



Wouter van Betuw, Royal Haskoning
 Dennis Piron, Waterschap Rivierenland
 Jans Kruit, Royal Haskoning
 Jacques Segers, Waterschap Rivierenland

Schoon, schoner, schoonst effluent op de rwzi Maasbommel

Het bereiken van een goede chemische en biologische toestand van onze oppervlaktewateren is een stapje dichterbij. Door toepassing van nabehandeling van het effluent kan de waterkwaliteit worden verbeterd. Dit blijkt uit het STOWA-onderzoek dat onlangs in Maasbommel is afgerond¹⁾. Waterschap Rivierenland, Royal Haskoning en STOWA hebben daar verschillende nabehandelingstechnieken een jaar lang beproefd. De best toepasbare techniek voor vergaande verbetering van de effluentkwaliteit lijkt een actiefekoolkolom.

Momenteel zijn de Nederlandse waterbeheerders druk bezig met de implementatie van de Kader-richtlijn Water. Eén van de hoofddoelstellingen van de KRW is het bereiken van een goede chemische en biologische toestand van oppervlaktewateren. Voor het bereiken van deze doelen is het voor sommige oppervlaktewateren noodzakelijk om effluentnabehandeling toe te passen, voornamelijk om stikstof en fosfaat én prioritair stoffen uit het effluent te verwijderen. Over de toepassing van nabehandelingstechnieken op rwzi-effluent voor de verwijdering van deze stoffen is echter nog weinig bekend. Daarom is in april 2006 een praktijkonderzoek begonnen op de rwzi Maasbommel.

Uit het voorgaande onderzoek in de periode 2002-2004, waarin een membraanbioreactor (MBR) en continue zandfiltratie met elkaar werden vergeleken^{2,3)}, bleek dat de zandfilters en de MBR slechts ten delen prioritair stoffen verwijderen. Met name de effluentconcentraties van koper en herbiciden en pesticiden voldeden nog niet aan de gewenste eisen. Met het oog op de verwijdering van KRW-gerelateerde stoffen zijn in het recente onderzoek de toepassingen van actieve kool en polymeerdosering in verschillende configuraties in kaart gebracht.

In opdracht van de STOWA hebben Waterschap Rivierenland en Royal Haskoning een onderzoek uitgevoerd om inzicht te krijgen in de verwijderingsrendementen en de haalbare chemische effluentkwaliteit met betrekking tot KRW-geselecteerde stoffen, de mogelijke biologische effluentkwaliteit door middel van bioassays, de bedrijfsvoeringsas-

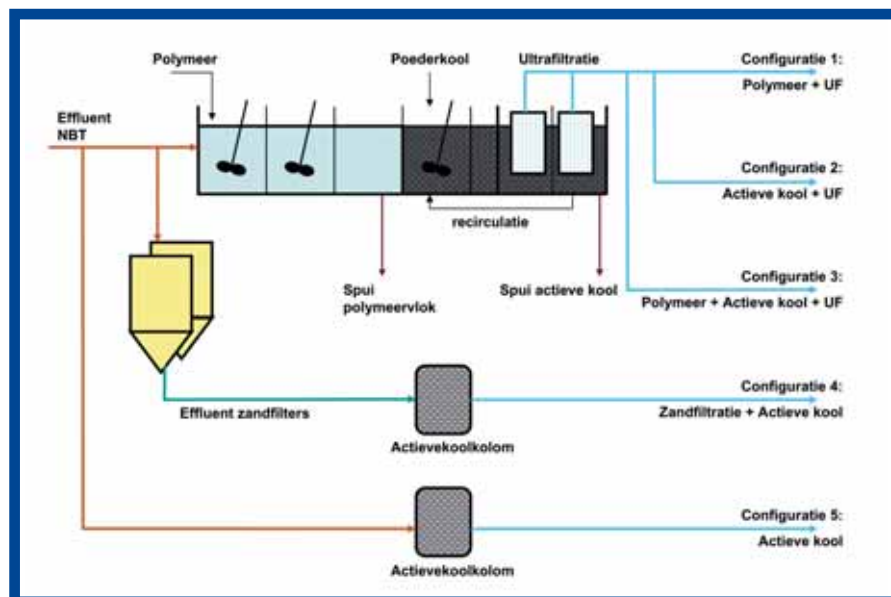
pecten en de exploitatiekosten van de meest geschikte configuratie.

De behaalde effluentkwaliteit werd getoetst aan de MTR-waarden en de Environmental Quality Standards⁵⁾: de voorlopige normen voor de EU-dochterrichtlijn prioritair KRW-stoffen.

De toegepaste nabehandelingstechnieken zijn schematisch afgebeeld in afbeelding 1. De nabehandelingreactor is de oude pilot-MBR, waarin polymeer en poederkool afzonderlijk en gezamenlijk worden gedoseerd. Het polymeer bevat sulfide- en hydroxidegroepen om zware metalen mee

te flocculeren. De slib- en waterscheiding wordt bewerkstelligd door de ondergedompelde ultrafiltratiemembranen met een capaciteit van vijf kubieke meter per uur. De membraanperformance was geen onderzoeksonderwerp. De doseringen waren volumeproportioneel ingesteld op 0,05 liter polymeer per kubieke meter en 40 gram poederkool per kubieke meter. De actiefekoolkolom (korrelkool) is zowel achter de zandfilters als direct achter de nabezinktank beproefd. De capaciteit van de installatie bedroeg één kubieke meter per uur, met als uitgangspunt een contacttijd van 20 minuten (conform de eisen van de leverancier).

Afb. 1: De nabehandelingstechnieken op rwzi Maasbommel.





Zandfilters en actiefekoolkolom.

Meetprogramma

In dit onderzoek zijn die stoffen gemeten die boven de detectielimiet op de rwzi Maasbommel uitkwamen én als relevant zijn aangemerkt.

Het betreft voor de chemische effluentkwaliteit: de basisparameters CZV en zwevende stof, de nutriënten stikstof en fosfaat, de zware metalen in het algemeen en koper, zink en nikkel in het bijzonder, qua organische microverontreinigingen van de herbiciden en pesticiden diuron, simazine en lindaan; aminomethyleenfosfonzuur (AMPA) en glyfosaat en van de PAK's som 10 en 16 én ten slotte van de medicijnresten sulfamethoxazol, diclofenac, carbamazepine en metoprolol.

En voor de biologische effluentkwaliteit de bioassays ER-Calux, acute toxiciteit en indicatoren voor pathogenen.

De verwijdering van hormoonverstorende stoffen is met de ER-CALUX-methode onderzocht. Deze meting zegt iets over de oestrogene activiteit van het betreffende afvalwater. Tevens is in samenwerking met RIZA een beoordeling van het totaaleffluent (TEB) uitgevoerd⁴⁾. Dit biedt de mogelijkheid om de zeer uitgebreide lijst van afzonderlijke stoffen te vervangen door de toxiciteit van het afvalwater te meten met bioassays. Gedurende het onderzoek is per techniek een intensieve meetperiode uitgevoerd. In deze periode zijn twaalf monsters genomen voor bepaling van de basisparameters en zware metalen en acht monsters voor de overige stoffen voor de chemische waterkwaliteit. Ten behoeve van de biologische waterkwaliteit zijn in elke periode vier monsters genomen.

Resultaten effluentkwaliteit

De behaalde resultaten zijn beschreven per nabehandelingconfiguratie. Tijdens het onderzoek waren de concentraties PAK's en lindaan in de afloop van de nabezinktank rondom de detectielimiet. Hiervan is dus geen betrouwbaar verwijderingsrendement verkregen.

Configuratie 1: polymeer en ultrafiltratie

Zoals verwacht laat de polymeerdosering in combinatie met ultrafiltratie geen verwijdering van nutriënten, CZV en herbiciden en pesticiden zien. De verwijdering van zwevende stof was door de membraanscheiding volledig. Koper, nikkel en zink werden respectievelijk voor 75, 70 en 83 procent verwijderd tot waarden onder de MTR-waarde. Zo werd voldaan aan de EQS-normen. In deze periode voldeed de afloop van de nabezinktank echter ook meestal aan de genoemde kwaliteitseisen. Wat betreft de biologische kwaliteit werd een verslechtering van de toxiciteit en oestrogene activiteit waargenomen. Dit kan worden verklaard doordat het polymeer volgens de algemene beoordelingsmethodiek valt in klasse 8: schadelijk voor aquatische organismen.

Configuratie 2: poederkool en ultrafiltratie

Uit het onderzoek blijkt dat nutriënten in beperkte mate aanvullend worden verwijderd (20 procent N_{totaal} en 30 procent P_{totaal}). Poederkool vertoonde een hogere CZV-verwijdering dan de actiefekoolkolom, gemiddeld tot 70 procent. De CZV-verzadiging wordt bij de toepassing van poederkool voorkomen door nieuwe poederkool te doseren. Poederkool met ultrafiltratie verwijderde tot 20 procent AMPA en glyfosaat. De concentraties diuron en simazine daalden in de afloop van deze configuratie beneden de detectielimiet. De verwijdering van zink, koper en nikkel bedroeg respectievelijk 65, 83 en 33 procent. Hierdoor werden ook de MTR-waarde en de Environmental Quality Standards niet overschreden. De biologische kwaliteit verbeterde aanzienlijk ten opzichte van de afloop van de nabezinktank. De acute toxiciteit voor Microtox en alg daalde (zie afbeelding 3), evenals de oestrogene activiteit.

Configuratie 3: polymeer, poederkool en ultrafiltratie

Deze configuratie is slechts ten delen getest, omdat de bedrijfsvoering van de membranen na verloop van tijd de proef

ernstig verstoort. De membranen waren namelijk beschadigd door de schurende werking van de poederkool. De effluentkwaliteit was daardoor niet meer representatief te noemen. Met deze configuratie werd het CZV tot 65 procent verwijderd en zink, koper en nikkel voor respectievelijk 83, 81 en 48 procent. De MTR-waarde en EQS-normen werden hiermee ruimschoots behaald. Het was echter niet meer mogelijk om de verwijdering van organische microverontreinigingen en het effect op de biologische kwaliteit te meten.

Configuratie 4: zandfiltratie en actiefekoolkolom

De zandfilters behaalden gedurende het onderzoeksjaar een gemiddeld verwijderingsrendement voor nitraat en orthofosfaat van respectievelijk 75 en 90 procent. De MTR-waarde voor N_{totaal} en P_{totaal} werd echter lang niet altijd gehaald. Gedurende een intensieve meetperiode van drie weken bleek zelfs dat de verwijdering van nutriënten matig te noemen was ten tijde van hoge aanvoer van zwevende stof en fosfaat. De zandfilters vertoonden een beperkte verwijdering van zwevende stof en CZV, tot 20 procent. Er vond zelfs doorslag van ijzervlokken plaats die terecht kwamen in de actiefekoolkolom. Koper, nikkel en zink werden tot 20 à 30 procent verwijderd. Hiermee werd voldaan aan de MTR-waarde en de EQS-normen. De herbiciden diuron en simazine werden niet verwijderd door de zandfilters. De biologische kwaliteit werd niet echt verbeterd door de zandfilters:

- De toxiciteit voor algen nam zelfs toe met circa acht procent;
- Daarnaast werden pathogenen niet aanvullend verwijderd;
- En er werd een verhoging van de oestrogene activiteit waargenomen.

De verhoging van de oestrogene activiteit werd in het eerdere onderzoek te Maasbommel³⁾ niet geconstateerd. De achterliggende oorzaak hiervan is mogelijk de toepassing van chemicaliën. Bij andere zandfilters met ijzerchloridedosering is dit eerder ook geconstateerd.

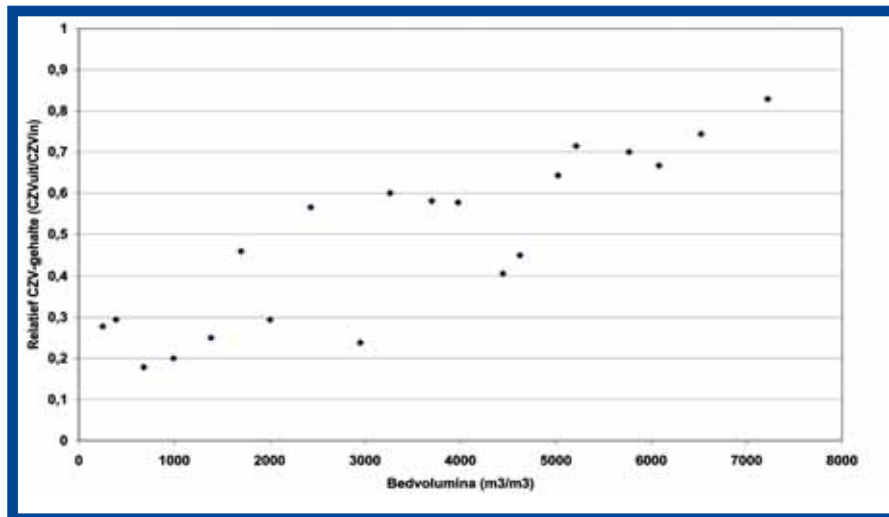
De actiefekoolkolom na de zandfilters laat nog een significante nitraatverwijdering, tot meer dan 90 procent, zien door denitrificatie op het koolbed. Orthofosfaat werd door de koolkolom nog met 33 procent verwijderd. Door hoge concentraties $N_{Kjeldahl}$ en gebonden fosfaat werd de MTR-kwaliteit echter lang niet altijd gehaald. Door de toepassing van actieve kool wordt 44 à 70 procent van het CZV verwijderd. AMPA en glyfosaat worden door de koolkolom niet verwijderd, waarschijnlijk door de sterk hydrofiële stoffeigenschap. Diuron en simazine worden tot aan de detectielimiet verwijderd door de toepassing van actieve kool. De biologische kwaliteit werd wel verbeterd door de actiefekoolkolom. De toxiciteit voor algen nam af met circa 80 procent; voor Microtox werd geen verbetering waargenomen. De oestrogene activiteit verbeterde aanzienlijk tot waarden beneden de detectielimiet voor de ER-caluxmethode. Pathogenen werden niet aanvullend verwijderd; de filtratie is niet vergaand genoeg.

Configuratie 5: actiefekoolkolom achter de nabezinktank

Om het nut en noodzaak van voorbehandeling van een actiefekoolkolom met zandfilters te onderzoeken is in deze configuratie de kolom direct achter de nabezinktank geschakeld. De kolom presteerde echter boven verwachtingen en verwijderde tot hoge mate zwevende stof (meer dan 70 procent) bij een ingaande concentratie tot 20 mg/l, CZV, koper, nikkel en zink en herbiciden en pesticiden. Stikstof en fosfaat werden nog voor tien procent verwijderd. Door verzadiging van het koolbed neemt het CZV-verwijderingsrendement af in de tijd. De CZV-verzadiging van de koolkolom na de nabezinktank is te zien in afbeelding 2. Uit deze figuur blijkt dat de verwijdering van CZV na circa 7.500 behandelde bedvolumina (kubieke meter water per kubieke meter kool), overeenkomend met 0,3 jaar, slechts 20 procent bedraagt.

De actiefekoolkolom achter de nabezinktank laat voor diuron een verwijdering zien tot veelal beneden de detectielimiet. Bij 6.600 behandelde bedvolumina werd een verwijdering van nog circa 80 procent gemeten. Dit impliceert dat bij een qua CZV redelijk verzadigd koolbed de probleemstoffen nog wel in hoge mate worden verwijderd. Daarnaast zijn voor deze configuratie een aantal medicijnen (carbamazepine, metoprolol, sulfamethoxazol en diclofenac) gemeten om de verwijdering en verzadiging hiervan in de tijd te bestuderen. De medicijnen werden tot zeer lage concentraties verwijderd. Tot 2.500 bedvolumina werden sulfamethoxazol en diclofenac voor 85 procent en carbamazepine en metoprolol voor 95 procent verwijderd. Bij 7.200 bedvolumina is de verwijdering van diclofenac en sulfamethoxazol al afgenomen tot meer dan 55 procent.

De biologische effluentkwaliteit van de koolkolom was beter dan de afloop van de nabezinktank. De acute toxiciteit nam



Afb. 2: CZV-verzadiging in de tijd van de actiefekoolkolom na de bezinktank.

voor Microtox en algen af met respectievelijk 40 en 78 procent. De verlaging van de oestrogene activiteit is rond de 90 procent.

Bedrijfsvoeringsaspecten

Voor de toepassing van actieve kool gaat qua bedrijfsvoering de voorkeur uit naar korrelkool in plaats van poederkool. De toepassing in de kolom is een minder complexe installatie en levert het grootste gemak. De bedrijfsvoering van poederkool is problematisch. Aangezien de poederkool slecht bezinkt, zal hiervoor altijd een aanvullende scheidingsstap geïnstalleerd moeten worden. Membraanfiltratie in ondergedompelde vorm lijkt als scheidingsstap niet geschikt, omdat de membranen dan kunnen worden kapot geschuurd. Dit is wel afhankelijk van de toe te passen poederkoolconcentratie. De koolkolom heeft regelmatig een spoeling nodig. Het spoelwaterverlies van de kolom bedraagt circa twee procent als het achter de zandfilters en circa vier procent als het direct na de nabezinktank is geplaatst. Dit is lager dan de vijf procent van een continue zandfilter.

De toepassing van polymeer voor de verwijdering van zware metalen is ook problematisch. Ten eerste leidt de moeilijk te beheersen overdosering tot een verslechtering van de biologische kwaliteit van het effluent. Daarnaast is het gebruik van dergelijke milieugevaarlijke stoffen op grote schaal niet echt duurzaam.

Evaluatie

De verschillende nabehandelingstechnieken zijn vergelijkbaar gemaakt in tabel 1. Uit deze tabel kan worden afgeleid welke configuratie al dan niet toepasbaar is om de chemische en biologische effluentkwaliteit van een rwzi te verbeteren.

Chemische effluentkwaliteit

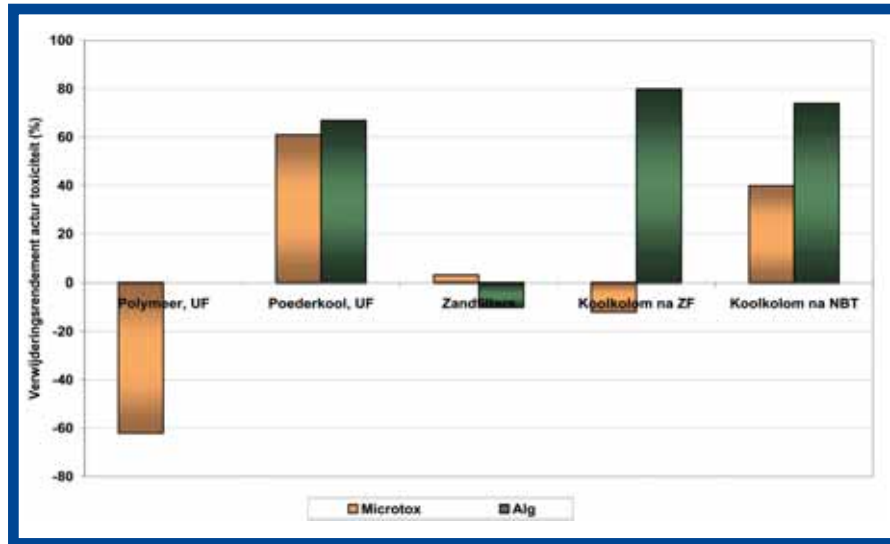
Voor KRW-gerelateerde stoffen blijkt dat de toepassing van poederkool en korrelkool de waterkwaliteit aanzienlijk doet verbeteren. Voornamelijk de verlaging van de oestrogene activiteit en de verwijdering van organische micro's, medicijnen en zware metalen springen in het oog. Dit uit zich ook in de vermindering van toxiciteit van het afvalwater.

Tabel 1. Overzicht vergelijking van nageschakelde technieken.

parameter	polymeer		polymeer		koolkolom met zandfilters	koolkolom na NBT
	polymeer UF	poederkool UF	poederkool UF	zandfilters N en P		
verwijdering van stoffen						
stikstof	-	+ / 0	0	+ / 0	+ / 0	0
fosfaat	-	+ / 0	0	+	+	0
CZV	0	++	+	+ / 0	+ / 0	+ / 0
zwevende stof	++	++	++	+ / 0	+ / 0	++
zware metalen	++	+	++	+ / 0	++	+
diuron en simazine	-	++	nb	+ / 0	++	++
AMPA en glyfosaat	nb	+	nb	0	0	nb
ER-Calux	-	++	nb	-	++	++
toxiciteit	-	+	nb	-	+	+
medicijnen	nb	nb	nb	nb	nb	+
desinfectie	++	++	++	0	0	0
bedrijfsvoeringsaspecten	+	-	-	0	0	+

Verwijderingsrendementen: - = < 0%; 0 = 0-20%; + / 0 = 20-50%; + = 50-70%; ++ = 70-100%; nb = niet bekend.

De polymeerdosering voor de verwijdering



Afb. 3: Rendementen van technieken voor TEB.

van zware metalen levert ten opzichte van actieve kool alleen een meerwaarde voor de verwijdering van nikkel. De MTR-waarde en de Environmental Quality Standards zijn voor zware metalen en de herbiciden en pesticiden met alle nageschakelde technieken gehaald.

Biologische effluentkwaliteit

De biologische effluentkwaliteit is beproefd met de TEB. Hiervan zijn de gemiddelde resultaten nog eens geïllustreerd in afbeelding 3. In het algemeen geldt dat actieve kool een aanzienlijke verlaging van toxiciteit en oestrogene activiteit laat zien en polymeerdosering op beide aspecten een verslechtering. De toxiciteitswaarden zijn ook vergeleken met waarden voor oppervlaktewater (Noordhollandsch Kanaal)⁴. Hieruit bleek dat de toxiciteit van de afloop nabezinktank enkele malen hoger was. Het effluent van de actievekoolkolom na de nabezinktank en de poederkool in combinatie met ultrafiltratie had een toxiciteit gelijk aan waarden voor oppervlaktewater.

De meest geschikte configuratie lijkt op basis van de behaalde chemische en biologische effluentkwaliteit alsmede de bedrijfsvoeringsaspecten de actievekoolkolom na de nabezinktank. De investeringskosten voor een full-scale actievekoolkolom zijn voor 20.000 en 100.000 i.e. (à 136 gram TZV/d) weergegeven in tabel 2. De installatie is gedimensioneerd op 1,5 maal DWA. In de tabel zijn de exploitatiekosten voor een standtijd tussen de 0,6-0,7

jaar en een standtijd van 0,3 jaar gegeven. De exploitatiekosten zijn bij een standtijd van 0,6-0,7 en een een installatie van 100.000 i.e. circa 7,6 euro/i.e./jaar.

Conclusies

De conclusies uit het onderzoek bieden de Nederlandse watersector een ondersteuning in de systeemkeuze voor de realisatie van KRW-doelstellingen.

Actieve kool

- Onafhankelijk van de uitvoeringsvorm laat de toepassing van actieve kool (met een standtijd tot vier maanden) een overall verbetering van het effluent zien door verwijdering van:
 - zware metalen (koper en zink 50 tot 90 procent en nikkel voor circa 40 procent),
 - CZV voor ongeveer de helft,
 - herbiciden en pesticiden tot beneden het detectieniveau,
 - verlaging van acute toxiciteit van 40 tot 80 procent,
 - verlaging van oestrogene activiteit van meer dan 90 procent,
 - de gemeten medicijnen voor 80 à 90 procent.

Daarnaast verwijdert de kolom aanvullend nitraat door denitrificatie indien de aanvoer lage zuurstofconcentraties bevat. De poederkoolreactor heeft (door ultrafiltratie) een absolute verwijdering van zwevende stof. Daar staat tegenover dat de actievekoolkolom na de nabezinktank

het zwevendestofgehalte, ook tijdens RWA, reduceert tot waarden onder de 2 mg/l. Ten slotte is het een voordeel dat de actievekoolkolom achter de nabezinktank of achter de zandfiltratie kan worden geschakeld.

Polymeerdosering

- Dosering van polymeer aan het rwzi-effluent levert na ultrafiltratie een verwijdering van koper, zink en nikkel van respectievelijk 83, 75 en 70 procent;
- Het toegepaste polymeer is een categorie A-stof en levert een verhoogde toxiciteit van het effluent. Alternatieven zijn echter op de markt voorhanden;
- Aanvullende verwijdering van nutriënten, CZV en organische microverontreinigingen is door polymeerdosering verwaarloosbaar.

Aanbevelingen

Voor de verwijdering van KRW-gerelateerde stoffen lijkt het schakelen van een actievekoolkolom na de nabezinktank het meest voor de hand te liggen. Wanneer een rwzi op gevoelig oppervlaktewater loost waarin de biologische kwaliteit van groot belang is, lijkt de toepassing van een actievekoolkolom een waardevolle nabehandelingstechnologie. De actievekoolkolom kan ook achter zandfilters worden geplaatst. Van belang hierbij is dat de uitspoeling van zwevende stof en ijzerslib uit het zandfilter minimaal is, zodat geen nadelige effecten voor de bedrijfsvoering van de koolkolom plaatsvinden.

De actievekoolkolom blijkt op pilotschaal succesvol. Het is echter nog onbekend of de behaalde resultaten ook op een demonstratie- of full scale-installatie op een andere rwzi kunnen worden gehaald. Voornamelijk de verwijdering van zware metalen, herbiciden en pesticiden en medicijnen, alsmede de verlaging van de toxiciteit is nog onzeker gedurende een langere standtijd (bedvolumina > 10.000). De toepassing van actieve kool heeft veel positieve kanten, maar de kosten zijn niet gering en hangen sterk af van de standtijd. Meer onderzoek naar de relatie tussen verzadiging van het koolbed en verschillende stoffen in het effluent van de rwzi is noodzakelijk.

LITERATUUR

- 1) Van Betuw W., D. Piron, J. Segers en J. Kruit (2007). Effluentnabehandeling op de rwzi Maasbommel. STOWA-rapport 2007-17.
- 2) Kiestra F., D. Piron, J. Segers en J. Kruit (2004). Vergelijkend membraanbioreactor en zandfiltratie. H₂O nr. 23, pag. 29-32.
- 3) Kiestra F., D. Piron, J. Segers en J. Kruit (2004). Vergelijkend onderzoek MBR en zandfiltratie rwzi Maasbommel. STOWA-rapport 2004-28.
- 4) Roex E., S. Rotteveel, M. Ferdinandy en V. Bakker (2007). Totaal-effluentbeoordeling toegepast in de praktijk. H₂O nr. 10, pag. 55-57.
- 5) Proposed Directive setting Environmental Quality Standards for Priority Substances and Other Pollutants, 17 juli 2006.

Tabel 2: Investerings- en exploitatiekosten actievekoolkolom achter nabezinktank (in euro per jaar).

parameter	standtijd 0,6-0,7 jaar		standtijd 0,3 jaar	
	20.000 i.e.	100.000 i.e.	20.000 i.e.	100.000 i.e.
investerings	1.342.000	2.417.000	1.342.000	2.417.000
kapitaalslasten	128.000	211.000	128.000	211.000
bedrijfsvoering	126.000	545.000	189.000	818.000
exploitatie	254.000	756.000	317.000	1.029.000
exploitatie per i.e.	13	7,6	16	10,3