

## Mogelijkheden voor aanvullende zuivering bij WML in pompstation Heel

*Roberta Hofman-Caris, Danny Harmsen, Bas Wols (KWR Watercycle Research Institute), Kaspar Groot Kormelinck (Van Remmen UV-Techniek), Willem van Pol (WML)*

**Aangezien de hoeveelheid organische microverontreinigingen in oppervlaktewater voortdurend verandert en toeneemt, hebben WML en KWR samen een pilotonderzoek uitgevoerd bij pompstation Heel. Hierin hebben ze onderzocht wat de mogelijkheden zijn om daar een UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-proces toe te passen. Het blijkt dat dit proces bijzonder effectief is voor een breed scala aan vaak voorkomende organische microverontreinigingen als geneesmiddelen. Bovendien blijkt het proces in Heel, door de bijzonder hoge UV-transmissie van het voorbehandelde water, relatief weinig energie te kosten.**

Uit een recent onderzoek naar verontreinigingen in de waterketen in Limburg blijkt dat het oppervlaktewater hier aanzienlijke hoeveelheden (7-27 µg/L) organische microverontreinigingen, zoals geneesmiddelen, bevat [1]. Het is niet eenvoudig deze hoeveelheden terug te dringen [2]. Bovendien is de verwachting dat deze hoeveelheden in de nabije toekomst zullen toenemen, door bijvoorbeeld vergrijzing (wat gepaard gaat met een toenemend medicijngebruik) en klimaatverandering (langere periodes van droogte afgewisseld met hoge piekneerslagen). Dit was voor WML aanleiding om onderzoek te willen doen naar additionele zuiveringstechnieken bij pompstation Heel. Bij dit pompstation wordt (Maas)water ingenomen uit het Lateraal Kanaal en vervolgens in het bekken De Lange Vlieter verzameld. Via oeverfiltratie wordt water uit dit bekken onttrokken om er drinkwater van te maken. Dit water wordt vervolgens belucht, behandeld met snelle zandfiltratie, filtratie over actieve kool, en desinfectie met behulp van UV-straling.

### **Verwijdering van organische microverontreinigingen**

Veel organische microverontreinigingen zijn polair en goed oplosbaar in water. Dit maakt ze ook moeilijk te verwijderen via conventionele waterzuiveringstechnieken als flocculatie/sedimentatie. Bovendien worden ze ook slecht verwijderd met behulp van actieve kool. Geavanceerde technieken die bewezen effectief zijn, zijn membraanfiltratie, ozonisatie en geavanceerde oxidatie, bijvoorbeeld met behulp van UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. In Heel is gekozen voor die laatste optie. Bij membraanprocessen zou behandeling en/of lozing van het concentraat op deze locatie lastig zijn. Verder is er sprake van een bromideverontreiniging vanuit het grondwater, die in het water van het bekken terecht kan komen. Dit hoeft op zich geen probleem te zijn voor de drinkwaterproductie, maar zou in combinatie met ozon leiden tot de vorming van bromaat, een stof die verdacht carcinogeen is. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-processen hebben deze nadelen niet.

Het grootste nadeel van grootschalige UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-processen is het feit dat ze relatief veel energie vragen. Het is gebruikelijk om voor deze processen standaard UV-desinfectiereactoren te gebruiken. Omdat voor geavanceerde oxidatie een tien keer hogere dosis nodig is, wordt dan het debiet met een factor 10-15 verlaagd. Hier zijn die desinfectiereactoren echter niet voor ontwikkeld, en dus niet voor geoptimaliseerd. Eerder onderzoek (deels uitgevoerd binnen het Europese project Demeau) [3] liet zien dat de hierin uitgevoerde optimalisatie op het reactorontwerp van Van Remmen UV-

Techniek voor Geavanceerde Oxidatieprocessen ("Advanced Oxidation Processes; AOP) leidt tot een energiebesparing van 30 tot 40%. Daarom is besloten een dergelijke reactor toe te passen in het pilotonderzoek bij WML (zie afbeelding 1). De UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-installatie werd gevoed met water uit het productieproces na het snelle zandfilter. In de reactor bevond zich een lagedruk-UV-lamp (LD), die straling uitzendt met een golflengte van 253,7 nm. Voor dit onderzoek werd een mengsel van circa 40 geneesmiddelen en enkele modelstoffen gedoseerd.



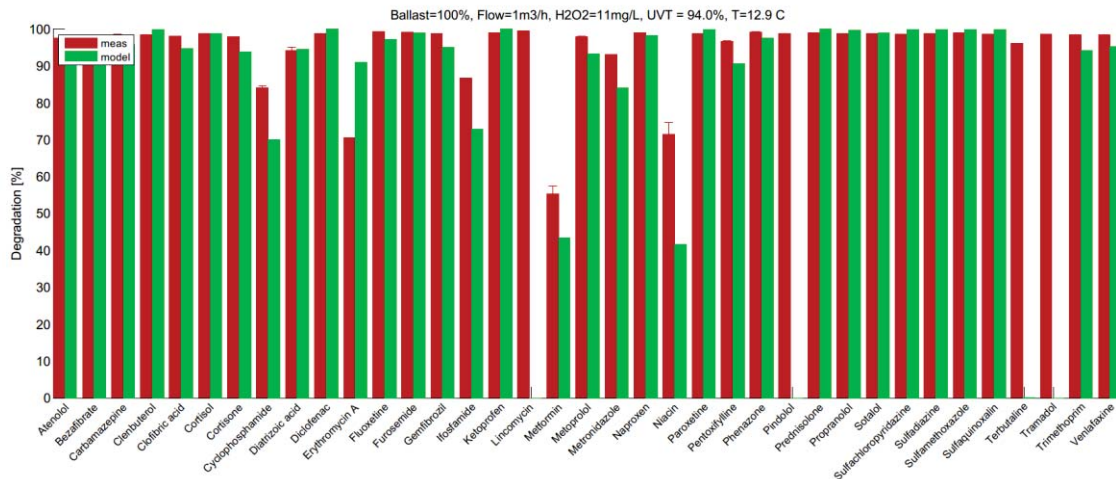
Afbeelding 1: Geoptimaliseerde UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-reactor bij pompstation Heel.

### Model versus praktijk

De optimalisatie van het reactorontwerp is gebaseerd op een model, dat uit twee delen bestaat:

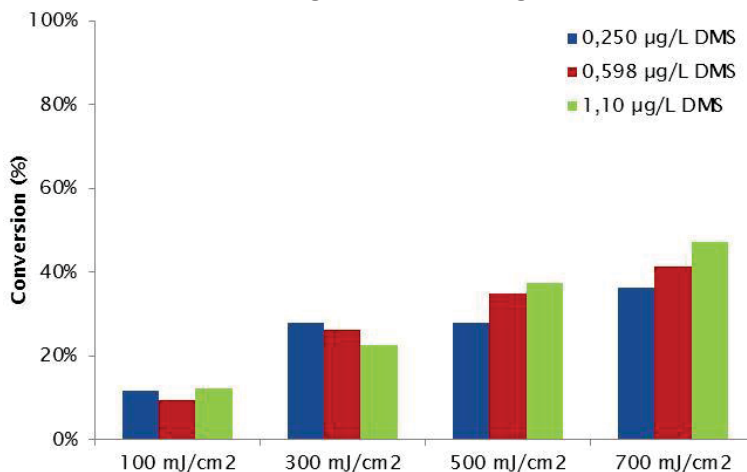
1. Een kinetisch model, dat de omzetting van een stof als functie van de UV-dosis beschrijft. Hierbij worden twee reacties gecombineerd: directe fotolyse van organische microverontreinigingen door UV-straling en oxidatie door hydroxylradicalen, die weer worden gevormd door fotolyse van H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
2. Een CFD-model (computational fluid dynamics), dat op basis van de hydraulica en verdeling van UV-straling de UV-dosisverdeling in de reactor beschrijft.

Met behulp van dit model werd voorspeld wat de omzetting van de gedoseerde stoffen in de reactor zou moeten zijn. Uit experimenten bleek dat die omzetting significant hoger was dan het model voorspelde (gemiddeld 92% in plaats van 80%). De oorzaak hiervan was de goede kwaliteit van het voorbehandelde water, dat een UV-transmissie (UV-T) van 94% had. In de meeste gevallen is bij drinkwaterproductie 75 tot 85% gebruikelijk. Hierdoor kon reflectie van de UV-straling aan de reactorwand in de pilot niet worden verwaarloosd. Bij lagere UV-T-waarden kan de straling de wand niet bereiken, en daarom wordt reflectie in de regel niet meegerekend in modellen. Berekeningen toonden aan dat de UV-dosis door deze reflectie in feite ruim 20% hoger was dan eerder werd gedacht. Door het effect van reflectie in het model te verwerken konden betere voorspellingen worden gedaan (afbeelding 2).



Afbeelding 2: Omzetting van geneesmiddelen in een UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-proces; 730 mJ/cm<sup>2</sup>, 11 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/L. Rode balken: gemeten omzetting. Groene balken: voorspelde omzetting.

Hoewel het gehalte aan geneesmiddelen in het inname water van Heel op het ogenblik nog relatief laag is, worden andere organische microverontreinigingen al wel duidelijk aangetroffen. Het gaat hier vooral om dimethylsulfamide (DMS; een metaboliet van het fungicide tolylfluanide) en de zoetstoffen acesulfaam-K en sucralose. Aangezien de concentraties in het voorbehandelde water vrij laag zijn (voor DMS bijvoorbeeld 0,10-0,15 µg/L, voor sucralose ca. 0,2 µg/L en voor acesulfaam-K ca. 0,3 µg/L), waardoor de omzetting niet goed te meten was, is de effectiviteit van het UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-proces voor deze stoffen in de pilot getest door ze aan het water te doseren. Uit laboratoriumexperimenten met DMS in een collimated beam (CB)-opstelling (dus onder goed gedefinieerde omstandigheden) bleek dat het relatief lastig is om deze stof goed om te zetten, zoals te zien is in afbeelding 3.



Afbeelding 3: Omzetting van DMS met behulp van het UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-proces onder laboratoriumcondities (in een collimated beam-opstelling).

In de pilot werd bij een dosis van 730 mJ/cm<sup>2</sup> een omzetting van ongeveer 60% behaald voor DMS. Dit was iets hoger dan de circa 50% die op grond van de CB-experimenten was voorspeld, maar nog steeds relatief laag. De afbraak van sucralose was ongeveer 60-70%, terwijl acesulfaam-K voor meer dan 95% bleek te worden afgebroken. Dit toont aan dat het UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-proces wel heel effectief kan zijn om organische microverontreinigingen om te zetten, maar dat, afhankelijk van de moleculaire

structuur van de stof, sommige stoffen toch lastig af te breken zijn of een relatief hoge UV-dosis nodig hebben.

### Optimalisatie van het proces

In principe is het mogelijk om microverontreinigingen via AOP compleet te mineraliseren (omzetten in CO<sub>2</sub> en water). In de praktijk wordt dit vrijwel nooit gedaan, want meestal is het niet nodig om zo ver te gaan. De concentraties van de meeste verontreinigingen zijn nog zo laag dat ze bij een geringere omzetting al tot (ver) onder de analysegrens te verwijderen zijn. En bovendien worden de stoffen meestal omgezet in kleinere en daardoor beter biodegradeerbare verbindingen. Voor het UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-proces in Heel betekende dit dat de omstandigheden geoptimaliseerd konden worden door de UV-dosis en/of de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-concentratie te verlagen. De UV-dosis kon verlaagd worden van 760 naar 360 mJ/cm<sup>2</sup>, zonder dat dit de omzetting van de meeste microverontreinigingen te ver verlaagde, zoals blijkt uit tabel 1. De verlaging van de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-concentratie had een groter effect op de gemiddelde omzetting (zie tabel 2). Dit is te verklaren door het feit dat bij een LD-UV-lamp fotolyse van de microverontreinigingen niet erg effectief is, omdat een dergelijke lamp slechts straling van één golflengte uitzendt, en lang niet alle organische stoffen hier gevoelig voor zijn. Bij gebruik van middendruk (MD)-lampen wordt een range van 200-300 nm uitgezonden, waardoor die lampen veel effectiever zijn in fotolyse. Hier staat echter wel tegenover dat MD-lampen per eenheid licht ongeveer drie keer zoveel energie verbruiken. Bij een LD-lamp speelt oxidatie met OH-radicalen een relatief grotere rol in het afbraakproces. Overigens geeft het bredere lichtspectrum van MD-lampen ook meer kans op ongewenste direct-fotolytische omzettingen, zoals de formatie van nitriet en bromaat.

Tabel 1: gemiddelde omzetting van de gemeten geneesmiddelen bij verschillende UV-doses (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-concentratie 10 mg/L).

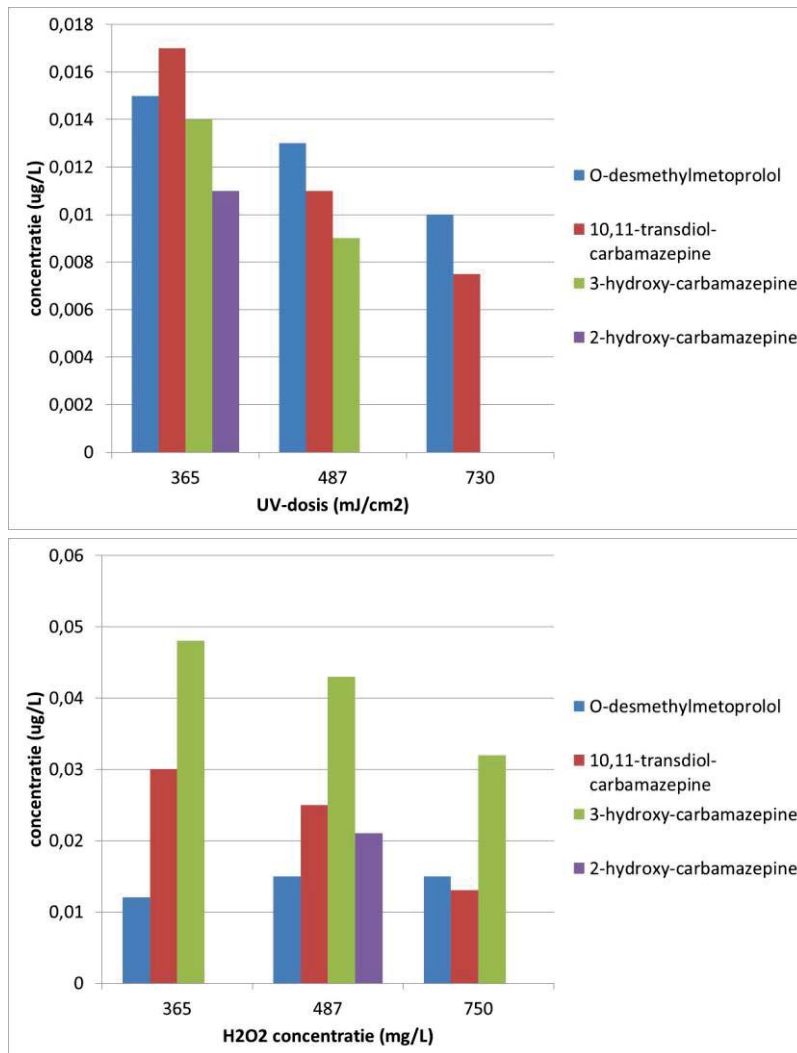
UV-dosis (mJ/m <sup>2</sup> )	Gemiddelde omzetting (%)
730	90
487	85
365	81

Tabel 2: gemiddelde omzetting van de gemeten geneesmiddelen bij verschillende H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-concentraties (UV-dosis 365 mJ/cm<sup>2</sup>)

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> conc. (mg/L)	Gemiddelde omzetting (%)
9,4	78
4,5	69
2,8	56

Bij optimalisatie van een zuiveringsproces wordt meestal vooral gekeken naar de verwijdering van aanwezige componenten. Indien de omzetting niet volledig is, ontstaan er transformatieproducten (onvolledig omgezette componenten). Van enkele toegevoegde geneesmiddelen zijn metabolieten bekend. Hun mogelijke aanwezigheid is in dit onderzoek ook gemeten. Uit afbeelding 4 blijkt dat de gehalten aan dergelijke metabolieten inderdaad toenemen als de UV-dosis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-concentratie verlaagd wordt. Waarschijnlijk wordt dit veroorzaakt doordat ze tijdens het proces eerst worden

gevormd, maar dan niet meer worden afgebroken. Dit aspect moet worden meegenomen bij de optimalisatie van het proces.



Afbeelding 4: Vorming en afbraak van enkele bekende metabolieten tijdens het UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-proces.

### Negatieve effecten?

De meeste behandelingstechnieken hebben ook nadelen. Bij UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-processen zijn dit, naast het relatief hoge energieverbruik, een eventueel effect op de biologische stabiliteit van het gevormde drinkwater en de vorming van mogelijk mutagene bijproducten.

Doordat de aanwezige microverontreinigingen niet volledig worden afgebroken, zal het gehalte assimileerbaar organisch koolstof (AOC) in het water toenemen. Dit kan negatieve gevolgen hebben voor de biologische stabiliteit van het drinkwater. Een maat voor de biologische stabiliteit is de zogenaamde "biomassaproductiepotentie" (BPP), die wordt gemeten door over een periode van 14 dagen de cumulatieve hoeveelheid adenine trifosfaat (ATP) (in nanogram per liter, ng/L) te bepalen (BPC14) [4]. Experimenten in de pilotopstelling toonden inderdaad aan dat de totale groeipotentie BPC14 toenam van circa 50 ng ATP tot ongeveer 80 ng ATP/L, wat nog steeds ruim onder de aanbevolen bovengrens van 100 ng ATP/L is.

Eerder onderzoek van KWR [5] liet zien dat de vorming van mogelijk mutagene nevenproducten in UV-processen samenhangt met:

- het type lamp (MD of LD); een MD-lamp geeft meer kans op vorming van mutagene nevenproducten dan een LD-lamp.
- de toegepaste UV-dosis; hoe hoger de dosis, hoe groter de kans op mutagene nevenproducten
- de aanwezigheid van  $H_2O_2$ ; de vorming van mutagene nevenproducten wordt veroorzaakt door fotolyse en de kans hierop neemt af als er  $H_2O_2$  aanwezig is, waardoor oxidatie een belangrijkere rol in het proces speelt.
- de concentratie nitraat in het water; fotolyse van nitraat speelt een cruciale rol in de vorming van mutagene nevenproducten. Dit effect speelt vooral bij MD-lampen, bij LD-lampen wordt nauwelijks nitraat omgezet.

Aangezien het in dit geval een geavanceerd oxidatieproces (dus met  $H_2O_2$ ) betrof met een LD-lamp, werd het risico op de vorming van dergelijke nevenproducten heel klein ingeschat. Bovendien bleek het water in Heel slechts ongeveer 2 mg nitraat per liter te bevatten en was een relatief lage dosis ( $365 \text{ mJ/cm}^2$ ) al genoeg om voldoende omzetting van de microverontreinigingen te bewerkstelligen. Metingen met behulp van Ames-testen, waarbij een dosis van  $730 \text{ mJ/cm}^2$  bij  $10 \text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{L}$  of  $365 \text{ mJ/cm}^2$  bij  $3 \text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{L}$  werd toegepast ('worst case conditions'; een relatief hoge UV-dosis of een lage  $H_2O_2$ -concentratie), leverden inderdaad geen enkele aanwijzing op voor de vorming van mutagene nevenproducten.

### Energieverbruik

Zoals al eerder vermeld levert het gebruik van een geoptimaliseerd reactorontwerp, zoals bij dit onderzoek werd toegepast, een energiebesparing op van 30 tot 40%. Vanwege de hoge UV-T van het voorbehandelde water in Heel komt hier bij dat met hetzelfde energieverbruik een ruim 20% hogere UV-dosis wordt bereikt. Dit betekent dat in vergelijking met 'traditionele' UV-desinfectiereactoren met LD-lampen in een geavanceerd oxidatieproces ongeveer 40 tot 50% minder energie zal worden verbruikt. Bovendien blijkt een relatief lage UV-dosis als  $365 \text{ mJ/cm}^2$  in dit geval nog altijd hoge conversies voor de meeste geneesmiddelen op te leveren. Dit heeft een gunstig effect op de operationele kosten van een dergelijk zuiveringsproces. Indien echter ook een hoge omzetting van bijvoorbeeld DMS vereist is, zal toch een hogere UV-dosis noodzakelijk zijn (waarbij dan het energieverbruik nog steeds lager is dan bij conventionele UV-reactoren bij die dosis). Dit heeft overigens wel het voordeel dat er minder transformatieproducten worden gevormd.

### Conclusies

Vanwege de hoge UV-T-waarde van het voorbehandelde water in pompstation Heel is een UV/ $H_2O_2$ -proces hier heel efficiënt toe te passen. Door gebruik te maken van door Van Remmen geoptimaliseerde UV-reactoren is het mogelijk het energieverbruik ongeveer te halveren ten opzichte van de meest gangbare UV/ $H_2O_2$ -processen met LD-lampen. In vergelijking met MD-lampen is de toegepaste technologie nog efficiënter. Bovendien blijkt het proces ook bijzonder effectief te zijn en een breed scala aan organische microverontreinigingen, zoals geneesmiddelen en zoetstoffen, in hoge mate af te breken. Voor sommige stoffen, zoals DMS, is echter een relatief hoge UV-dosis nodig. Bij het hier bestudeerde proces werden geen mutagene stoffen gevormd, en ook de biostabiliteit van het gezuiverde water bleek niet in gevaar te worden gebracht door toepassing van

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Dit maakt het proces in principe geschikt voor toepassing in de drinkwaterbereiding bij pompstation Heel.

### Referenties

1. Hofman, J., ter Laak, Th., Tolkamp, H., Diepenbeek, P.; Geneesmiddelen in de waterketen in Limburg; herkomst en effect. H<sub>2</sub>O-Online, 9-12-2013.  
<http://www.vakbladh2o.nl/index.php/h2o-online/recente-artikelen?view=entry&id=91>
2. Hofman, J., Tolkamp, H., ter Laak, Th., Huiting, H., Hofman-Caris, R., Diepenbeek, P.; Terugdringen van geneesmiddelen in de waterketen van Limburg; H<sub>2</sub>O-Online, 10-12-2013.  
<http://www.vakbladh2o.nl/index.php/h2o-online/recente-artikelen?view=entry&id=92>
3. Wols, B., Hofman-Caris, R., Beerendonk, E., Harmsen, D., van Remmen, T.; Afbreken geneesmiddelen kan met veel minder energie. H<sub>2</sub>O-Online, 14-03-2015.  
<http://www.vakbladh2o.nl/index.php/h2o-online/recente-artikelen?view=entry&id=168190>
4. Kooij, D. v.d., Veenendaal, H.R., Bepaling van biomassaproductiepotentie van drinkwater; BTO 2014.038. 2014
5. Baken, K., Kolkman, A., Hofman-Caris, R., Vughs, D., Wezel, A. v.; Ontstaan en opsporing van nevenproducten bij UV-processen. H<sub>2</sub>O-Online 30-11-2015.  
<http://www.vakbladh2o.nl/index.php/h2o-online/recente-artikelen?view=entry&id=168279>