

Actiefkoolfiltratie op ruw (anaeroob en anoxisch) grondwater; een robuuste barrière tegen organische microverontreinigingen?

Jantinus Bruins (WLN), Simon Dost (WMD)

In het ruwe grondwater van drinkwaterproductielocatie Noordbargeres worden diverse organische microverontreinigingen aangetroffen. Deze verontreinigingen zijn afkomstig uit agrarisch landgebruik, stedelijk gebied en industrie. Als gevolg van de aanwezige en mogelijk toekomstige organische microverontreinigingen, is vanuit drinkwaterbedrijf WMD de wens uitgesproken een robuuste barrière tegen microverontreinigingen te implementeren. Sinds oktober 2018 wordt op een anaerobe grondwaterbron met succes actiefkoolfiltratie toegepast. De toepassing bij een anoxische (nitraathoudende) grondwaterbron leverde echter, geheel onverwacht, een gecombineerd nitraatreductie/ijzeroxidatieproces op. Actiefkoolfiltratie op ruw water is hierdoor onaantrekkelijk geworden vanwege afzetting van ijzer(hydr)oxide op actieve kool.

Sinds de jaren 80 van de vorige eeuw, worden diverse organische microverontreinigingen, zoals onder andere 1,2-dichloorpropan, aangetroffen in het wingebed van drinkwaterproductielocatie Noordbargeres van Waterleidingmaatschappij Drenthe (WMD) [1]. Om 1,2-dichloorpropan te verwijderen zijn in het verleden intensieve beluchtingstorens (airstrippers) geplaatst. In de loop der jaren zijn ook lage concentraties van andere organische microverontreinigingen aangetroffen. Het wingebed van pompstation Noordbargeres is sterk heterogeen, zowel ten aanzien van de dikte en de doorlatendheid van de watervoerende lagen als in het vóórkomen van lokale kleilagen. Met betrekking tot toestroming richting het wingebed kan er sprake zijn van voorkeursstroombanen. Lokale kleilagen zorgen voor variaties in stroombanen richting de bronnen. Gezien de complexe bodemopbouw valt bijna niet te voorspellen hoe grondwaterstromingen richting de bronnen zich gedragen, waardoor ook niet te voorspellen is wanneer er zich nieuwe organische microverontreinigingen aandienen. Om deze redenen is vanuit WMD de wens uitgesproken om op Noordbargeres een robuuste barrière te implementeren tegen bekende en mogelijk nog onbekende organische microverontreinigingen.

Om een goede proceskeuze te maken is onderzocht welk type barrière het meest geschikt is om de bekende organische microverontreinigingen te verwijderen. Hiervoor is eerst onderzocht welke stoffen (zouden kunnen) voorkomen in het wingebed. Een projectgroep van WMD en WLN heeft een inventarisatie gemaakt. Vervolgens is op basis van literatuur- en modelonderzoek met het programma 'AquaPriori' [2] geëvalueerd welke techniek in theorie de hoogste verwijderingsrendementen bereikt. Uit deze analyse is gebleken dat actiefkoolfiltratie naar verwachting voor de meeste van deze stoffen beter werkt dan omgekeerde osmose-membraanfiltratie (RO). Op basis van laboratoriumexperimenten, 'expert judgement' en praktijkervaringen in Vlaanderen [3] is een voorkeur uitgesproken voor (volstroom) actiefkoolfiltratie op het ruwe water. Actiefkoolfiltratie op ruw grondwater kan voor WMD een aantal voordelen hebben;

- a. door eventuele toepassing direct op de bron kunnen hoge concentraties organische microverontreinigingen selectief worden verwijderd;
- b. in geval van strikte anaerobie zal het water geen of weinig deeltjes bevatten en hoeft het filter dus niet of nauwelijks te worden gespoeld;

- c. onder anaerobe omstandigheden zou 'biologie' niet of nauwelijks een rol spelen in het koolfilter, waardoor zich ook geen (of minder snel) ongewenste biomassa afzet op de kool;
- 4. bij volstroom actiefkoolfiltratie wordt de bedrijfsvoering van de bronnen eenvoudiger omdat er meer random geschakeld kan worden;
- e. (langdurige) stilstand van een anaeroob koolfilter is geen probleem. Dit in tegenstelling tot een aerob koolfilter (optreden ongewenste anaerobie, met mogelijke desorptie van organische microverontreinigingen en ongewenste microbiologie als gevolg);
- f. actiefkoolfiltratie op ruw water is niet eindstandig en het nadeel van uitspoeling van biomassa bij deze configuratie is dan dus ook niet van toepassing.

1,2-dichloorpropan (1,2-DCP) was een van de eerste microverontreinigingen (OMV) die in dit wingebed werd aangetroffen. 1,2-DCP werd echter effectief verwijderd met de eerder genoemde airstippers. Bentazon is in dit wingebed een snel opkomende OMV, die zonder maatregelen tot een overschrijding van de wettelijke norm zou kunnen leiden. Om bentazon, waarvan het gehalte snel toeneemt, te verwijderen en om ervaring op te doen met de techniek van actiefkoolfiltratie op ruw water is besloten een praktijktest uit te voeren op bronniveau.

Opzet praktijkproef

Op een van de ruwwaterstromen (bron 40) met een relatief hoog bentazongehalte (1,2 - 1,9 µg/l) is een mobiel filter geplaatst met actieve kool (afbeelding 1). Het ruwe grondwater gaat 'down flow' door het koolfilter en gaat vervolgens naar de klassieke grondwaterzuivering (voor- en nafiltratie) waar het (nog steeds anaerobe) ruwe bronwater gezamenlijk wordt behandeld met het ruwe bronwater uit de overige bronnen.

Beschrijving van de installatie



Afbeelding 1. Mobiel actiefkoolfilter op het anaerobe grondwater van bron 40

Het filter is rechtstreeks opgenomen in de ruwwaterleiding van de bron. Om een juiste verblijftijd te kunnen creëren en met hoger debiet te kunnen terugspoelen is de bronpomp toerengeregeld gemaakt. In een bovengrondse kast van hoge-dichtheid-polyethyleen (HDPE) (afbeelding 2) zijn handbediende afsluiters opgenomen, zodanig dat heel eenvoudig de stroomrichting kan worden omgekeerd en het spoelwater afgevoerd.



Afbeelding 2. HDPE-kast met handbediende afsluiters

Sinds oktober 2018 (>2,5 jaar) staat dit actieve koolfilter op bron 40. Dit filter heeft een oppervlakte van 4,15 m² en een koolbedhoogte van 3,6 m (koolinhoud 14,9 m³). Het filter is gevuld met de koolsoort Row 0,8 Supra van de firma Cabot. De kool heeft een zuurwassing ondergaan op de locatie van de leverancier. Hierdoor zijn de 'met zuur uitspoelbare metalen' verwijderd en was de pH bij aanvang van het onderzoek voldoende laag om het koolfilter, na uitspoeling van de 'fines' en de bacteriologische controles, direct in productie te nemen. Op drie verschillende plaatsen over de diepte van het koolbed kunnen watermonsters worden genomen ('tap boven', 'tap midden' en 'filtraat'). Gedurende de beschreven onderzoeksperiode van dit filter (oktober 2018 t/m februari 2021) was het gemiddelde productiedebiet 37 m³/u. Op basis van bovenstaande gegevens zijn de schijnbare contacttijden op de bovengenoemde monsternamenpunten respectievelijk 8, 16 en 24 minuten. De monsternamenpunten zijn op regelmatige basis bemonsterd en geanalyseerd op de volgende OMV's: bentazon, de dimeer van caprolactam, chloridazon-desfenyl, 1,2-dichloorpropaan en MCPP. In verband met de mogelijke invloed van opgeloste organische stoffen op de adsorptieprestaties van organische microverontreinigingen aan actieve kool is ook de parameter DOC (opgeloste organische stof, dissolved organic carbon) gemeten. Om ook ervaringen op te doen met het spoelen van een actiefkoolfilter op ruw water is het filter eenmalig, preventief, gespoeld. Ook de reactivatie van de actieve kool maakt deel uit van het onderzoek. In april 2020, na ongeveer 17 productiemaanden (passage van 29.000 koolbedvolumes op monsterpunt 'filtraat' en 87.000 op het monsterpunt 'tap boven'), is het koolfilter, na reactivatie, opnieuw in gebruik genomen en is het onderzoek vervolgd.

Kort voor de reactivatie van het koolfilter op bron 40 (februari 2020) is de koolfiltratie gestart op de nabijgelegen bron 39 (afstand ca. 100 m). De dimensies van het koolfilter op bron 39 zijn vergelijkbaar aan de dimensies van dat op bron 40.

Omdat er bij de koolfiltratie op bron 39 sprake was van een onverwachte complicaties (zie paragraaf *prestaties actieve koolfilter bron 39*) is vanaf eind juli 2020 op bron 39 eveneens een kolomproef gestart (afbeelding 3).

Deze kolom was in de periode juli - november 2020 gevuld met actieve kool (Row 0,8 Supra) en in de periode november 2020 - februari 2021 met filtergrind (1,2 - 2,4 mm). De diameter van de kolom is 10 cm en de kool- of filtergrindbedhoogte is 134 cm. De kolom beschikt over twee tappunten ('tap 1' en 'filtraat'). Gedurende het onderzoek was het gemiddelde debiet door de kolom; 44 l/h. De schijnbare contacttijd bij 'tap 1' (na 74 cm kool) is 8,7 minuten en bij tap 'filtraat' (na 134 cm kool) is 15 minuten en 58 seconden (15,8 minuten). De kolominstallatie is verder voorzien van een doseerinstallatie waarmee onder zuurstofloze omstandigheden een anaerobe nitraatoplossing gedoseerd kon worden.

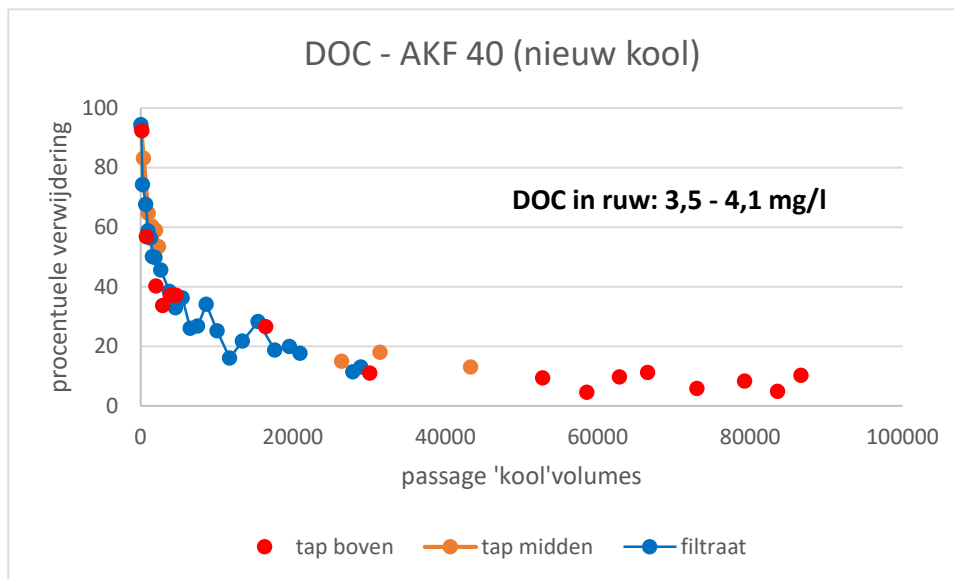


Afbeelding 3. Kolomproef actiefkoolfilter op het ruwe grondwater van bron 39

Prestaties actiefkoolfilter bron 40

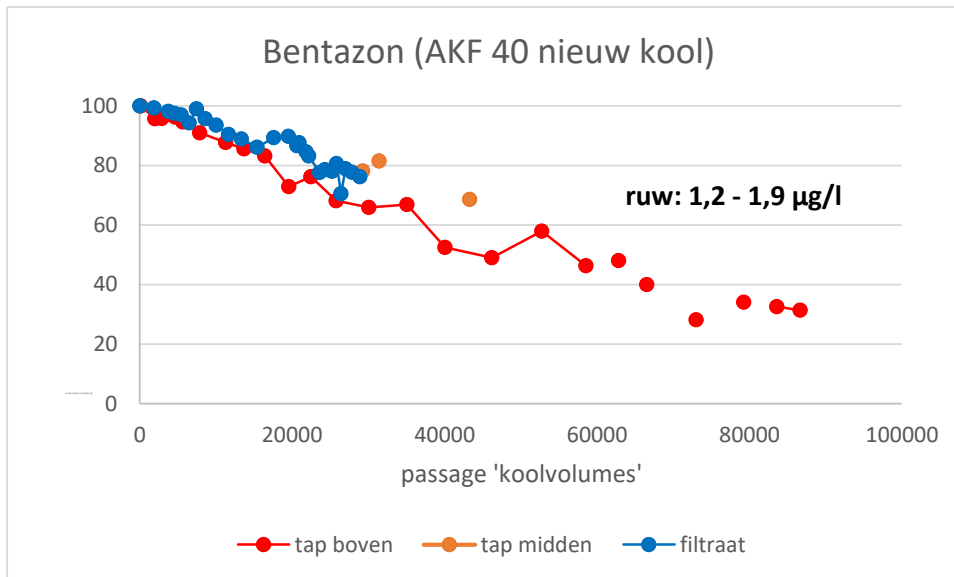
Op het ruwe water van bron 40 verliep het actiefkoolfiltratieproces goed en geheel volgens verwachting. Hoewel gedurende de gehele onderzoeksperiode geen drukvaltoename (indicatief voor filterverstopping) werd geconstateerd, werd het koolfilter wel eenmalig gespoeld om ervaring op te doen met spoelen onder zuurstofloze condities. Gebleken is dat een dergelijke spoeling zonder problemen kon worden uitgevoerd. Onderstaand zijn de adsorptieprestaties van de kool voor een aantal componenten weergegeven.

In afbeelding 4 is de adsorptie DOC, indicatief voor 'Natuurlijk Organisch Materiaal - NOM, zoals b.v. humuszuren) uitgezet tegen de passage van koolbedvolumes.



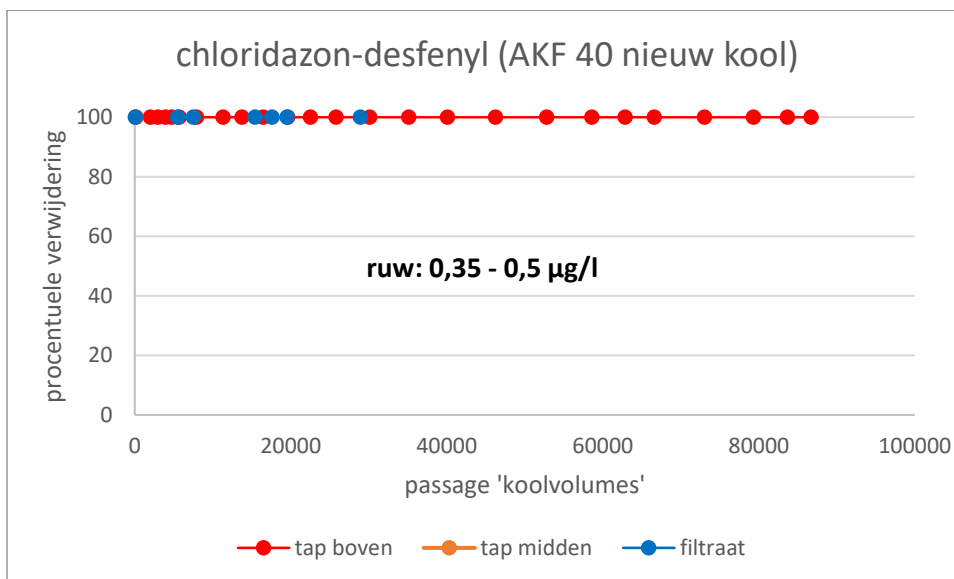
Afbeelding 4. Adsorptie DOC aan actieve kool, uitgezet tegen het aantal koolbedvolumes (bron 40)

Uit bovenstaande grafiek blijkt dat de kool relatief snel 'verzadigd' is met DOC. De restverwijdering van DOC aan het einde van de looptijd ('tap boven') is gemiddeld 10 procent. Dit beeld wordt doorgaans ook waargenomen bij aerobe koolfiltratie onder vergelijkbare watertemperaturen. Wat opvalt is dat de verwijdering op de drie tappunten, na passage van een vergelijkbaar aantal koolbedvolumes, redelijk vergelijkbaar is. Dit zou kunnen betekenen dat de contacttijd tussen 8 en 24 minuten geen grote invloed heeft op de DOC-adsorptie. In afbeelding 5 t/m 7 zijn voor respectievelijk bentazon, chloridazon-desfenyl en 1,2-dichloorpropanaan de kooladsorptieprofielen weergegeven. Bentazon (afbeelding 5) is in relatief hoge concentraties aanwezig in deze bron; 1,2 tot 1,9 $\mu\text{g/l}$. Hoewel het aantal 'koolbedpassages' tot de reactivatie van de kool op het monsterpunt 'filtraat' duidelijk lager lag dan die op het monsterpunt 'tap boven', zijn er op basis van deze grafiek indicaties dat een contacttijd van 8 tot 24 minuten invloed kan hebben op de adsorptie van bentazon.



Afbeelding 5. Adsorptie bentazon aan actieve kool, uitgezet tegen het aantal koolbedvolumes (bron 40)

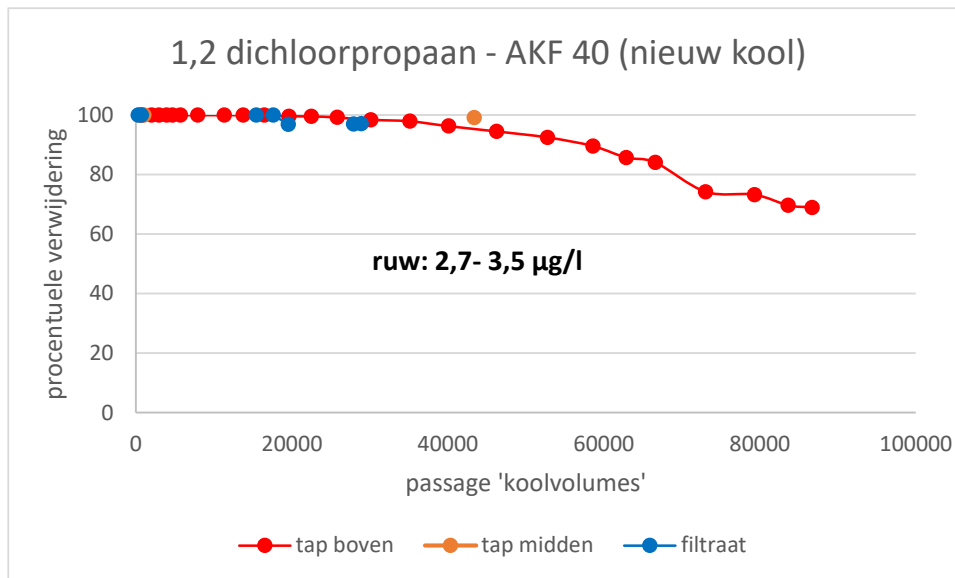
In afbeelding 6 is de adsorptie van chloridazon-desfenyl (een metaboliet van chloridazon) uitgezet tegen de passage van koolbedvolumes.



Afbeelding 6. Adsorptie chloridazon-desfenyl aan actieve kool, uitgezet tegen het aantal koolbedvolumes (bron 40)

Chloridazon-desfenyl wordt tot 87.000 koolbedvolumes (het moment van reactivatie) nog steeds volledig verwijderd door de kool. Net als bij DOC zijn er ook in dit geval geen aanwijzingen dat de contacttijd van 8 tot 24 minuten invloed heeft op de adsorptie.

Afbeelding 7 toont de adsorptie van 1,2-dichloorpropaan.



Afbeelding 7. Adsorptie 1,2-dichloorpropaan aan actieve kool, uitgezet tegen het aantal koolbedvolumes (bron 40)

Op het monsterpunt 'tap boven', begint de doorslag van 1,2-dichloorpropaan na ongeveer 40.000 koolbedvolumes. Het monsterpunt 'filtraat' had op het moment van de reactivatie een passage van 29.000 koolbedvolumes en 1,2-dichloorpropaan werd op dit monsterpunt nog vrijwel volledig verwijderd. Of de contacttijd invloed heeft op de adsorptie van 1,2-dichloorpropaan kan nog niet worden vastgesteld.

Resumerend wordt geconcludeerd dat de adsorptie van de gemeten organische microverontreinigingen op het ruwe water van bron 40 goed en geheel volgens verwachting is verlopen. De onderzochte stoffen zullen waarschijnlijk niet bepalend zijn voor de reactivatiefrequentie van de kool in de full scale-installatie. Dit is gebaseerd op basis van de combinatie van de adsorptieprofielen en de verwachte concentraties van deze organische microverontreinigingen in de totale ruwwaterstroom. De reactivatiefrequentie moet dan ook worden vastgesteld op grond van andere criteria (regeneerbaarheid kool in relatie tot de standtijd, praktische omstandigheden, etc.).

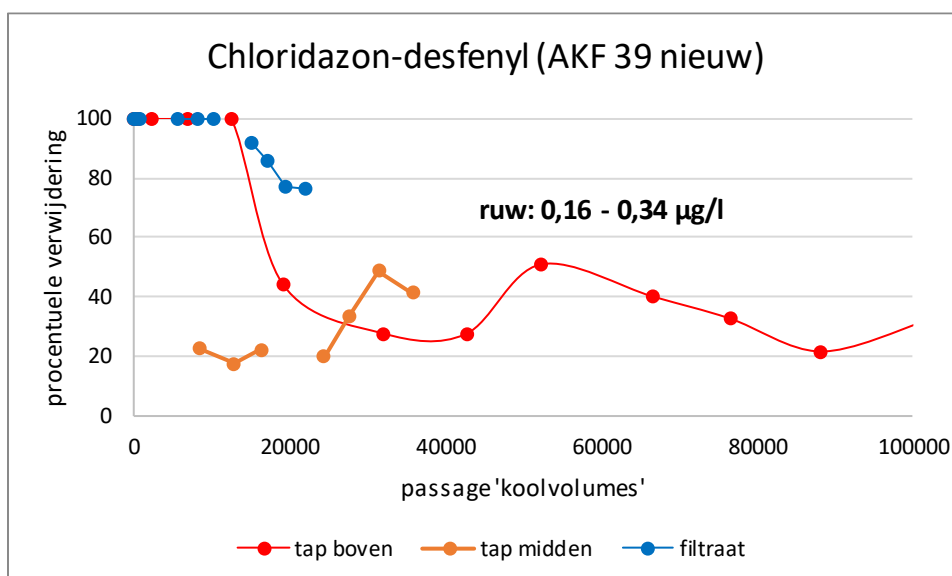
Prestaties actiefolfilter bron 39

Het onderzoek op bron 40 heeft een vervolg gekregen met een actiefkoolfilter op de nabijgelegen bron 39 (start februari 2020). De ervaringen met het koolfiltratieproces op deze bron staan in schril contrast met die op bron 40. Enige weken na de opstart nam de drukval over het filter fors toe. Uit een inspectie van het koolfilter werd duidelijk dat de weerstand over het filter werd veroorzaakt door afzetting van ijzer(hydr)oxide op de kool (afbeelding 8).



Afbeelding 8. $Fe(OH)_3$ op kool en mangat van het filter op bron 39

De voortdurende afzetting van ijzer(hydr)oxide op de kool zorgde ervoor dat het koolfilter zeer regelmatig gespoeld moest worden, maar desondanks verslechteren de adsorptieprestaties dramatisch. Vergelijk hiervoor de adsorptie van chloridazon-desfenyl van bron 39 (afbeelding 9) met die van bron 40 (afbeelding 6). Door de hoge spoelfrequentie en de verslechterde adsorptieprestaties wordt koolfiltratie op ruw, anoxisch grondwater duidelijk een stuk minder aantrekkelijk.



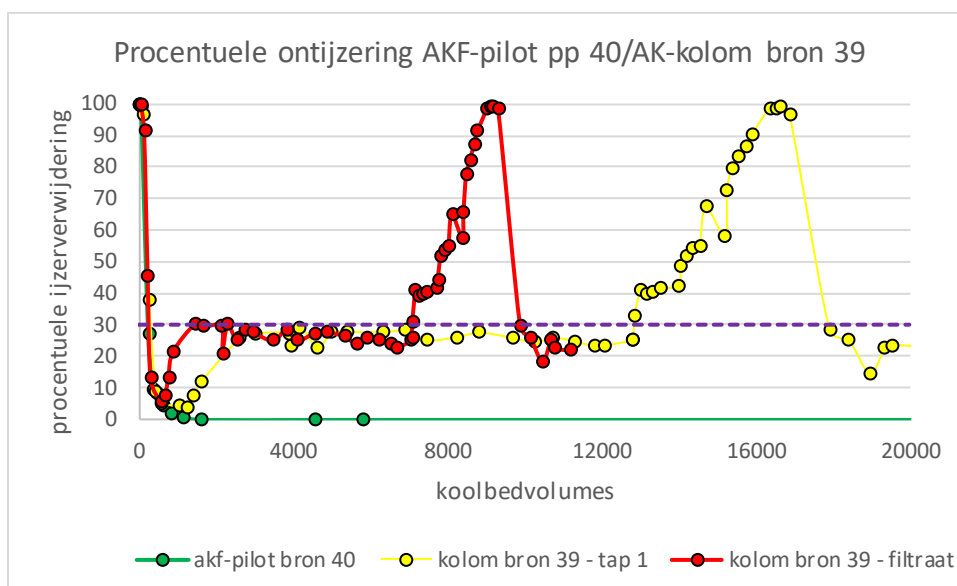
Afbeelding 9. Adsorptie chloridazon-desfenyl aan actieve kool, uitgezet tegen het aantal koolbedvolumes (bron 39)

Nadat was uitgesloten dat zuurstof van buiten de filtratieketel kon binnentreden en/of zuurstof werd aangevoerd met het ruwe water, werd gezocht naar verschillen tussen het ruwe water van bron 39 en bron 40 die het ontijzeringsfenomeen konden verklaren. Dit verschil werd gevonden in de aanwezigheid van een (zeer) geringe hoeveelheid nitraat ($0,3 - 0,8 \text{ mg/l NO}_3^-$) in het ruwe water van bron 39. In het ruwe water van bron 40 werd geen nitraat aangetroffen. Door de aanwezigheid van nitraat is het ruwe water van bron 39 dus anoxisch, terwijl het ruwe water van bron 40 anaeroob is. De hypothese was dat door reductie van nitraat het vrijkomende 'zuurstof' beschikbaar komt voor oxidatie van Fe^{2+} uit grondwater. Het gecombineerde proces van nitraatreductie en Fe^{2+} -oxidatie (bekend als het NRFO-proces) kan op biologische en/of chemische wijze plaatsvinden [4], [5], [6], [7]. Om het verloop van dit NRFO-proces nader te kunnen bestuderen is een vervolgonderzoek uitgevoerd

met een kolom (afbeelding 3). De eerste fase van dit onderzoek vond plaats met actieve kool in de kolom en hierna werd eenzelfde test uitgevoerd met filtergrind. De laatste test is gedaan om na te gaan of actieve kool (dat aanvankelijk een reductief karakter heeft), de NRFO-reactie katalyseert of zelfs essentieel is voor het verloop. Gedurende deze onderzoeken werd, onder strikt anaerobe condities, een zuurstofloze nitraatoplossing gedoseerd.

Nitraatdosering kolomproef met actieve kool en filtergrind (bron 39)

In afbeelding 10 is de (procentuele) ontijzering in de kolomproef met actieve kool op bron 39 weergegeven. De aanwezigheid van 0,3 tot 0,8 mg nitraat per liter zou bij volledige benutting van het aanwezige zuurstof kunnen resulteren in een (fysisch-chemische [8]) oxidatie van 1,7 tot 4,4 mg/l Fe^{2+} . Dit is gemiddeld 3,1 mg/l ijzer. Bij een gemiddelde ijzerconcentratie van 13 mg/l in het ruwe water zou gemiddeld dus bijna 25 procent van het aanwezige Fe^{2+} geoxideerd kunnen worden. De paarse stippellijn in grafiek 6 geeft de gemiddelde ontijzering weer in het actiefkoolfilter van bron 39.



Afbeelding 10. Procentuele ontijzering in actiefkoolfilter en koolkolom bron 39 en actiefkoolfilter bron 40

In afbeelding 10 is te zien dat de ijzerverwijdering in zowel het actiefkoolfilter van bron 40 (groene lijn), als ook de ijzerverwijdering in de actiefkoolkolom van bron 39 aanvankelijk, maar kortstondig, 100 procent is. Dit wordt veroorzaakt doordat een geringe hoeveelheid Fe^{2+} kan adsorberen aan vers ge(re)activeerde kool. Wanneer alle adsorptieplaatsen voor Fe^{2+} bezet zijn, wordt in principe geen ijzer meer verwijderd (zie groene lijn akf-pilot bron 40 in afbeelding 10). In ongeveer twee weken stijgt de ontijzering in de koolkolom van bron 39 vervolgens van 0 naar 20 tot 30%. Dit ligt iets hoger dan de ontijzering die, op basis van de beschikbare hoeveelheid zuurstof in nitraat, verwacht mag worden (bijna 25%). Dit zou echter verklaard kunnen worden door de adsorptie van Fe^{2+} aan de (nieuw)gevormde ijzer(hydr)oxide. Vervolgens stabiliseert de ontijzering tussen 20 en 30 procent (afhankelijk van het nitraat- en ijzergehalte in het ruwe water). De geleidelijke stijging naar deze ontijzering is een eerste aanwijzing dat hier (deels) sprake kan zijn van een biologisch proces. In de literatuur [4], [6] wordt vermeld dat verschillende bacteriesoorten hier een rol in kunnen spelen, onder andere uit de familie *Gallionellaceae*. In bron 39 zijn bacteriën uit deze familie, in relatief grote

aantallen, aangetroffen. Overigens zijn deze bacteriën ook aangetroffen in bron 40, wat tevens aan lijkt te tonen dat de aanwezigheid van nitraat in ieder geval een voorwaarde is voor dit ontijzeringsproces. Het aantreffen van dit type bacterie doet echter wel vermoeden dat het ruwe water van beide bronnen in meer of mindere mate beïnvloed wordt door freatische grondwaterstromen. Om na te gaan wat het effect is van een hogere concentratie nitraat, zijn doseertesten uitgevoerd. Een hogere nitraatconcentratie resulteerde in een toenemende (procentuele) ontijzering (zie grafiek 6). Op het moment dat een (stoichiometrische) overmaat nitraat werd gedoseerd, werd ook nitraat gemeten in het filtraat. Blijkbaar wordt alleen het reeds aanwezige nitraat aangewend om ijzer (II) te oxideren.

Tot slot werd het bovenstaande onderzoek herhaald met filtergrind in de kolom. Tijdens dit onderzoek bleek het ontijzeringspatroon vergelijkbaar aan dat bij de kolom gevuld met actieve kool. Hieruit kan worden geconcludeerd dat actieve kool geen katalytische werking heeft op de nitraatreductie/ijzeroxidatiereactie. Een verhoging van de nitraatconcentratie resulteerde ook hier in een toenemende ijzeroxidatie.

Hoewel er in dit onderzoek aanwijzingen zijn dat het NRFO-proces kan plaatsvinden zullen WMD en WLN samen met de TU Delft aanvullend onderzoek uitvoeren om deze hypothese te toetsen.

WMD realiseert momenteel een eindstandige volstroom-actiefkoolinstallatie op rein water (operationeel zomer 2022).

Conclusies

Op basis van dit onderzoek kan geconcludeerd worden dat:

- anaerobe actiefkoolfiltratie voor de onderzochte organische microverontreinigingen (bentazon, de dimeer van caprolactam, chloradizon-desfenyl, 1,2-dicloorpropaan en MCPP) een robuuste barrière is gebleken.
- tijdens anoxische (nitraathoudende) actiefkoolfiltratie sprake is ijzeroxidatie op basis van het nitraatreductie-ijzeroxidatieproces (NRFO-proces).
- ijzeroxidatie leidt tot weerstandstoename in het filter (t.g.v. afzetting van Fe(OH)₃) en een forse toename van de frequentie van filterspoelingen.
- de aanwezigheid van ijzerhydroxide op de actieve kool een substantiële verslechtering van de adsorptieprestaties van kool veroorzaakt.

Op basis van dit onderzoek kan geconcludeerd worden dat anoxische (nitraathoudende) actiefkoolfiltratie geen robuuste barrière is tegen organische microverontreiniging.

Referenties

1. Noordink, M. (2020). *Barrière organische microverontreinigingen op pompstation Noordbargeres - Technologische onderbouw en proceskeuze*. WLN
2. AquaPriori (2017). <https://www.kwrwater.nl/projecten/aquapriori/>
3. Joris, K., Huysman, K., Pidpa, K. (2019-2020). *Mondelinge en schriftelijke informatie*.
4. Liu et al. (2019). 'Microbially mediated coupling of nitrate reduction and Fe(II) oxidation under anoxic conditions'. *FEMS Microbiology*, 95.
5. Price et al. (2017). 'Nitrate-Dependent Iron Oxidation A potential Mars metabolism'. *Frontiers in microbiology*.

6. Nordhoff, M. et al. (2017). 'Insights into Nitrate-reducing Fe(II) oxidation mechanisms through analysis of cell-mineral associations, cell encrustation and mineralogy in the chemolithoautotrophic enrichment culture KS'. *Applied and environmental microbiology*, 83.
7. Schaedler, F. et al. (2018). 'Microbially mediated coupling of Fe en N cycles bij nitratereducing Fe(II)-oxidizing bacteria in littoral freshwater sediments'. *Applied and environmental microbiology*, 84.
8. Moel, P.J. de, Verberk, J.Q.J.C., Dijk, J.C. van (2012). *Drinkwater - principes en praktijk*. Water Management Academic Press, 2012.