

Een veelbelovende nieuwe methode om met ozon medicijnresten in rwzi-effluent om te zetten

Tonke van de Pol (ELIQUO-W&E), Maaïke Hoekstra, Jeremy Versteegh en Ronald Koolen (Hoogheemraadschap Hollands Noorderkwartier), Martin Spruijt (PWNT)

Hoogheemraadschap Hollands Noorderkwartier heeft besloten de demonstratie-installatie op rwzi Wervershoof voor de verwijdering van medicijnresten uit te rusten met het Roturi-systeem voor het inbrengen van ozon. Dit besluit is gebaseerd op het resultaat van een pilotonderzoek, uitgevoerd in het najaar van 2020. Bij een ozondosering tussen 0,25 en 0,6 gO₃/gDOC werd voor zeven van de elf gidsstoffen een afbraakrendement van meer dan 70% behaald en bleef de bromaatconcentratie onder de 5 µg/l. Momenteel wordt op de demonstratie-installatie op de rwzi Wervershoof een capaciteit van 700 m³/uur gerealiseerd.

Hoogheemraadschap Hollands Noorderkwartier (HHNK), N.V. PWN Waterleidingbedrijf Noord-Holland en PWN Technologies (PWNT) werken samen aan het project Ge(O)zond Water [1], [2], [3]. Momenteel realiseert HHNK een demonstratie-installatie op rwzi Wervershoof, voor de afbraak van medicijnresten met ozon. In de ontwerpfase van deze demonstratie-installatie is tussen augustus en december 2020 het functioneren van het Roturi-systeem onderzocht in een pilot (zie afbeelding 1). Bij de Roturi-technologie van de Duitse firma up2e! wordt ozonhoudend gas fijn en gelijkmatig verdeeld door een in het leidingwerk ingebouwde, snel roterende schijf. Het systeem wordt al jarenlang toegepast bij de behandeling van industrieel afvalwater.



Afbeelding 1. De pilot op rwzi Wervershoof

Onderzoeksdoelen

In het pilotonderzoek lag de focus op de afbraak van medicijnresten (gidsstoffen, zoals gedefinieerd door het ministerie van Infrastructuur en Waterstaat [4]). Daarnaast is ook gekeken naar de vorming van bromaat. Het bromide in het rwzi-effluent kan door ozon worden omgezet in bromaat, een verdacht carcinogene stof voor de mens. Vooruitlopend op de normstelling door het ministerie wordt

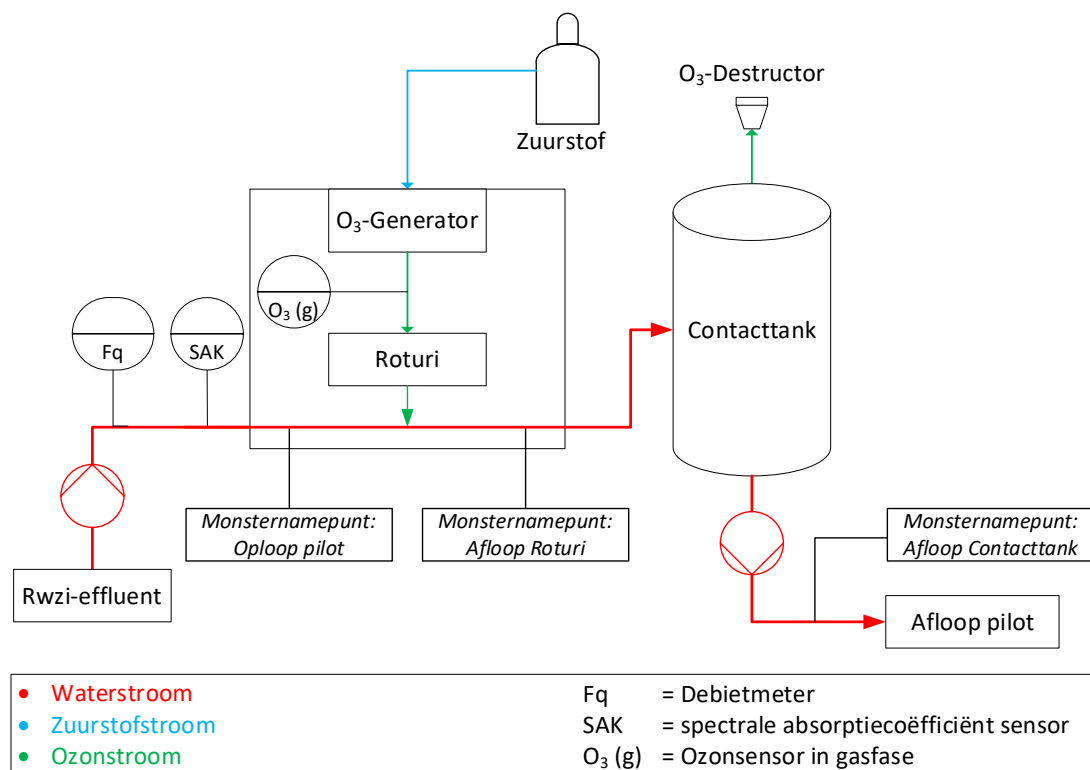
in dit onderzoek een bromaatconcentratie van minder dan 5 microgram per liter gehanteerd als maximumwaarde. Hierbij wordt de bromaatnorm voor desinfectie van drinkwater met ozon gevolgd.

Het pilotonderzoek naar de werking van het Roturi-systeem had de volgende onderzoeksdoelen:

- Effect vaststellen van de ozondosering op de afbraak van medicijnresten en de vorming van bromaat
- Vaststellen van de optimale ozondosering, voor >70% afbraak van medicijnresten en vorming van <5 µg/l bromaat
- Onderbouwen van de keuze voor het plaatsen van de Roturi in de demonstratie-installatie.

Beschrijving van de installatie

De pilot werd continu bedreven en behandelde het effluent van rwzi Wervershoof met een debiet van 10 m³/u. Afbeelding 2 geeft een schematisch overzicht van de pilotinstallatie. De pilot was voorzien van een besturingssysteem waar het debiet, de ozondosering en de verblijftijd in de contacttank instelbaar waren. De ozonconcentratie in de gasfase werd gemeten als controle op de ozondosering. Online data werden gelogd en gebruikt voor dataverwerking.

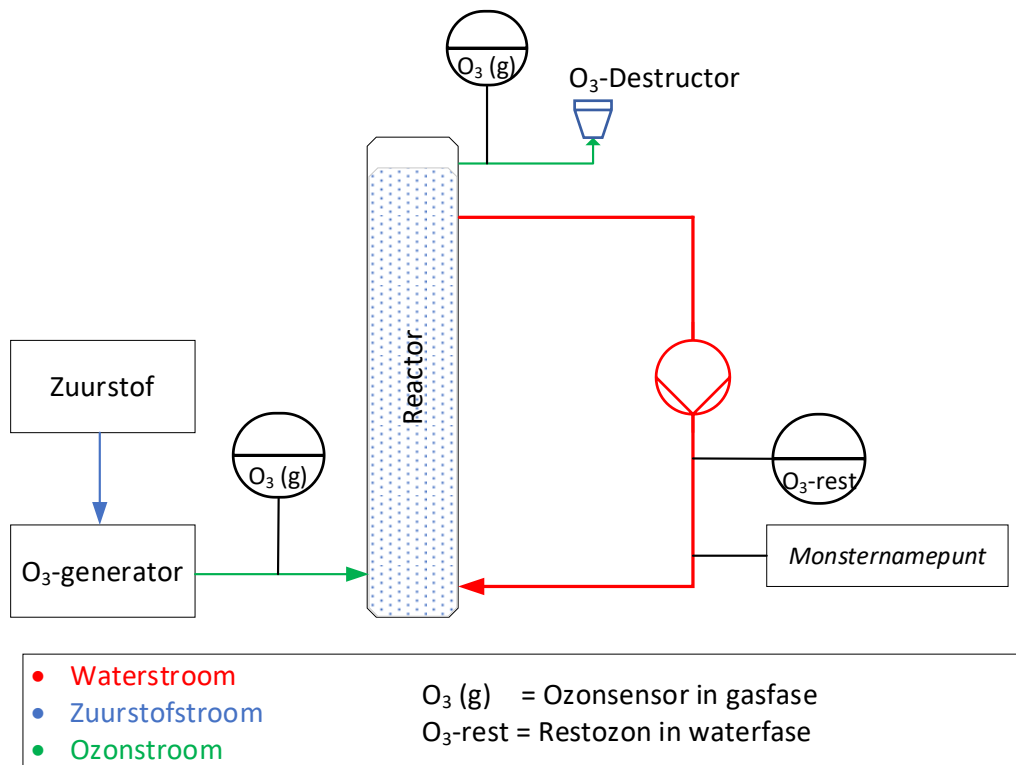


Afbeelding 2. Schematisch overzicht van de Roturi-pilot

Voor het genereren van referentiewaarden voor de afbraak van medicijnresten zijn metingen met een bellencolom op laboratoriumschaal, een conventionele ozon-inbrenge-technologie, gebruikt (hierna: laboratorium-referentietechnologie) [5]. Met hetzelfde afvalwater en dezelfde ozondosering zijn de afbraak van medicijnresten en de vorming van bromaat bepaald.

De experimenten met de laboratorium-referentietechnologie zijn batchgewijs uitgevoerd bij Het Waterlaboratorium (HWL) in Haarlem. Een schematisch overzicht van het proces is te zien in afbeelding

3. Om een ozon-massabalans op te stellen was de pilot uitgerust met ozonsensoren om de ozonconcentratie van het in- en uitgaande gas en de rest-ozonconcentratie in de waterfase te meten.



Afbeelding 3. Schematisch overzicht van de laboratoriumschaal-bellenkolom

Effluentmatrix rwzi Wervershoof

In tabel 1 is de compositie van de effluentmatrix op rwzi Wervershoof, gemeten tijdens de pilotexperimenten, weergegeven.

Tabel 1. Compositie effluentmatrix rwzi Wervershoof

Nitriet	0,10 - 0,18	mg NO ₂ ⁻ N/l
CZV (chemisch zuurstofverbruik)	25-36	mg CZV/l
DOC (opgeloste organische koolstof)	8-17	mg DOC/l
Bromide	220 - 390	µg Br ⁻ /l
Bromaat	<0,5	µg BrO ₃ ⁻ /l

De ammoniumconcentratie in het rwzi-effluent is niet door het laboratorium bepaald. Online metingen in de beluchtingstanks van de rwzi gaven waarden tussen 1 en 8,4 mgNH₄-N/l (gemiddeld 2,8 mgNH₄-N/l) gedurende de testperiode.

Experimentopzet

De effluentmatrix van rwzi Wervershoof is zowel zonder als met kunstmatige verhoging van de concentratie van medicijnresten behandeld met ozon. De kunstmatige verhoging betrof een factor 100 ten opzichte van de detectielimiet om een afbraakrendement van 99% te kunnen meten.

De laboratoriumschaal-referentietechnologie is gebruikt om referentiewaarden te genereren voor de omzetting van medicijnresten. Het Roturi-systeem zal in het ontwerp worden opgenomen als het minimaal deze omzetting realiseert. De werking van de inbrengsystemen zullen op basis van dit pilotonderzoek niet met elkaar vergeleken worden.

Voor de laboratorium-referentietechnologie is een ozon/DOC-opname en voor de Roturi-installatie een ozon/DOC-dosering gehanteerd. Bij het experiment op laboratoriumschaal is de overdracht van ozon naar de waterfase (ozonopname) bepaald door het meten van de in- en uitgaande concentratie ozon in de gasfase. In de pilot is de uitgaande ozonconcentratie in de gasfase niet gemeten. Daarom is voor de pilot de dataverwerking gebaseerd op de ozondosering. De experimenten zijn uitgevoerd met een range van 0,2 tot 1,2 gO₃/gDOC aan ozondoseringen/ozonopname. De ozon/DOC-ratio (gO₃/gDOC) is berekend op basis van door het laboratorium gemeten DOC-gehalten van het te behandelen effluent.

Monstername

Tijdens de experimenten zijn monsters genomen van de oploop van de pilotinstallatie (effluentmatrix), afloop-Roturi en afloop-contacttank. Om verdere oxidatie van medicijnresten in de monsterflessen te voorkomen, is natriumsulfiet als reductor toegevoegd.

De monsters zijn door een geaccrediteerd lab (NEN-EN-ISO/IEC 17025) geanalyseerd op concentraties van medicijnresten, nitriet, DOC, bromide en bromaat.

Bepaling afbraak medicijnresten

De afbraak van medicijnresten in de zuivering Wervershoof is buiten beschouwing gelaten. Het effect van de ozoninbreng met het Roturi-systeem op het rwzi-effluent was onderwerp van het onderzoek.

Voor de bepaling van de afbraak van medicijnresten is de richtlijn van STOWA en het ministerie van Infrastructuur en Waterstaat (IenW) gevolgd (voorlopige werkinstructie monstername en chemische analyse medicijnresten in huishoudelijk afvalwater [1]). In deze richtlijn staan de volgende elf gidsstoffen benoemd: carbamazepine; diclofenac; hydrochlorothiazide; propranolol; sotalol; sulfamethoxazol; trimethoprim; azithromycine; claritromycine; metropolol; de som 4,- en 5-methylbenzotriazole. Voor de eerste zeven componenten zijn gedurende het onderzoek veelal de hoogste afbraakrendementen behaald. De in dit artikel weergegeven resultaten zijn gebaseerd op deze zeven gidsstoffen.

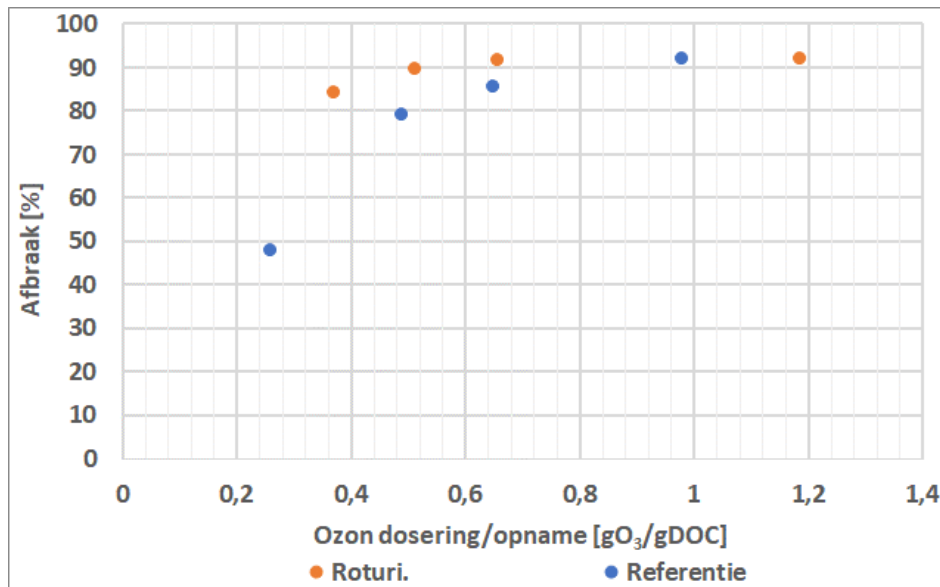
Verblijftijd

De verblijftijd in het leidingwerk van de pilot was 65 seconden. Met de contacttank kon de verblijftijd in de pilotinstallatie met 10 minuten verlengd worden, om oxidatie met restozon mogelijk te maken. Bij lage ozondoseringen (tot circa 0,6 gO₃/gDOC) bleek bij een verblijftijd van 65 seconden geen meetbare restozon in het water aanwezig te zijn. Hogere ozondoseringen gaven wel restozonconcentraties. Het effect van een verlengde verblijftijd met een contacttank op de afbraak van medicijnresten kon voor hogere ozondoseringen niet worden aangetoond.

De gegevens in dit artikel betreffen data na de Roturi en vóór de contacttank, dus met een verblijftijd van 65 seconden.

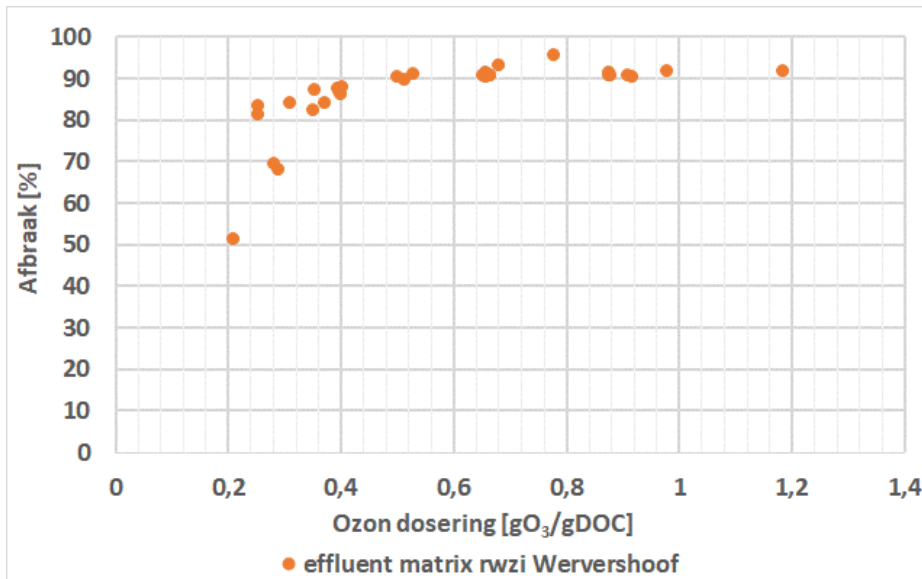
Afbraak van medicijnresten

Afbeelding 4 geeft de afbraak van medicijnresten in relatie tot de ozondosering weer, voor zowel de pilot als de laboratorium-referentietechnologie, waarbij dezelfde effluentmatrix is behandeld.



Afbeelding 4. Afbraak van medicijnresten (%) in relatie tot ozondosering (gO₃/gDOC) voor de Roturi (oranje punten) en de laboratorium-referentietechnologie (blauwe punten). Resultaten behaald met dezelfde effluentmatrix van rwzi Wervershoof

Afbeelding 5 laat een duidelijke relatie zien tussen de ozondosering en de afbraak van medicijnresten voor het Roturi®-inbrengsysteem. De experimenten zijn uitgevoerd met de effluentmatrix van rwzi Wervershoof.



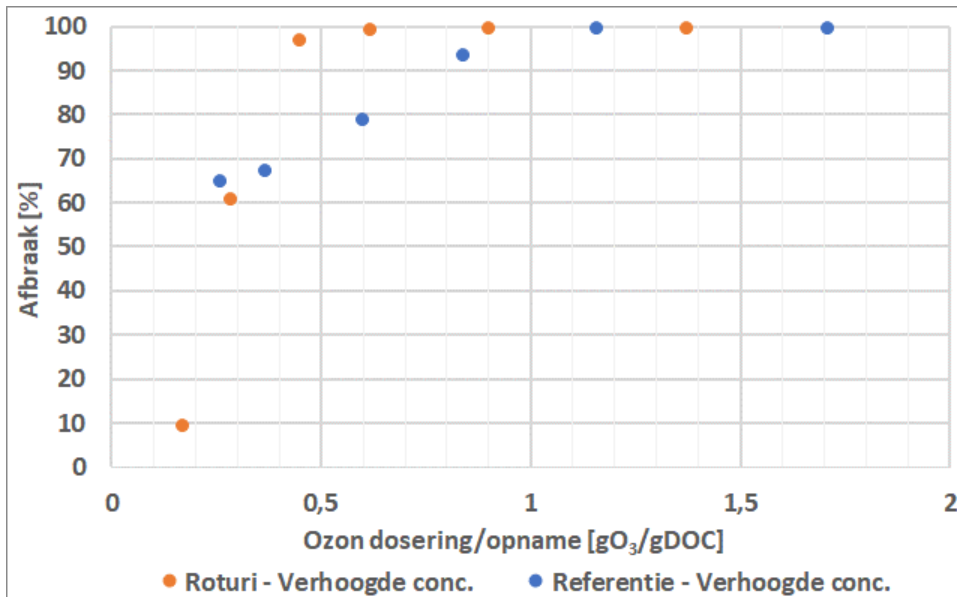
Afbeelding 5. Afbraak van medicijnresten (%) in relatie tot ozondosering (gO_3/gDOC) voor de pilotinstallatie, experimenten uitgevoerd met de effluentmatrix rwzi Wervershoof

De resultaten laten een duidelijke relatie zien tussen de ozondosering en de afbraak van medicijnresten. Het Roturi-systeem voldoet aan de referentiewaarden behaald met de laboratorium-referentietechnologie. Bij een ozondosering van $0,6 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$ behaalt het Roturi-systeem een afbraakrendement van meer dan 70%. Om dit in perspectief te plaatsen: voor Duitse en Zwitserse installaties ligt de gangbare ontwerpwaarde voor conventionele praktijkinstallaties (ozoninbreng met diffusors in een contacttank) rond de $0,6 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$ [4].

Vanwege de detectielimiet van de bepalingsmethode voor medicijnresten konden afbraakrendementen boven 90% niet worden vastgesteld.

Kunstmatig verhogen van concentratie medicijnresten

Om het maximale afbraakrendement van de inbrengsystemen te onderzoeken zonder de beperking van een detectielimiet zijn de concentraties medicijnresten in de effluentmatrix kunstmatig verhoogd. De elf gidsstoffen zijn aan de effluentmatrix toegevoegd tot een factor 100 boven de detectiegrens, waarmee een afbraakrendement tot 99% behaald kon worden. Afbeelding 6 geeft de resultaten weer van dit experiment.

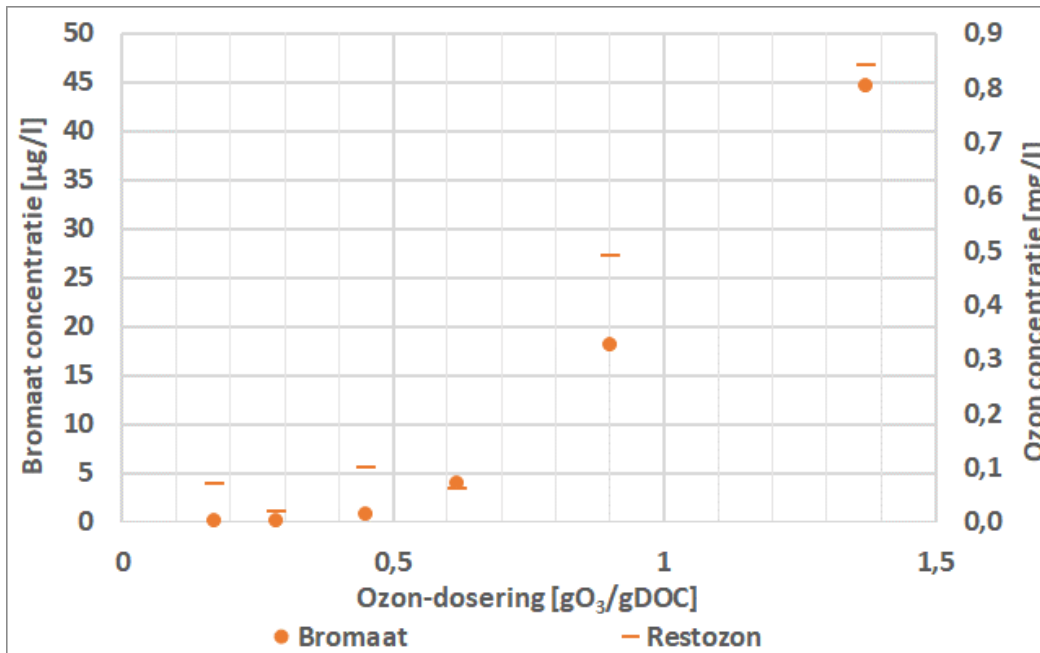


Afbeelding 6. Afbraak van medicijnresten (%) in relatie tot ozondosering/opname (gO₃/gDOC) voor de Roturi en de laboratorium-referentietechnologie. Experimenten uitgevoerd met effluentmatrix rwzi Wervershoof, waarbij de concentraties medicijnresten kunstmatig zijn verhoogd

De resultaten in afbeelding 6 laten een vergelijkbaar beeld zien als afbeelding 4. Het Roturi-systeem bereikt een afbraak van meer dan 99% en voldoet aan de referentiewaarden die worden behaald met de laboratorium-referentietechnologie.

Bromaatvorming

Afbeelding 7 laat de gemeten bromaatconcentraties en de restozonconcentratie in water in relatie tot de ozondosering zien. Deze testen zijn uitgevoerd met een effluentmatrix van rwzi Wervershoof, waarbij de concentraties medicijnresten kunstmatig zijn verhoogd. Ook de restozonconcentraties in water zijn gemeten, omdat bromaatvorming optreedt indien restozonconcentraties in water aanwezig zijn.



Afbeelding 7. Bromaatconcentraties gemeten in de afloop van de installaties in relatie tot de ozondosering voor de Roturi (puntjes). De tweede y-as geeft de restozonconcentratie gemeten in water (streepjes). Resultaten behaald met effluentmatrix rwzi Wervershoof waarbij de concentraties medicijnresten kunstmatig zijn verhoogd

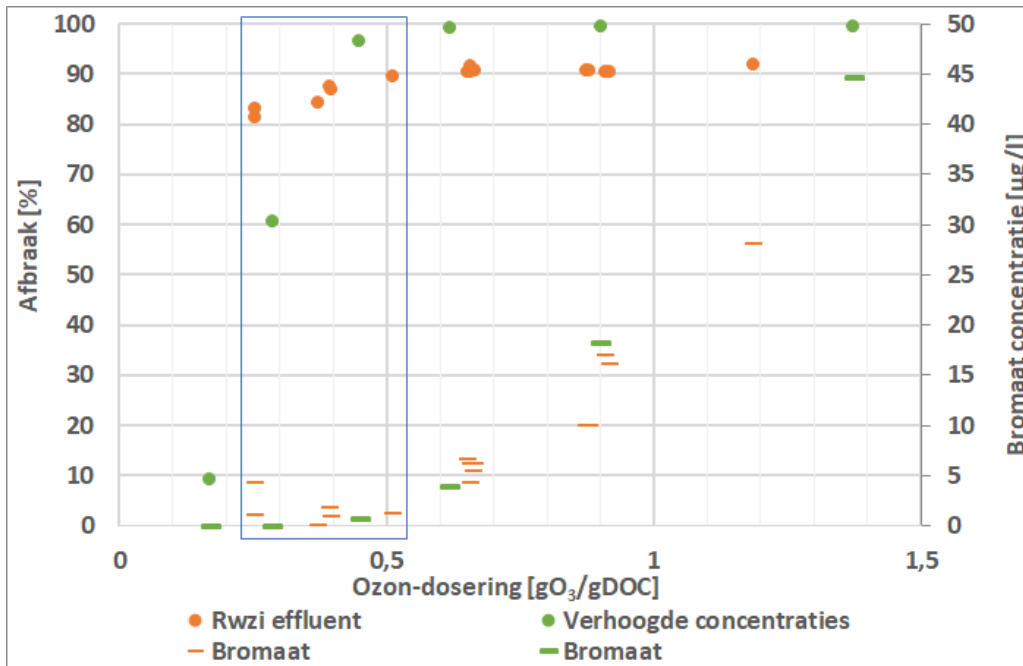
Voor de Roturi-technologie is een duidelijk verband te zien tussen de ozondosering, de bromaatconcentratie en het restozongehalte in het water. Tot een ozondosering van 0,6 gO₃/gDOC was geen ozon aanwezig in de waterfase en bleef de gemeten bromaatconcentratie onder de 5 µg/l. Hierna steeg de gemeten bromaatconcentratie, bij een toenemende ozondosering. Deze trend is gelijk aan de gemeten restozonconcentratie in het water.

Waarschijnlijk is de gemeten restozon-concentratie in water bij de Roturi een gevolg van de hoge overdrachtefficiëntie. Dit heeft een positief effect op de afbraak van medicijnresten, maar bevordert ook het ontstaan van bromaat. Nader onderzoek in de demo-installatie is nodig om het optimale werkpunt voor de Roturi te vinden.

Om verdere oxidatie na monsternamen te stoppen is een reductor, natriumsulfiet, toegevoegd aan de monsters. Natriumsulfiet is een stof die vaak gebruikt wordt als reductor. Echter bleek de natriumsulfiet in de monsters of de bromaatanalyse te verstoren of de bromaatconcentraties te reduceren. Dit betekent dat de onzekerheid van bovenstaande resultaten groter is, de gevonden bromaatconcentraties kunnen hoger zijn. Nader onderzoek is nodig naar de vorming van bromaat.

Operating window

Afbeelding 8 geeft de resultaten van de Roturi-installatie weer, waarbij de relatie tussen de ozondosering en de afbraak van de zeven gidsstoffen en de bromaatvorming te zien is. Het blauwe kader geeft de operating window voor het pilotonderzoek weer: >70% afbraak van de 7 gidsstoffen en weinig tot geen bromaatvorming (<5 µg/l).



Afbeelding 8. Bromaatconcentraties (streepjes) en afbraakrendementen (puntjes) in relatie tot de ozondosering behaald met Roturi. Experimenten uitgevoerd met effluentmatrix rwzi Wervershoof (oranje) en een effluentmatrix waarbij de concentraties medicijnresten kunstmatig zijn verhoogd (groen). In blauw kader de operating window

De operating window van de Roturi-pilotinstallatie is een ozondosering tussen 0,25 en 0,6 gO₃/gDOC. In dit kader ligt de afbraak van de zeven gidsstoffen tussen 70 en 97% en blijft de bromaatconcentratie in de afloop van het systeem onder de 5 µg/l. Deze resultaten geven een indicatie voor de instelparameters in de demo-installatie.

De demo-installatie

Op basis van de in dit pilotonderzoek behaalde resultaten heeft HHNK ervoor gekozen om het Roturi-inbrengsysteem definitief in het ontwerp van de demonstratie-installatie op te nemen.

Het Roturi-systeem behaalt een afbraak van meer dan 70 procent bij een ozondosering van 0,6 gO₃/gDOC. Voor zeven van de elf medicijnresten kunnen beide inbrengsystemen ook afbraakrendementen van 99 procent halen. De operating window van de Roturi-installatie is een ozondosering van 0,25 tot 0,6 gO₃/gDOC en geeft een indicatie voor de instelparameters van de demo-installatie.

Een lagere ozonbehoefte resulteert in minder zuurstofconsumptie en daardoor een lager energieverbruik. De elektriciteitsvraag voor geproduceerd ozon is 10 Wh/gO₃. Bij de gangbare ontwerpwaarde voor conventionele installaties op praktijkschaal is de energiebehoefte 60 Wh/m³ (uitgaande van 10 gDOC/m³ in het effluent). De Roturi heeft een energievraag van 23 Wh/m³. Om deze extra energievraag te compenseren, dient de ozondosering lager te zijn dan 0,47 gO₃/gDOC.

Door verschillen in schaalgrootte en uitvoeringsvormen is in het pilotonderzoek geen vergelijk gemaakt tussen het Roturi-systeem en de referentietechnologie. Dit vergelijk zal onderdeel zijn van het onderzoeksprogramma in de demonstratie-installatie, zodat schaalgrootte-effecten kunnen worden uitgesloten. Verder zal in de demonstratie-installatie onderzoek gedaan worden naar de relatie tussen de ozondosering en de afbraak van medicijnresten en bromaatvorming. Ook het zuurstof- en

energieverbruik is een onderzoeksonderwerp. Op dit moment (december 2021) is de bouw van de proefzuivering in volle gang. De installatie zal naar verwachting in mei 2022 in gebruik worden genomen.

Het Roturi-systeem voor het inbrengen van ozon is een geregistreerd handelsmerk van de Duitse firma up2e!

Dankwoord

De auteurs danken Sabine Gabriel (PWNT), Bert Geraats (ELIQUO W&E), Joop Kruithof (J.C. Kruithof Consultancy) en het team van up2e! voor hun bijdrage aan het pilotproject en het schrijven van het artikel.

Referenties

1. Hoekstra, M., Koolen, R., Neut R. van der, Spruijt, M., Martijn, B. (2021). *On the road to a resilient water future: degradation micro pollutants in wwtp effluent bij ozonation*. Conference proceedings International Ozone Association.
2. 'Nieuwe testinstallaties voor verwijderen microverontreinigingen op rwzi Wervershoof'. *H2O Actueel*, 4 maart 2020. <https://www.h2owaternetwerk.nl/h2o-actueel/nieuwe-testinstallaties-voor-verwijderen-microverontreinigingen-op-rwzi-wervershoof>
3. 'HHNK investeert 7 miljoen euro in proefzuivering effluent op rwzi Wervershoof'. *H2O Actueel*, 9 september 2020. <https://www.h2owaternetwerk.nl/h2o-actueel/hhnk-investeert-7-miljoen-in-proefzuivering-effluent-op-rwzi-wervershoof>
4. Stichting toegepast onderzoek waterbeheer (2020). *Voorlopige werkinstructie bemonsteringen chemische analyse medicijnresten in rwzi-afvalwater t.b.v. bijdrageregeling 'Zuivering medicijnresten' (IenW)*. Versie 0.7, 3 april 2020.
5. Delfos, B., Neut, R. van der, Hoekstra, M., Martijn, B. (2020). 'Medicijnresten te lijf met (geavanceerde) oxidatie'. *H2O-Online*, 21 januari 2020. <https://www.h2owaternetwerk.nl/vakartikelen/medicijnresten-te-lijf-met-geavanceerde-oxidatie>
6. Kompetenzzentrum Spurenstoffe-BW. (2021). *Publications*. <https://koms-bw.de/en/publications/koms/>, geraadpleegd 30 november 2021.