

Vorming en verwijdering van trihalomethanen

Inleiding

In 1975 is door Rook en enkele Amerikaanse onderzoekers ontdekt dat bij het chloreren van water trihalomethanen (THM) kunnen ontstaan. Hierbij neemt chloroform uit kwantitatief oogpunt meestal de belangrijkste plaats in. De THM-vorming blijkt samen te hangen met de concentratie van in het water aanwezige humusstoffen. Uit verricht onderzoek is gebleken dat de aanwezigheid van THM in drinkwater minder gewenst is. Derhalve is het noodzakelijk te onderzoeken hoe deze en andere



DR. J. C. KRUIJTHOF
KIWA NV

nadelige neveneffecten van de chloring vermeden of beperkt kunnen worden. Om de beschikbare kennis over deze problematiek te inventariseren heeft het KIWA in 1977 de ad hoc Werkgroep Problematiek van de Haloformen ingesteld. Aan deze werkgroep, onder voorzitterschap van drs. Sybrandi, zijn de volgende taken opgedragen:

1. Het verstrekken van een overzicht van het chloorverbruik in de bedrijfstak aan de hand van een enquête. De resultaten van deze enquête zijn weergegeven in tabel I. In 1976 is bij de behandeling van 35 % van de totale drinkwaterproductie dus 2.100.000 kg chloor gebruikt.
2. Het vaststellen van het concentratie-

TABEL I - Chloorgebruik in de bedrijfstak in 1976.

Chloring	Dosis (mg/l)	Chloorverbruik (kg/jaar)
Transportchloring	2 - 4	800.000
Breekpuntchloring	≤ 10	600.000
Ferro-oxydatie	-	500.000
Nachloring	~ 0,5	200.000
Totaal		2.100.000

TABEL II - Gemeten maximale THM-gehalten (µg/l) in verschillende drinkwatertypen. Periode 1975-1977.

Drinkwater-bron	CHCl ₃	CHBrCl ₂	CHBr ₂ Cl	CHBr ₃	TTHM
Grondwater	3	0,05	0,05	0,05	3,15
Oeverfiltraat	0,3	0,1	0,1	0,05	0,55
Duïnfiltreat	15	5	7	5	32
Spaarbekken	100	55	35	52	242

niveau van THM in drinkwater. De door het RID in de periode 1975-1977 gevonden maximale THM-gehalten in verschillende drinkwatertypen zijn gegeven in tabel II. In drinkwater bereid uit grondwater en oeverfiltraat zonder de toepassing van een chloring is maximaal 3 µg/l THM aangetoond. In drinkwater bereid uit duïnfiltreat is na een veiligheidschloring 32 µg/l THM gevonden. De hoogste THM-gehalten zijn aangetroffen in drinkwater bereid uit spaarbekkenwater waarbij een breekpuntchloring is toegepast.

3. Inventarisatie van de kennis op het gebied van de voorkoming en de verwijdering van THM.
4. Inventarisatie van de kennis op het gebied van de alternatieve desinfectie.

Gebaseerd op de inventarisatie van punt 3 en 4 heeft de werkgroep de volgende conclusies getrokken:

- Voor desinfectie mag chloor slechts vervangen worden door een ander desinfectiemiddel indien dit minstens even effectief is en aantoonbaar minder schadelijke neveneffecten heeft.
- THM zijn door beluchting, adsorptie en oxydatie onder in 1977 gebruikelijke procescondities slechts zeer moeizaam op technisch/economisch verantwoorde wijze uit het water te verwijderen.
- Om deze reden moet een verlaging van het THM-gehalte bereikt worden door precursorverwijdering voorafgaand aan de chloring en door beperking van het chloorgebruik.

Gebaseerd op deze conclusies heeft de werkgroep de volgende aanbevelingen voor onderzoek met een hoge prioriteit geformuleerd:

- Intensivering van het chemisch-analytisch onderzoek naar de neveneffecten van de chloring.

- Onderzoek naar de verwijdering van precursors voor THM voordat deze met chloor in aanraking komen door toepassing van coagulatie, ozonisatie, ionenwisseling, actieve koolfiltratie en hyperfiltratie.

- Onderzoek of de toepassing van chloor uitgesteld kan worden tot de laatste of één van de laatste zuiveringsstappen.

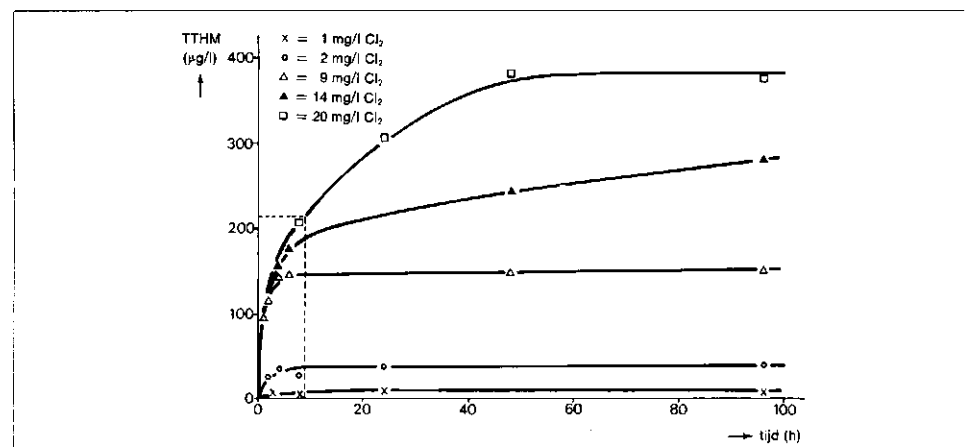
- Onderzoek of de transportdesinfectie met chloor vervangen kan worden door een transportzuivering of een transportdesinfectie met chlooraminen of chloordioxyde. Op de eerste drie aanbevelingen voor onderzoek zal hier nader worden ingegaan.

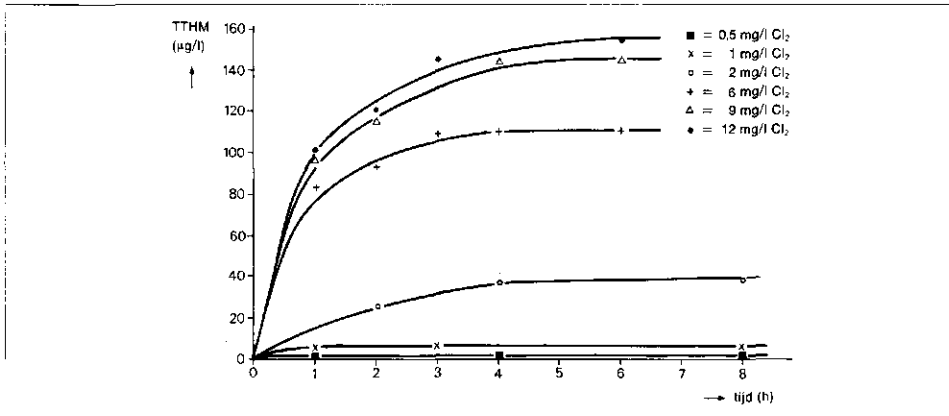
Analytisch onderzoek naar de neven-effecten van de chloring

Van september 1979 - juli 1980 is door 10 chloorgebruikende bedrijven voor 16 watertypen onder coördinatie van het KIWA in het kader van het speurwerkprogramma van de VEWIN het volgende meetprogramma uitgevoerd.

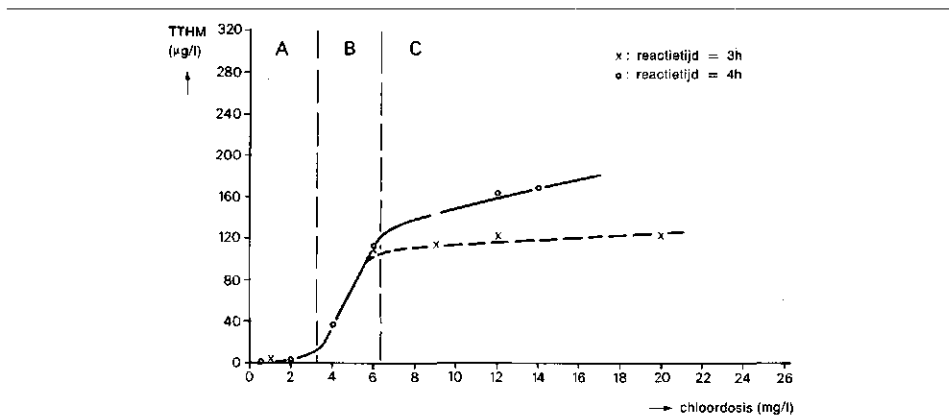
1. Bepaling van het THM-gehalte in drinkwater bij het verlaten van het pompstation. De gevonden gehalten liggen tussen 0 - 40 µg/l. Wanneer koolfiltratie bij de zuivering wordt toegepast worden bij de nachloring relatief hoge gehalten aan gebromeerde THM gevormd.
2. Bepaling van het THM-gehalte na een zekere verblijftijd in het distributienet. Indien bij het verlaten van het pompstation het water nog vrij chloor bevat, treedt in het distributiesysteem navorming van THM op. Hierbij treedt veelal een verschuiving op naar meer gebromeerde THM Hogere gehalten dan 50 µg/l zijn nooit aangetroffen.
3. Bepaling van de potentie aan trihalomethanen (THMFP). De THMFP van drinkwater blijkt sterk afhankelijk te zijn van het watertype en de zuivering. De gevonden waarden variëren van 20 - 400 µg/l

Afb. 1 - TTHM vorming bij de chloring van IJsselmeerwater.





Afb. 2 - TTHM vorming bij de chloring van IJsselmeerwater.



Afb. 3 - TTHM vorming in IJsselmeerwater als functie van de chloordosis.

i. Bepaling van het AOCI (adsorbeerbaar organisch chloor) gehalte. Het AOCI-gehalte ligt tussen 0,01 en 0,12 mg/l. Voor alle drinkwatertypen is het AOCI-gehalte hoger dan de THM-concentratie, zodat nadere informatie over de chemische en toxicologische eigenschappen van deze groep stoffen gewenst is.

ii. Bepaling van het EOCl (extraheerbaar organisch chloor) gehalte. Dit gehalte varieert van 0,1 - 6,0 µg/l.

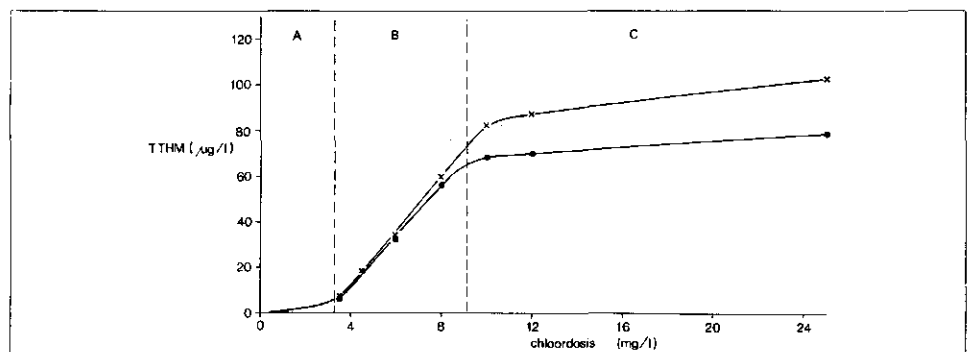
iii. Bepaling van het TOC-gehalte, de UV-extinctie en de kleur. Deze parameters worden bepaald in de hoop een correlatie te vinden met de THMFP, zodat in de toekomst deze bepaling achterwege kan blijven.

Vorming en verwijdering van THM

Om een indruk te verkrijgen over de THM-gehalten, die bij de chloring verwacht kunnen worden, zijn chloringsexperimenten uitgevoerd met IJsselmeerwater, Andelse Maaswater en Biesboschwater. Afb. 1 geeft de vorming van THM voor reactietijden van 0-96 uur en chloordoseringen van 1-20 mg/l bij de chloring van IJsselmeerwater. Uit de afb. blijkt dat bij een eventuele transportchloring met 1 mg/l chloor

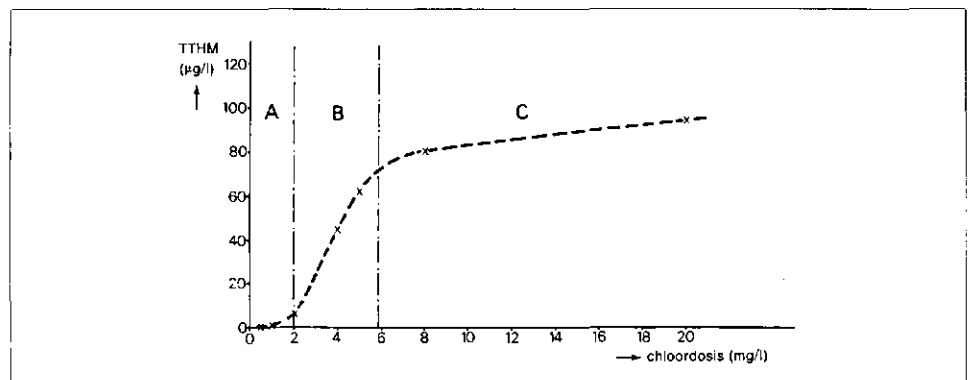
er circa 10 µg/l THM zou worden gevormd. Voor de THMFP van het IJsselmeerwater is op het moment van bemonstering 364 µg/l gevonden. Afb. 2 geeft een detail van afb. 1 voor korte reactietijden. Uit afb. 2 is af te leiden dat bij de door de PWN te Andijk toegepaste breekpuntchloring met een chloordosis van 6 - 9 mg/l en een contacttijd van 3 - 6 uur 103 - 169 µg/l THM zal worden gevormd. Afb. 3 geeft de THM-vorming bij de chloring van IJsselmeerwater als functie van de chloordosis voor reactietijden van 3 en 4 uur. Tot een chloordosis van 3 mg/l worden er nauwelijks THM gevormd. Bij chloordoseringen van 3 - 6 mg/l wordt er per milligram gedoseerd chloor 35 µg/l THM gevormd. Bij hogere chloordoseringen neemt de THM-vorming weer af, waarbij per milligram chloor toch nog 5 µg/l THM wordt gevormd.

Voor de andere watersoorten zal worden volstaan met het weergeven van de THM-vorming als functie van de chloordosis bij constante reactietijd. Afb. 4 geeft de vorming van THM bij de chloring van Andelse Maaswater als functie van de chloordosis voor contacttijden van 2 en 4 uur. Op het moment van bemonstering is tot een chloordosis van 4 mg/l nauwelijks THM-vorming waargenomen. Bij chloordoseringen van 4 - 9 mg/l treedt een sterke THM-vorming op. Per mg gedoseerd chloor



Afb. 4 - De TTHM-concentratie als functie van de chloordosis bij een contacttijd van 2 uur (—●—●—) en 4 uur (—x—x—) bij de chloring van water uit de Andelse-Maas.

Afb. 5 - TTHM vorming in Biesboschwater als functie van de chloordosis.



wordt 12,5 $\mu\text{g/l}$ THM gevormd. Bij hogere chloordoseringen wordt per mg gedoseerd chloor nog 1 - 1,5 $\mu\text{g/l}$ THM gevormd. Afb. 5 geeft de THM-vorming bij de chloring van Biesboschwater als functie van de chloordosis bij een reactietijd van 5 uur. Tot chloordoseringen van 2 mg/l treedt er nauwelijks THM-vorming op. Bij chloordoseringen van 2 - 6 mg/l wordt er per mg chloor 20 $\mu\text{g/l}$ THM gevormd. Bij hogere doseringen wordt per mg chloor nog 1 $\mu\text{g/l}$ THM gevormd.

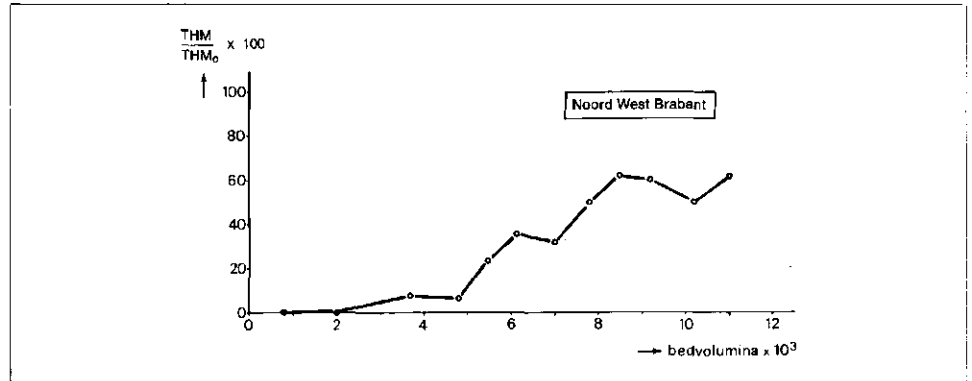
Voor alle watertypen is er een verdeling te maken in drie gebieden. In gebied A, bij lage chloordosis, treedt nauwelijks THM-vorming op. Bijna al het chloor wordt gebruikt voor de reactie met anorganische stoffen en voor oxydatie. In dit gebied is geen vrij chloor aanwezig. In gebied B, bij hogere chloordoseringen, treedt een sterke THM-vorming op. In dit gebied vindt een reactie plaats tussen snel reagerende precursors en vrij chloor onder vorming van THM. In gebied C, bij nog hogere chloordoseringen, treedt een relatief kleine THM-vorming op.

De chloordosis voor transportchloring zal veelal in gebied A liggen. Bij transportchloring zal dus geen sterke THM-vorming optreden. De dosis voor breekpuntchloring ligt in gebied B of het begin van gebied C. Hierbij zal altijd een sterke THM-vorming optreden. De rest van gebied C is van geen belang voor de praktijk.

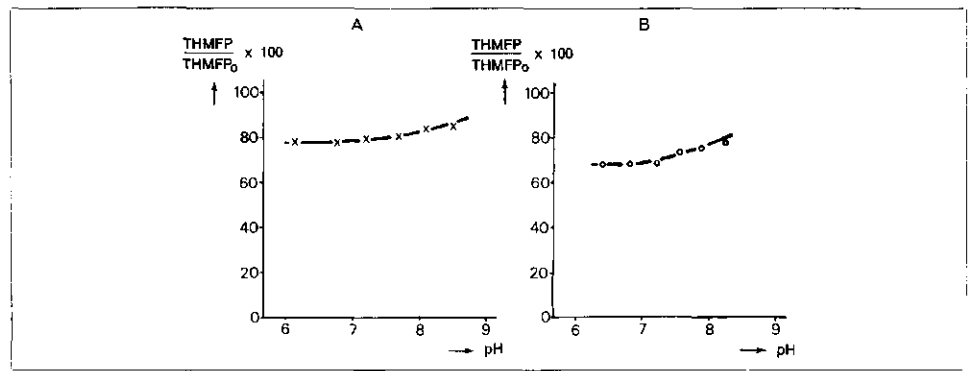
Bij de breekpuntchloring worden dus altijd relatief hoge THM-gehalten gevonden. Deze trihalomethanen dienen in de navolgende zuiveringsstappen zo veel mogelijk weer verwijderd te worden. De NV Waterleidingmaatschappij 'Noord-West Brabant' heeft hiervoor te Zevenbergen actieve koolfiltratie beschikbaar. Afb. 6 laat zien dat na 2000 bedvolumina er doorslag van THM optreedt. Eerst treedt doorslag van chloroform op, later beginnen ook de gebromeerde THM door te slaan. Wanneer er tijdelijk minder (of geen) THM in het influent van het koolfilter aanwezig zijn, treedt er na koolfiltratie elutie op. De relatief snelle doorbraak en elutie van THM maakt een eentraps koolfiltratie minder geschikt voor THM-verwijdering. Wellicht bieden toepassing van specifieke adsorptiemiddelen of intensieve beluchting hier betere mogelijkheden.

De verwijdering van precursors voor THM

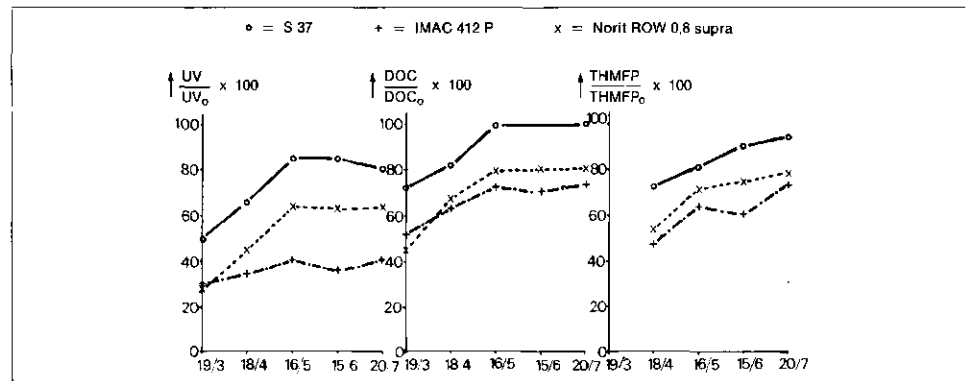
Een van de mogelijkheden om het gehalte aan THM te beperken is de verwijdering van precursors, voorafgaand aan de chloring. Dit is in principe mogelijk door processen, zoals coagulatie, actieve koolfiltratie en ionenwisseling. Enige resultaten voor precursorverwijdering uit Lekkanaal-



Afb. 6 - Verwijdering van trihalomethanen door actieve-koolfiltratie.



Afb. 7 - Invloed van coagulatie met ijzerzouten (A) en aluminiumzouten (B) op de THMFP van Lekkanaalwater.



Afb. 8 - Invloed van ionenwisseling en koolfiltratie op UV-extinctie, DOC en THMFP van Lekkanaalwater.

water door coagulatie met ijzer- en aluminiumzouten zijn gegeven in afb. 7. Door coagulatie met 4 mg/l Fe blijkt het precursorgehalte (gemeten als THMFP) met 15 - 20 % te worden verlaagd. Coagulatie met 2 mg/l Al geeft iets betere resultaten, vooral bij een pH lager dan 7. De THMFP neemt 20 - 30 % af. Door coagulatie met hydrolyserende metaalzouten wordt dus slechts een beperkte precursorverwijdering geëffectueerd. Tevens is de precursorverwijdering uit Lekkanaalwater door actieve koolfiltratie en ionenwisseling onderzocht. Afb. 8 geeft enige resultaten van op laboratoriumschaal uitgevoerde experimenten. De precursorverwijdering is bepaald aan de hand van

de afname van UV-extinctie, DOC en THMFP. De zwak basische ionenwisselaar S 37 blijkt veruit de slechtste precursorverwijdering te geven. Bij zeer korte looptijden van de filters geeft koolfiltratie met Norit ROW 0,8 supra de beste verwijdering maar al spoedig is dit het geval voor de sterk basische ionenwisselaar IMAC 412P (tegenwoordig ASMIT 265 N). Voor DOC en THMFP-verwijdering worden slechts gedurende korte looptijden van de filters verwijderingen van meer dan 50 % bereikt. Ook is de precursorverwijdering uit Biesboschwater door het Zevenbergse zuiveringsproces onderzocht. Aan ruwwater (A) flotaat (B), dubbellaagsflotaat (C) en drie koolfiltraten (D, E, F) zijn verschillende

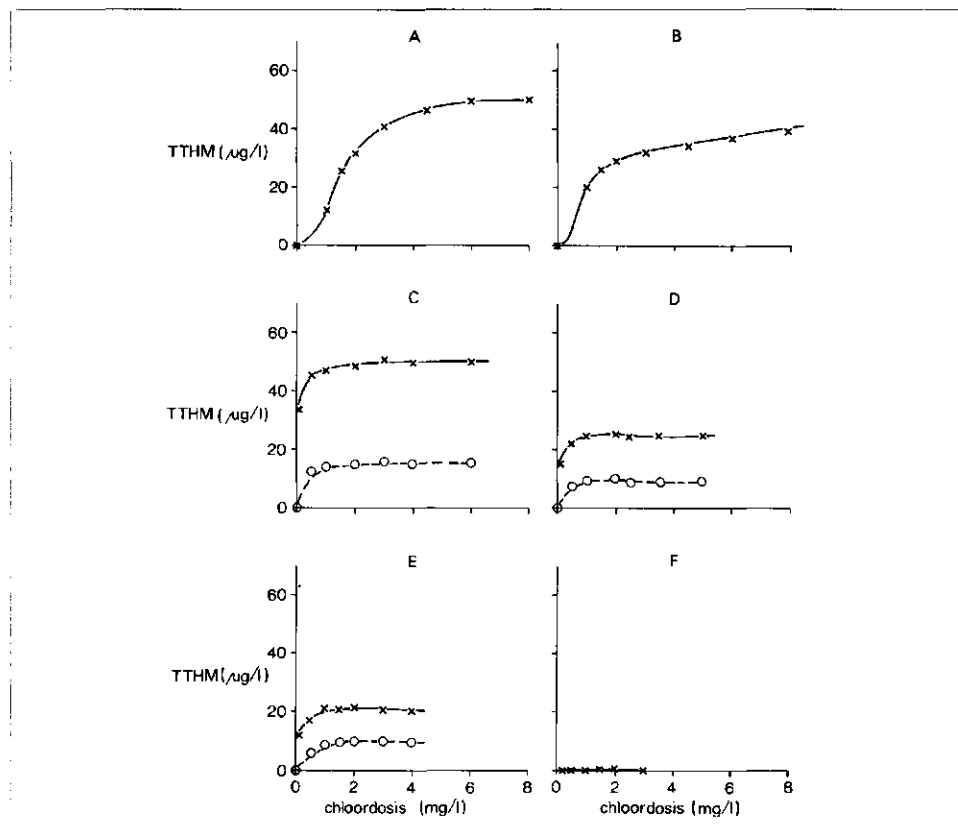
chloordoseringen toegevoegd. De THM-gehalten, als functie van de chloordosis, zijn gegeven in afb. 9. In ruw water wordt 50 µg/l THM gevormd. In het dubbellaags-filtraat, dat door de breekpuntchloring reeds 37 µg/l THM bevat, wordt door verdere chloring nog 13 µg/l THM gevormd, zodat ook hier de eindconcentratie 50 µg/l is. Door het vlokformings/vlokverwijderingsproces is dus geen precursorsverwij-

dering geëffectueerd. In koolfiltraat D en E wordt, bij verdere chloring, nog 9 µg/l THM nagevormd. In koolfiltraat F, waarvan het filter op het moment van bemonstering een looptijd van 2 weken had, zijn geen THM en precursors voor THM aanwezig.

Interessant is de samenstelling van de nagevormde THM bij verdere chloring van dubbellaagsfiltraat C en de koolfiltraten D

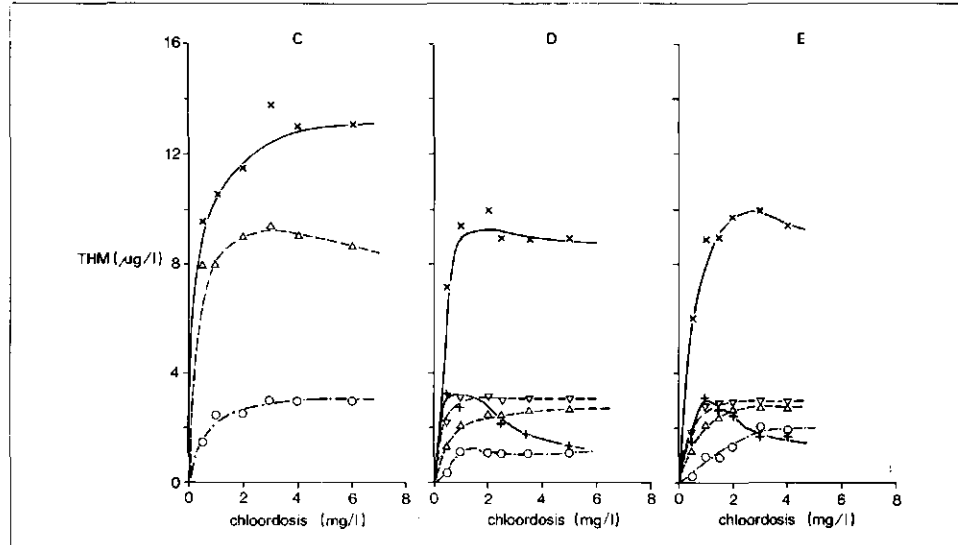
en E. Uit afb. 10 blijkt dat in het dubbellaagsfiltraat alleen CHCl₃ en CHBrCl₂ worden gevormd. In de koolfiltraten worden alle THM gevormd, waarbij CHBr₂Cl en CHBr₃ in de hoogste concentraties voorkomen. Na koolfiltratie treedt dus een verschuiving op naar de vorming van hoger gebromeerde THM.

Gezien de aard van deze verbindingen dient dit verschijnsel nader onderzocht te worden.



Afb. 9 - TTHM vorming en navorming als functie van de chloordosis voor verschillende zuiveringsstappen van het Zevenbergse zuiveringsproces (x = vorming; o = navorming).

Afb. 10 - Navorming van THM als functie van de chloordosis bij de chloring van het dubbellaags-filtraat en twee koolfiltraten. (x = TTHM; o = CHCl₃; Δ = CHBrCl₂; ▽ = CHBr₂Cl; + = CHBr₃).



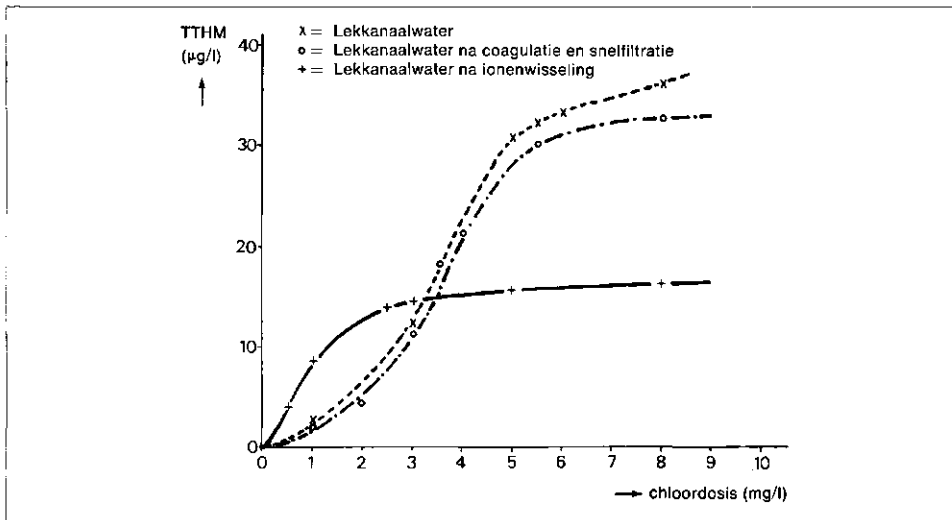
Beperking van het chloorgebruik

Een van de aanbevelingen van de werkgroep 'Problematiek van de Haloformaten' ter voorkoming van de THM-vorming is de toepassing van chloor aan het eind van de zuivering. Om de resultaten van deze aanbeveling nader te onderzoeken zijn chloringsexperimenten uitgevoerd met Lekkanaalwater, gecoaguleerd Lekkanaalwater en water na ionenwisseling. De resultaten zijn weergegeven in afb. 11. Uit de afb. blijkt dat bij lage chloordoseringen in het meest gezuiverde water de hoogste THM-gehalten voorkomen. Bij hogere chloordoseringen wijzigt dit beeld zich. Bij de nachloring van gezuiverd water geeft dus een relatief lage chloordosis aanleiding tot de vorming van hoge THM-gehalten. Bij de zuivering is het directe chloorgebruik voor de reactie met bv. ammonium nagenoeg nul geworden. Normaal is het precursorgehalte slechts voor ongeveer 50 % afgenomen. Het gedoseerde chloor reageert direct met de aanwezige precursors onder vorming van THM. De aanbeveling om de toepassing van chloor tot de laatste of één van de laatste zuiveringsstappen uit te stellen, leidt dus niet tot het gewenste resultaat. Om deze reden en gezien de verschuiving naar meer gebromeerde THM bij chloring na koolfiltratie is het gewenst de noodzaak van een nachloring nader te onderzoeken.

Wellicht kan in sommige gevallen zoals bij duinfiltratie nachloring volledig achterwege blijven, terwijl ook het gebruik van chloordioxyde voor de nadesinfectie overwogen kan worden.

Een goede indruk van de THM-vorming kan verkregen worden door bepaling van de breekpuntkromme. Afb. 12 geeft de breekpuntkromme en de THM-vorming voor IJsselmeerwater.

Het blijkt dat tot de top van de breekpuntkromme er nauwelijks THM worden gevormd. Bij een eventuele transportchloring met chloordoseringen tot in dit geval 2 mg/l zal de THM-vorming van ondergeschikt belang zijn daar het gedoseerde chloor met ammonium reageert tot chlooraminen, die veelal in staat zijn aangroei aan de leidingwand te voorkomen.



Afb. 11 - TTHM vorming in gezuiverd en ongezuiverd Lekkanaalwater.

Direct boven de top van de breekpuntkromme treedt een sterke THM-vorming op. Deze zet zich voort tot in dit geval een chloordosis van 6 mg/l. Daar voor breekpuntchloring de chloordosis altijd boven het knikpunt in de breekpuntkromme zal liggen, zal breekpuntchloring altijd samengaan met een sterke THM-vorming. Daarom moet er zo mogelijk naar gestreefd worden de breekpuntchloring te vervangen door een oxydatie van ammonium met behulp van biologische processen. Het rechter gedeelte van afb. 12 is van geen belang voor de praktijk.

Discussie

Uit de door het KIWA en de Nederlandse bedrijfstak uitgevoerde experimenten zijn de volgende conclusies te trekken:

- Door het verrichte onderzoek naar de neveneffecten van de chloring is een goede indruk verkregen over THM-, EOC₁-, en AOC₁-gehalten in drinkwater. Daarnaast zijn enige VOC₁ (Volatile Organic Chlorine) bepalingen uitgevoerd, waarvan de gehalten altijd hoger zijn dan de THM-gehalten.
- Eentraps koolfiltratie met een betrek-

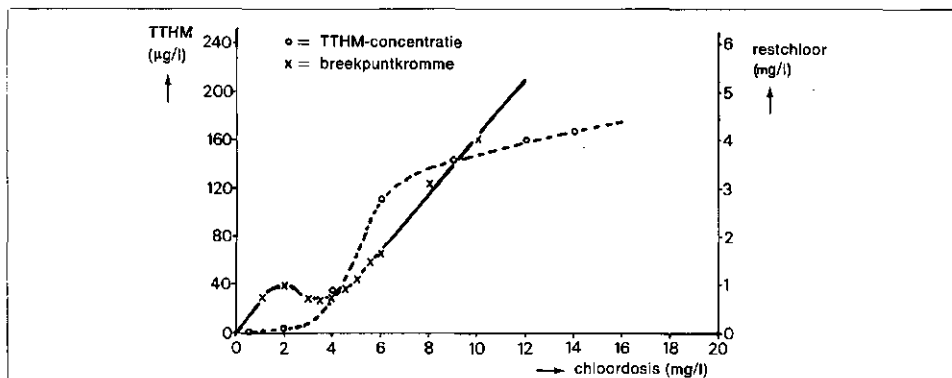
kelijk korte verblijftijd geeft slechts gedurende korte looptijden van de filters een goede THM-verwijdering. Betere resultaten zijn verkregen door een tweetraps koolfiltratie met langere contacttijden, terwijl wellicht ook door intensieve beluchting en toepassing van specifieke adsorptiemiddelen een goede THM-verwijdering is te behalen.

— Door coagulatie, koolfiltratie en ionenuitwisseling is slechts een beperkte precursorverwijdering te effectueren. Na adsorptie treedt bij verdere chloring een verschuiving op naar meer gebromeerde THM.

— Indien transportchloring wordt toegepast met een chloordosis onder de top van de breekpuntkromme worden nauwelijks THM gevormd. Daardoor krijgt de aanbeveling voor onderzoek naar de vervanging van de transportchloring een lagere prioriteit.

— Breekpuntchloring gaat altijd samen met een sterke THM-vorming. Waar mogelijk dient er naar gestreefd te worden ammonium door biologische processen te verwijderen. Indien procesomstandigheden dit niet toestaan dient een goede THM-verwijdering geëffectueerd te worden.

Afb. 12 - TTHM concentratie en restchloorgehalte bij de chloring van IJsselmeerwater.



— Nachloring geeft altijd relatief hoge THM-gehalten. Toepassing van chloor aan het eind van de zuivering geeft qua neveneffecten dus niet het beoogde resultaat. Daarom is het gewenst de toepassing van een nachloring nader te onderzoeken. Alle onderzoeken zijn ondertussen in een dusdanig stadium gekomen dat het wenselijk is gebleken over te gaan tot de instelling van de Commissie 'Neveneffecten van de Chloring'. Deze commissie onder voorzitterschap van drs. Oskam heeft als belangrijkste taak een 'state of the art' - rapport over de chloringsproblematiek te schrijven en zo nodig aanbevelingen voor verder onderzoek te formuleren.

Verantwoording

De door het KIWA uitgevoerde experimenten zijn mogelijk gemaakt door de bereidwilligheid van medewerkers van de NV Waterleidingmaatschappij 'Noord-West-Brabant', het Provinciaal Waterleidingbedrijf van Noord-Holland en de Duinwaterleiding van 's-Gravenhage. Dank gaat uit naar ing. J. A. M. van Paassen en E. Doornik voor hun technologische en analytische assistentie.

