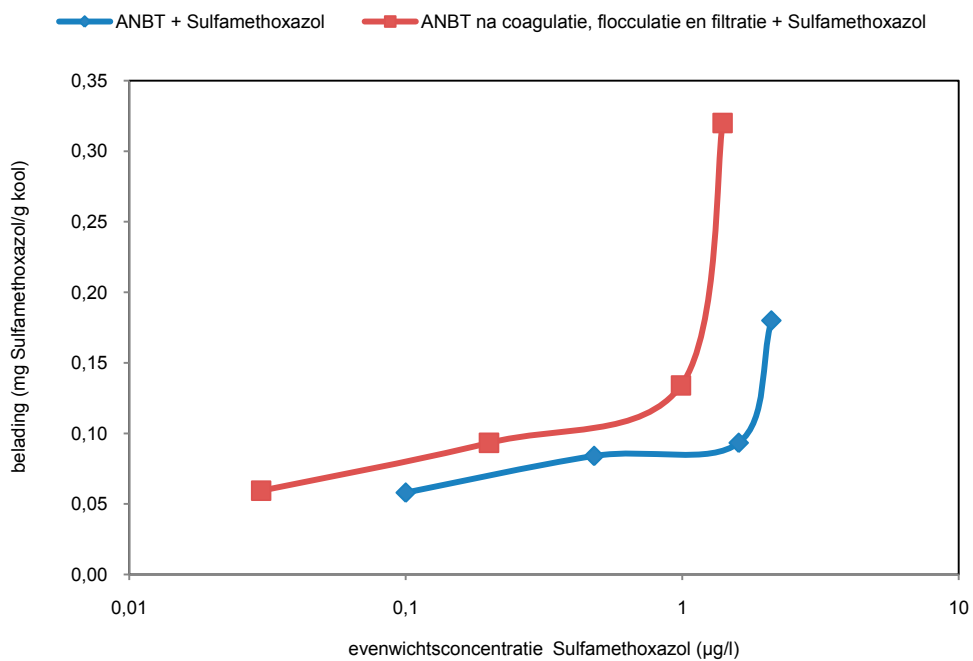
AFBEELDING 4.35 EFFECT KOOLDOSERING



AFBEELDING 4.36 ADSORPTIE-ISOTHERM GEMFIBROZYL BIJ KOOLDOSERINGEN VAN 5 , 15, 30 EN 50 MG/L



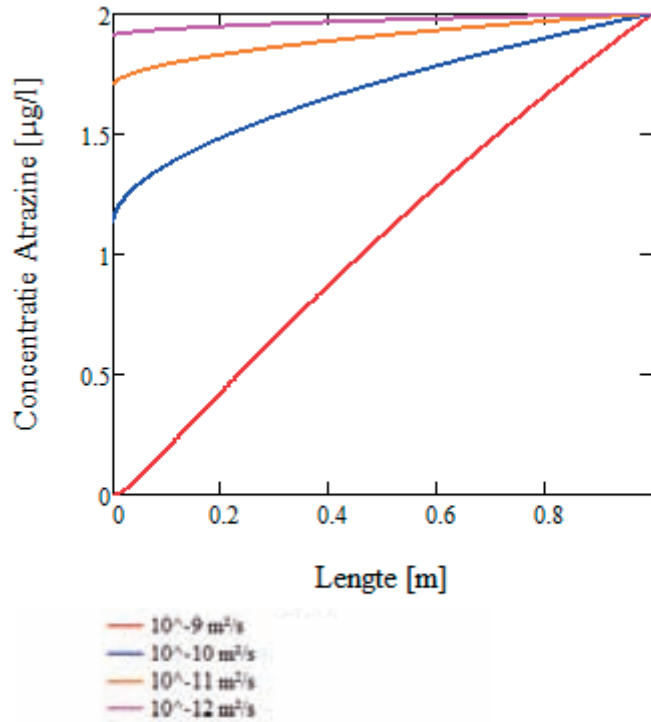
AFBEELDING 4.37 ADSORPTIE-ISOTHERM SULFAMETHOXAZOL BIJ KOOLDOSERINGEN VAN 5 , 15, 30 EN 50 MG/L



#### 4.8 ONTWIKKELING MATHEMATISCH MODEL VAN BBA

In de modelontwikkeling werd een bestaand model aangepast en verder verfijnd. Met het model is te simuleren wat de effecten zijn van verschillende parameters zijn op het adsorptieproces. Modelberekeningen zijn uitgevoerd met Atrazine. Afbeelding 4.38 laat het effect zien van de effectieve diffusiecoëfficiënt op het concentratieverloop en de uitgaande concentratie Atrazine in een BBA-filter.

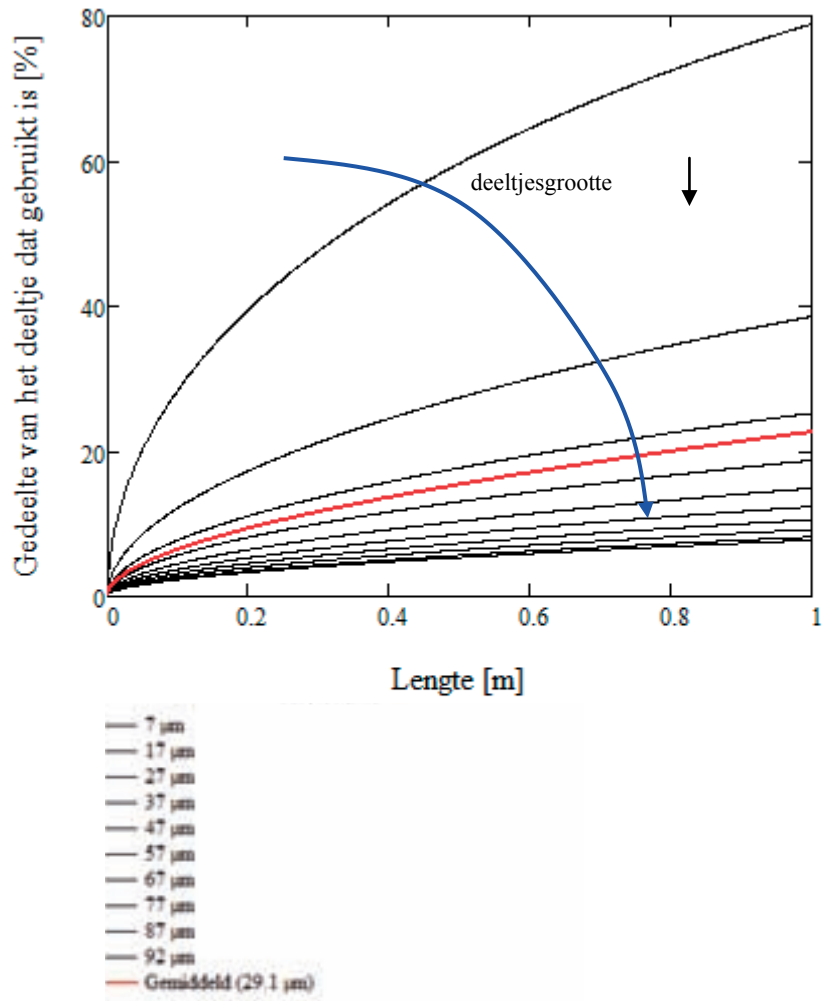
AFBEELDING 4.38 EFFECT DIFFUSIECOËFFICIËNT CONCENTRATIE ATRAZINE IN HET BEWEGEND BED



Atrazine komt het bewegend bed binnen op een lengte van 1 meter, de adsorptiedeeltjes bij 0 meter. Bovenstaande afbeelding laat een sterk effect zien wanneer de effectieve diffusiecoëfficiënt wordt verlaagd. Verwacht wordt dat grote moleculaire verontreinigingen in ANBT (met waarschijnlijk lagere diffusiecoëfficiënten) langzamer zullen adsorberen. Het gebruik van koolsoorten met een kleine poriegrootte en dus waarschijnlijk een hoge tortuositeit zal leiden tot hoge diffusiecoëfficiënten.

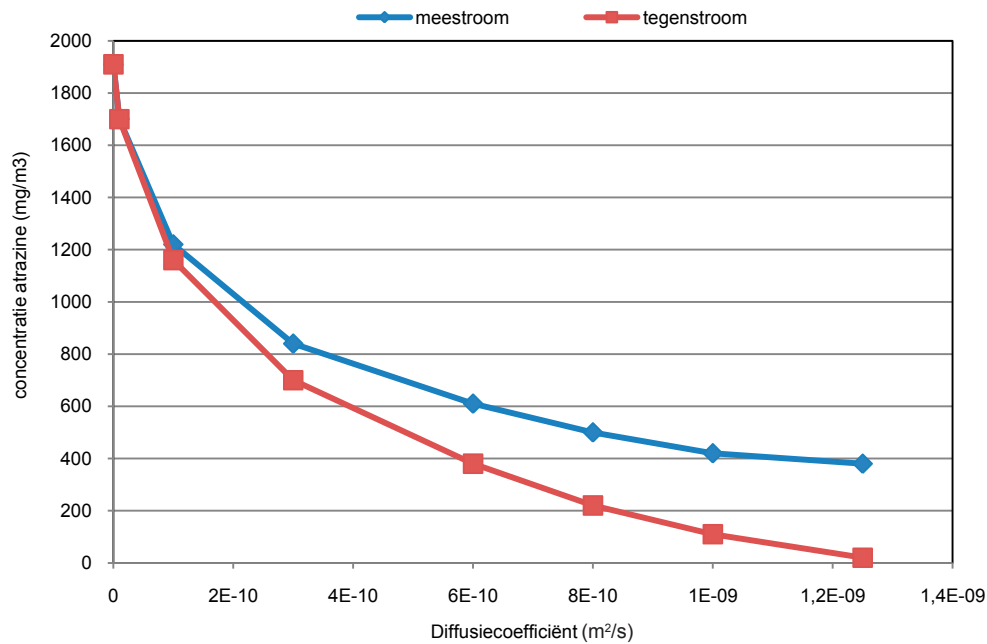
De deeltjesgrootteverdeling van de koolsoort Norit SA Super is in het model gebruikt om na te gaan wat de invloed hiervan is op adsorptie. Uit afbeelding 4.39 blijkt dat grote deeltjes minder beladen zijn dan de kleinere deeltjes. Het kleinste deeltje is voor ~80% beladen, terwijl het grootste deeltje voor ~10% beladen.

AFBEELDING 4.39 GEBRUIKTE CAPACITEIT VAN HET ADSORPTIEDEELTJE



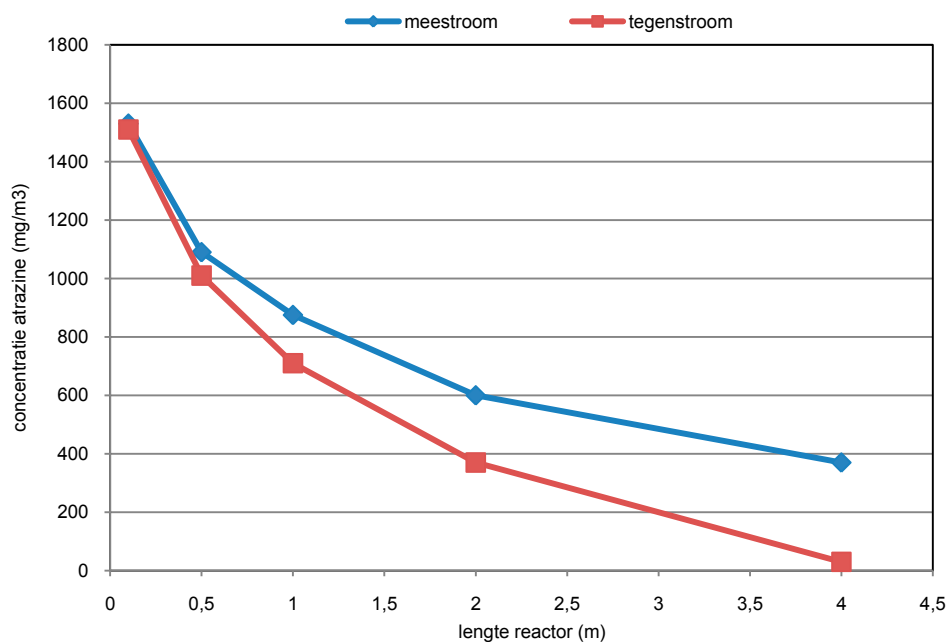
In de modellering werd gebruik gemaakt van een diffusie coëfficiënt van Atrazine die gelijk is aan  $5,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  in water. De tortuositeit van kool wordt op twee gesteld, zodat de effectieve diffusiecoëfficiënt gelijk is aan  $3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ . In de werkelijke situatie bevinden in water vele andere componenten die de diffusiecoëfficiënt negatief kunnen beïnvloeden, het zogenoemde matrixeffect. Tevens kan het adsorptiemechanisme de effectieve diffusiecoëfficiënt negatief beïnvloeden. Deze effecten van een lagere diffusiecoëfficiënt zijn te zien in afbeelding 4.40. Hierin zijn de eindconcentraties weergegeven voor een meestroom en een tegenstroom systeem.

AFBEELDING 4.40 GEMODELLEERD EFFECT LAGERE DIFFUSIECOEFFICIËNT OP BBA EN MEESTROOMADSORPTIE



Uit afbeelding 4.40 blijkt dat bij lagere diffusiecoëfficiënten hogere eindconcentraties Atrazine worden bereikt ofwel een lagere verwijdering van Atrazine. Tevens worden de verschillen tussen mee- en tegenstroom kleiner bij lagere verwijdering. Bij een slechtere verwijdering dient dan een langere contacttijd te worden ingesteld. Dit kan door de vloeistofstroom of de lengte van de reactor aan te passen. Uit afbeelding 4.40 blijkt dat bij een diffusiecoëfficiënt van  $5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  meestroom circa 65% rendement heeft, en BBA circa 75%. Bij een kenmerkende diffusiecoëfficiënt voor diffusie van een vrij molecuul in water van  $1,25 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  is het rendement respectievelijk 80% en 99% voor meestroom en BBA. Hinderig van diffusie door matrixcomponenten vermindert dus de effectiviteit van BBA ten opzichte van meestroom; de voorafgaand aan het onderzoek verwachte hoge effectiviteit van BBA kan blijkbaar onder de pilotcondities niet worden gerealiseerd.

AFBEELDING 4.41 GEMODELLEERD EFFECT BEDHOOGTE OP BBA EN MEESTROOM ADSORPTIE



Uit afbeelding 4.41 blijkt dat met toenemende bedhoogte de verwijdering van Atrazine wordt verbeterd. Naar mate er meer verwijderd wordt, nemen de verschillen tussen mee- en tegenstroom toe in absolute zin.

De resultaten van het model en de effecten van verschillende eigenschappen (o.a. diffusiecoëfficiënt, deeltjesgrootte adsorptiedeeltjes) zijn niet gevalideerd met experimentele data. Het is niet duidelijk of het model een realiteitsgetrouw beeld geeft. Validatie van het model is dus gewenst, zodat in de toekomst gedrag van componenten kan worden voorspeld. In het huidige model wordt een constante maximale belading van de adsorptiedeeltjes verondersteld. De maximale belading is echter afhankelijk van de concentratie (af te leiden uit de isothermen).

Tevens is in het huidige model verondersteld dat de te verwijderen component geen hinder ondervindt van alle andere aanwezige componenten (concurrerende adsorptie). Deze matrix effecten moeten nader worden onderzocht en vertaald worden in mathematische vergelijkingen, zodat deze effecten in de modellering kunnen worden meegenomen. Dit is een zeer complexe opgave en vergt uitgebreide kennis van de aard en adsorptie-eigenschappen van deze matrix-componenten.

#### 4.9 TECHNISCHE EN ECONOMISCHE HAALBAARHEID VAN BBA

Voor de technische haalbaarheid van BBA zijn de volgende aspecten van bijzonder belang:

- uitspoeling van poederkool;
- verwerkingsmogelijkheden op de RWZI voor verbruikt poederkool;

Deze aspecten worden in de navolgende paragrafen nader beschouwd. In de economische haalbaarheidsstudie zijn de behandelkosten met BBA vergeleken met behandelkosten voor adsorptie in een CSTR.

#### 4.9.1 UITSPOELING POEDERKOOI

Poederkool heeft een kenmerkende gemiddelde deeltjesgrootte van 1-100  $\mu\text{m}$ , maar deeltjes kleiner dan 1 micron zijn waarschijnlijk ook aanwezig in de meeste poederkooltypes. Flankerend onderzoek toonde aan dat doorslag van fijne deeltjes optreedt, maar de rest troebelheid in het BBA-filtraat bleef over het algemeen beperkt bleef tot  $< 2$  NTU. Het onderzoek toonde ook aan dat er waarschijnlijk weinig slijtage (door wrijving tussen zandkorrels en poederkool) optreedt van poederkool in het zandbed. De resultaten van het flankerende onderzoek zijn opgenomen in bijlage 5.

#### 4.9.2 VERWERKING VERBRUIKT POEDERKOOI OP DE RWZI

In een bureaustudie is geëvalueerd wat de mogelijkheden van verwerking van verbruikt kool op de RWZI zijn, uitgaande van een referentie RWZI van 100.000 i.e. De meest optimale verwerkingsroute voor een RWZI met een voorbezinktank is dosering bij het influent. Een groot deel van de poederkool zal bezinken in de voorbezinktank en met het primair slib worden afgevoerd. Het overige poederkool wordt in de actief slibvlok ingevangen en afgevoerd met het surplusslib. De toename aan droge stof in de sliblijn naar de gisting bedraagt circa 6 %. De goede werking en effluentkwaliteit van de RWZI wordt op deze wijze niet beïnvloed. Bij een RWZI zonder voorbezinktank kan het verbruikt kool het beste aan de actief-slibtank worden toegevoegd. In dat geval vermindert de biologische capaciteit van de RWZI doordat een deel van het actief-slibvolume wordt ingenomen door poederkool. Afhankelijk van de belading in het BBA proces zal er bij dosering in de voorbezinking of de actief-slibtank nog "restadsorptie" van microverontreinigingen aan het verbruikte kool plaatsvinden. Uiteraard kan in de praktijk de keuze voor de verwerkingroute situatiespecifiek zijn, waarbij vooral de investeringskosten voor het realiseren van het lozingspunt een grote rol zullen spelen. De jaarlijkse kosten in de sliblijn bedragen circa 0,33 EUR/ie a 136 g TZV. De bureaustudie is opgenomen als bijlage 6.

#### 4.9.3 ECONOMISCHE EVALUATIE BBA

Tijdens het BBA-onderzoek bleek dat voor het behalen van voldoende zuiveringsrendement, de benodigde contacttijden tussen poederkool en verontreinigd water ongeveer een factor 2 hoger is dan voorafgaand aan het onderzoek werd aangenomen.

Deze langere contacttijd heeft invloed op de ontwerpcriteria voor de BBA technologie en daarmee op de kosten en economische haalbaarheid. Voorafgaand aan het onderzoek is deze haalbaarheid van BBA voor behandeling van ANBT van de RWZI Raalte ingeschat. De haalbaarheid is opnieuw getoetst op basis van de langere contacttijd. In deze economische evaluatie is de BBA-techniek vergeleken met een referentie-procesopzet waarin adsorptie plaatsvindt in een geroerde tank (CSTR) gevolgd door een continu zandfilter voor afscheiding van de beladen kool. Deze evaluatie is opgenomen als bijlage van dit rapport (Bijlage 7).

De economische evaluatie van de BBA-technologie is uitgevoerd op basis van de karakteristieken van de ANBT van RWZI Raalte (DWA 600  $\text{m}^3/\text{h}$ , 81.270 i.e.). De filtratiesnelheid in de vergelijking bedraagt 10  $\text{m}/\text{h}$ . De poederkool wordt éénmalig gebruikt (geen regeneratie). Het BBA-ontwerp leidt tot behandelkosten van 0,18  $/\text{m}^3$ , voor de CSTR-opzet bedraagt dit 0,19  $/\text{m}^3$ . Het verschil is gering.

# 5

## CONCLUSIES

De conclusies en aanbevelingen van het BBA-onderzoek worden in dit hoofdstuk gegeven, waarbij de onderzoeksvragen zoals geformuleerd in hoofdstuk 1 als basis dienen. Daarnaast zijn de conclusies van het flankerend onderzoek weergegeven.

### 1 *Wat is de technologische effectiviteit van BBA?*

- Bij een contacttijd water-kool in het BBA-filter van 17 minuten (5 m/h filtratiesnelheid) en 30 mg/l kooldosering werden de gedoseerde modelstoffen Gemfibrozyll en Sulfamethoxazol verwijderd met een rendement van gemiddeld 80% bij ingaande concentraties van circa 4 tot maximaal 10 µg/l. Hiervoor is geen duidelijke verklaring gevonden, maar vermoedelijk spelen concurrerende stoffen in de ANBT-matrix, kleine verschillen in hydraulische contacttijd en/of een lage effectieve diffusiecoëfficiënt een rol.
- De resultaten voor metaalverwijdering zijn indicatief als gevolg van de beperkte meetreeks. Koper werd redelijk goed in de BBA-pilot, van 2-8 µg/l naar 1-2 µg/l. Nikkel en Zink werden niet verwijderd, bij ingaande concentraties tot respectievelijk 3 en 50 µg/l.
- Het verwachte voordeel van BBA ten opzichte van adsorptie in een CSTR kon in de pilot-testen bij een contacttijd van 17 minuten en 30 mg/l kooldosering niet worden bevestigd. Hiervoor is nog geen verklaring gevonden.

### 2 *Wat is het effect van filtratiesnelheid, kooldosering en coagulantdosering op effectiviteit van BBA?*

- Het verwijderingsrendement voor de modelstoffen was met circa 80% en 70% vergelijkbaar bij filtratiesnelheden van respectievelijk 5 en 10 m/h (resultierend in een contacttijd poederkool-ANBT van respectievelijk 8 en 17 minuten) en een kooldosering 30 mg/l. Bovendien waren de ingaande concentratie modelstof bij 5 m/h circa 2 maal zo hoog, dus is dit niet hard aangetoond.

Verlaging van de kooldosering (van 30 naar 15 mg/l) bij een contacttijd van 8 minuten verlaagt het rendement van de beide modelstoffen. Het rendement voor Gemfibrozyll nam af van 73% naar 50%, bij een gemiddelde ingaande concentratie van respectievelijk 3,4 µg/l en 2,2 µg/l. Voor Sulfamethoxazol nam het rendement af van 67% naar 57%, bij een gemiddelde ingaande concentratie van respectievelijk 2,8 µg/l en 2,4 µg/l.

- Coagulantdosering (2 mg/l Al) had een sterk positief effect op het verwijderingsrendement van de modelstoffen in de pilot. Dit is bevestigd in schudproeven. Met coagulantdosering en een kooldosering van 15 mg/l werd bij een contacttijd van 8 minuten (filtratiesnelheid van 10 m/h) een rendement van circa 80% bereikt voor de modelstoffen, zonder coagulant was dit 55%. Dit biedt uitzicht op een kosteneffectieve toepassing van het BBA-concept in combinatie met P-verwijdering.



3 *Wat is het effect van de ANBT-matrix op de adsorptie ?*

- In schudproeven werd bevestigd dat poederkooladsorptie van Atrazine, Sulfamethoxazol en Gemfibrozyl in de ANBT-matrix veel trager verloopt dan in RO-water, of in met RO-water verdund ANBT. Ook de koolbelading bij evenwicht ligt veel (orde van grootte 10-100) lager in ANBT.

4 *Kan BBA-adsorptie met een mathematisch model worden beschreven ?*

- De voorspellende waarde van het huidige mathematisch model is gering omdat storende effecten van de ANBT matrix niet zijn verdisconteerd.

5 *Wat zijn de behandelkosten (€/m<sup>3</sup>) voor BBA ?*

- Het BBA-ontwerp voor de RWZI Raalte leidt tot behandelkosten van 0,18 €/m<sup>3</sup>, voor het de CSTR-procesopzet bedraagt dit 0,19 €/m<sup>3</sup>. Het verschil wordt vooral veroorzaakt door hogere jaarlijkse kapitaals- en onderhoudlasten voor de CSTR-procesopzet, en in mindere mate door verschillen in kosten voor energie en bedrijfsvoering

**FLANKEREND ONDERZOEK**

- Poederkooldosering leidt tot beperkte aanwezigheid van fijne kooldeeltjes in het BBA-filtraat, resulterend in een troebelheid van < 2 NTU
- De meest optimale verwerkingsroute voor het verbruikte poederkool is dosering bij het influent. In de praktijk zal de keuze voor de verwerking worden bepaald door de situatie op de betreffende RWZI.

# 6

## KENNISLEEMTES EN AANBEVELINGEN

- Uit het onderzoek blijkt dat het matrixeffect een grote rol speelt bij de adsorptie van organische microverontreinigingen uit ANBT. De matrix (watersamenstelling), en dus ook het matrixeffect, kan per RWZI verschillen. Het is daarom nog niet duidelijk in hoeverre de hier gevonden resultaten representatief zijn voor het matrixeffect voor andere RWZI's. Vermoed wordt dat colloïdale en opgelost materiaal het adsorptieproces hindert door verstopping van poriën dan wel competitie voor adsorptieplaatsen op de kool. Over dit mechanisme is kwalitatief en kwantitatief te weinig bekend om het effect op adsorptie (BBA, CSTR, en meestroom) te kunnen beoordelen. Dit geldt ook voor het positieve effect van coagulatie. Om dit goed in kaart te brengen is een serie kolom- en schudproeven nodig, waarbij ook het effect van de diverse fracties CZV/DOC (opgelost, gesuspenderd, colloïdaal, opgelost laag/hoogmoleculair etc.) wordt onderzocht.
- Het uitgevoerde pilotonderzoek heeft weliswaar belangrijke informatie opgeleverd over de kansen en haalbaarheid van de BBA-technologie, maar ontwerpcriteria voor een praktijkinstallatie zijn nog onvoldoende bekend. Deze criteria zijn bovendien afhankelijk van de stoffen die verwijderd moeten worden. Indien het matrixeffect in schud- en kolomproeven in meer detail onderzocht is, kan een meer gerichte opzet voor vervolgpilotonderzoek worden gemaakt, welke ook rekening houdt met het matrixeffect. De technische uitvoering van een eventuele toekomstige vervolgpilot BBA-pilot behoeft speciale aandacht, vooral wat de bemonstering over de hoogte van het zandbed betreft. Met bemonstering over de zandbedhoogte is de verdeling van kool, het coagulatie- en het adsorptieproces beter te volgen.
- De uitspoeling van poederkool in het BBA-filter is weliswaar beperkt, maar de aanwezigheid van kleine hoeveelheden kool (max. 1-2 mg/l) in het filtraat behoeft nader onderzoek (verkennende bureaustudie) ten aanzien van de effecten op het ontvangende oppervlaktewater en de mogelijkheden om uitspoeling van fijne kooldeeltjes te voorkomen.
- Voor wat de verwerking van poederkool op de RWZI betreft, is nader onderzoek (bureaustudie eventueel aangevuld met experimenteel werk) nodig naar het gedrag van poederkool bij ontwatering en dan vooral bij centrifuges. Het verwerken van poederkool in relatie tot WVO en Wm-vergunning is hierbij ook te beschouwen.
- Idealiter zou het model de matrixeffecten grotendeels moeten kunnen voorspellen. Hiertoe moeten de (nog niet volledig begrepen) matrixeffecten vertaald worden in wiskundige vergelijkingen. Het kwantitatief vaststellen van het mechanisme van deze matrixeffecten is een zeer complexe opgave. Hier zou een uitgebreid praktijkonderzoek via schudproeven naar gedaan kunnen worden, wat echter tot hoge kosten zal leiden. Vermoedelijk kunnen de effecten op basis van relatief eenvoudig meetbare (verzamel)parameters modelmatig worden beschreven. Het is naar verwachting voldoende voor het model om de kinetiek te

beschrijven met de effectieve diffusiecoëfficiënt en maximale beladingsgraad en om daarnaast de effecten van concurrentie door ANBT stoffen beter te begrijpen en te beschrijven (o.a. porieblokkade en/of effect van coagulatie). Verdere modelontwikkeling en protocolontwikkeling voor BBA ontwerpcriteria zouden zich hierop kunnen richten.

## 7

## REFERENTIES

STOWA-rapport 2009-34. 1-step filter® als effluentpolishingstechniek; pilotonderzoek RWZI Horstermeer.

STOWA-rapport 2009-33. Nageschakelde zuiveringstechnieken op de AWZI Leiden Zuid-West.

STOWA rapport 2007-12. Biologische beschikbaarheid en actuele risico's van zware metalen in oppervlaktewater.

STOWA rapport 2005-28. Verkenningen zuiveringstechnieken en KRW

Adams C, Wang Y, Loftin K, Meyer M (2002) Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *Journal of Environmental Engineering*. ASCE, 128, 253-260.

Chang S, Waite TD, Ong PEA, Schäfer AI, Fane AG. (2004) Assessment of Trace Estrogenic Contaminants Removal by Coagulant Addition, PAC Adsorption and PAC/MF Processes. *Journal of Environmental Engineering ASCE* 130 (7), 736-742.

Ding L, Economy J, Mariñas BJ, Schideman LC, Snoeyink VL, Yue Z. Chemically Activated Carbons with Tailored Pore Size Distribution for Improved Adsorption of Atrazine in Presence of NOM. Poster. [http://www.watercampws.uiuc.edu/media/uploads/research\\_posters/ding\\_et\\_al\\_-\\_chemically\\_activated\\_carbons.20060524.4474b43178d0d9.12610577.pdf](http://www.watercampws.uiuc.edu/media/uploads/research_posters/ding_et_al_-_chemically_activated_carbons.20060524.4474b43178d0d9.12610577.pdf)

Nowotny N, Bernhard EPP, Sonntag C von, Fahlenkamp H. Quantification and Modeling of the Elimination of Ecologically Problematic wastewater constituents by Adsorption on Powdered and Granulated Carbon. *Environmental Science and Technology*. 2007, 41, 2050-2055.

Ødegaard H, Eikebrokk B, Storhaug R. "Processes for the removal of humic substances from water – an overview based on Norwegian experiences". *Water Science and Technology*, Vol 40, No 9, pp 37-46, 1999

Vieno N, Tuhkanen T, Kronberg L. Removal of Pharmaceuticals in Drinking Water Treatment: Effect of Chemical Coagulation *Environmental Technology*, Volume 27, Issue 2 February 2006, pages 183 - 192

Wei L, Zhao Q, Xue S, Jia T. 2008. *Journal of Zhejiang University* Volume 9, 994-1003.

Weijma J, Man A de, Wessels C, Wouters H. 2007. Nieuwe horizon voor denitrificatie en defosfatering. *H<sub>2</sub>O*, tijdschrift voor watervoorziening en afvalwaterbehandeling. 40 (24), 40-43.

Wu SH, Pendleton P. (2001). Adsorption of anionic surfactant by activated carbon: Effects of surface chemistry, ionic strength and hydrophobicity. *Journal of Colloid Interface Science*. 243, 306-315.



**BIJLAGE 1**

# HAALBAARHEIDSTUDIE BBA

**INLEIDING**

Onderdeel van het haalbaarheidsonderzoek naar verwijdering van prioritair stoffen uit het effluent van de RWZI Raalte op basis van Bewegend Bed Adsorptie (BBA) technologie zijn een aantal oriënterende laboratorium proeven. Doel van de proeven was antwoord te krijgen op de vraag 'of' en 'in welke mate' verschillende typen prioritair stoffen met behulp van een adsorbent uit effluent Raalte worden verwijderd.

Voor de zuiveringslocatie Raalte is door het Waterschap Groot Salland een aantal prioritair stoffen geïdentificeerd. De overwegingen die hebben geleid tot de keuze van de te onderzoeken prioritair stoffen is beschreven in de memo van F. Wiegman (Waterschap Groot Salland). Deze notitie presenteert de onderzoeksresultaten van de adsorptie-experimenten. De consequenties voor het procesontwerp en mogelijke zuiveringsscenario's van een BBA proces in relatie tot de RWZI Raalte wordt besproken in de notitie "procesontwerp en evaluatie".

**PRIORITAIRE STOFFEN RWZI RAALTE**

De prioritair stoffen welke zijn onderzocht zijn onderverdeeld in drie stofgroepen, te weten: nutriënten, organische stoffen en zware metalen. Een overzicht van de stoffen met aangetroffen concentraties in het effluent van de RWZI Raalte en normering is weergegeven in Tabel B1.1.

*Nutriënten*

De interpretatie van de nutriënten analysegegevens heeft betrekking op 2005. Voor andere jaren kunnen de concentraties mogelijk op een ander niveau liggen. Voor een goede onderbouwing van de technisch en economische haalbaarheid dient te worden nagegaan of 2005 een representatieve periode is geweest voor de zuivering Raalte.

Het gehalte totaal stikstof ligt met een gemiddelde van 7,5 mgN/l ruim boven de toegestane norm van 2,2 mgN/l. Hierin dragen organisch gebonden stikstof, ammonium en de som van nitriet/nitraat ongeveer allen een evenredig deel bij (zie ook Tabel B1.2).

Het totaal fosfaat gehalte ligt ook boven de norm, gemiddeld ongeveer 6 maal hoger dan de norm van 0,15 mgP/l.

TABEL B1.1 OVERZICHT PRIORITAIRE STOFFEN EFFLUENT RWZI RAALTE

Stofgroep	Stof	Eenheid	Totaal [st.dev]	Opgelost	Norm totaal	Norm opgelost
Nutriënten*	Totaal N	mg/l	<b>7,5</b> [3,6]		2,2	
	Totaal P	mg/l	<b>0,97</b> [1,46]		0,15	
Zware metalen	Zink	µg/l	<b>160</b> (1-11-2005) <b>120</b> (17-11-2005)	<b>140</b> (1-11-2005) <b>120</b> (17-11-2005)	40	9,4
	Nikkel	µg/l	3,2	3		5
	Koper	µg/l	<b>10</b> (1-11-2005) <b>6</b> (17-11-2005)	<b>9</b> (1-11-2005) <b>3</b> (17-11-2005)	3,8	1,5
Organische micro's	Chloorpyrifos	µg/l	<b>0,01</b> (1-11-2005) <b>0,06</b> (17-11-2005)		0,03	
	DEHP + DNOP	µg/l	<b>&lt;1</b> (1-11-2005) <b>1,8</b> (17-11-2005)		1,3 (DEHP)	

\* gemiddelde gemeten over periode jan-nov. 2005

TABEL B1.2 OVERZICHT SAMENSTELLING EFFLUENT RAALTE (ORGANISCHE STOF, NUTRIËNTEN EN CHLORIDE)

STOF	EENHEID	GEMIDD.	ST.DEV.	MAXIMUM	MTR
CZV	mg/l	39,6	7,8	61	-
BZV	mg/l	2,9	1,6	8	-
Kj-N	mg/l	4,7	3,4	13,9	
NH4-N	mg/l	2,9	3,3	11,5	
NO2.3-N	mg/l	2,8	1,4	5,9	
totaal-N	mg/l	7,5	3,6	18,3	2,2
totaal-P	mg/l	0,97	1,46	7,7	0,15
ortho-P	mg/l	0,69	1,47	7,6	
chloride	mg/l	194,5	82,1	390	200
onopgelost	mg/l	6,5	3,0	19	

#### Zware metalen

Van de zware metalen is het vooral zink die ver boven de norm ligt. Voor de opgeloste fractie is de aangetroffen concentratie circa 14 maal hoger dan de norm (ook afhankelijk van welke norm wordt gehanteerd). De concentratie koper is circa 3 maal hoger dan de norm. Nikkel is door het Waterschap wel als probleemstof aangemerkt maar de concentraties van de desbetreffende monsters liggen iets lager dan de norm.

#### Organische microverontreinigingen

Ten aanzien van organische microverontreinigingen worden chloorpyrifos en DEHP in het effluent van de RWZI Raalte als probleemstoffen aangemerkt.

## PROEFOPZET EN UITVOERING

Het adsorptieonderzoek is uitgevoerd met actieve kool en ionenwisselaar. Met actieve kool kan een breed spectrum aan stoffen worden geadsorbeerd. Met een zwak basische anionwisselaar kunnen eveneens organische moleculen (in het bijzonder humusachtige stoffen) worden gebonden. In een tweetal serie experimenten is onderzocht hoe selectief stoffen door de twee adsorbentia worden geadsorbeerd. Hiertoe zijn diverse zogenoemde bekglas-experimenten uitgevoerd met het effluent van de RWZI Raalte.

De organische micro's chloorpyrifos en DEHP zijn in zeer lage concentraties in het effluent aanwezig. Daardoor bestaat er een risico dat bij dosering van een adsorbens de concentratie van deze stoffen zich onder de detectiegrens begeeft waardoor er geen verband kan worden gelegd tussen een doseringshoeveelheid adsorbens en de effectiviteit waarmee deze stoffen uit het effluent worden verwijderd. Daarom is aan het effluent een bekende hoeveelheid chloorpyrifos (2,6 µg/l) en DEHP (8,4 µg/l) toegevoegd waardoor mogelijk een goede adsorptieisotherm kon worden verkregen.

## RESULTATEN ADSORPTIE-ONDERZOEK

In Tabel B1.3 is een samenvattend overzicht gegeven van de resultaten van het adsorptieonderzoek uitgevoerd met. Voor een volledig overzicht van de meetresultaten wordt verwezen naar tabel B1.4, B1.5 en B1.6.

Om een indruk te krijgen van de potentie waarmee specifieke stoffen uit het effluent kunnen worden verwijderd is een schatting gemaakt van het verwijderingsrendement bij verschillende doseringen adsorbens. De rendementen zijn grafisch afgeleid uit de verkregen adsorptiecurve waarbij het rendement als functie van de dosering is weergegeven. Er is een zekere spreiding in de meetresultaten waardoor de nauwkeurigheid waarmee de rendementen kunnen worden afgeleid wisselen. De rendementen en de nauwkeurigheid (in absolute percentagepunten) zijn weergegeven in tabel 3.

TABEL B1.3 VERWIJDERINGSRENDEMENT PRIORITAIRE STOFFEN

Stofgroep	Adsorbens stof	Actieve kool		ionenwisselaar	
		% verwijdering bij dosering 100 mg/l	% verwijdering bij dosering 500 mg/l	% verwijdering bij dosering 200 mg/l	% verwijdering bij dosering 1000 mg/l
Nutriënten	Kjeldhal	45 [±5%]	70 [±5%]	13[±10%]	17[±10%]
	fosfaat	40 [±40%]	70 [±10%]	23[±15%]	34[±15%]
	Nitraat	6 [±5%]	8 [±10%]	8[±10%]	10[±10%]
	Nitriet	n.b.	n.b.	13[±20%]	15[±20%]
Organische micro's	TOC	58 [±10%]	82 [±5%]	41[±20%]	47[±10%]
	Chloorpyrifos*	99 [±1%]	>99 [±1%]	30[±5%]	47[±5%]
	DEHP*	72 [±30%]	>75 [±20%]	49[±20%]	62[±15%]
Zware metalen	Koper	n.b.	60	n.b.	20
	Nikkel	n.b.	n.b.	n.b.	30
	Zink	<10	45	n.b.	22

\* monsters gespiked

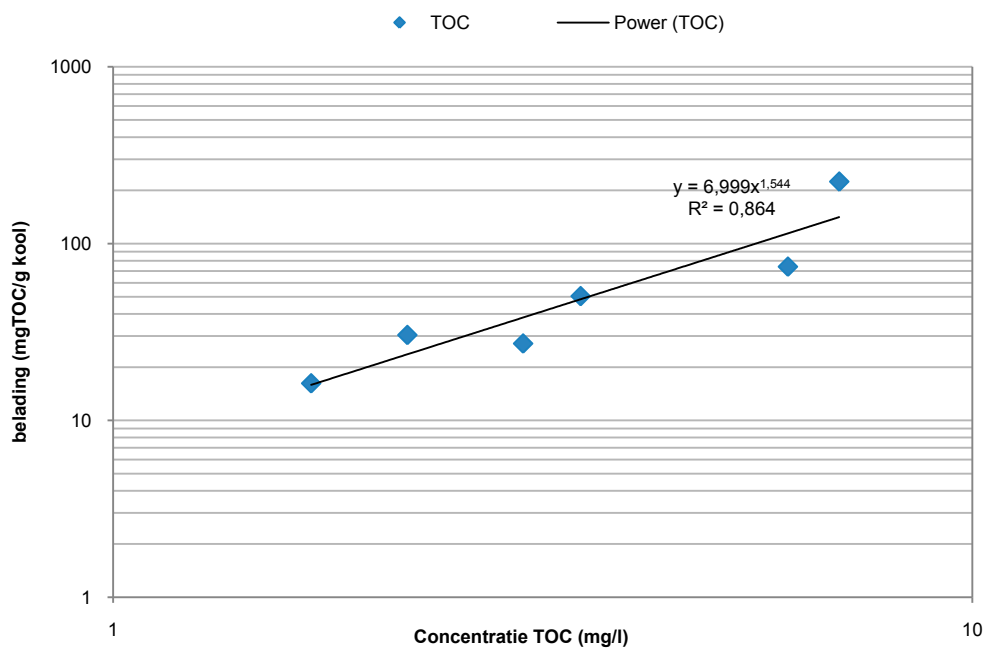


### CONCLUSIES UIT DE ADSORPTIE-EXPERIMENTEN

Uit de adsorptieproeven met het effluent van de RWZI Raalte kunnen de volgende conclusies worden getrokken:

- Actieve kool geeft voor nagenoeg alle verontreinigingen een (veel) betere verwijdering als een zelfde dosering ionenwisselaar. Alleen voor nitraat worden vergelijkbare resultaten gevonden.
- Een hogere dosering adsorbens geeft zoals verwacht een betere verwijdering.
- Nitraat (6%) en zink (<10%) worden door actieve kool slechts in beperkte mate verwijderd, met name bij lage doseringen kool (< 100 mg/l). De overige componenten (NKj, TOC Chloorpyrifos en DEHP) lijken goed te kunnen worden verwijderd door actieve kool (45-99% verwijdering) bij een dosering van 100 mg/l.
- De meetnauwkeurigheid is voor een aantal stoffen onvoldoende geweest om hieruit betrouwbare gegevens af te leiden voor een adsorptie-isotherm. Het gaat met name om totaal-P, de zware metalen koper en nikkel en diverse ftalaten. Alleen voor TOC (afbeelding B1.1) kan een goede adsorptie-isotherm worden opgesteld.
- Bij een gegeven dosering actieve kool wordt voor chloorpyrifos een hoger verwijderingsrendement gevonden dan voor TOC. De selectiviteit voor chloorpyrifos t.o.v. TOC is dus groter dan 1. Voor totaal-P en N-kj worden lagere verwijderingsrendementen gevonden dan TOC. De selectiviteit is hier kleiner dan 1. De selectiviteit voor DEHP kan niet nauwkeurig worden vastgesteld, maar lijkt niet ver van 1 af te liggen.

AFBEELDING B1.1 ADSORPTIE-ISOTHERM TOC



TABEL B1.4 ZWARE METALEN

Opm.	conc. Adsorbens mg/l	P mg/l	As ug/l	Cd ug/l	Cr ug/l	Cu ug/l	Hg ug/l	Pb ug/l	Ni ug/l	Zn ug/l
RUW		0,27	< 1	< 0,1	< 1	4	0,02	< 5	4	130
Na filtratie 0.45 micron			< 1	< 0,1	< 1	3	0,03	< 5	3	130
RUW (duplo)		0,39	< 1	< 0,1	< 1	4	0,02	< 5	3	140
Na filtratie 0.45 micron (duplo)			< 1	< 0,1	< 1	2	0,02	< 5	3	130
RUW gemiddeld		0,33				4			3,50	135
Na filtratie 0.45 micron gemiddeld						2,5	0,025		3,0	130
Na filtratie 0.45 micron (blanco TNO)		0,13								
RUW (AK1)	12,50	0,12	< 1	< 0,1	< 1	10	0,02	< 5	4	130
RUW (AK2)	50	0,1	< 1	< 0,1	< 1	2	0,02	< 5	3	130
RUW (AK3)	125	0,09	< 1	< 0,1	< 1	1	0,02	< 5	2	120
RUW (AK4)	250	0,05	< 1	< 0,1	< 1	1	0,02	< 5	2	100
RUW (AK4) (Duplo)	250	0,04	< 1	< 0,1	< 1	1	0,02	< 5	2	110
RUW (AK5)	500	0,04	< 1	< 0,1	< 1	1	0,01	< 5	2	71
RUW (IW1)	25	0,12	< 1	< 0,1	< 1	3	0,02	< 5	4	130
RUW (IW1) (Duplo)	125	0,12	< 1	< 0,1	< 1	3	0,02	< 5	3	120
RUW (IW2)	125	0,12	< 1	< 0,1	< 1	4	0,02	< 5	3	130
RUW (IW3)	250	0,1	< 1	< 0,1	< 1	4	0,03	< 5	3	120
RUW (IW4)	500	0,08	< 1	< 0,1	< 1	2		< 5	2	130
RUW (IW5)	1000	0,07	< 1	0,18	< 1	2		< 5	2	100

TABEL B1.5 NUTRIËNTEN, TOC EN ZWEVENDE STOF

	Concentratie Adsorbens mg/l	KjN mg/l	N02/3 mg/l	N02 mg/l	N03 mg/l	TOC	ZS
RUW		2,55					< 5
Na filtratie 0.45 micron						10	
RUW (duplo)		3,6					8
Na filtratie 0.45 micron (duplo)						9,6	
RUW gemiddeld		3,08					
Na filtratie 0.45 micron gemiddeld						9,80	
Na filtratie 0.45 micron (blanco TNO)		1,8	4	0,24	3,7		
RUW (AK1)	12,50	1,6	3,8	0,24	3,5	7	
RUW (AK2)	50	1,1	3,8	0,26	3,6	6,1	
RUW (AK3)	125	0,92	3,7	0,24	3,5	3,5	
RUW (AK4)	250	0,76	3,7	0,23	3,5	2,2	
RUW (AK4) (Duplo)	250	0,72	3,7	0,22	3,5	3	
RUW (AK5)	500	0,57	3,6	0,22	3,4	1,7	
RUW (IW1)	25	1,7	3,7	0,22	3,5	7,8	
RUW (IW1) (Duplo)	125	1,6	3,6	0,21	3,4	7,4	
RUW (IW2)	125	1,6	3,7	0,22	3,4	8,1	
RUW (IW3)	250	1,6	3,6	0,2	3,4	5,9	
RUW (IW4)	500	1,5	3,6	0,21	3,4	6,1	
RUW (IW5)	1000	1,4	3,4	0,2	3,2	5	

TABEL B1.6 CHLOORPYRIFOS EN DHEP (INCLUSIEF ANDERE STOFFEN)

**Resultaten actief kool**

Code TNO	spike	6023-01	6023-05	6023-06	6023-07	6023-08	6023-09
Omschrijving		ruw AK	AK1	AK2	AK3	AK4	AK5
Concentratie AK (mg/l)		0	12,5	50	125	250	500
Chlorpyrifos(-ethyl) (µg/l)	2,6	1,52	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01
di(2-ethylhexyl)phtalate (µg/l)	8,4	9,81	2,4	2,61	4,2	1,66	1,68
diisononylphtalaat (µg/l)		0,96	0,61	0,49	0,37	1,78	0,16

**Resultaten ionenwisselaar**

Code TNO	spike	6023-01	6023-05	6023-06	6023-07	6023-08	6023-09
Omschrijving		ruw IW	IW1	IW2	IW3	IW4	IW5
Concentratie IW (mg/l)		0	50	125	250	500	1000
Chlorpyrifos(-ethyl) (µg/l)	2,6	1,74	1,54	1,2	1,09	0,96	0,9
di(2-ethylhexyl)phtalate (µg/l)	8,4	8,27	5,79	5,47	5,07	2,88	3,62
diisononylphtalaat (µg/l)		1,69	0,151	0,01	1,95	2,14	0,311

## BIJLAGE 2

# SCHUDPROEVEN VOOR SELECTIE POEDERKOOL

**INLEIDING**

Op basis van de eerste screening en aanvullend literatuuronderzoek is een beperkt aantal soorten actief kool geselecteerd voor aanvullend labonderzoek. Een serie schudproeven is uitgevoerd om de meest effectieve koolsoort te selecteren voor adsorptie van microverontreinigingen uit ANBT. In zijn totaal 5 verschillende typen actieve poederkool getest bij verschillende doseringen, voor verschillende modelstoffen (verontreinigingen) en bij verschillende typen water.

**VALIDATIE-EXPERIMENTEN**

Eerst zijn een aantal controle-experimenten uitgevoerd ter validatie van de werkwijze en van de analyse

Ter controle op de behandeling van de monsters door membraanfiltratie of door andere stoffen in de ANBT matrix zijn de volgende experimenten uitgevoerd.

- Aan ANBT is 2,5 µg/l Atrazine toegevoegd, maar geen poederkool. Na 20 uur is een tweetal monsters genomen voor analyses. Het ene monster is gefiltreerd over 0,45 µm mebraanfilter (Whatman), het andere niet.
- De proef is herhaald, waarbij wel kool is gedoseerd (2,5 mg/l). Tenslotte is een monster effluent zonder toevoeging van Atrazine geanalyseerd.

Het resultaat is weergegeven in Tabel B2.1

TABEL B2.1

ATRAZINE ANALYSES VAN EFFLUENT MONSTERS, MET EN ZONDER FILTRATIE

Monsteromschrijving	Atrazine concentratie µg/l
ANBT, 2,5 µg/l Atrazine	3,24
ANBT, 2,5 µg/l Atrazine + 2,5mg/l kool, gefiltreerd	3,09
ANBT, 2,5 µg/l Atrazine + 2,5mg/l kool	2,49
ANBT, 2,5 µg/l Atrazine + 2,5mg/l kool, gefiltreerd	2,46
ANBT blanco (geen Atrazine toegevoegd)	0,05

De verschillen tussen de metingen met of zonder filtratie zijn klein. Het in het laboratorium gebruikte filter blijkt dus geen atrazine te absorberen.

De analyses van een serie monsters is in tweevoud, maar onafhankelijk uitgevoerd door TNO alsook door een extern laboratorium (ELTI support). De resultaten zijn weergegeven in Tabel B2.2 Het blijkt dat de door TNO en Elti gemeten waarden op een niveau  $> 0,05 \mu\text{g/l}$  in het algemeen goed overeenkomen. Bij lagere concentraties zijn de relatieve verschillen over het algemeen aanzienlijk groter.

TABEL B2.2

ANALYSERESULTATEN ATRAZINE ANALYSES: VERGELIJKING TNO EN ELTI

Monstercode	Gedoseerde	Evenwichtsconcentratie	
	concentratie	Atrazine	
	Atrazine	Elti	TNO
	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$
67-1	0,125	0,003	<0,002
68-1	0,5	0,006	<0,002
70-1	2	0,005	0,011
71-1	5	0,014	0,06
72-1	12,5	0,054	0,055
73-1	25	0,095	0,106
74-1	125	0,832	0,858
75-1	0,125	0,003	<0,002
76-1	0,5	0,005	<0,002
78-1	2	0,006	0,01
79-1	5	0,019	0,018
80-1	12,5	0,057	0,048
81-1	25	0,095	0,119
82-1	125	0,801	0,67
Blanco	0	0,019	0,007
Blanco	0	0,025	0,006

Opvallend zijn ook de resultaten van de blanco metingen: In zowel effluent als MMF effluent wordt zonder dosering ook Atrazine gemeten, waarbij de blanco waarde bij Elti aanzienlijk hoger is dan bij de TNO analyses.

#### OPZET EXPERIMENTEN KOOLSELECTIE

Er zijn twee typen experimenten uitgevoerd:

1. Voor het bepalen van de *adsorptiecapaciteit*, de te doseren hoeveelheid kool en de mogelijk te bereiken *eindconcentratie* zijn bekerglasexperimenten uitgevoerd. Atrazine (Sigma Aldrich) is toegepast als modelverontreiniging gekozen. Het effect van de adsorptie is gemeten door analyse van de verontreiniging (de modelstof) en eventueel aanvullende parameters in het behandelde water, na het bereiken van evenwicht. Hiervoor is een contacttijd van ca. 20 uur aangehouden. Met de verkregen gegevens zijn adsorptie isothermen opgesteld.
2. Om een indruk te krijgen van *adsorptiesnelheid* onder verschillende omstandigheden zijn kinetiekproeven uitgevoerd. Bij deze proeven wordt het verloop van de concentratie modelstof bepaald.

## RESULTATEN

### *Serie 2: Screening diverse typen kool*

Experimenten zijn uitgevoerd met 5 verschillende kooltypen bij kooldoseringen van 10 en 50 mg/l met 2 doseringen Atrazine (0,5 en 12,5 µg/l) in effluent. Monsters zijn genomen na ca. 10 minuten en na 20 uur.

De resultaten zijn weergegeven in Tabel B2.3.

TABEL B2.3

VERGELIJKING DIVERSE KOOLTYPES

Kooltype	Atrazine dosering	Verwijdering na 10 min	Verwijdering na 20 uur
	µg/l	%	%
Norit SA Super G	0,5		96,0
Norit SAE Super G	0,5		94,0
CP 1	0,5		96,0
Jacobi Aquasorb BP2	0,5		98,0
Jacobi Colorsorb G 9	0,5		96,0
Norit SA Super G	12,5	37,6	98,9
Norit SAE Super G	12,5	58,4	99,0
CP 1	12,5	20,8	99,4
Jacobi Aquasorb BP2	12,5	37,6	97,8
Jacobi Colorsorb G 9	12,5	79,2	99,4

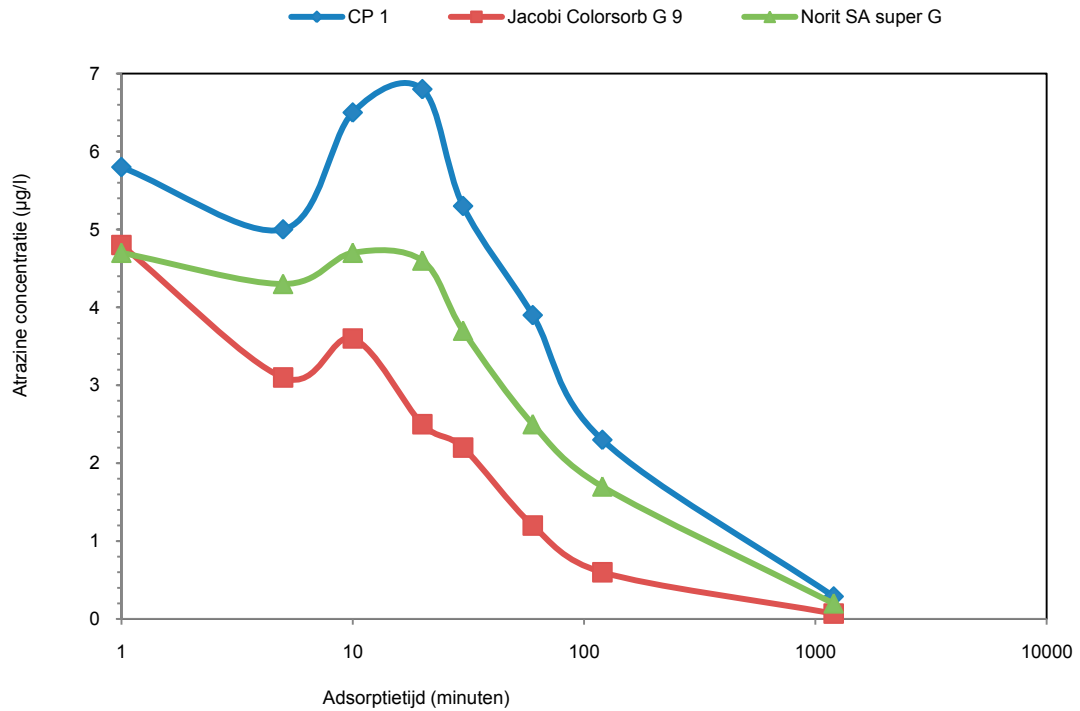
Uit Tabel B2.3 blijkt dat de beste verwijderingpercentages worden gerealiseerd met Jacobi Colorsorb G 9. Vooral het verwijderingpercentage na 10 minuten is aanzienlijk hoger in vergelijking met de andere adsorbentia.

### *Serie 4: Kinetiekproeven met 3 typen kool*

Er zijn 3 typen kool getest in ANBT, bij een dosering van 25 mg/l poederkool en een startconcentratie Atrazine van 5 µg/l

De resultaten zijn weergegeven in afbeelding B2.1. Ondanks de uitbijters bij de monsters genomen rond 10-20 minuten contacttijd, blijkt uit de kinetiekproeven dat de beste resultaten worden verkregen met Jacobi Colorsorb G 9, zowel wat betreft snelheid als de te bereiken eindconcentratie.

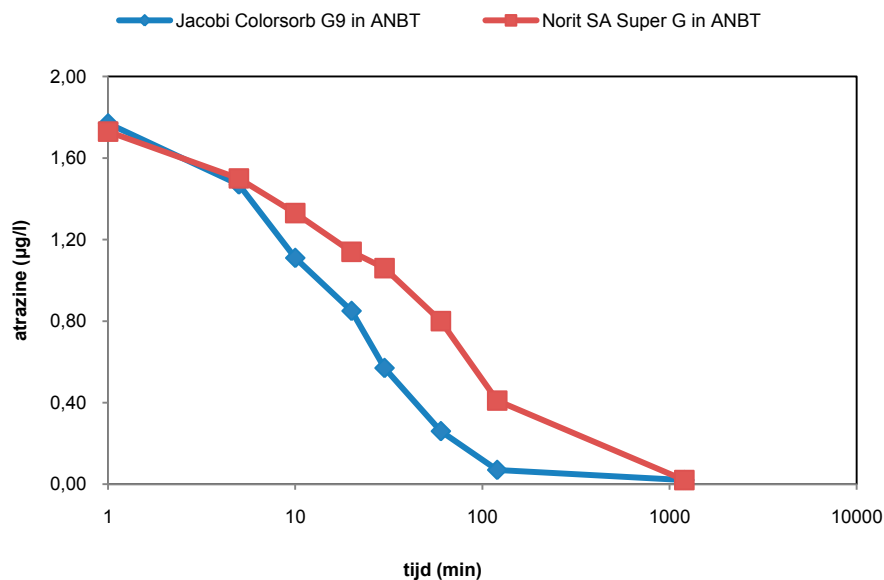
AFBEELDING B2.1 ADSORPTIEKINETIEK VERSCHILLENDE SOORTEN KOOL IN EFFLUENTMATRIX



*Serie 5 Kinetiekproeven met 2 typen kool (Jacobi G9 en Norit SA Super G)*

De proeven zijn uitgevoerd met een beginconcentratie van 2 µg/l Atrazine en een kooldosering van 37,5 mg/l in ANBT of voorbehandeld ANBT (effluent van het Multimediafilter waarin werd gedenitrificeerd en gedefosfateerd). De resultaten zijn weergegeven in afbeelding B2.2.

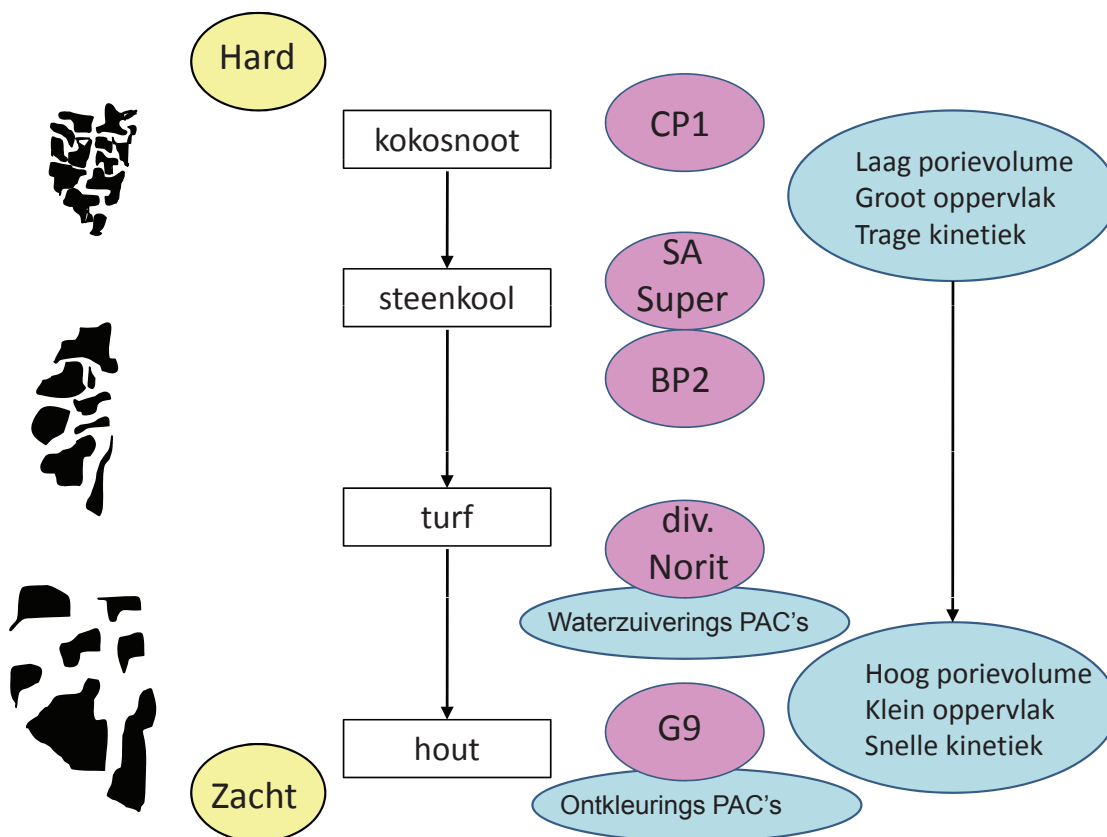
AFBEELDING B2.2 ADSORPTIEKINETIEK ATRAZINE IN EFFLUENT



Uit afbeelding B2.2 blijkt de snellere kinetiek van Jacobi G9: na ca 1 uur is een reductie percentage van 90 % bereikt, terwijl dit met Norit meer dan 10 uur duurt.

De gevonden verschillen tussen de diverse kooltypen kunnen verklaard worden door hun verschillen in poriestructuur. Dit is geïllustreerd in afbeelding B2.3. Een harde kool zoals CP1, geproduceerd uit kokosnootschillen, levert een homogeen – fijnporeuze structuur op met een zeer hoog inwendig oppervlak, en nauwe poriën: Dit type is zeer geschikt voor toepassingen waarbij het bereiken van een hoge belading belangrijk is. Hoe zachter de grondstof, hoe opener de porie-ingangen worden: Type G9, geproduceerd uit hout, heeft daarom een asymmetrische, relatief open porie-morfologie. Dit type kool levert met name voor grotere target-componenten de snelste effectieve diffusie op. Aangezien voor het BBA-proces de kinetiek van adsorptie eveneens de bepalende factor blijkt, zijn de beste resultaten gevonden voor type G9.

AFBEELDING B2.3 CLASSIFICERING VAN DIVERSE IN DIT ONDERZOEK BETROKKEN TYPEN POEDERKOOLO (PAC)







**BIJLAGE 3**

# BUREAUSTUDIE SELECTIE MODELSTOFFEN

Om tot een snelle keuze te komen met betrekking tot de tracerdosering voor BBA het volgende voorstel.

Stofkeuze voldoet aan de volgende criteria:

- mag gebruikt worden in de proefhal volgens WM vergunning (niet op zwarte lijst/KRW stoffenlijst)
- redelijk oplosbaar (Log Kow tussen 1 en 5), bij voorkeur 2 stoffen kiezen met hoge en lage Kow
- matig/slecht biologische afbreekbaar
- redelijk snelle beschikbaarheid resultaten en redelijke kosten analyses
- redelijke kosten stof, goede beschikbaarheid stof
- veilig mee te werken op pilotlocatie

Bij een geneesmiddelen scan (één steekmonster) uitgevoerd door RIZA op 7 november 2007 is gebleken dat een aantal geneesmiddelen in beperkte mate in het RWZI effluent van Horstermeer aanwezig is. De stoffen zijn gemeten door Omegam Laboratoria. Omegam beschikt over een aantal geneesmiddelenpakketten. Voorstel is uit één of twee van deze pakketten twee stoffen te kiezen om te doseren, waarbij de voorkeur uitgaat naar één stof met hoge en één met een lage Kow. Stoffen met een relatief hoge log Kow lossen relatief slecht op en hebben goede adsorptie-eigenschappen. Voor stoffen met een lage log Kow geldt het tegengestelde. Door stoffen te kiezen met hoge en lage log Kow wordt inzicht verkregen in het adsorptiegedrag van deze stoffen op poederkool in het BBA-systeem. Aangezien alle andere stoffen uit het pakket ook worden geanalyseerd, wordt voor deze stoffen tevens inzicht verkregen in de verwijderingsrendementen.

De geneesmiddelenpakketten van Omegam zijn weergegeven in bijlage I met rapportagegrens. Daarnaast is weergegeven in welke concentratie de stoffen zijn gemeten in het RWZI effluent van Horstermeer (steekmonster 7 november 2007).

Gerard Rijs van de Waterdienst heeft een lijst met potentieel te meten stoffen voorgesteld. Hierbij is hij uitgegaan van stoffen reeds aanwezig in het RWZI-effluent. Samengevat in onderstaande tabel zijn deze:

TABEL 1 ADVIES STOFFENLIJST WATERDIENST

stofgroep	stof	potentie als tracer
bestrijdingsmiddel	glyfosaat/AMPA	- op KRW lijst
humane geneesmiddelen	sulfamethoxazol	+ is geschikt
	sotalol	oplosbaarheid hoog
	metoprolol	- alleen leverbaar als metoprolol tartrate (oplosbaarheid > 50 g/l)
	atenol	- niet in analysepakket Omegam
	carbamezapine	+ is geschikt
	diclofenac	alleen leverbaar als diclofenac-natrium (oplosbaarheid >50 g/l)
	naproxen	makkelijk biologisch afbreekbaar
	ibuprofen	makkelijk biologisch afbreekbaar
	gemfibrozil	+ is geschikt
natuurlijke hormonen	oestron	- op KRW lijst
	bisfenol-A	- op KRW lijst

Aanvullend advies van Gerard Rijs is:

- PAK's: worden steeds minder in RWZI-effluent aangetroffen. Deze adsorberen goed aan zwevende stof, dus aangenomen mag worden dat deze goed verwijderd worden door (zand)filtratie. Analyseren van PAK's biedt weinig meerwaarde;
- geneesmiddelen: goede stofgroep om verwijdering door adsorptie door middel van actieve kool te volgen;
- BDFE's worden zeer goed geadsorbeerd aan zwevende stof, meten hiervan is niet zinvol;
- DEHP: moeilijke analyse vanwege contaminatie vanuit plastics;
- octylfenolen, nonylfenolen en hexachloorbenzeen zijn de afgelopen jaren uitgefaseerd, waardoor deze nog sporadisch in meetbare concentraties in RWZI-effluenten aanwezig zijn;
- de bestrijdingsmiddelen simazine, diuron en isoproturon worden veelvuldig aangetroffen in RWZI-effluenten. Voorstel om glyphosaat en AMPA te meten.

#### 7.1.1.1. Advies tracer:

Er is geen garantie dat een van de stoffen uit bijlage I continue in voldoende hoge concentratie in het effluent van de RWZI Horstermeer aanwezig is. Daarom wordt voorgesteld om de volgende twee stoffen (zie voor gegevens tabel 2) als tracer te doseren:

- Gemfibrozyl; is een cholersterol verlager
- Sulfamethoxazol; is een antibioticum

TABEL 2 GEGEVENS GEMFIBROZIL EN LIDOCAINE

Stof	log Kow	oplosbaarheid	kosten stof	kosten analyse
Gemfibrozyl	4,5	19 mg/l	€69,- per 5 gram (Sigma Aldrich)	zie bijlage II
Sulfamethoxazol	0,89	610 mg/l	€30 per 10 gram (Sigma Aldrich)	zie bijlage II

Gemfibrozyl (rapportagegrens 0,01 µg/L) zit in het geneesmiddelenpakket 1 (LCMS). Sulfamethoxazol (rapportagegrens 0,01 µg/L) zit ook in geneesmiddelenpakket 1 (LCMS). Tevens geschikt zijn carbamazepine en erytromycine, deze zitten echter in pakketten 2 en 3 welke extra kosten met zich meebrengen.

Verwijderingsrendementen voor granulair actieve kool voor beide stoffen zijn 50 tot 60 % volgens de metingen aan het RWZI effluent van Horstermeer. In de literatuur wordt voor gemfibrozil een verwijderingsrendement van 70% gehaald met granulair actieve kool.<sup>1</sup>

Over biologische afbraak van de medicijnen is niet veel literatuur gevonden. Volgens de internetsite [www.fass.se/LIF/miljo/miljoinfo\\_lakemedel.jsp](http://www.fass.se/LIF/miljo/miljoinfo_lakemedel.jsp) met milieuinformatie over geneesmiddelen is gemfibrozyl "not readily biodegradable". In de literatuur gevonden biologische afbraaksnelheden<sup>2,3</sup> voor deze twee stoffen laten zien dat deze geen zeer hoge afbraaksnelheid vertonen (circa 0,1 L g<sub>SS</sub><sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> voor sulfamethoxazolen en 4 L g<sub>SS</sub><sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> voor gemfibrozyl). Gesteld wordt dat bij 0,1 < k<sub>biol</sub> < 10 er gedeeltelijke verwijdering is.

- 1 The characteristics of pharmaceutical removal by the granular activated carbon adsorption, Chie Kagawa.
- 2 Removal of pharmaceuticals and personal care products: results of the poseidon project, Thomas Ternes et al; WEFTEC 2005.
- 3 Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme, Adriano Joss et al; Water research 40, 2006

#### 7.1.1.2 Kosten

Kosten bij dagelijkse bemonstering (ingaaand en uitgaand water) gedurende 2 weken van pakket 1: EUR 5.880, levertijd resultaten is 2 weken. Afvoerkosten en kosten stof is circa EUR 150. Zie voor overzicht van de kosten bijlage II.

#### 7.1.1.3 Dosering

Voorgesteld wordt dezelfde dosering van de medicijntracers aan te houden als bij atrazine: 2 µg/l. Uitgaande van maximale oplosbaarheid van gemfibrozil (19 mg/l) en filtratiedebiet van 3,5 m<sup>3</sup>/h moet 7 mg/h worden gedoseerd. Dit komt overeen met 0,4 l/h (checken of het bereik van de doseerpomp voldoet). Met een voorraad van 100 l (1,9 g/100 l) kan dan 11 dagen worden gedaan. Gemfibrozil zal eerst in methanol opgelost moeten worden voordat het in water wordt opgelost.

## BIJLAGE I GEMETEN PRIORITAIRE STOFFEN RWZI HORSTERMEER

## STOFFENPAKKET 1 OMEGAM

Stoffen pakket 1 Omegam (LCMS)	Rapportage grens (µg/L)	gemeten in RWZI Effluent Hmeer 2007 (µg/L)	toelichting
gemfibrozyl	0,01	0,12	+ is geschikt
sulfamethoxazol	0,01	0,27	+ is geschikt
chloramphenicol	0,01	<0,02	
oxacilline	0,01	<0,03	
nafcilline	0,01	-	
cloxacilline	0,01	<0,01	
clofibrinezuur	0,01	<0,01	
ketoprofen	0,01	<0,06	
naproxen	0,01	0,14	biologisch afbreekbaar
bezafibraat	0,01	0,03	
dicloxacilline	0,01	<0,01	
fenoprofen	0,01	<0,01	
indomethacine	0,02	<0,04	
diclofenac	0,01	0,38	alleen leverbaar als diclofenac-natrium (oplosbaarheid >50 g/l)
ibuprofen	0,01	<0,02	
tolfenaminezuur	0,01	-	

## STOFFENPAKKET 2 OMEGAM

Stoffen pakket 2 Omegam (LCMS)	Rapportage grens (µg/L)	gemeten in RWZI Effluent Hmeer 2007 (µg/L)	toelichting
aminoantipyrine	0,05	-	
carbamazepine	0,01	0,51	+ is geschikt
clofibraat	0,02	-	
coffeine	0,05	-	
cyclofosfamide	0,01	<0,03	
dapson	0,05	<0,09	
erythromycine	0,01	0,14	+ is geschikt
estrone	0,05	-	
fenazon	0,01	<0,02	
fenofibraat	0,01	<0,01	
fenoterol	0,01	<0,07	
lincomycine	0,01	<0,01	
metoprolol	0,01	1,8	alleen leverbaar als metoprolol tartrate (oplosbaarheid 50 g/l)
monensin	0,01	<0,01	
oleandomycine	0,02	<0,10	
pentoxifylline	0,01	<0,03	
primidon	0,01	<0,12	
progesteron	0,01	-	
propranolol	0,01	<0,10	
roxithromycine	0,01	<0,03	
spiramycine	0,05	<0,08	
sulfadimidine	0,05	-	
tiamuline	0,01	-	
trimethoprim	0,02	0,19	niet leverbaar

## STOFFENPAKKET 3 OMEGAM

Stoffen pakket 3 Omegam (LCMS)	rapportagegrens (µg/L)	gemeten in RWZI Effluent Hmeer 2007 (µg/L)	toelichting
lidocaine	0,01	0,22 (meting 2006)	
clarithromycine	0,05	0,19 (meting 2006)	niet leverbaar
furalodizon	0,1	<0,1	
sotalol	0,05	0,25	oplosbaarheid hoog
sulfamethoxine	0,01	0,27	niet leverbaar

## BIJLAGE II KOSTEN ANALYSEPAKKETTEN OMEGAM

## KOSTEN EN LEVERTIJD ANALYSES

pakket Omegam	levertijd	tarief EXCL BTW (EUR)
geneesmiddelen pakket 1	4 weken	264
	3 weken	279
	2 weken	294
geneesmiddelen pakket 2	4 weken	264
	3 weken	279
	2 weken	294
geneesmiddelen pakket 3	4 weken	264
	3 weken	279
	2 weken	294
combinatie 2 pakketten	4 weken	382
	3 weken	400
	2 weken	425
Bijdrage afvoerkosten water	-	1,85
ophalen monsters door koerier	1 maal per week	0
ophalen monsters door koerier	meer dan eenmaal per week	0,75 EUR/km

## BIJLAGE 4

# TECHNISCHE ONTWIKKELING BBA-FILTER

## INLEIDING

Voor de ontwikkeling van het technisch ontwerp van het doseersysteem voor actief poederkool voor het pilot BBA-filter zijn een serie experimenten uitgevoerd in een proeffilter. Het filteroppervlak bedroeg 0,073 m<sup>2</sup>, de effectieve filterbedhoogte was 1,25 - 1,50 m. Het filter werd gevoed vanuit een pompvat met kraanwater. Het poederkool wordt aan het proeffilter gedoseerd als een suspensie van ongeveer 1%. Het gebruikte actief kool is Colorsorb G9.

## TEST 1: PUNTDOSERING

Om een beeld te krijgen hoe actief kool zich gedraagt in een zandbed is een “punt dosering” toegepast. Met behulp van een slangenpomp is de poederkoolsuspensie op een punt in het zandfilter ingebracht. De filtratiesnelheid bedroeg is 11 m/uur; de zandsnelheid 11 mm/min. Er zijn drie testen uitgevoerd met verschillende doseerhoeveelheden en verschillende doseerplekken.

### TEST 1A.

Er werd 1,75 l/uur actief koolsuspensie ingebracht dicht bij de wand van het filter (1 cm van wand, ongeveer 50 diep cm in het zandbed). Deze dosering komt neer op 22 mg actief kool per liter influent. Na 2 uur testen is er geen enkel kleurverschil waar te nemen in het zandbed en de test wordt gestopt.

### TEST 1B.

Er werd 8 l/uur actief koolsuspensie ingebracht dicht bij de wand van het filter (1 cm van wand, ongeveer 50 cm vanaf de bovenkant van het zandbed). Deze dosering komt neer op 100 mg actief kool per liter influent. Er ontstond een zwarte vlek die zowel naar boven als naar beneden uitloopt. Na enkele minuten ontsnapt er actief kool aan het zandbedoppervlak. De neerwaartse snelheid van de vlek was ongeveer gelijk aan de zandsnelheid. De vlek verbreedt zich nauwelijks bij het naar beneden lopen.

Het vermoeden bestond dat het omhoog lopen van de actief kool een “wandeffect” is. Om dit te controleren is voor test 1c de actief kooldosering verder naar binnen ingebracht.

### TEST 1C.

Er werd 8 l/uur actief koolsuspensie ingebracht in het filter, 5 cm van de wand, ongeveer 50 cm vanaf de bovenkant van het zandbed. Na een uur is er nog niets te zien: geen “vlek” op de wand en geen actief kool aan het oppervlak van het zandbed.

Geconcludeerd kan worden dat het poederkool kool zich nauwelijks verspreidt in horizontale richting; het actief kool loopt als een “streep” met het zand mee.

## TEST 2: TWEE-TRAPS ZANDFILTER

Omdat er geen verdeling plaatsvindt wanneer de poederkool eenmaal in het zandbed is ingebracht moet de kool over een zo groot mogelijk oppervlak verdeeld worden in het zandbed. Het poederkool mag echter niet meegevoerd worden naar het filtraat. Om dit te



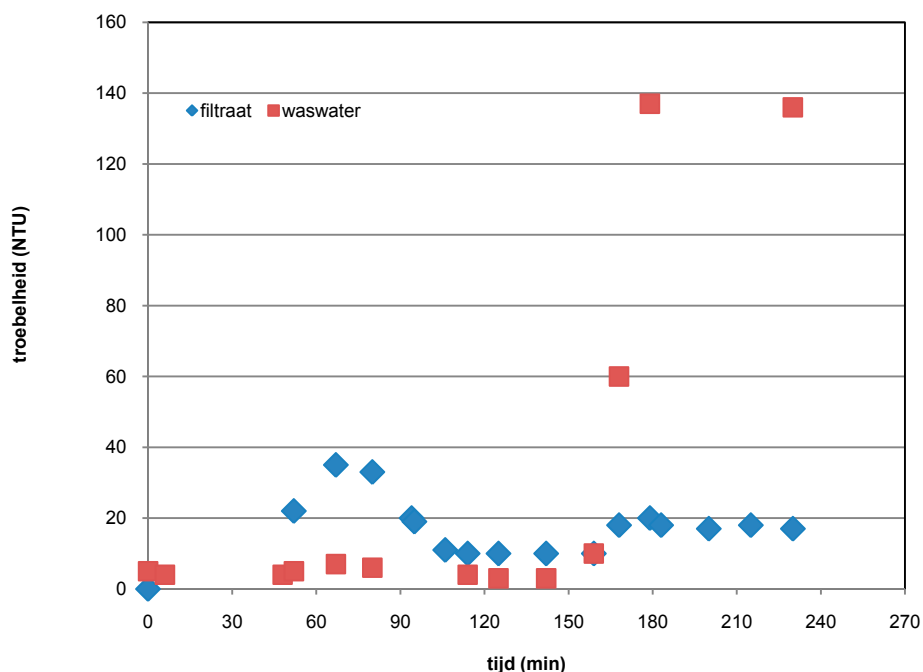
bewerkstelligen is een extra kolom in het filter geplaatst om de wasser heen (Afbeelding B4.2). Er wordt zoveel zand in het filter gebracht dat er een tweede zandbed in deze kolom ontstaat. Het filtraat wordt afgevoerd via deze tweede kolom met behulp van een extra pomp die het water wegzuigt. Buiten de tweede kolom is geen stroming en er bevindt zich geen zand. Hier wordt de actief kool ingebracht (puntdosering  $\sim 40$  cm boven het zandbed). In deze zone bezinkt het poederkool langzaam en verdeelt zich zo over het gehele zandoppervlak. Door het dalende zandbed loopt er telkens een nieuw laagje “vers” zand uit de binnenste kolom en zo wordt het zand vermengd met het actief kool.

## TEST 2

Het filter werd gedurende 2 uur gevoed met kraanwater (300 l/uur) en er werd 8 l/uur poederkoolsuspensie gedoseerd in de buitenste kolom boven het zandbed.

Gedurende de test is voortdurend de troebelheid van het effluent gemeten; zie Afbeelding B4.1. Het is duidelijk te zien dat er zich eerst een “bed” op moet bouwen in de bovenste kolom: na een uur wordt het filtraat langzaam schoner.

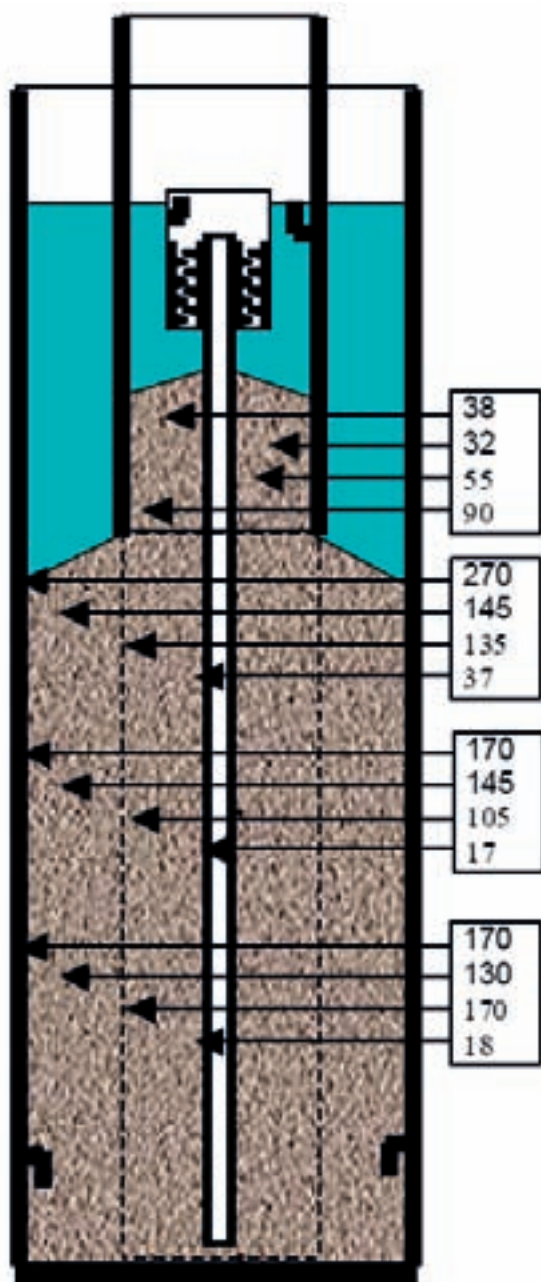
AFBEELDING B4.1 TROEBELHEID EFFLUENT BBA-PROEFILTER. WW= WASWATER



Na 2,5 à 3 uur is het poederkool tot in het onderste deel van het zandbed aangekomen en vanaf dit moment wordt het waswater sterk vervuild. Na afloop van de proef is het filter langzaam gedraind waarna het gedurende >24 uur is uitgelekt. Hierna zijn op verschillende plekken monsters genomen waarna het zand langzaam is verwijderd met behulp van een stofzuiger. Op deze manier is op verschillende hoogte een horizontaal profiel bepaald van de vervuiling. De vervuiling is visueel bepaald (foto's) en met een troebelheidsmeter door een hoeveelheid zand met kool te wassen in een vaste hoeveelheid water. Hierna is de troebelheid van het water gemeten. Op deze manier zijn relatieve waarden van de hoeveelheid actief kool in het zandbed vast te stellen, zie Afbeelding 4.2. Het blijkt, zowel visueel als uit de metingen, dat in het buitenste deel van het zandbed zich veel poederkool bevindt, terwijl het midden praktisch schoon blijft.

Geconcludeerd werd dat het kool zich goed verdeeld in de buitenring, maar een groot nadeel is dat de binnenkolom geen actief kool bevat.

AFBEELDING B4.2 RELATIEVE VERDELING VAN KOOL IN TEST 2



### TEST 3: TWEE-TRAPS ZANDFILTER MET VERDEELSCHIJF

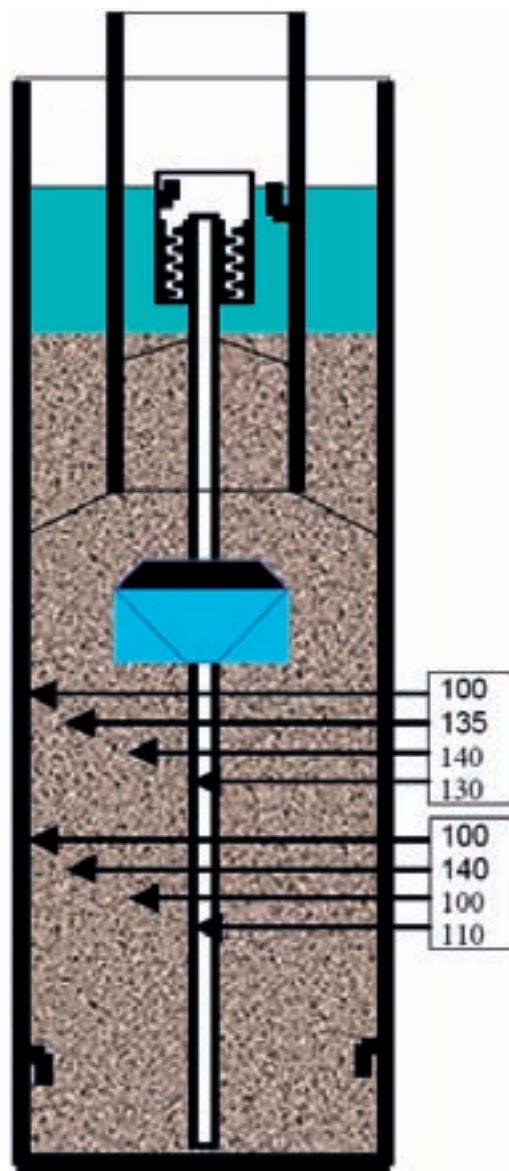
Om ook in het midden actief kool te kunnen doseren wordt besloten een schijf te plaatsen in het zandbed met een extra actief kooldosering onder de schijf, zie Afbeelding B4.3. De schijf heeft dezelfde diameter als de middelste kolom en bevindt zich 25 cm onder de kolom. Onder de schijf wordt een evenredige hoeveelheid actief kool gedoseerd met een slangenpomp.

## Test 3:

Het filter wordt gedurende 2 uur gevoed met kraanwater (300 l/uur) en er wordt 10,8 l/uur 1% actief kool gedoseerd: 8,1 l/uur in de buitenste kolom boven het zandbed en 2,7 l/uur onder de schijf. De hoeveelheid waswater bedraagt 80 l/uur.

Na afloop van de proef is het filter gestopt en gedraineerd waarna er bemonsterd is als in test 2. In Afbeelding B4.3 is de relatieve verdeling van het actief kool over het oppervlak weergegeven op verschillende hoogtes. Het is duidelijk te zien dat er nu ook in de binnenste kolom actief kool aanwezig is.

AFBEELDING B4.3 RELATIEVE VERDELING VAN KOOL IN TEST 3

**ONTWERP PROTOTYPE BBA-FILTER**

Op basis van bovenstaande bevindingen is een prototype BBA-filter geconstrueerd. Hierin wordt het actief kool op 3 niveaus verdeeld over het oppervlak van het zandbed met behulp van 3 schijven. Het prototype is in meer detail beschreven in paragraaf 3.5 van dit rapport.

## BIJLAGE 5

## DOORSLAG VAN POEDERKOOL

In de meestroompilot bleek dat het filtraat in periodes van poederkooldosering een verhoogde troebelheid van 3-5 NTU had in vergelijking met de situatie zonder poederkooldosering (1-2 NTU). Visueel werd vastgesteld dat het filtraat fijn poederkool bevatte. Overigens vertegenwoordigde de kool in het filtraat maar een beperkte hoeveelheid zwevende stof; naar schatting hooguit enkele mg/l. Voor het doel van het BBA-pilotonderzoek, nl. het vaststellen van de effectiviteit van het BBA-concept, is de uitspoeling van ondergeschikt belang. Echter, voor het toepassen van BBA in de praktijk is uitspoeling van kool waarschijnlijk problematisch. Daarom zijn, naast de adsorptietesten, ook een serie experimenten uitgevoerd om de oorzaak van de aanwezigheid van fijn kool vast te stellen. Als beoordelingsparameter is hiervoor troebelheid gebruikt. De aanwezigheid van poederkool in het filtraat zou verklaard kunnen worden door:

- uitspoeling van fijn poederkool
- vermalen van poederkooldeeltjes in het zandbed, de afgesleten fijne deeltjes spoelen uit

Om een indruk te krijgen van de oorzaak is een serie experimenten uitgevoerd. Hiervoor is klein continufilter geconstrueerd met een diameter van 30 cm en een effectieve bedhoogte van ca. 1,5 m. Op een diepte van 25 cm van de bovenkant van het zandbed is een verdeelstelsel voor het inbrengen van actief poederkool geplaatst. Deze kolom wordt gebruikt voor een aantal testen, waarbij de koolslurrie aan de toevoer werd gedoseerd of via het verdeelstelsel aan het zandbed. Bovendien werd zowel gefractioneerde poederkool als niet-gefractioneerde poederkool toegepast en werden experimenten uitgevoerd met een stilstaand en een bewegend bed. Fractionering van de kool vond plaats door een AK-slurry een aantal keren te decanteren, waarbij de fijnere deeltjes verwijderd worden via het decantaat. De mate van fractionering is niet gekwantificeerd, het bleek niet mogelijk de deeltjesgrootte van de poederkool, vooral in het lage bereik (<5 micron) op nauwkeurige wijze te meten.

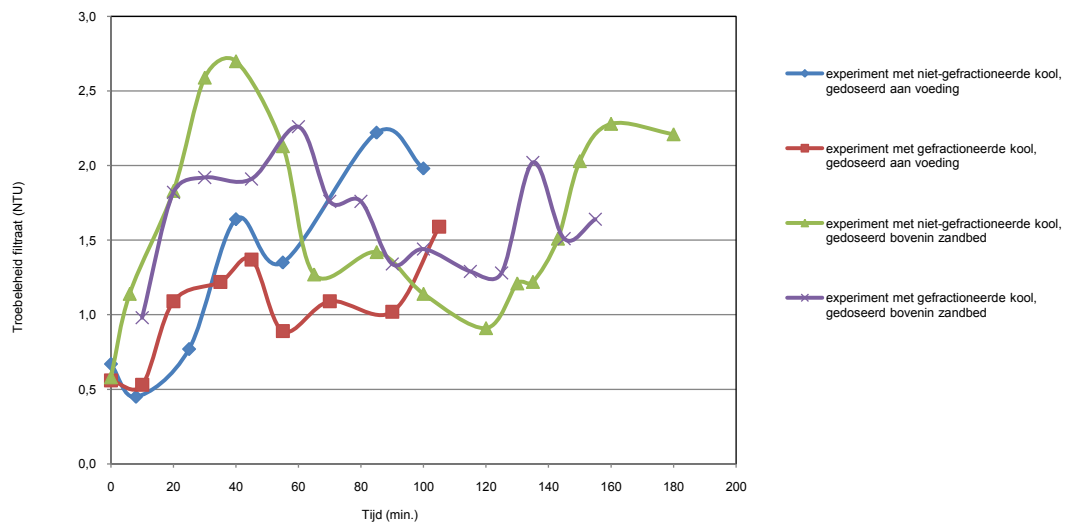
De poederkool die boven in het zandbed wordt gedoseerd zal door het gehele zandbed worden getransporteerd waarbij relatief veel slijtage aan de kooldeeltjes kan ontstaan. De poederkool die aan de toevoer wordt gedoseerd zal een beduidend kleinere afstand door het zandbed afleggen waarbij naar verwachting minder slijtage aan de kooldeeltjes zal ontstaan.

De testen zijn bij de volgende procesinstellingen uitgevoerd:

- Toevoer zandfilter: 375 l/h
- Filtratiesnelheid: 5 m/h
- Bedhoogte: 1,5 m
- Zandfractie: 1,0-1,6 mm
- Toevoer: kraanwater
- Zandsnelheid bij bewegend bed: 9-11 mm/min
- Poederkool: Color Sorb Jacobi G9
- Dosering poederkool: 30 mg/l (betrokken op de toevoer)

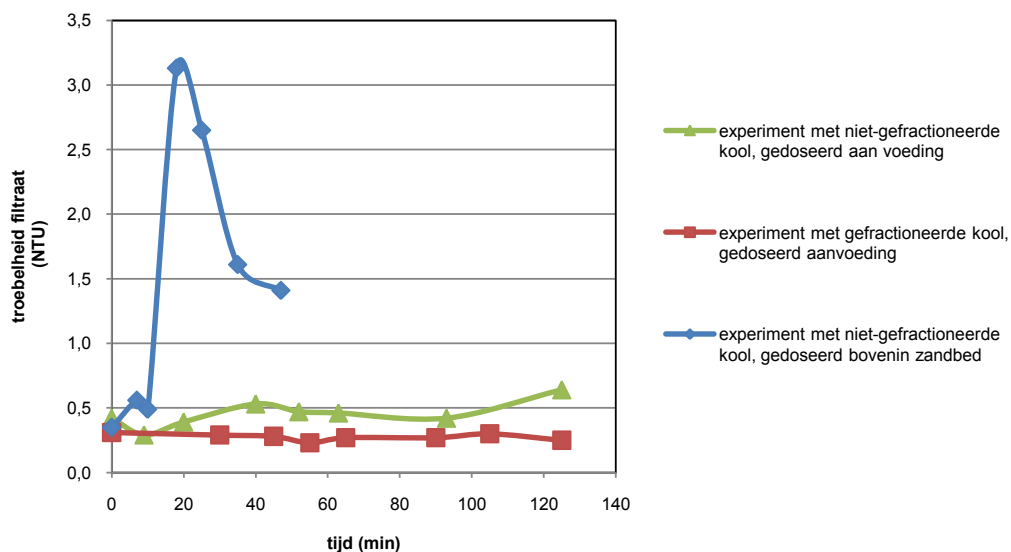
Het nat volume van het filter is 73 liter. De waterflow door de kolom is = ongeveer 375 l/h. De verblijftijd is dus 12 minuten. In afbeelding B5.1 zijn de resultaten weergegeven van de proeven met bewegend bed. Fractionering lijkt een licht positief effect te hebben op de filtraatkwaliteit bij dosering van kool aan de toevoer, dit kan wijzen op uitspoeling van fijne poederkooldeeltjes. Bij dosering van kool aan het zandbed treedt dit effect echter niet op. Het geringe verschil tussen het experiment met dosering van niet-gefractioneerde kool aan toevoer en zandbed wijst erop dat vermaling van kool niet bijdraagt aan extra toename van troebelheid in het filtraat. Vermaling zou wel kunnen plaatsvinden, maar dit leidt dan blijkbaar niet tot verhoging van troebelheid. Dezelfde conclusie kan getrokken worden voor het experiment met dosering van gefractioneerde kool aan toevoer en zandbed.

AFBEELDING B5.1 TROEBELHEIDSMETINGEN VAN HET FILTRAATWATER MET BEWEGEND BED



In afbeelding B5.2 zijn de resultaten getoond van de filtratie met een stilstaand zandbed. Deze proef is uitgevoerd om inzicht te krijgen in het filterend vermogen van het zandbed. Uit de resultaten blijkt dat het actief kool relatief goed wordt gefiltreerd door het stilstaande zand. De troebelheid van het filtraat is met niet-gefractioneerde kool wel enigszins hoger.

AFBEELDING B5.2 TROEBELHEIDSMETINGEN VAN HET FILTRAATWATER BIJ EEN STILSTAAND ZANDBED



De resultaten van de filtratietesten passen in het volgende beeld:

Slijtage van poederkool draagt niet extra bij aan uitspoeling van kool, waarschijnlijk is slijtage verwaarloosbaar. De uitspoeling van poederkool wordt veroorzaakt door doorslag van fijne deeltjes uit het gedoseerde poederkool. Dit wordt geïllustreerd in afbeeldingen B5.3a,b en c.

AFBEELDING B5.3A SEM OPNAME (500 X) VAN FILTRAAT STILSTAAND ZANDBED



AFBEELDING B5.3B SEM OPNAME (500 X) VAN FILTRAAT BEWEGEND ZANDBED, IN MEESTROOM MODUS



AFBEELDING B5.3C SEM OPNAME (500 X) VAN FILTRAAT STILSTAAND ZANDBED, IN TEGENSTROOM (BBA) MODUS



## BIJLAGE 6

# VERWERKING POEDERKOOI

## INLEIDING

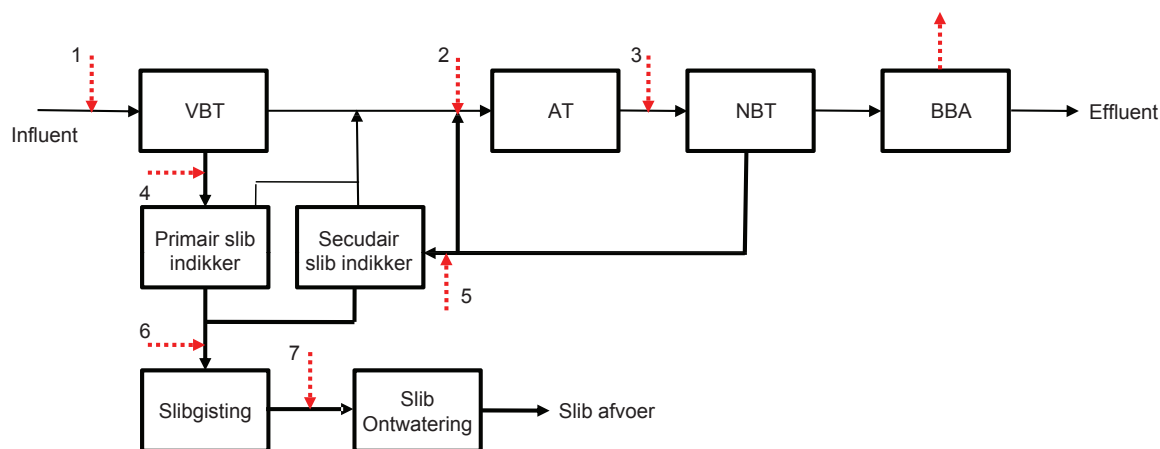
Nagenoeg al het gedoseerde poederkool wordt in geconcentreerde vorm met het waswater afgescheiden. In dit deelonderzoek is nagegaan wat de verwerkingsmogelijkheden van deze geconcentreerde waswaterstroom zijn in een bestaande RWZI. Tevens zijn testen gedaan met uitspoeling van de poederkool en is een literatuurscan uitgevoerd.

## VERWERKINGSROUTES

Voor een externe verwerking is een ontwateringstap noodzakelijk, bijvoorbeeld middels een centrifuge. Hiervoor zou een separaat proces gebouwd en ingericht moeten worden. Poederkool wordt niet geregenereerd of hergebruikt, het zal dus als afvalstof afgevoerd moeten worden. De externe verwerking is dan ook niet verder uitgewerkt, omdat dit vanuit praktisch en financieel oogpunt niet als een reële optie wordt beschouwd.

De interne verwerkingsroutes zijn in afbeelding B6.1 aangegeven en uitgewerkt. Doel is de poederkool uiteindelijk met het slib af te voeren naar de slibontwatering en verbranding. De ontwatering en verbranding zijn in deze studie niet meegenomen. De mogelijkheden voor verwerking in een RWZI zijn weergegeven in afbeelding B6.1

AFBEELDING B6.1 INVENTARISATIE VERWERKINGSMOGELIJKHEDEN



1. toedienen voor de voorbezinktank (VBT);
2. toedienen voor de aeratie tank (AT);
3. toedienen voor de nabezinktank (NBT);
4. toedienen voor de primair slib indikker;
5. toedienen voor de secundair slib indikker;
6. toedienen voor de slibgisting;
7. toedienen voor de slibontwatering.



## WAARDERINGSMATRIX

In Tabel B9.1 is een waarderingsmatrix weergegeven waarin de volgende aspecten zijn meegenomen:

- het risico dat (een deel van de) poederkool uitspoelt en met de afloop NBT wordt geloosd
- Effect op verwijdering van stikstof: verlaging van de aerobe sibleeftijd kan een rol spelen. Hierdoor vermindert de nitrificatiecapaciteit. Ook de verwijdering van extra CZV voor de denitrificatie kan ongewenst zijn.
- Extra verwijdering van microverontreinigingen.

TABEL B9.1 WAARDERINGSMATRIX POEDERKOOI VERWERKING IN RWZI

Positie toediening	Hydraulische inpassingsmogelijkheden	Geen uitspoeling poederkool met effluent	Effect op N-verwijdering	Verwijdering microverontreinigingen	Totaal
1, voor de VBT	++	++	+/-	+/-	4+
2, voor de AT	++	+	-	+	3+
3, voor de NBT	++	0	-	+	2+
4, voor de primair slibindikker	-	++	+	-	+
5, voor de secundair slibindikker	-	++	+	-	+
6, voor de slibgisting	--	++	+	-	0
7, voor de slibontwatering	--	++	+	-	0

[-] zeer slecht, [0] niet goed, [+] goed, [++] zeer goed.

De toename aan droge stof in de AT is 10% bij direct toedienen aan de AT en dat kan een effect op de nitrificatie betekenen. Het drogestofgehalte in de AT dient dan te worden aangepast om te compenseren voor het aandeel poederkool, het niet inactieve deel van de droge stof in de AT. De toename zal aanmerkelijk minder zijn als de poederkool voor de voorbezinktank wordt gedoseerd en daar dus (voornamelijk) bezinkt met de zwevende stof. Bij het toedienen van poederkool kan een deel van de CZV worden geadsorbeerd. De mate waarin dit plaats vindt hangt voor een groot deel af van de belading van de poederkool in het BBA proces. In dit proces is de poederkool ook al beladen met CZV in de afloop NBT. Verwijdering van CZV in de RWZI zou de denitrificatie nadelig kunnen beïnvloeden. Het effect zal, gezien de belading van de poederkool in het BBA proces, gering zijn. Ook al omdat de concentratie aan poederkool bij toedienen in de waterlijn laag is; minimaal 6 en maximaal 12 mg/l. Afhankelijk van de belading in het BBA proces zal ook bij toedienen in de waterlijn van de RWZI als bijkomend voordeel nog adsorptie van microverontreinigingen optreden. Vanuit hydraulisch oogpunt is het ongunstig om de waswater stroom direct in de sliblijn te verwerken. De hydraulische belasting wordt daarbij te hoog en zal het rendement van deze onderdelen verminderen. Hetgeen vanuit bedrijfsvoering oogpunt niet wenselijk is. Op de overige punten scoort verwerking via de sliblijn wel goed.

## RESULTATEN

Als meest optimale verwerkingsroute wordt dosering bij het influent gezien. Door menging met de zwevende stof in het influent zal een groot deel van de poederkool bezinken in de voorbezinktank en met het primair slib worden afgevoerd. Het deel van de poederkool dat met het voorbezonden water naar de AT stroomt wordt in de actief slibvlok ingevangen en afgevoerd met het surplusslib. Dit laatste is bevestigd in de praktijktesten. Op deze wijze zal de poederkool de prestatie en goede werking (met name nitrificatie en denitrificatie) van de RWZI niet beïnvloeden en is er geen direct gevaar voor beïnvloeding van de effluentkwaliteit.

In de praktijk zal de keuze voor de verwerking worden bepaald door de situatie op de betreffende RWZI. Met name de investeringskosten voor het realiseren van het lozingspunt zullen daarin een grote rol spelen. Een alternatief is dan toedienen voor de AT. De toename aan droge stof in de sliblijn naar de gisting zal ca. 6 % bedragen. De jaarlijkse kosten voor de verwerking van de poederkool bedragen circa 0,33 EUR/ie a 136 g TZV.



## BIJLAGE 7

# ECONOMISCHE EVALUATIE BBA

## 1 INLEIDING

Uit het BBA-onderzoek blijkt dat voor het behalen van voldoende zuiveringsrendement, de benodigde contacttijden tussen poederkool en verontreinigd water ongeveer een factor 2 hoger is dan voorafgaand aan het onderzoek werd aangenomen. Deze langere contacttijd heeft invloed op de ontwerpcriteria voor de BBA technologie en daarmee op de kosten en economische haalbaarheid. Voorafgaand aan het onderzoek is deze haalbaarheid van BBA voor behandeling van effluent van de RWZI Raalte geëvalueerd. De begeleidingcommissie uitte tijdens de vergadering de wens om deze haalbaarheid opnieuw te toetsen basis van de langere contacttijd. In deze notitie wordt deze toetsing gepresenteerd, waarbij de BBA-techniek wordt vergeleken met een referentie-procesopzet. In deze referentie-procesopzet vindt adsorptie aan kool voorafgaand aan zandfiltratie plaats in een geroerde tank. In deze notitie is dit benoemd als het 'CSTR- scenario'. De uitgangspunten voor de vergelijking zijn, voor zover mogelijk, overgenomen uit het STOWA-rapport 28/2005 "Verkenning zuiveringstechnieken en KRW".

## 2 BESCHRIJVING VAN GECALCULEERDE SCENARIO'S

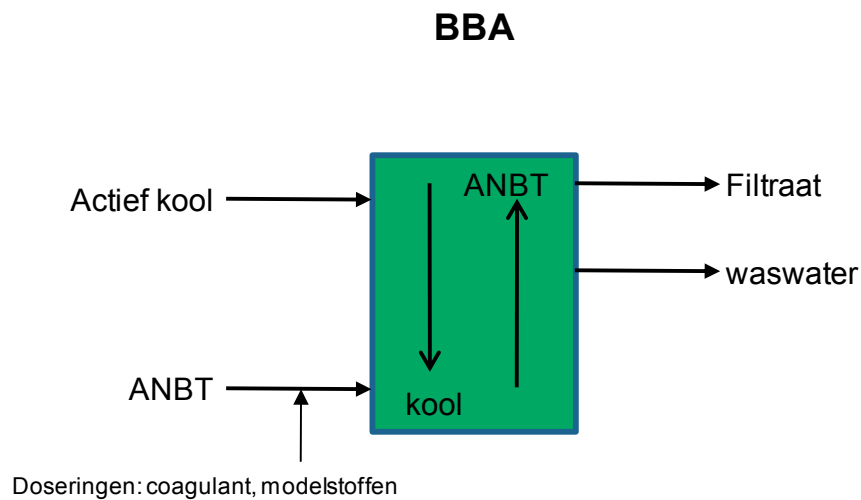
Voor het BBA-scenario (afbeelding B7.1) zijn 2 varianten doorgerekend:

Variant 1/oorspronkelijke ontwerp: kooldosering 30 mg/l, contacttijd 4 minuten

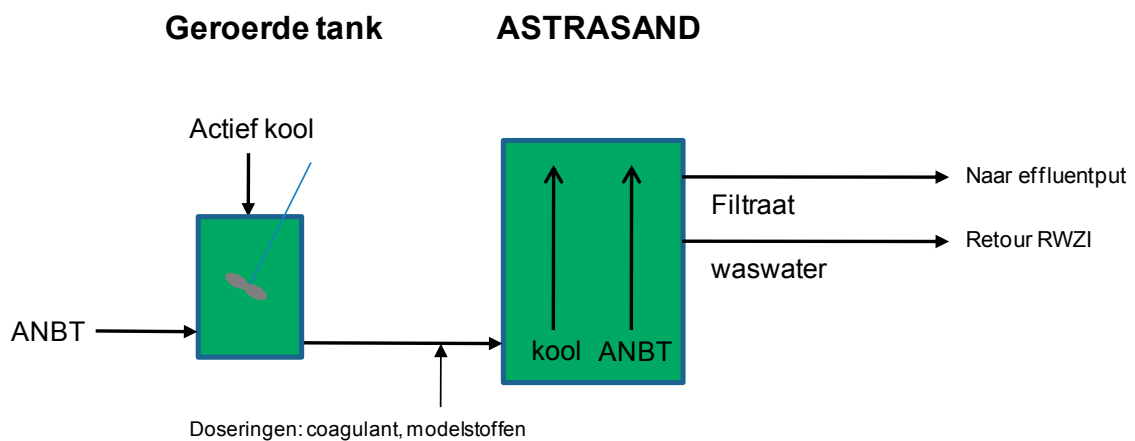
Variant 2/ontwerpbasis huidig onderzoek: kooldosering 30 mg/l, contacttijd 10 minuten

De procesopzet van het CSTR-scenario bestaat uit een geroerde tank voor adsorptie van microverontreinigingen aan actief kool gevolgd door een conventioneel ASTRASAND filter, zie Afbeelding B7.2. Voor de kostencalculatie van het CSTR-scenario is uitgegaan van: kooldosering 30 mg/l, verblijftijd in tank 20 minuten. Volgens de tot nu toe behaalde onderzoeksresultaten wordt voor de RWZI Raalte voldoende zuiveringsrendement voor chloorpyrifos en DEHP bereikt met het CSTR-scenario en in variant 2 van het BBA scenario. De contacttijd in de BBA-variant 2 is de helft korter dan in het CSTR-scenario, met een gelijke poederkooldosering van 30 mg/l. Hierin uit zich de verwachting (op basis van huidige resultaten) dat adsorptie in tegenstroom 2 maal zo effectief verloopt dan in de CSTR. In beide scenario's wordt coagulant ( $\text{FeCl}_3$ ) en sulfide gedoseerd voor respectievelijk fosfaat- en metaalverwijdering. Omdat voor het effluent van RWZI Raalte geen denitrificatie wordt voorzien, is methanoldosering als optioneel aangegeven in afbeelding B7.1 en B7.2. Methanoldosering en slibproductie ten gevolge van denitrificatie is niet opgenomen in de calculatie.

AFBEELDING B7.1 PROCESOPZET VOOR SCENARIO BBA (ADSORPTIE IN TEGENSTROOM)



AFBEELDING B7.2 PROCESOPZET VOOR CSTR-SCENARIO



### 3 UITGANGSPUNTEN

Voor het ontwerp voor de BBA- en CSTR-scenario is uitgegaan van het debiet en de waterkwaliteit van het effluent van RWZI-Raalte (WGS). DWA voor deze RWZI bedraagt 600 m<sup>3</sup>/h, het aantal i.e. is 81.270 i.e. De aanleiding voor het BBA-onderzoek is de aanwezigheid van organische microverontreinigingen (chloorpyrifos en DEHP) in het effluent van deze RWZI. Beide scenario's zijn voor de calculatie hydraulisch uitgelegd op 1,5 maal DWA (900 m<sup>3</sup>/uur), waarmee ca. 85% van het jaardebiet behandeld kan worden. Dit uitgangspunt is overgenomen uit het STOWA-rapport 2005-28, "Verkenningen zuiveringstechnieken en KRW".

Voor elk scenario zijn de jaarlijkse lasten berekend met de grondslagen zoals genoemd in Tabel B7.1 en B7.2. Voor de verbruikskosten is uitgegaan van het prijsniveau van 2005, zoals genoemd in het STOWA rapport 2005-28, "Verkenning zuiveringstechnieken en KRW". Met het huidige prijsniveau leidt deze aanpak weliswaar tot een onderschatting van de verbruikskosten, maar in relatieve zin kan de vergelijking tussen het oorspronkelijke en de nieuwe scenario's nog steeds worden gemaakt.

TABEL B7.1

GRONDSLAGEN VOOR BEREKENING JAARLIJKSE LASTEN: INVESTERINGEN EN ONDERHOUD<sup>1</sup>.

		civiel	mechanisch	electrotechnisch
Afschrijvingstermijn	Jaar	30	15	15
Rente annuïteit	%	6	6	6
Onderhoud	% /jaar van investering	0,5	3	3

<sup>1</sup>Uit STOWA rapport 2005-28

TABEL B7.2

GRONDSLAGEN VOOR BEREKENING JAARLIJKSE LASTEN: VERBRUIKSKOSTEN<sup>1</sup>.

	Specifieke kosten	
FeCl <sub>3</sub> (40%)	150	€/ton
Actief poederkool	1100	€/ton
Natriumsulfide (13%)	400	€/ton
Slibverwerking	500	€/ton d.s.
Electriciteit	0,07	€/kWh

<sup>1</sup>Uit STOWA rapport 2005-28, behalve natriumsulfide (opgave leverancier).

#### 4 KOSTENBEREKENING

Op basis van de in §2 beschreven scenario's en de in §3 beschreven uitgangspunten is een kostencalculatie gemaakt, waarvan de resultaten in Tabel B7.3 zijn samengevat.

Ter vergelijking zijn de kosten in de laatste rij van Tabel 3 uitgedrukt als behandelkosten per m<sup>3</sup> behandeld ANBT. Het BBA-ontwerp op basis van het huidige onderzoek (BBA variant 2) leidt tot behandelkosten van 0,18 €/m<sup>3</sup>, voor het CSTR-scenario bedraagt dit 0,19 €/m<sup>3</sup>. Het BBA-ontwerp blijft daarmee iets gunstiger. Het verschil wordt vooral veroorzaakt door hogere jaarlijkse kapitaals- en onderhoudlasten (€ 34.000) voor het CSTR-scenario, met geringere verschillen voor energie (€ 6000) en bedrijfsvoering (€ 10.000).

BBA-variant 2 geeft een verhoging van de behandelkosten van 0,01€/m<sup>3</sup> ten opzichte van BBA-variant 1. De aanpassing van het BBA ontwerp op basis van huidige resultaten heeft dus een beperkt effect op de behandelkosten. Het verschil wordt vooral veroorzaakt door hogere jaarlijkse kapitaals- en onderhoudlasten (€ 25.000) voor het CSTR-scenario, met verder een geringe verschil voor energie (€ 5000).

Additioneel (niet opgenomen is in Tabel B7.3) is berekend of aanpassing van het ontwerp voor CSTR-adsorptie nog een wijziging van het beeld geeft. Het blijkt dat verdubbeling van de poederkooldosering bij een 2 maal kleinere geroerde tank een sterke toename (0,04 €/m<sup>3</sup>) geeft van de behandelkosten in het CSTRscenario. Deze aanpassing van het ontwerp voor het CSTRscenario biedt dus geen kostenvoordeel.

TABEL B7.3 SAMENVATTING KOSTENCALCULATIE VOOR DE DIVERSE SCENARIO'S

Ontwerpbasis	BBA-variant 1	BBA-variant 2	CSTR
	oorspronkelijk	huidig onderzoek	huidig onderzoek
Contacttijd (min)	4	10	20
Volume geroerde tank (m3)	nvt	nvt	300
Effectieve hoogte zandbed (m)	2	4	2
Poederkooldosering (mg/l)	30	30	30
Doelstelling haalbaar voor Chloorpyrifos en DEHP	nee	ja	ja
<b>investeringen</b>	<b>€ 2.254.000</b>	<b>€ 2.473.000</b>	<b>€ 2.747.000</b>
Kapitaalslasten	€ 215.000	€ 235.000	€ 262.000
Onderhoud	€ 53.000	€ 58.000	€ 65.000
Energiekosten	€ 13.000	€ 18.000	€ 24.000
Chemicalien: FeCl <sub>3</sub> , Sulfide	€ 18.000	€ 18.000	€ 18.000
Poederkool	€ 98.000	€ 98.000	€ 98.000
Bedrijfsvoering	€ 40.000	€ 40.000	€ 50.000
Slibverwerking	€ 60.000	€ 60.000	€ 60.000
<b>Totaal jaarlijkse lasten</b>	<b>€ 497.000</b>	<b>€ 526.000</b>	<b>€ 578.000</b>
Jaardebiet RWZI Raalte	3,50E+06	3,50E+06	3,50E+06
Percentage behandeld	85	85	85
Netto behandeld	2,98E+06	2,98E+06	2,98E+06
<b>Kosten per m3 behandeld</b>	<b>€ 0,17</b>	<b>€ 0,18</b>	<b>€ 0,19</b>

## 5 CONCLUSIE

Het op basis van het huidige onderzoek aangepaste BBA-ontwerp leidt tot behandelkosten van 0,18 €/m<sup>3</sup>. Aangezien voor de CSTR-procesopzet de behandelkosten 0,19 €/m<sup>3</sup> bedragen, biedt het BBA-concept een kostenvoordeel.

## BIJLAGE 8

## RESULTATEN CSTR-PILOT

datum	SULFAMETHOXAZOL		GEMFIBROZYL	
	ANBT + modelstof	filtraat	ANBT + modelstof	filtraat
	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$
26 maart 2009	2,6	0,7	0,5	0,12
27 maart 2009	3,8	1,9	1,3	0,49
28 maart 2009	2,5	0,7	2,7	0,51
31 maart 2009	2,1	1,3	2,3	1,3
1 april 2009	2,5	1,9	3,5	2,6
14 april 2009	2,8	0,86	4,2	0,85
15 april 2009	2,5	0,8	3,7	0,8
16 april 2009	2,7	0,87	4,2	0,8
17 april 2009	3,2	0,81	5,2	0,6
18 april 2009	4,1	0,72	6,4	0,52





BIJLAGE 9

# RESULTATEN BBA-PILOT

datum	tijd	drukval	debiet	Kool	T	COD		N-totaal		P-totaal		Ortho-P		troebelheid	
						Voeding	Filtraat	Voeding	Filtraat	Voeding	Filtraat	Voeding	Filtraat	Voeding	Filtraat
		cmwk	l/h	ml/h	°C	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
14-okt-08	14:45	21	350	3500		23,0	10,3	12,9	9,6	0,43	0,35	0,37	0,32	1,8	1,5
15-okt-08	10:45	23	390	3500	20	91,7	69,5	11,2	11,7	0,43	0,38	0,36	0,35	1,7	1,6
15-okt-08	14:40	21	290	3500		22,4	18,4	11,3	12,0	0,42	0,33	0,49	0,37	1,7	2,2
17-okt-08	13:15	35	400	3500	18	34,2	31,3	8,6	8,4	0,39	0,43	0,32	0,42	3,0	3,8
20-okt-08	10:30	35	390	3500	18	28,9	38,9	10,4	10,7	0,31	0,35	0,31	0,30	1,3	4,3
20-okt-08	14:15	35	390	3500	18	30,0	24,9	9,3	9,0	0,32	0,28	0,26	0,25	1,8	1,8
21-okt-08	11:15	35	700	7600		37,8	27,8	13,1	12,6	1,34	1,20	1,42	1,16	3,2	3,5
21-okt-08	14:30	36	700	7600		36,1	22,4	14,4	13,4	1,32	0,87	1,01	0,81	3,7	1,9
22-okt-08	11:00	67	730	7440	17	24,8	18,2	4,2	5,1	0,26	0,22	0,20	0,19	2,2	1,1
22-okt-08	13:30	41	800	7440	18	25,8	11,2	4,8	3,8	0,60	0,17	0,44	0,16	7,7	1,0
23-okt-08	11:00	57	700	6980	17	28,1	20,4	5,1	4,2	0,25	0,17	0,18	0,13	2,3	1,2
23-okt-08	14:30	57	700	6980	17	22,5	17,9	9,0	8,8	0,40	0,18	0,32	0,14	4,1	2,4
24-okt-08	10:45	57	730	7440	18	33,4	24,9	9,8	9,3	0,27	0,17	0,22	0,16	2,1	1,3
24-okt-08	13:30	56	700	7440	18	36,5	35,5	10,8	9,4	0,32	0,17	0,22	0,14	2,8	1,6
27-okt-08	13:30	57	700	7440	18	28,1	19,9	8,1	7,7	0,33	0,23	0,26	0,18	2,0	1,9
29-okt-08	10:30	67	700	7300	16	31,6	20,4	9,7	9,4	0,46	0,02	0,38	0,00	3,9	0,5
29-okt-08	13:30	66	710	7300	16	27,8	17,7	7,2	6,7	0,45	0,01	0,36	0,01	3,8	1,0
30-okt-08	11:00	68	700	7300	16	37,0	10,4	6,4	3,8	0,96	0,02	0,78	0,02	10,3	0,8
30-okt-08	13:30	69	700	7300	16	26,8	12,8	8,8	9,7	0,56	0,01	0,51	0,02		
17-nov-08	13:00	75	750	3545	16	35,7	28,1	9,6	8,4	0,54	0,12	0,48	0,10	4,3	1,6
18-nov-08	14:00	70	700	3545		27,9	16,8	10,4	9,1	0,47	0,05	0,41	0,39	2,3	1,3
19-nov-08	11:00	62	650	3545		30,9	19,4	10,1	10,1	0,49	0,07	0,44	0,04	3,4	1,5
19-nov-08	15:00	72	710	3545		32,8	24,1	12,6	11,2	0,15	0,05	0,16	0,03	3,9	1,0
20-nov-08	15:00	26	330	3545		30,9	70,9	11,7	12,2	0,69	0,69	0,67	0,64	2,6	10,8
21-nov-08	8:30	27	330	3545	15	35,5	26,6	15,0	16,1	1,03	0,76	0,87	0,73	3,1	2,6
21-nov-08	12:00		330	3545				12,2	13,8	0,93	0,89	0,74	0,63	5,7	4,2
28-nov-08	15:00	60	700	3545	15	25,4	26,6	13,1	13,1	0,55	0,41	0,36	0,30	3,2	1,6
12-jan-08	12:45	56	700	3545	14	32,7	25,5	14,9	6,7	0,55	0,45	0,48	0,43	3,0	0,9
12-jan-08	15:15	56	710	3545	14	27,4	22,4	13,9	14,4	0,54	0,42	0,48	0,38	3,0	1,3
12-feb-08	11:15	51	690	3545	14	35,2	26,9	10,2	9,8	0,56	0,43	0,50	0,42	2,6	1,9
12-feb-08	14:45	54	690	3545	14	19,5	20,7	9,6	11,3	0,60	0,44	0,48	0,43	3,5	1,3

datum	Koper		Nikkel		Zink		TOC		Gemfibrozyl			Sulfamethoxazol		
	Voeding µg/l	Filtraat µg/l	Voeding µg/l	Filtraat µg/l	Voeding µg/l	Filtraat µg/l	Voeding mg/l	Filtraat mg/l	Voeding voor dosering µg/l	Voeding na dose- ring µg/l	Filtraat µg/l	Voeding voor dosering µg/l	Voeding na dose- ring µg/l	Filtraat µg/l
14-okt-08	2	2	5	3	24	19	14	11		4,5	0,33		3,7	0,5
15-okt-08	2	2	4	3	24	20	24	14						
15-okt-08	2	1	3	3	25	21	9,5	9,4						
17-okt-08	2	2	3	3	31	27	9,3	9,4				0,16		
20-okt-08	2	2	3	4	26	27	13	16		9,6	1,5		6,8	1,8
20-okt-08	2	1	3	3	27	23	12	11		8,9	2,9		6,7	2,9
21-okt-08	2	2	3	3	25	25	13	15			0,65			0,93
21-okt-08	6	2	3	3	33	25	15	13			1,5			1,5
22-okt-08	2	<1	2	2	27	23	11	8,8		3,9	1,5		3,2	1,5
22-okt-08	6	<1	2	2	41	23	11	7,6		2,8	1		3,1	0,96
23-okt-08	2	<1	2	2	31	29	<5	<5		3,5	0,8		2,8	0,93
23-okt-08	3	<1	2	2	36	30	15	<5	0,05	3,7	0,71	0,11	2,9	0,79
24-okt-08	2	<2	2	2	29	28	8,8	11		3	1,1		2,4	0,95
24-okt-08	2	<1	3	2	30	27	12	6,9		3,2	0,55		2,6	0,63
27-okt-08	2	<2	1	1	26	23	<5	<5	0,02	3,5	0,77	0,10	2,7	0,78
29-okt-08	2	<1	2	2	25	23	8	<5		1,7	0,15		2,9	0,62
29-okt-08	2	<1	2	2	24	21	9	5,6	<0,01	1,4	0,12	0,07	2,8	0,51
30-okt-08	8	<1	3	2	40	23	14	9,3		1,6	0,2		2,9	0,6
30-okt-08	2	<1	2	2	29	25	10	5,1		1,9	0,2		2,9	0,55
17-nov-08	3	<1	3	3	32	37	14	8,9	0,05	2,8	0,35		4,6	0,72
18-nov-08	2	<1	3	2	28	26	11	7,2		4,5	0,46		6,2	0,77
19-nov-08	2	<1	3	3	29	32	10	7,2	0,08	3,1	0,78		4,5	1,2
19-nov-08	2	<1	3	3	29	31	10	6,9		1,8	0,88		1,3	0,98
20-nov-08	2	3	3	3	29	39	14	36		3,5	0,88		5,6	1,1
21-nov-08	4		3		35		5,3	<5		4,4	0,8		6,3	1,1
21-nov-08	3	2	3	2	37	36	11	8,4	0,11	3,7	0,77		5,8	1
28-nov-08	3	2	3	3	54	51	13	10	0,07	3,3	0,78	0,8	1,1	0,1
12-jan-08	3	2	3	3	49	47	8,5	5,8		2,6	1,4		3,8	2,3
12-jan-08	5	2	3	2	49	45	10	6,6		1,7	0,92		2,3	1,1
12-feb-08	3	1	3	3	47	46	13	11		1,7	0,97		2,5	1,3
12-feb-08	3	2	3	3	51	48	14	8,8		1,6	1		2,4	1,1

