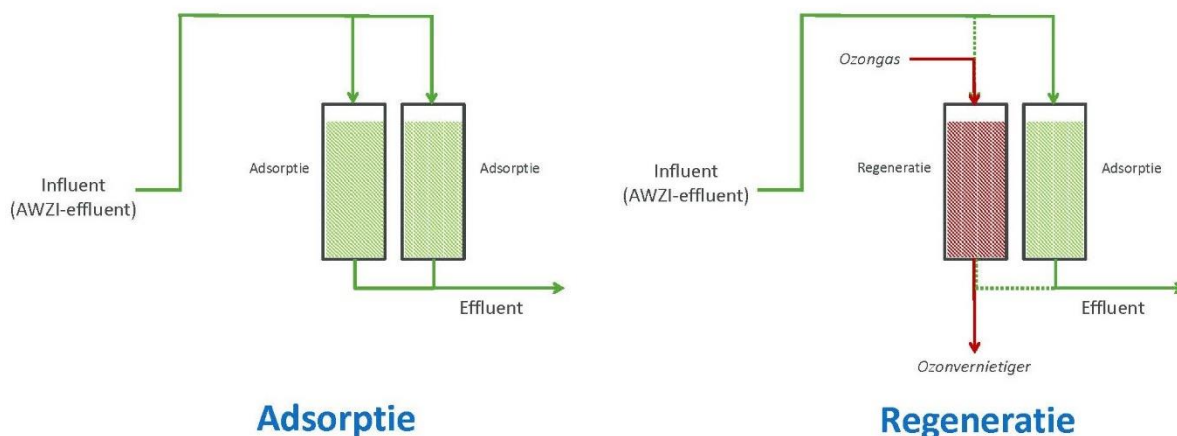


Verwijdering van organische microverontreinigingen uit huishoudelijk afvalwater met AdOx

Jan Peter van der Hoek (TU Delft / Waternet), Nessia Fausta, Mingyan Fu, Bas Heijman, Luuk Rietveld (TU Delft)

Verwijdering van organische microverontreinigingen uit huishoudelijk afvalwater, waaronder medicijnresten, staat sterk in de belangstelling om de oppervlaktewaterkwaliteit te verbeteren, de drinkwaterbronnen te beschermen en te voldoen aan toekomstige EU-richtlijnen. In minder dan vijf jaar is AdOx, een technologie waarin adsorptie en oxidatie worden gecombineerd, ontwikkeld tot een veelbelovende techniek. Ten opzichte van referentietechnieken zijn de CO₂-voetafdruk klein en de kosten laag. De Nederlandse richtlijn van 70% verwijdering wordt gehaald. Ondanks het gebruik van ozon resulteert AdOx niet in bromaatvorming en oxidatiebijproducten in het behandelde afvalwater. Er is nog veel ruimte voor verdere optimalisatie.

De afgelopen jaren staat de aanwezigheid van organische microverontreinigingen (OMV's) in de watercyclus, waaronder geneesmiddelen, sterk in de belangstelling [1]. Aangetoond is dat de aanwezigheid van deze stoffen in het aquatisch milieu een negatief effect kan hebben op ecosysteem en mens [2], [3]. Via gezuiverd stedelijk afvalwater komen deze stoffen in het oppervlaktewater terecht [4]. Conventionele afvalwaterzuiveringstechnieken zijn slechts deels in staat deze stoffen uit het afvalwater te verwijderen [5] en/of tegen aanzienlijke (milieu-)kosten. In de herziening van de Europese Richtlijn Stedelijk Afvalwater zullen normen worden opgenomen voor de verwijdering van een aantal OMV's. In Nederland worden verschillende nieuwe technieken voor de verwijdering van medicijnresten uit afvalwater onderzocht: adsorptieve technieken, oxidatieve technieken, biologische technieken en membraantechnieken. Ook combinaties van technieken worden onderzocht, bijvoorbeeld de combinatie van ozon en actieve kool als gecombineerd adsorptie-oxidatieproces. Een nieuwe technologie, AdOx, biedt een veelbelovend alternatief voor de verwijdering van OMV's uit AWZI-effluent. AdOx is een combinatie van een adsorptie- en oxidatieproces. In de adsorptiefase worden OMV's selectief uit het afvalwater verwijderd door adsorptie aan synthetische zeolietkorrels tijdens de filtratie van effluent van de afvalwaterzuiveringsinstallatie (AWZI). De korrels bestaan voor 85% uit zeolietpoeder en voor 15% uit bentoniet als binder. Nadat het adsorbens is verzadigd wordt het zeolietfilter geregenereerd met ozon. Het ozongas wordt door het zeolietfilter geleid en oxideert de aan de zeolietkorrels geadsorbeerde OMV's. Het principe van de AdOx-technologie is weergegeven in afbeelding 1.



Afbeelding 1. Principe van de AdOx-technologie: adsorptie van organische microverontreinigingen aan zeolietkorrels en 'on-site'-regeneratie van verzadigde zeolietkorrels met ozongas

De combinatie van adsorptie aan zeolieten en 'on-site'-regeneratie met ozon biedt de volgende voordelen voor de verwijdering van OMV's in vergelijking met adsorptie aan actieve kool en directe ozonisatie:

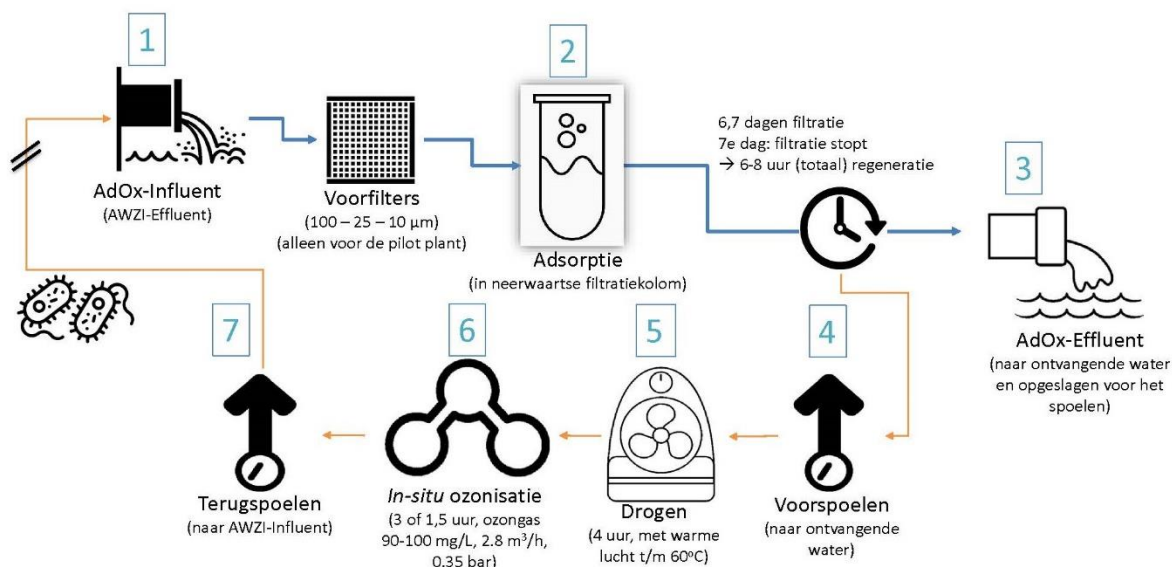
- kleine installatie door kortere contacttijd (empty bed contact time, EBCT)
- frequente 'on-site'-regeneratie met ozongas, wat leidt tot lage transportkosten voor de regeneratie
- minder concurrentie met NOM (natuurlijk organisch materiaal), wat zorgt voor een effectief adsorptie- en regeneratieproces
- geen continue, directe ozonisatie in de hoofdstroom van het AWZI-effluent, waardoor geen bijproducten, zoals bromaat, ontstaan die met het gezuiverde afvalwater in het oppervlaktewater terecht komen
- met sommige zeolieten wordt naast OMV's ook ammonium geadsorbeerd. Mogelijk kan AdOx tevens ingezet worden als een *polishing*-stap voor ammonium.

Onderzoek

In de periode 2018-2022 is de *proof-of-principle* van AdOx vastgesteld in een laboratoriumonderzoek. Dit onderzoek is uitgevoerd in het kader van het NWO-partnershipprogramma van KWR en Stowa, 'Contaminants of Emerging Concern in the Water Cycle' [6]. Aangevoerd is dat OMV's met AdOx goed uit AWZI-effluent kunnen worden verwijderd, waarbij meerdere zeoliettypen in de korrel waren verwerkt. Regeneratie met ozongas leidt bovendien tot een volledig herstel van de adsorptiecapaciteit van de synthetische zeolieten. In dit *proof-of-principle*-onderzoek zijn ook de procescondities vastgesteld voor AdOx, die de basis vormden voor een *proof-of-practice*-onderzoek, uitgevoerd op de AWZI Leiden-noord van het Hoogheemraadschap Rijnland in de eerste helft van 2023. Dit onderzoek vond plaats binnen het Innovatieprogramma Microverontreinigingen uit Afvalwater (IPMV), uitgevoerd door het ministerie van Infrastructuur en Waterstaat, STOWA en de waterschappen [7].

De AdOx-pilotinstallatie

De AdOx-pilotinstallatie die tijdens de *proof-of-practice* werd bedreven, bestond uit zeven stappen, zoals weergegeven in het processchema in afbeelding 2.



Afbeelding 2. Adsorptie-regeneratiecycli van de AdOx-pilotinstallatie

In de adsorptiefase werd het zeolietfilter, waarbij slechts één zeoliet in de korrel was verwerkt, neerwaarts bedreven. Het AWZI-effluent passeerde als AdOx-influent eerst een automatische pre-strainer (100 µm) en enkele kaarsenfilters (25 µm en 10 µm) (de voorfilters) om verstopping van het zeolietfilter en frequent terugspoelen van het pilot-filter te voorkomen. Met slijtvaste zeolietkorrels zal dit in een full-scale installatie niet nodig zijn: frequent terugspoelen is dan mogelijk. Nadat het zeolietfilter na een looptijd van 6,7 dagen (6 dagen en 17 uur) was verzadigd startte de regeneratie, die in totaal ongeveer zes tot acht uur in beslag nam. Eerst werd het filter teruggespoeld (voorspoeling) met het effluent van het zeolietfilter. Doel van de voorspoeling is om vaste deeltjes en biofilmmateriaal uit het zeolietfilter te verwijderen en daarmee de hydraulische weerstand te verlagen. Ook wordt voorkomen dat ozonconsumptie plaatsvindt door oxidatie van organisch materiaal en biomassa in het zeolietfilter. Na voorspoelen werd het filter geleegd en met warme lucht gedroogd, essentieel om de regeneratie met ozongas effectief te laten verlopen. Vervolgens werd ozongas door het filter geleid, waardoor geadsorbeerde OMV's werden geoxideerd. Na beëindiging van de regeneratie met ozongas werd het filter teruggespoeld met effluent van het zeolietfilter (naspoeling) en daarna weer in bedrijf genomen voor de adsorptie van OMV's.

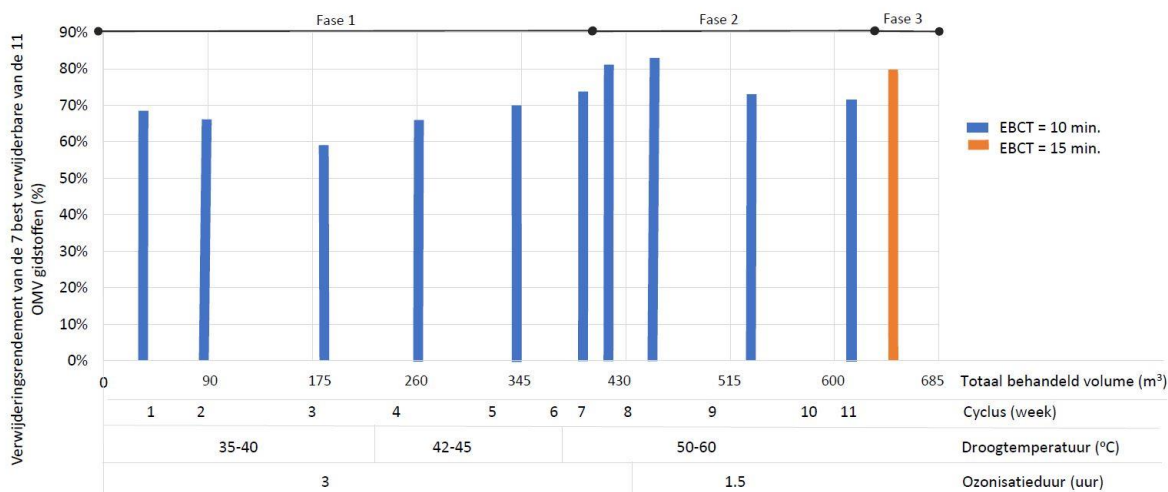
De dimensioneringsgrondslagen van de AdOx-pilotinstallatie zijn samengevat in tabel 1.

Tabel 1. Dimensioneringsgrondslagen AdOx-pilotinstallatie

Parameter	Eenheid	Dimensionering
Adsorptie		
Debiet AdOx-influent (gebruik effluent AWZI Leiden-noord)	m ³ /uur	0,3-0,5
EBCT	min	10-15
Diameter zeolietkolom	m	0,33
Hoogte zeolietkolom	m	1,90
Zeoliet bedhoogte	m	1,0
Kolomvolume	m ³	0,16
Zeoliet bedvolume	m ³	0,07-0,09
Filtratiesnelheid	m/uur	5,9-11,7
Zeoliet gewicht	kg	51
Zeoliet korreldiameter	mm	1-2
Zeoliet korrellengte	mm	3-5
<u>Totale adsorptieduur</u>	uur	160
Regeneratie		
<u>Terugspoelen</u>		
Terugspoelsnelheid	m/uur	11,7-23,4
Terugspoeldebiet	m ³ /uur	0,8 – 1,2
Voor- en naspoelvolume	m ³	1
Voor- en naspoelduur	min	15
Volume effluent buffertank	m ³	1,5
<u>Drogen kolom</u>		
Temperatuur	°C	53-60
Luchtdebiet	L/min	4-6
Duur	Uur	5
<u>Ozonisatie</u>		
Ozongasconcentratie	mg/L	90-100
Ozongasdebiet	m ³ /uur	2,8
Ozonisatieduur	uur	1,5-3
<u>Totale regeneratieduur</u>	uur	≤ 8

Resultaten van de *proof-of-practice*

De verwijdering van OMV's uit het AWZI-effluent gedurende elf opeenvolgende adsorptie-regeneratiecycli is weergegeven in afbeelding 3.



Afbeelding 3. Nageschakeld verwijderingspercentage van de 7 best verwijderbare OMV's van de 11 gidsstoffen in de AdOx-pilotinstallatie (exclusief verwijdering in de bestaande AWZI). De eerste rij van de X-as betreft het cumulatief behandeld volume (m³); de tweede rij de cycli; de derde rij de gehanteerde droogtemperatuur; de vierde rij de ozonisatieduur

De onderzochte OMV's zijn de elf gidsstoffen die door Stowa zijn voorgeschreven in het IPMV-programma [8], [9]. Zoals voorgeschreven werd uitgegaan van de zeven best verwijderbare OMV's van de elf gidsstoffen.

Er zijn drie verschillende fasen gehanteerd:

- fase 1: EBCT 10 minuten - ozonisatie 3 uur (cycli 1-7)
- fase 2: EBCT 10 minuten - ozonisatie 1,5 uur (cycli 8-10)
- fase 3: EBCT 15 minuten - ozonisatie 1,5 uur (cyclus 11)

Daarnaast is de droogtemperatuur stapsgewijs opgevoerd van 35-40 °C bij de eerste drie cycli naar de gewenste 50-60 °C bij de laatste vijf cycli.

Afbeelding 3 toont duidelijk de invloed van de EBCT, ozonisatieduur en droogtemperatuur.

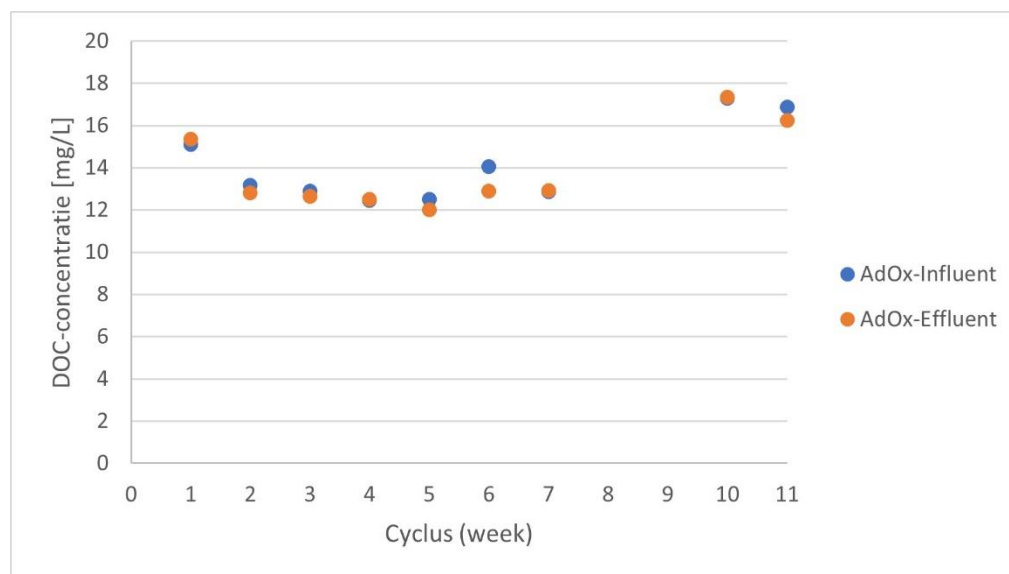
De verwijdering van de gidsstoffen is afhankelijk van de EBCT. De adsorptie van de gidsstoffen verliep in fase 3 beter dan in de eerdere cycli, wat betekent dat 10 minuten EBCT gemiddeld te kort was voor een verwijdering van meer dan 70% met een korrel waarin maar één zeoliet was verwerkt.

De ozonisatieduur was ook een belangrijke parameter die de regeneratieprestaties van het zeolietfilter beïnvloedde. Hoewel het gemiddelde verwijderingsrendement in fase 2 (cycli 8-10) licht afnam, steeg het verwijderingsrendement in fase 3 (cyclus 11) en bereikte het hetzelfde niveau als aan het eind in fase 1 (cyclus 7), wat erop duidt dat 1,5 uur ozonisatie onder de bedrijfscondities van de pilotinstallatie lang genoeg is om de adsorptieplaatsen voor de gidsstoffen te herstellen. Tijdens de regeneratie werd er ook na 1,5 uur ozon in het off-gas gemeten, wat aangeeft dat het niet meer voor regeneratie werd gebruikt. Dit biedt dus optimalisatiemogelijkheden voor een verdere verkorting van de regeneratieduur.

Een andere cruciale parameter is het drogingspercentage van de zeolietkolom. Een hoger drogingspercentage van de kolom kan de regeneratie-efficiëntie verhogen. De gemiddelde droogtemperatuur in de zesde tot en met de negende cyclus (na installatie van een extra verwarming) was 52°C, wat resulteerde in een betere regeneratieprestatie. De droogtemperatuur in de tiende cyclus, 62°C, leidde in combinatie met een kortere EBCT tot een toename in het verwijderingsrendement in de elfde cyclus.

Met de juiste instellingen blijkt een nageschakelde verwijdering van OMV's van 79%, zelfs met maar één verwerkt type zeoliet in de korrels, haalbaar. Dit betekent een *overall* verwijdering van 74% (rekening houdend met een bypass bij regenweerafvoer).

De opgeloste organische stof (DOC, dissolved organic carbon, een maat voor NOM) in AdOx-influent en -effluent is weergegeven in afbeelding 4. Gemiddeld werd slechts 2,6% DOC verwijderd uit het AdOx-influent. Dit betekent dat het zeoliet-adsorbens selectief is voor OMV's en DOC vrijwel niet wordt verwijderd. Dit heeft een gunstige invloed op het ozongebruik: alleen de oxidatie van OMV's gebruikt ozon, in tegenstelling tot conventionele ozonisatie in de hoofdstroom, waar ook NOM ozon consumeert.



Afbeelding 4. Wekelijkse DOC-concentraties in AdOx-influent en AdOx-effluent

In principe is er geen bromaat aanwezig in het AdOx-effluent, aangezien ozonisatie plaatsvindt in een aparte fase, de regeneratiefase, buiten de adsorptie om. Te behandelen AWZI-effluent komt niet in contact met ozon. Er zou echter bromaat kunnen worden gevormd tijdens de naspoeling-stap (na ozonisatie) omdat er nog steeds ozon aanwezig kan zijn in de zeolietkorrels tijdens het terugspoelen met AdOx-effluent. Daarom is eenmalig een bromaatanalyse uitgevoerd voor de bemonsteringspunten 'AdOx-influent', '-effluent' en 'naspoeling'.

De gemeten bromaatconcentratie was voor zowel AdOx-influent als -effluent minder dan 0,2 µg/L. De enige aanwezigheid van bromaat, zoals verwacht, werd vastgesteld in de post-backwash-lijn, 17 µg/L. Het totale volume van naspoeling was 125 liter per week. De behandelde hoeveelheid AWZI-effluent in één week was ongeveer 80 m³. Met een verdunningsfactor van 640 is het terugvoeren van het bromaathoudende terugspoelwater naar het AWZI-influent dan niet te traceren (0,03 µg/L).

Behalve dat er geen bromaat aanwezig is in het behandelde AWZI-effluent, bleek uit toxiciteitsmetingen dat AdOx resulteert in een verwijdering van meer dan 50% van het ecotoxicologische effect uit AWZI-effluent.

In tabel 2 is zijn prestaties van AdOx samengevat op de aspecten CO₂-voetafdruk, totale kosten en OMV-verwijdering, ten opzichte van de referentietechnieken PACAS (actieve poederkool gedoseerd aan actief slib), Ozon+ZF (ozonisatie gevolgd door zandfiltratie) en GAK (filtratie over granulaire actieve kool). Uitgegaan is van de bulkprijs van zeolietkorrels.

Tabel 2. Prestaties van AdOx in vergelijking met referentietechnieken

Parameter	Eenheid	PACAS	Ozon+ZF	GAK	AdOx EBCT 10 min	AdOx EBCT 15 min
CO ₂ -voetafdruk	g CO ₂ /m ³	122	128	325	95	131
Totale kosten	€/m ³	0,05	0,17	0,26	0,13	0,14
Verwijderingsrendement (beste 7 van de 11 gidsstoffen)	%	70-75	80-85	80-85	70-75	74

AdOx is als filtratie- en oxidatieproces het best vergelijkbaar met Ozon+ZF en GAK. Ten opzichte van deze processen scoort AdOx beter op CO₂-voetafdruk en kosten. De OMV-verwijdering is iets lager, maar er is nog veel ruimte voor optimalisatie, zoals hieronder wordt aangegeven.

Conclusies en verdere ontwikkeling van AdOx

In minder dan vijf jaar tijd is het idee van AdOx ontwikkeld tot een technologie met perspectieven. Aan de IPMV-eis van een overall OMV-verwijdering van 70% wordt voldaan, aan de toekomstige Europese eis van 80% nog net niet. AdOx resulteert niet in bromaat en andere oxidatie-bijproducten in het behandelde AWZI-effluent. De prestaties van AdOx kunnen worden verbeterd met de volgende optimalisaties:

- verder ontwikkelen van (multi-type) zeolietkorrels: door meerdere synthetische zeolietpoeders te gebruiken in de korrels kan de adsorptie worden verbeterd met als resultaat een hoger verwijderingsrendement
- verhogen van de adsorptiekinetiek aan de korrels, waardoor een kleinere EBCT mogelijk is en de kosten zullen dalen
- verbeteren van de droging van de zeolietkolom vóór regeneratie, waardoor ozon beter de geadsorbeerde OMV's kan bereiken in de zeolietkorrels, waarmee ozongasgebruik wordt beperkt met een positief effect op kosten en CO₂-voetafdruk
- efficiënter gebruik van ozon, bijvoorbeeld door recirculatie van ozongas, waarmee ozongasgebruik nog verder wordt beperkt met een positief effect op kosten en CO₂-voetafdruk
- de zeolietkorrels modificeren: minder zeolietpoeder en meer bentoniet als binder, waarmee de kosten van de korrels zullen dalen. De huidige korrels bevatten 85% zeoliet, waarvan maar een klein deel efficiënt gebruikt wordt. Voorlopige experimenten tonen aan dat 10% zeolietpoeder in de korrels dezelfde prestaties geeft.

Met deze optimalisaties zal in 2024 een tweede pilotinstallatie bedreven worden.

Referenties

1. Rout, P., Zhang, T., Bhunia, P. en Surampalli, R. (2020). 'Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review'. *Science of the Total Environment*, 753, 141990.
2. Barbosa, M.O., Moreira, N.F.F., Ribeiro, A.R., Pereira, M.F.R, en Silva, A.M.T. (2016). 'Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495'. *Water Research* 94, 257-279.
3. Houtman, C.J., Kroesbergen, J., Lekkerkerker-Teunissen, K. en Hoek, J. P. van der (2014). 'Human health risk assessment of the mixture of pharmaceuticals in Dutch drinking water and its sources based on frequent monitoring data'. *Science of the Total Environment* 496, 54-62.
4. Hoek, J. P. van der, Alphen, J. van K., Oost, K.R. van en Oost, R. van (2013). 'Geneesmiddelen in de watercyclus'. *Nederlands Tijdschrift voor Geneeskunde*, 157(10), 433-438.
5. Luo, W. et al. (2014). 'A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment'. *Science of the Total Environment* 473-474, 619-641.

6. Fu, M. (2023). *Adsorption of Organic Micropollutants by Zeolite Granules and Subsequent Ozone-based Regeneration*. PhD Thesis TU Delft, ISBN 978-94-6366689-3.
7. Rietveld, L.C. et al. (2022). *Haalbaarheidsstudie AdOx. Een Next Generation Adsorptie - Oxidatieproces voor de Verwijdering van Organische Microverontreinigingen uit Stedelijk Afvalwater*. STOWA rapport 2022-10, Amersfoort, Nederland.
8. Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer (2020). *Innovatie Programma Microverontreinigingen uit Afvalwater. Procedure Document. Call for Proposals*, 24 April 2020. [Online]. <https://www.stowa.nl/publicaties/innovatieprogramma-microverontreinigingen-uit-rwzi-afvalwater>.
9. Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer (2021). *Evaluatie gidsstoffen*. Mirabella Mulder Waste Water Management, Stowa, Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat, The Netherlands, 2021.