



Erik Koreman, PWN
 Martin Visser, PWN
 Marcel Welling, PWN

Klassiek werkpaard presteert boven verwachting

Op drinkwaterproductiebedrijf Andijk verwijdt PWN door een pH-verlaging tijdens de flocculatie aanzienlijk meer organisch materiaal dan voorheen. Hierdoor daalt het energieverbruik van de daaropvolgende zuiveringsstap, die bestaat uit behandeling met UV/H₂O₂ en verbetert ook de drinkwaterkwaliteit.

Op Andijk zuivert PWN water uit het IJsselmeer tot drinkwater. Oorspronkelijk gebeurde dit volgens het traditionele concept van coagulatie, snelfiltratie en actiefekoolfiltratie, waarbij men gebruik maakt van ferrizouten als primair coagulant. Eind 2004 is de zuivering uitgebreid met een geavanceerde oxidatie-eenheid (AOP), bestaande uit behandeling met UV-licht van het filtraat van de snelfilters in combinatie met waterstofperoxide (zie donkerblauw gekleurde deel in afbeelding 1). Deze stap dient twee doelen: zij vormt een a-selectieve barrière tegen microverontreinigingen en zorgt voor een verhoging van de desinfectiecapaciteit van de gehele zuivering.

Aangezien UV-behandeling relatief veel energie vraagt, riep dit bij PWN de vraag op hoe dit energieverbruik substantieel te verminderen viel. Procestechisch gezien betekent dit dat gezocht moet worden naar mogelijkheden om de hoeveelheid opgeloste organische stof (DOC), waarmee het UV/H₂O₂-proces wordt belast, aanmerkelijk te verlagen. De benodigde hoeveelheid UV-straling en het DOC-gehalte zijn namelijk sterk aan elkaar gecorreleerd. Met dit doel voor ogen verricht PWN onder meer op pilotschaal uitgebreid onderzoek naar ionenwisseling in combinatie met membraanfiltratie. Dit concept zal de traditionele voorzuivering te Andijk op termijn mogelijk gaan vervangen.

Kleine storing met grote gevolgen

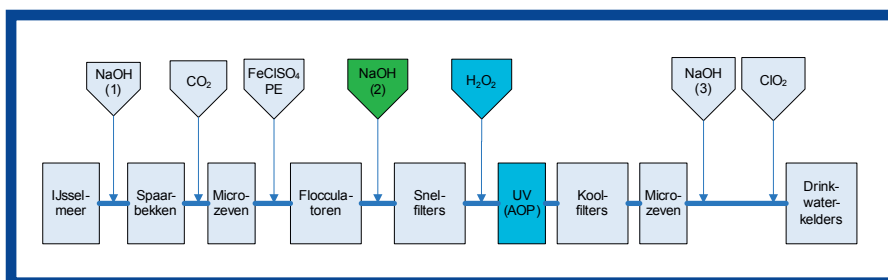
Zolang dit nog niet het geval is, blijkt toepassing van *enhanced* coagulatie een extra mogelijkheid om meer DOC uit het ruwe water te verwijderen. In het schema is te zien dat op drie plaatsen NaOH wordt gedoseerd. Om *enhanced* coagulatie mogelijk te maken, is de tweede dosering van NaOH verplaatst van het influent naar het effluent

van de flocculatoren (zie groengekleurd deel in afbeelding 1). Deze natronloogdosering is nodig voor de pH-correctie vanwege de toevoeging van het coagulant FeClSO₄. Deze verplaatsing was voor een belangrijk gedeelte het gevolg van de analyse van de procesprestaties, waarbij werd geconstateerd dat schommelingen in de pH direct leidden tot fluctuaties van de UV-transmissiewaarde (UVT), specifiek de UVT₂₅₄-waarde. Een voorbeeld hiervan was een bedrijfsstoring waarbij de pH-correctie na de FeClSO₄-

dosering een aantal uren niet plaatsvond. Dit leidde onmiddellijk tot een verhoging van de UVT₂₅₄-waarde (zie afbeelding 2).

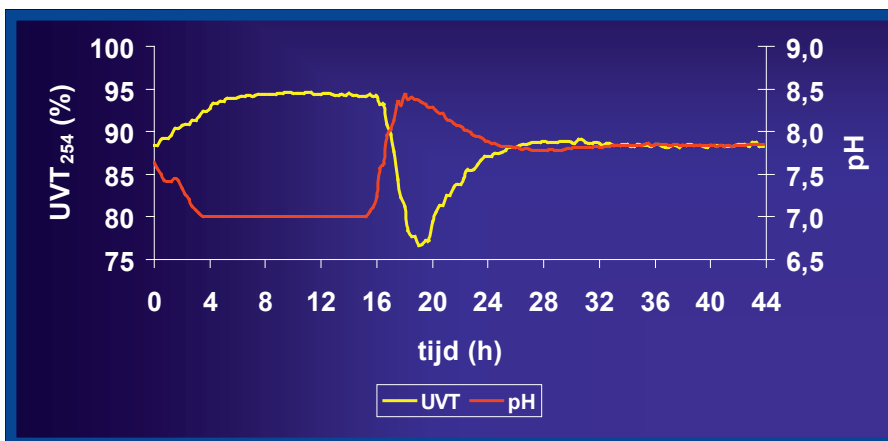
Hoge UVT lage DOC?

Omdat de bedrijfsstoring op 22 en 23 januari 2007 niet onopgemerkt bleef, besloot PWN nader onderzoek te verrichten. In eerste instantie is ervoor gekozen om een beperkt aantal bekeerglasexperimenten uit te voeren, waarbij de invloed van de pH is onderzocht op de relatie tussen UVT₂₅₄ en het DOC-gehalte.



Afb. 1: Recentelijk aangepast zuiveringsschema op drinkwaterproductiebedrijf Andijk.

Afb. 2: Resultaten van de UVT₂₅₄- en pH-waarde van het effluent van de flocculatoren op Andijk tijdens een bedrijfsstoring op 22 en 23 januari 2007.

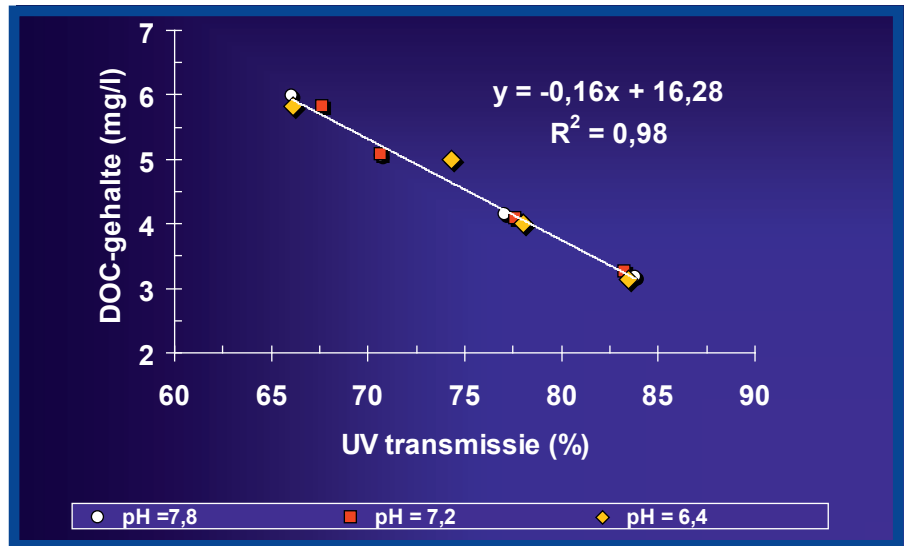


Uit veel meetgegevens blijkt dat voor het IJsselmeerwater bij Andijk binnen bepaalde grenzen een lineair verband kan worden gelegd tussen DOC en UV_{254} . Hierbij duidt een hogere UV_{254} -waarde op een lager DOC-gehalte. Omdat de zuurgraad van het water mogelijk deze relatie kan beïnvloeden, is allereerst onderzocht of hiervan ook daadwerkelijk sprake is. Hiervoor werd door middel van verdunning met membraangefiltreerd IJsselmeerwater een viertal significant verschillende DOC-gehalten 'bereid'. Van deze verdunningen werd vervolgens de UV_{254} bij drie duidelijk verschillende pH-niveaus (respectievelijk 7,8 en 7,2 en 6,4) gemeten. Voor de pH-correctie werd een HCl-oplossing gebruikt. De resultaten (zie afbeelding 3) tonen dat er geen significante invloed van de pH is op de UV_{254} -absorptie binnen het bereik waarvan in Andijk sprake is. De lineaire plot wijkt ook niet merkbaar af van eerdere NOM-studies die PWN uitvoerde. Een eventueel geconstateerde stijging van de UV_{254} mag op grond van deze bevindingen dus worden gezien als een direct gevolg van een verbeterde DOC-verwijdering. Uit de plot kan worden afgeleid dat vijf procent toename van de UV_{254} een daling van het DOC-gehalte met zo'n 0,8 mg C/l betekent.

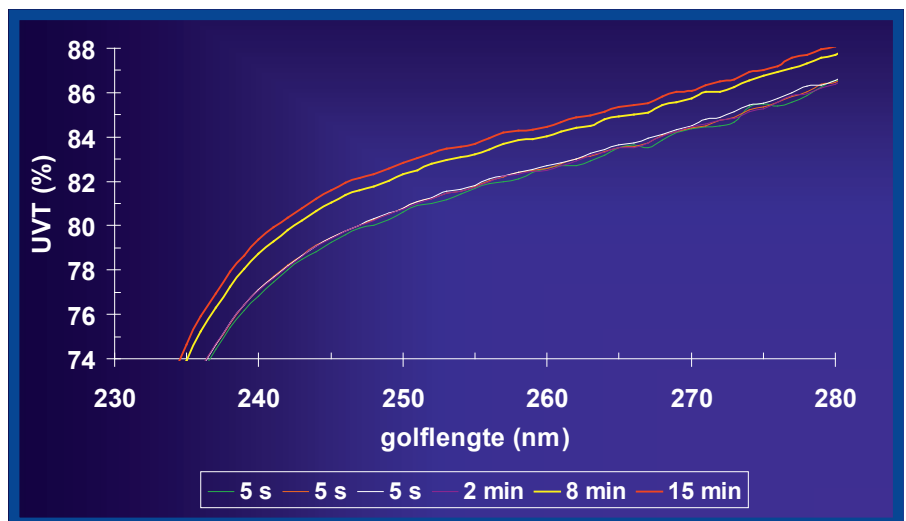
Geef vlokvorming de tijd

Toen bleek dat er geen sprake was van pH-afhankelijkheid, is een tweede serie bekersglasexperimenten uitgevoerd, waarbij de gevolgde procedures zo goed mogelijk in overeenstemming werden gebracht met de full scale procesvoering. Dit om een eventuele verbeterde DOC-verwijdering op een representatieve manier vast te kunnen stellen. Bij deze tweede serie bekersglasproeven is op een drietal tijdstippen de pH, die na $FeClSO_4$ -dosering daalt naar circa 6,4, gecorrigeerd met natronloog tot het gewenste niveau van circa 8,0. De ijzerdosering bedroeg telkens overeenkomstig de praktijk 20 mg Fe^{3+} /l. Om ook de vlokvormingsfase af te stemmen op de praktijk - waar gebruik gemaakt wordt van flocculatoren met lange verblijftijden - is gekozen voor een milde G-waarde van $10 s^{-1}$ en een vlokvormingstijd van 30 minuten. Na 30 minuten vlokvorming en 10 minuten bezinken werd van het supernatant het DOC-gehalte bepaald. Afbeelding 4 toont de resultaten.

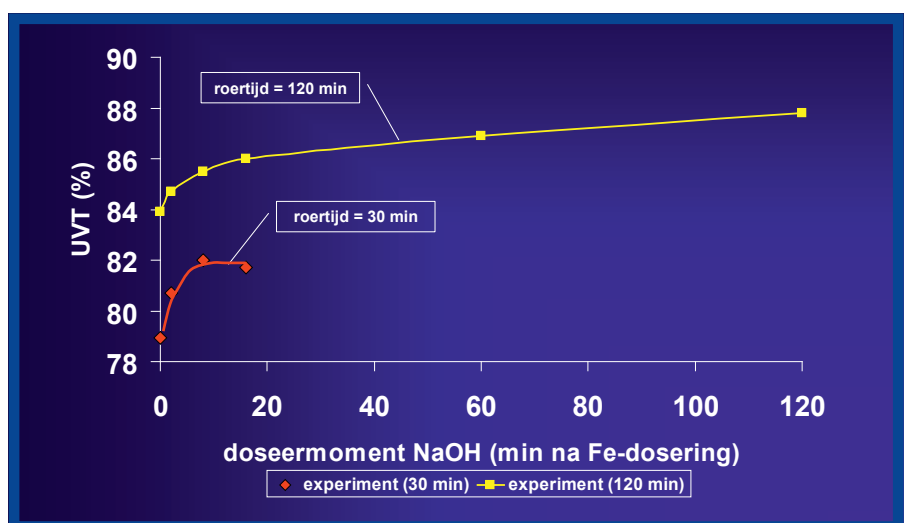
In vergelijking met de huidige praktijk, waarvoor het doseerinterval van vijf seconden representatief is, blijkt in elk geval, dat wanneer pas na acht minuten pH-correctie plaatsvindt, de UVT merkbaar begint toe te nemen. Na een intervaltijd van 15 minuten is het resultaat zelfs nog beter. Dit laatste deed het vermoeden rijzen dat met de bestaande flocculatoren wellicht een nog gunstiger resultaat mogelijk is, aangezien daar nog langer kan worden gewacht met pH-correctie, bij normaal bedrijf tussen 60 en 90 minuten. Dit leidde tot een derde serie bekersglasexperimenten, waarbij nog langere doseerintervallen en vlokvormingstijden zijn onderzocht met zoals verwacht nog betere resultaten (zie afbeelding 5).



Afb. 3: Analyse van de relatie tussen DOC-gehalte en UV-transmissie (254 nm) als functie van de pH voor een viertal (al dan niet) verdunde monsters water uit het IJsselmeer.



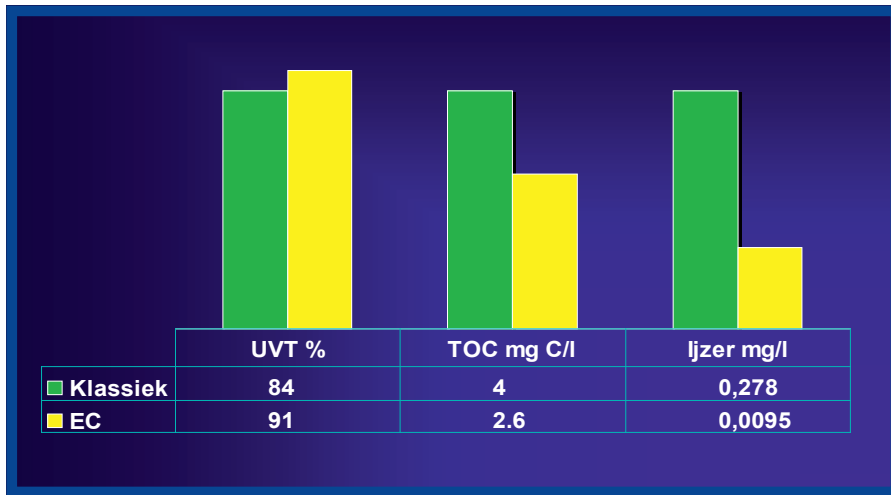
Afb. 4: UVT als functie van golflengte en tijdstip pH-correctie (respectievelijk 5 seconden, 8 minuten en 15 minuten) bij een vlokvormingstijd van 30 minuten en $G = 10 s^{-1}$.



Afb. 5: Invloed van het moment van pH-correctie op de UV_{254} bij roertijden van 30 en 120 minuten.

De resultaten van dit aanvullende experiment bevestigen dat, naarmate men langer wacht met pH-correctie, meer organische stof wordt verwijderd. Ook blijkt dat een langere roertijd en dus contacttijd tussen waterfase en coagulatieslib gunstig

is voor de DOC-verwijdering, zelfs wanneer de pH direct wordt gecorrigeerd. Dit laatste vormt een belangrijke aanwijzing voor het feit dat adsorptie van DOC aan de slibvlokken waarschijnlijk het meest dominante mechanisme achter de DOC-verwijdering



Afb. 6: Kwaliteitsverbetering van het effluent van de flocculatoren na doorvoering van enhanced coagulatie.

Mechanisme DOC-verwijdering

Over het algemeen verloopt de verwijdering van fijn tot grof gesuspendeerde stoffen met behulp van hydrolyserende ijzertzouten via het mechanisme van de *sweep* coagulatie. Hierbij worden deeltjes ofwel ingesloten in het ijzerhydroxideneerslag ofwel adsorberen zij aan het oppervlak van het ijzerhydroxide. Om een ijzerhydroxideneerslag te vormen, is overschrijding van het oplosbaarheidsproduct vereist en bijgevolg relatief veel zout. Daarnaast is neerslagvorming ook pH afhankelijk. Bij pH-waarden tussen globaal 6 en 8 wordt het beste een hydroxideneerslag gevormd. De verwijdering door hydrolyserende ijzertzouten van opgeloste organische verbindingen verloopt echter complexer. Gebleken is dat de voor de *sweep* *floc* te verkiezen omstandigheden over het algemeen leiden tot matig of zelfs slechte verwijdering van NOM en bijgevolg DOC.

Substantiële verwijdering van DOC vereist in de regel een kritischer sturing van het coagulatieproces. We spreken dan ook van *enhanced* coagulatie ingeval niet alleen troebelheidsverlaging, maar ook substantiële eliminatie van opgeloste organische stof wordt nagestreefd²⁾. Van *enhanced* coagulatie is bekend dat veelal (aanzienlijk) hogere coagulantdoseringen nodig zijn en een lagere pH-waarde in vergelijking met het conventionele proces.

De noodzaak van pH-verlaging wijst op een tweetal mogelijke mechanismen volgens welke organische (colloïdaal) opgeloste stoffen en in het bijzonder humusverbindingen worden verwijderd:

- (intermediaire) polynucleaire, positief geladen metaalcomplexen adsorberen aan het oppervlak van de deeltjes en zorgen zo voor ladingsreductie of zelfs -neutralisatie³⁾. Als gevolg hiervan kunnen organische deeltjes/macromoleculen agglomereren en met behulp van sedimentatie en/of snelfiltratie uit de waterfase worden verwijderd;
- een pH-waarde van 4-6 leidt tot een voor adsorptie meest gunstige ladingstegenstelling tussen bijvoorbeeld humusachtige verbindingen en de metaalhydroxidevlok. De (overwegend) negatief geladen organische complexen adsorberen vervolgens aan het positief geladen hydroxideoppervlak en worden op deze wijze samen met de vlok uit de waterfase verwijderd. Ook kunnen op hun beurt hydroxide deeltjes aan het oppervlak van de organische stof adsorberen, waardoor weer ladingsreductie en bijgevolg agglomeratie kan plaatsvinden.

Bovengenoemde processen kunnen zich naast elkaar afspelen⁴⁾. Sterke afhankelijkheid tussen de benodigde ijzerdosering en DOC-gehalte kan wel wijzen op dominantie van ladingsreductie door polynucleaire complexen. Op PSA zijn hiervoor echter geen aanwijzingen: er is weliswaar een relatief hoge ijzerdosering (circa 20 mg Fe/l) nodig, maar deze hoeveelheid is min of meer onafhankelijk van de ruwwatersamenstelling. Bovendien blijkt ook bij neutrale tot licht basische pH-waarden hier al een behoorlijke DOC-verwijdering op te treden (> 30 %). Op PSA zal verwijdering van organische stof dus vooral het gevolg zijn van adsorptie aan de ijzerhydroxidevlokken. Deze conclusie onderschrijft de uitkomsten van een vrij recente studie die werd uitgevoerd door CRC⁵⁾. Van adsorptie weten we dat, los van ladingstegenstelling, het resultaat in sterke mate wordt bepaald door de beschikbare adsorptietijd en hoeveelheid adsorbens. Beide zijn op PSA vanwege het feit dat hier van vlokkende apparaten gebruik wordt gemaakt, relatief hoog. Voeg hierbij de gunstiger ladingstegenstelling tussen DOC en ijzerhydroxide bij (licht) zure pH en het succes van *enhanced* coagulatie op PSA is hiermee verklaard.

is (zie ook kader). Adsorptie is namelijk een tijdsafhankelijk proces, waarvan de kinetiek onder meer wordt bepaald door de chemisch/fysische eigenschappen van zowel adsorbens als adsorbant alsook de watermatrix en heersende pH.

In de bestaande zuivering is de roertijd echter afhankelijk van de productie en daardoor beperkt te beïnvloeden, maar zoals gezegd wel lang genoeg (60 tot 90 minuten) om een forse stijging van de UVT₂₅₄ te mogen verwachten.

Eén jaar praktijkervaring

Om *enhanced* coagulatie op praktijkschaal door te voeren, is een alternatieve NaOH-doseerinrichting aangelegd, zodanig dat de pH na coagulatie en vlokvorming wordt gecorrigeerd. Deze maatregel werd eind juni 2008 doorgevoerd en leidde - zoals verwacht - vrijwel meteen tot een meetbare kwaliteitsverbetering van het effluent van de flocculatoren (zie afbeelding 6).

Na één jaar kon het volgende worden geconstateerd:

- Er is geen sprake van sterke schommelingen in de UVT₂₅₄-waarde van het effluent van de flocculatoren. Het betreft een stabiel proces met telkens veel hogere UVT₂₅₄ dan voorheen (5% < delta UVT₂₅₄ < 10%);
- De energieconsumptie ten gevolge van de UV-behandeling is vergeleken met de oude situatie gedaald van circa 0,60 naar 0,38 kWh per kubieke meter;
- De stabiliteit van de vlokkende in de flocculatoren is eerder toe- dan afgenomen en de ontwateringseigenschappen van het coagulateslib zijn gelijk gebleven.

Een vergelijking van de kwaliteit van het flocculatie-effluent vóór en na introductie van *enhanced* coagulatie levert een aantal belangrijke inzichten op:

- De gemiddelde UVT is gestegen van circa 84 naar ruim 91 procent, resulterend in een daling van het DOC-gehalte na flocculatie van circa 4 naar circa 2.6 mg C/l. Bij een gemiddeld DOC-gehalte in het ruwe water van circa 7 mg C/l betekent dit een verwijdering van 63 procent. Dit is in overeenstemming met de literatuur die hoge DOC-verwijdering met behulp van (*enhanced*) coagulatie vermeldt voor SUVA (Specific Ultraviolet Absorbance = UV₂₅₄/DOC)-waarden van ~4, zoals het geval is op Andijk (3,5 < SUVA < 4). Deze waarde duidt op de dominante aanwezigheid van voornamelijk hoog moleculaire, (matig) hydrofobe, humusachtige verbindingen die goed met hydrolyserende ijzer- en aluminiumzouten zouden zijn te verwijderen¹⁾;
- De stijging van UVT is nog hoger dan op grond van de beekglasexperimenten mocht worden verwacht. Een verklaring hiervoor kan zijn dat op drinkwaterproductiebedrijf Andijk flocculatoren worden gebruikt, als gevolg waarvan sprake is van een verhoogde vlokvolumeconcentratie (contact-flocculatie) en dus een verhoogd adsorptieoppervlak. Mogelijk heeft ook de gedoseerde hoeveelheid synthetisch polymeer een positieve invloed op de DOC-verwijdering. Deze maatregel is - evenals in de oude situatie - nodig voor een voldoende 'dekenstabiliteit';
- Het effluent van de flocculatoren bevat minder zwevende stof, waardoor de looptijd van de snelfilters toeneemt.

Door de combinatie van *enhanced* coagulatie en intensiever regenereren van koolfilters is de kwaliteit van het uitgaand drinkwater toegenomen:

- Het AOC-gehalte van het drinkwater is in een vergelijkbare periode gedaald van 17,5 naar 10 µg Ac-C/l;
- Een deel van de veiligheidschloring ClO₂ gaat een binding aan met DOC, het zogenaamde 'chloorverbruik'. De ClO₂-dosering vindt plaats voor de drinkwaterkelder en wordt gestuurd op een waarde aan de uitgang van de kelder, omdat het verbruik van ClO₂ afgenomen is tot bijna nul, kon de dosering worden verlaagd van 0,14 naar 0,06 mg/l. Zonder verlaging zou de reukgrens van gebruikers - door toename van vrij chloor - overschreden worden. De AOC-vorming tijdens deze oxidatiestap is beperkt;
- De kleur van het drinkwater is gedaald van circa 2 naar 0,5 mg/l Pt.

Enhanced coagulatie maakt substantiële verwijdering van DOC mogelijk zonder bijkomende nadelige gevolgen voor de procesvoering. Na een jaar praktijkervaring mag worden vastgesteld dat hier sprake is van een stabiel proces bij een gelijkblijvend grondstoffenverbruik en een DOC-verwijdering van circa 63 procent.

Enhanced coagulatie ondersteunt

innovatieve AOP-processen als UV/H₂O₂ op positieve wijze en leidt tot een substantiële verlaging van het energieverbruik met zo'n 33 procent.

Het AOC-gehalte is verlaagd, waardoor er minder nagroeipotentie is. Door de daling van het DOC-gehalte daalt ook het chloorverbruik en daarmee de hoeveelheid benodigde grondstoffen voor ClO₂.

Op grond van bovenstaande zou het ook voor andere zuiveringen zinvol kunnen zijn om de mogelijkheden van *enhanced* coagulatie te onderzoeken ingeval hoge ijzerdoseringen nodig zijn in verband met troebelheidsverlaging, zoals op drinkwaterproductiebedrijf Andijk. Een hoge dosering leidt namelijk al direct tot een gunstige pH (< 7) en voldoende adsorptieoppervlak (hoge ijzerhydroxideconcentratie). Beide zijn een absolute voorwaarde voor een goede verwijdering van polaire DOC (negatief geladen, vooral humusachtige verbindingen), maar ook non-polaire DOC. Extra voorwaarde is wel een voldoende lange contacttijd tussen de in het ruwe water aanwezige NOM (DOC) en het tijdens de vlokvorming

gevormde hydroxideneerslag. In dit opzicht zijn vlokkendekenreactoren - de nadelen van deze flocculatoren even ten spijt - met doorgaans lange contacttijden en hoge vlokvolumeconcentraties in het voordeel ten opzichte van horizontaal doorstroomde vlokvormingsreactoren.

LITERATUUR

- 1) Edzwald J en J. Tobiason (1999). Enhanced coagulation: USA Requirements and a broader view. Removal of humic substances from water. IAWQ/IWSA Joint Specialist Group on Particle Separation.
- 2) Freeze D. *et al* (2001). Enhanced coagulation: a viable option to advanced treatment technologies in the South African context. Water Science Technology: Water Supply 1, nr. 1, pag. 33-41.
- 3) Tambo N. en T. Kamei (1998). Coagulation and flocculation on water quality matrix. Water Science Technology 37, nr. 10, pag. 31-41.
- 4) Gregory J. en J. Duan (2001). Hydrolyzing metal salts as coagulants. Pure Appl. Chem. 73, nr. 12, pag. 2017-2026.
- 5) Kastl G. *et. al* (2008). Modelling DOC removal by enhanced coagulation. CRC Research Report nr. 57.