



Koen Huysman, Provinciale en Intercommunale Drinkwatermaatschappij der Provincie Antwerpen

Koen Joris, Provinciale en Intercommunale Drinkwatermaatschappij der Provincie Antwerpen

Stephan van de Wetering, Brabant Water

# Optimalisatie arseenverwijdering op waterproductiecentrum Oud-Turnhout

De aanwezigheid van arseen in grondwaterbronnen die gebruikt worden voor drinkwater, vormt wereldwijd een ernstig probleem. De Provinciale en Intercommunale drinkwatermaatschappij der Provincie Antwerpen (Pidpa) bezit enkele wingebieden (regio Oud-Turnhout) waar de natuurlijke arseenconcentratie in het grondwater kan oplopen tot 100 µg/l. Een verregaande en betrouwbare arseenverwijdering in de drinkwaterzuivering is hier dan ook een noodzaak. Door combinatie van chemische en adsorptieve arseenverwijderingstechnieken kan de concentratie aan de uitgang van de zuivering teruggebracht worden tot minder dan 5 µg arseen per liter (norm = 10 µg/l As), afhankelijk van de toegepaste filtratiesnelheden. De adsorptieve arseenverwijdering maakt gebruik van een filterbed van eigen geproduceerde ijzerslibkorrels (filterzand met ijzeroxy(hydr)oxideafzetting) afkomstig van de biologisch-adsorptieve ontijzering van waterproductiecentrum Balen. Na 55.000 bedvolumes op een industriële installatie wordt het arseen nog steeds voldoende verwijderd, waardoor deze methodiek ook in de industriële praktijk toepasbaar is. Hiermee wordt aangetoond dat een reststof van het ene waterproductiebedrijf nuttig kan worden ingezet op een ander waterproductiebedrijf.

Wereldwijd vormt de aanwezigheid van arseen in waterbronnen voor drinkwater een ernstig probleem. Chronische arseenvergiftiging is volgens de VN-wereldgezondheidsorganisatie WHO het op één na belangrijkste gezondheidsknelpunt in relatie tot drinkwater<sup>1)</sup>. De effecten op de lange termijn en de risico's van inname van met arseen gecontamineerd water hebben tot gevolg dat de WHO-norm voor arseen in drinkwater verlaagd werd tot 10 µg/l<sup>2)</sup>. Verdere normverlagingen zijn niet uit te sluiten. In Vlaanderen zijn gebieden waar de arseenconcentratie in het grondwater kan oplopen tot 100 µg/l. Een verregaande en betrouwbare arseenverwijdering is daarom noodzakelijk. Bijzondere aandacht vergen de zuiveringsketens waarbij het ruwwater een hoge arseenconcentratie combineert met een laag ijzergehalte. In deze wateren kan men immers geen beroep doen op de matrix van het verwijderde ijzerslib om het overgrote deel arseen af te vangen en af te voeren via de reststoffen.

## Huidige zuivering

Het drinkwater in het waterproductie-

centrum (WPC) van Oud-Turnhout wordt geproduceerd uit grondwater van drie verschillende winningen, namelijk Oud-Turnhout, Ravels en Arendonk. Deze winningen worden verdeeld over twee types zuiveringen. Het water van Oud-Turnhout, met een hoog ijzergehalte van 25 mg/l, wordt behandeld met bezinkers (bij relatief hoge pH) en nageschakelde snelfiltratie. Het water van Ravels en Arendonk, met een respectievelijke arseenconcentratie van 90 en 49 µg/l en een laag ijzergehalte (4 mg/l), wordt behandeld via een dubbele filtratie. De zuivering Ravels-Arendonk (zie afbeelding 1) bestaat uit een beluchting (type borstelbeluchter), gevolgd door twee snelfiltratie-

stappen (ontijzering, nitrificatie, mangaanverwijdering).

De maximale capaciteit van de zuivering bedraagt 500 kubieke meter per uur. Omwille van de aanwezigheid van arseen wordt de capaciteit voorlopig beperkt tot 400 kubieke meter. In tabel 1 wordt de gemiddelde watersamenstelling voor de betreffende zuivering te weergegeven.

Bij de huidige manier van werken bedraagt de gemiddelde concentratie aan arseen na de zuivering van Ravels en Arendonk 9 µg/l. Om voldoende marge te handhaven ten opzichte van de drinkwaternorm, wordt

Tabel 1: Gemiddelde watersamenstelling zuivering Ravels-Arendonk (in mg/l).

	gemiddelde ruw	gemiddelde na eerste filtratie	gemiddelde na tweede filtratie
pH	7,6	7,4	7,4
ijzer	3,9	0,2	<0,02
arseen	0,060	0,011	0,009
mangaan	0,022	0,022	<0,005

periode	dikte laag korrels	bedvolumes	snellheid	EBCT	arsen ingang	arsen uitgang
Nr.	m	BV	m/u	min	µg/l	µg/l
1	0,35	0-27.000	1,8	11,7	9,2	3,4
2	0,35	27.000-32.000	4,0	5,3	11,9	6,1
3	0,35	32.000-55.000	2,8	7,8	10,3	5,0
4	0,50	0-10.000	2,8	11,0	10,3	4,0

Tabel 2: Resultaten adsorptie van arsen op tweede filtratie.

dit water gemengd met het gezuiverde water van Oud-Turnhout, wat leidt tot een gemiddelde arsenconcentratie van 6,5 µg/l. Op deze manier wordt de flexibiliteit van de gehele bedrijfsvoering beperkt. Pidpa is dan ook op zoek naar oplossingen om op beide zuiveringen afzonderlijk een arseengehalte te halen dat lager ligt dan 5 µg/l.

### Keuze adsorptiemateriaal

In de praktijk worden verschillende meldingen gedaan over arseenverwijdering door adsorptie aan media met een coating van ijzerverbindingen<sup>4</sup>. Pidpa heeft reeds jarenlang ervaring met biologisch-adsorptieve ontijzering met *Gallionella Ferruginea*, waarbij - afhankelijk van de bedrijfsvoering - een relatief groot aandeel van het aanwezige ijzer als coating afzet op het filterzand. Vier WPC's kunnen mogelijks korrels voor adsorptieve arseenverwijdering leveren. Voor het onderzoek is de keuze gevallen op de korrels van WPC Balen (drukfiltratie, aangroei op kwartzand 1,7 tot 2,5 mm). De korrels van WPC Mol worden niet ingezet, omdat het te behandelen water reeds arseen bevat, waardoor verwacht kan worden dat de adsorptiecapaciteit van de korrels beperkter is. De korrels van WPC Herentals bevatten een relatief hoger fosfaatgehalte in vergelijking met de andere. Bovendien heeft de aanwezigheid van fosfaten een negatieve invloed op de efficiëntie van de adsorptieve arseenverwijdering. Deze wordt veroorzaakt doordat fosfaat in competitie zal treden met arseen op de vrije adsorptieplaatsen van de ijzerslibkorrels<sup>5</sup>. De bedrijfsvoering van WPC Grobbendonk is zo aangepast dat een granulaat van geoxideerde ijzerkorrels bovenop het filterzand ligt. Deze korreltjes zijn fijner en leken ideaal, maar een te grote fractie raakte beschadigd bij het verpompen. De verschillende soorten korrels worden wel onderzocht op hun adsorptiecapaciteit in samenwerking met UNESCO-IHE te Delft.

### Arseenonderzoek Brabant Water

Verder werkt Pidpa in het kader van arseenonderzoek samen met Brabant Water. Bij Brabant Water worden kolomproeven uitgevoerd met twee verschillende commerciële adsorptiemiddelen: met een EBCT (Empty Bed Contact Time) van twee minuten en ijzerhoudende zandkorrels van WPC Balen (Pidpa) en WPB Macharen (Brabant Water) met een EBCT van 24 minuten. Deze vier kolommen worden gevoed met reinwater van WPB Dorst. Het doel is om het arseengehalte te verlagen van 5 µg/l naar een streefwaarde van 1 µg/l. Op basis van de voorlopige resultaten blijken de commerciële adsorptiemiddelen lang niet het aantal bedvolumes te halen die vooraf waren verwacht. De relatief hoge pH van het reinwater is hier mogelijk debet aan. Het aantal bedvolumes van de ijzerhoudende zandkorrels van WPC Balen blijft in deze proefopzet ongeveer een factor 5 achter bij de commerciële producten. Het aantal verwerkbare bedvolumes van WPC Balen is daarentegen wel aanmerkelijk hoger dan die van WPB Macharen. De invloed van de pH op het verwijderingsrendement wordt in een later stadium nog onderzocht.

### Mechanisme arseenverwijdering

In de zuivering van Ravels-Arendonk zijn de korrels van WPC Balen zowel op de eerste als de tweede filtratiestap ingezet om na te gaan waar het beste rendement kon worden behaald. Op de eerste filtratie is bovenop een filter (0,9 m CaCO<sub>3</sub> 1,7 tot 2,5 mm) een laag van 0,15 meter ijzerkorrels aangebracht. Op de tweede filtratie is op de filter (0,7 meter kwartzand 0,8 tot 1,2 mm) een laag van 0,35 meter ijzerkorrels aangebracht. Door het opstellen van een massabalans op elke filtratiestap kan worden bepaald volgens welk mechanisme (precipitatie of adsorptie) het arseen verwijderd wordt. De hoeveelheid arseen

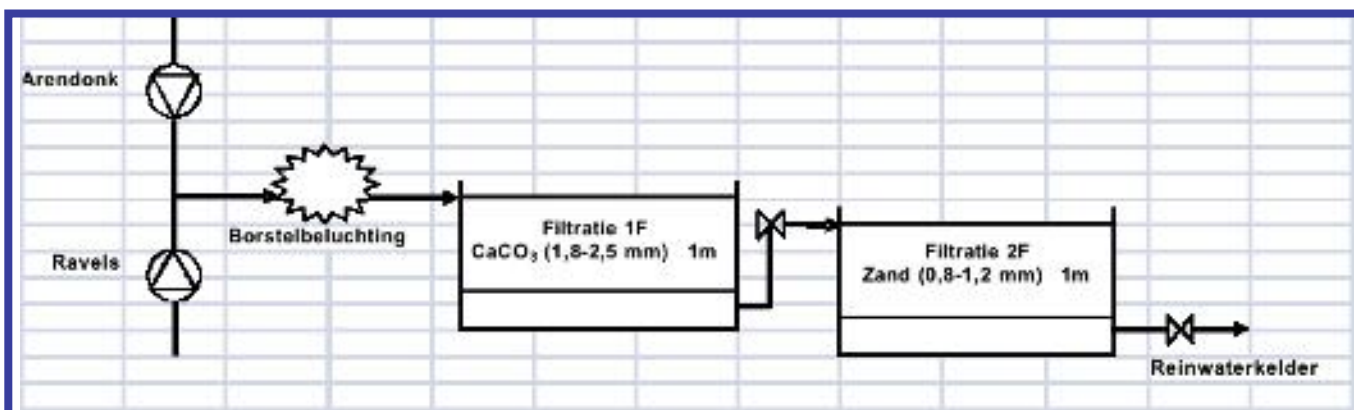
die terecht komt in het spoelwater, wordt beschouwd als precipitatie. Deze is te wijten aan drie mechanismen: precipitatie van onoplosbare arseenverbindingen, adsorptie aan de gevormde ijzervlokken en coprecipitatie met de gevormde ijzervlokken<sup>3</sup>. De hoeveelheid verwijderd arseen die niet toe te wijzen is aan bovenstaande mechanismen, wordt adsorptief verondersteld. Met deze uitgangspunten blijkt uit afbeelding 2 duidelijk dat de arseenverwijdering op de eerste filtratie voornamelijk (85 procent) via precipitatie verloopt. Dit wordt verklaard door de coprecipitatie met de aanwezige hoeveelheid ijzer (4 mg/l). Dit proces speelt zich voornamelijk af in de bovenste laag van de filter, zodat de aangebrachte laag ijzerkorrels bedekt wordt met ijzerslib en de adsorptie grotendeels belemmerd wordt. In de tweede filtratie verloopt de arseenverwijdering hoofdzakelijk adsorptief (90 procent).

Om de adsorptie van arseen op de eerste filtratie te verhogen, is een filter volledig (1,2 meter) met ijzerkorrels gevuld, met de bedoeling in het diepere gedeelte van de filter extra adsorptie te krijgen. Dit leverde geen resultaat op (11,4 µg/l As in het filtraat na 6.000 bedvolumes). Dit kan gedeeltelijk verklaard worden door fysische doorslag (arsen gebonden aan ijzer) omwille van het grovere filtermateriaal. Alleen op de filters van de tweede filtratie worden nog proeven uitgevoerd.

### Adsorptieve arseenverwijdering

Op de tweede filtratie is bovenop een filter (0,7 meter kwartzand 0,8 tot 1,2 mm) een laag van 0,35 meter ijzerkorrels aangebracht. Het filter is onder verschillende condities bedreven (zie tabel 2). In een eerste periode (0-27.000 BV), bij een filtratiesnelheid van 1,8 meter per uur (EBCT = 11,7 minuten), werd een gemiddelde arseenconcentratie van 3,4

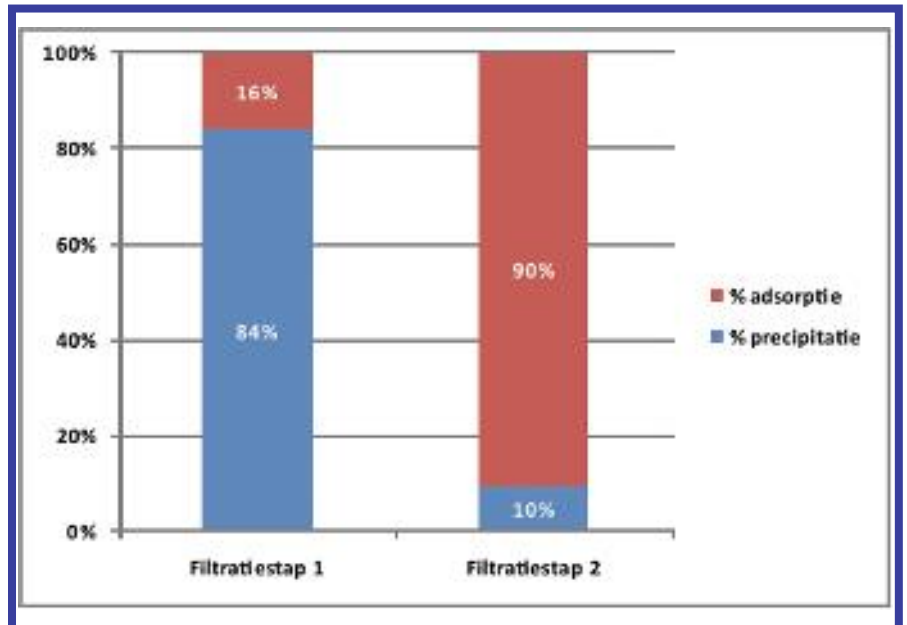
Afb. 1: Schematische voorstelling van de zuivering Ravels-Arendonk.



$\mu\text{g/l}$  bereikt (63 procent verwijdering). In een tweede periode (27.000-32.000 BV) werd de filtratiesnelheid verhoogd tot 4 meter per uur (EBCT = 5,3 minuten), waarbij de ingangconcentratie steeg van 9,2 tot 11,9  $\mu\text{g/l}$ , door een verhoogde fysieke doorslag van ijzer en arseen afkomstig van de eerste filtratie. De arseenconcentratie in het filtraat steeg tot 6,1  $\mu\text{g/l}$  (49 procent verwijdering). In de derde periode (32.000-55.000 BV) werd de filtratiesnelheid teruggebracht naar 2,8 meter per uur (EBCT 7,8 minuten) en een arseenconcentratie in het filtraat van 5,0  $\mu\text{g/l}$ . Na 55.000 bedvolumes (negen maanden bedrijfsvoering) bleken de korrels nog steeds niet volledig verzadigd. Dit betekent dat deze bedrijfsvoering als praktisch haalbaar beschouwd kan worden.

In een tweede experiment werd op een andere filter een laag van 0,5 meter ijzerkorrels aangebracht. Bij de filtratiesnelheid van 2,8 meter per uur leverde dit een arseenconcentratie op van 4  $\mu\text{g/l}$  (61 procent verwijdering). Daar bij de inzet van de ijzerkorrels in de eerste filtratie problemen van fysieke doorslag waren vastgesteld bij debietvariaties en na spoeling, is dit eveneens voor de tweede filtratie onderzocht. Er werd evenwel geen meetbare arseendoorslag vastgesteld. Een belangrijke vraag, met het oog op de waterkwaliteit, is of het risico bestaat dat het geadsorbeerde arseen plots terug in oplossing zou kunnen komen. Op het filterzand van een aantal locaties, waar door de jaren heen accumulatie van ijzer en arseen op het filtermateriaal plaatsvond, werd in het verleden door een erkend laboratorium onderzoek verricht naar de uitloging van arseen. De resultaten geven geen overschrijding van de norm voor uitloging

#### Eindfiltratiebassins in waterproductiecentrum Oud-Turnhout.



Afb. 2: Verwijderingsmechanisme voor arseen op eerste en tweede filtratiestap.

voor het gebruik in of als bouwstof (conform Vlaams reglement inzake afvalvoorkoming en -beheer) en geen overschrijding van de aanvaardingscriteria voor stortplaatsen voor inerte afvalstoffen (conform Vlaams Reglement betreffende de Milieuvergunning). Bij vervanging van de ijzerkorrels in de zuivering van Ravels-Arendonk zullen op dit filtermateriaal eveneens testen worden uitgevoerd naar uitloging van arseen.

#### Besluit en verder onderzoek

Door inzet van een laag ijzerkorrels (0,35 tot 0,5 meter) op een tweede filtratiestap (na ontijzering) kan het arseengehalte in het

filtraat verlaagd worden van 9 tot lager dan 5  $\mu\text{g/l}$  voor een periode van meer dan negen maanden en 55.000 bedvolumes. In een volgend onderzoek wordt nagegaan of het mogelijk is het arseengehalte verder te verlagen bij een hogere hydraulische belasting. De arseenbelasting voor de korrels op de tweede filtratie (adsorptieve verwijdering) kan mogelijks beperkt worden door de chemische arseenverwijdering op de eerste filtratie te optimaliseren. De verhouding van ijzer ten opzichte van arseen wordt verhoogd en de pH verlaagd door inzet van een productieput van Oud-Turnhout in de zuivering van Ravels-Arendonk. Beide factoren moeten normaliter bijdragen tot een verbeterde arseenverwijdering op de eerste filtratie. Er zal via pilotproeven ook onderzocht worden of de biologisch-adsorptieve ontijzering met *Gallionella Ferruginea* ingezet kan worden om het arseengehalte tot een minimum te beperken.

#### LITERATUUR

- 1) Bakker S., D. van Halem, H. van Dijk en G. Amy (2008). Arseen in drinkwater: niet alleen een probleem in Bangladesh. *H<sub>2</sub>O* nr. 16, pag. 18.
- 2) Song S. (2006). Arsenic removal from high arsenic water by enhanced coagulation with ferric ions and coarse calcite. *Water Research* 40, pag. 364-372.
- 3) Edwards M. (1994). Chemistry of arsenic. Removal during coagulation and Fe-Mn oxidation. *Journal AWWA*.
- 4) Mohan D. en C. Pittman (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - A critical review. *Journal of Hazardous Materials* 142, pag. 1-53.
- 5) Katsoyiannis I., A. Zikoudi en S. Hug (2008). Arsenic removal from groundwaters containing iron, ammonium, manganese and phosphate: A case study from a treatment unit in northern Greece. *Desalination* 224, pag. 330-339.
- 6) Hassan K., T. Fukuhara, F. Hai, Q. Bari en K. Islam (2009). Development of a bio-physicochemical technique for arsenic removal from groundwater. *Desalination* 249, pag. 224-229.