

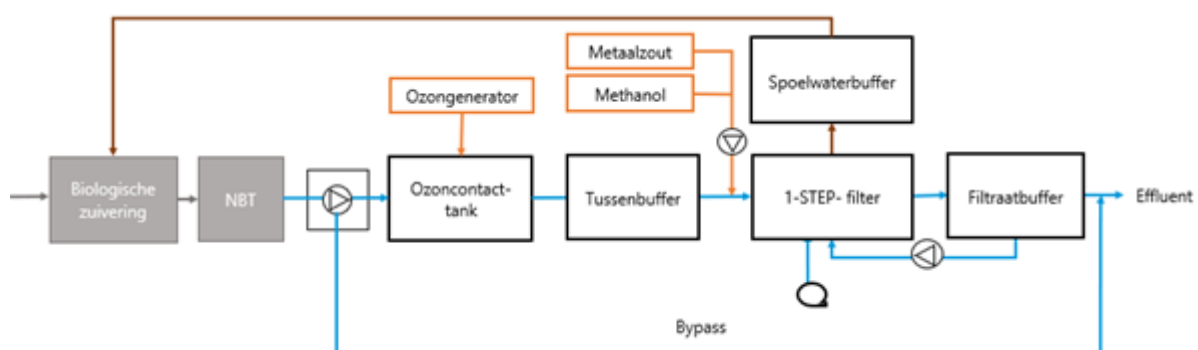
## Vergaande verwijdering van nutriënten, microverontreinigingen en zwevende stof met O3-STEP

*Tiza Spit, Veerle Luimstra (Witteveen+Bos), Jan Peter van der Hoek (Waternet, TU Delft), Christa Morgenschweis, Manon Bechger (Waternet), Tuur van den Eijnde (Nijhuis Saur Industries)*

Het O3-STEP-filter is een innovatieve technologie die waterschappen kan helpen om, kosteneffectief en duurzaam, aan toekomstige EU-richtlijnen voor stedelijk afvalwater te voldoen. Hierbij is een extra ozonisatiestap toegevoegd aan het bewezen effectieve denitrificerende actiefkoolfilter met coagulantdosering (1-STEP®-filter). Hierdoor worden naast de verwijdering van zwevende stoffen, stikstof en fosfor ook microverontreinigingen efficiënt verwijderd. In een recent pilotonderzoek is O3-STEP succesvol getest op rwzi Horstermeer. De combinatie van ozonisatie en biologische actiefkoolfiltratie zorgt voor een langere standtijd van het actiefkool, wat weer zorgt voor lagere kosten en een kleinere CO<sub>2</sub>-voetafdruk. Bovendien verwijdert het 1-STEP®-filter het ongewenste bijproduct bromaat.

Microverontreinigingen zijn stoffen die al in lage concentraties (van enkele ng/L tot µg/L) in het oppervlaktewater schadelijk kunnen zijn voor het milieu. Deze stoffen zijn onder meer (aanwezig in) pesticiden, medicijn(rest)en, cosmetica en industriële chemicaliën. De aanwezigheid van microverontreinigingen in het aquatische milieu krijgt wereldwijd steeds meer aandacht vanwege de schadelijke effecten op het milieu en de mens [1].

Om de verwijdering van microverontreinigingen te stimuleren, ondersteunt het ministerie van Infrastructuur en Waterstaat (I&W) onder andere waterbeheerders bij het uitvoeren van onderzoek op dit gebied met het Innovatieprogramma Microverontreinigingen uit Afvalwater (IPMV) van de Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer (STOWA). Als onderdeel van dit programma zijn onderzoeksprojecten uitgevoerd naar de verwijdering van microverontreinigingen met behulp van verschillende technologieën. Een voorbeeld hiervan is een recent uitgevoerd pilotonderzoek bij rioolwaterzuivering (rwzi) Horstermeer bij Nederhorst den Berg, waar Waternet samen met Witteveen+Bos, Nijhuis Saur Industries, de TU Delft en Norit Activated Carbon, in opdracht van Waterschap Amstel, Gooi en Vecht (AGV), de effectiviteit van het O3-STEP®-filter heeft bestudeerd.



*Afbeelding 1. Processchema van de O3-STEP-filter-pilotinstallatie bij rwzi Horstermeer, inclusief inpassing op de hoofdzuivering*

### **Achtergrond: verlenging van de actiefkool-standtijd**

Het concept van het O3-STEP-filter is gebaseerd op een verdere ontwikkeling van een full-scale-denitrificerend granulair actiefkool (GAK)-filter met coagulantdosering (het 1-STEP-filter). Dit filter heeft zich sinds 2012 in de praktijk bewezen voor de gelijktijdige verwijdering van zwevende stof, nutriënten (fosfaat door dosering van een coagulant, nitraat door denitrificatie via dosering van methanol) en microverontreinigingen (micro's) in één filter.

Hoewel het 1-STEP-filter de micro's aanvankelijk goed verwijderde, nam dit rendement snel af. De standtijd (de tijd waarin micro's nog effectief worden verwijderd) van het actiefkool varieert, afhankelijk van het gewenste verwijderingsrendement, tussen 2.000 en 20.000 bedvolumes [2]. Hierna moet het actiefkool gereactiveerd worden, wat tot meer CO<sub>2</sub>-uitstoot en hogere kosten leidt. Ozonisatie vóór de GAK-filtratie oxideert organische moleculen (inclusief micro's) al gedeeltelijk. Dit vergemakkelijkt de microbiële afbraak en adsorptie van microverontreinigingen in het daaropvolgende GAK-filter. Als gevolg hiervan verlengt ozon (O<sub>3</sub>) de standtijd van het 1-STEP-filter en verhoogt het tegelijkertijd het verwijderingsrendement. Bovendien zijn sommige microverontreinigingen (OMV's) gevoeliger voor verwijdering door ozonisatie, terwijl andere OMV's gevoeliger zijn voor adsorptie door actiefkool of biologische afbraak door de bacteriën die in de biofilm op GAK-korrels groeien. Met de combinatie van ozonisatie met GAK-filtratie in één proces, het O3-STEP-filter, wordt een breed scala aan microverontreinigingen goed verwijderd.

### **Opzet van de pilotinstallatie**

Het pilotonderzoek met het O3-STEP-filter werd uitgevoerd van juli 2021 tot oktober 2022. Zoals weergegeven in het processchema in afbeelding 1, behandelde de pilotinstallatie 3 m<sup>3</sup> afvalwater per uur. Effluent uit de nabezinktanks van rwzi Horstermeer werd richting de pilotinstallatie gepompt en in de eerste stap met ozon behandeld in een ozoncontacttank.

Ozon werd door een ozongenerator geproduceerd uit lucht en toegediend via venturi-injectie, met een dosering van 0,4 g O<sub>3</sub>/g DOC. In de leiding van de tussenbuffer naar het 1-STEP-filter werd een coagulant (polyaluminiumchloride) gedoseerd om fosfaat te verwijderen. Deze coagulatie vond plaats in de bovenwaterstand van het 1-STEP-filter. In dezelfde leiding werd methanol toegevoegd als koolstofbron om het denitrificatieproces (biologische verwijdering van nitraat) door de biomassa in het GAK-filter te ondersteunen. Tabel 1 toont de ontwerpparameters van de O3-STEP filterpilot.

Tabel 1. Ontwerpparameters van het O3-STEP-filter op rwzi Horstermeer

Parameter	Eenheid	Waarde
<i>Ozoncontacttank</i>		
ozondosering	g O <sub>3</sub> /g DOC	0,4
ozoncontacttijd	min	35
<i>1-STEP® filter</i>		
filtratiesnelheid	m/uur	11
terugspoelsnelheid	m/uur	14
korrelgrootte kool (diameter)	mm	1,70 - 3,35
bedhoogte	m	2,2
bovenwaterstand	m	1,1
empty bed contact time	min	17
dichtheid actiefkool	kg/m <sup>3</sup>	350 - 550
methanol/NO <sub>x</sub> -N dosering	g/g	4,5*
coagulant/PO <sub>4</sub> -P dosering	mol /mol	4

\* Kan mogelijk lager, dit is niet onderzocht tijdens deze pilot

Voor de pilot had AGV de volgende effluentkwaliteitsdoelen opgesteld:

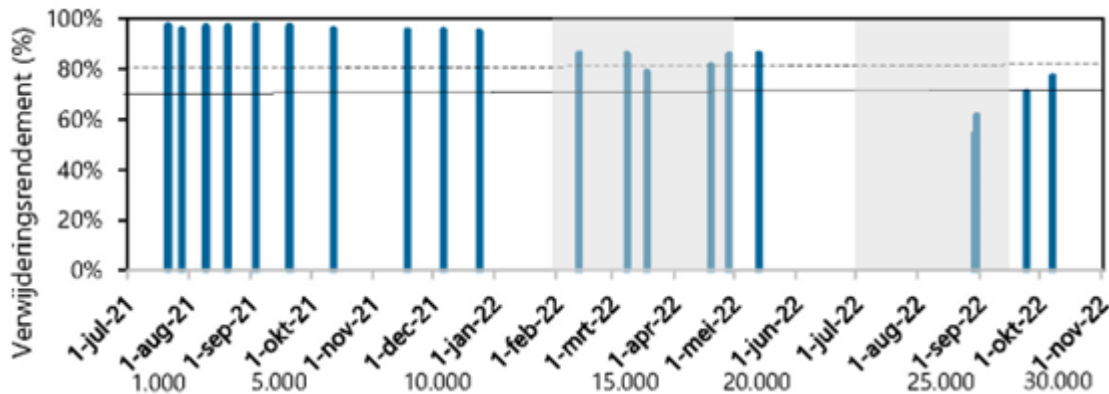
- Een verwijderingsrendement van 80% over zeven van de elf gidsstoffen (hoger dan de richtlijnen van het ministerie van IenW);
- een verlaging van 50% van de ecotoxiciteit van het rwzi-effluent. ( volgens de richtlijnen van het IPMV)
- stikstof verwijderen tot < 2,2 mg N/l, met een streefwaarde van 0,5-0,8 mg NO<sub>x</sub>/l en een N<sub>kl</sub>-hoeveelheid van 1,7 mg/l;
- fosfor verwijderen tot < 0,15 mg P<sub>totaal</sub> /l, waarbij PO<sub>4</sub>-P <0,05 mg/l;
- vergaande verwijdering van zwevende stof (TSS) tot <5 mg/l.

Er werden 48-uursmonsters genomen in het rwzi-influent, het pilotinstallatie-influent (rwzi-effluent), na ozonisatie en na het 1-STEP®-filter (filtraat) onder droogweerstandigheden. Microverontreinigingen (gidsstoffen volgens STOWA-richtlijnen [3]), nutriënten en macroparameters (ortho-PO<sub>4</sub>, totaal-P, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, totaal-N, DOC, COD, BOD, zwevende stof), bromide en bromaat werden tweemaal per maand geanalyseerd. Verder werden ook screenings op (antibioticaresistente) bacteriën, non-targetscreenings en ecotoxiciteitsmetingen (bioassays) uitgevoerd.

### Hoge verwijderingsrendementen

In de pilot bereikte het O3-STEP-filter in het eerste half jaar een gemiddeld verwijderingsrendement van > 90% voor zeven van de elf best verwijderbare gidsstoffen (zoals voorgeschreven door STOWA en I&W (zie afbeelding 2)). Hierna is er een periode minder ozon gedoseerd (rond de 0,2 g O<sub>3</sub>/g DOC). In deze periode met een lagere ozondosering daalde het gemiddelde verwijderingsrendement tot ongeveer 80%, waarmee het doel alsnog werd bereikt. Van juli tot september 2022 ontbrak de ozondosering volledig, waardoor het gemiddelde verwijderingsrendement onder de 70% daalde. Dit toont duidelijk het additionele effect van ozonisatie aan. Na het opnieuw opstarten van de

ozondosering medio september 2022 steeg het verwijderingsrendement van de pilot weer tot boven de 70%.



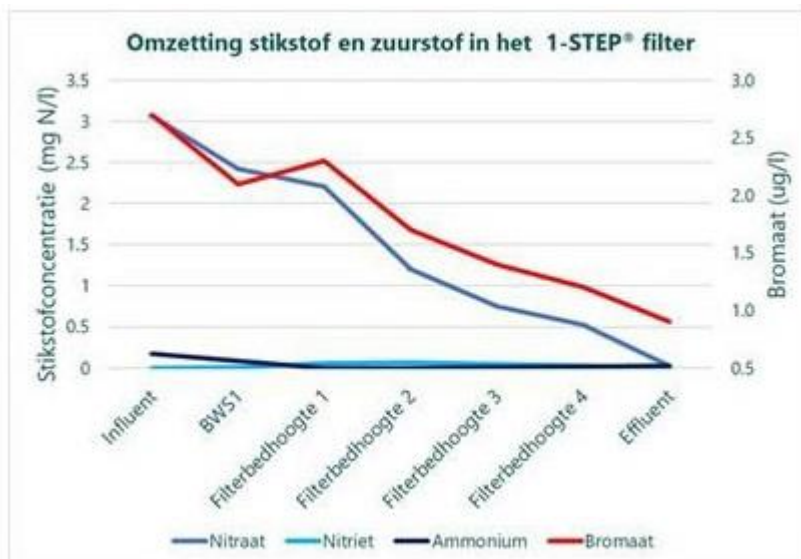
Afbeelding 2. Gemiddeld verwijderingsrendement van de 7 best verwijderbare gidsstoffen (microverontreinigingen) in de O3-STEP-filterpilot (volgens richtlijnen STOWA). Het getal onder de data geeft het aantal behandelde bedvolumes weer. De grijze vakken geven aan in welke periodes minder of geen ozon is gedoseerd

In de pilotinstallatie werd het verwijderingsrendement van microverontreinigingen door ozonisatie en dat van het 1-STEP®-filter afzonderlijk bepaald. De verwijdering van microverontreinigingen in het 1-STEP®-filter (van de pilot) zonder ozonisatie liet gedurende de eerste drie maanden gelijkmatige resultaten zien (> 90%). Na deze periode begon het verwijderingsrendement langzaam af te nemen (< 80% in oktober 2022).

Dit toont het positieve effect van ozonisatie op de standtijd van het actiefkool van het 1-STEP®-filter aan. Het verwijderingsrendement van alleen ozonisatie (0,4 g O<sub>3</sub>/g DOC) was ongeveer 65%. Deze concentratie bleef constant zolang ozon gedoseerd werd. De combinatie van ozonisatie met GAK-adsorptie en biodegradatie behaalde echter veel hogere verwijderingsrendementen tijdens een langere periode dan de afzonderlijke technologieën.

### Bromaat naar bromide

Een ander voordeel van het combineren van ozonisatie met het 1-STEP®-filter is dat het potentieel kankerverwekkende bromaat, dat kan ontstaan tijdens ozonisatie, deels wordt verwijderd. De Nederlandse norm voor bromaat in oppervlaktewater is 1 µg/l. Voor veel ozoninstallaties is het een uitdaging om deze norm te halen. Met het O3-STEP-filter wordt dit risico geminimaliseerd. De afname van bromaat kan worden verklaard door een biologische reductie van bromaat naar bromide, parallel met denitrificatie, aangezien de adsorptiecapaciteit van actiefkool voor bromaat beperkt is en de afname parallel loopt met de verwijdering van nitraat (afbeelding 3).



Afbeelding 3. Bromaat- ( $\mu\text{g/l}$ ) en nitraatconcentraties ( $\text{mg/l}$ ) over het filterbed (van bovenwaterstand tot effluent)

### Nutriënten, macroparameters en antibioticaresistentie

Naast de verwijdering van microverontreinigingen bleek het O3-STEP-filter zeer effectief in de verwijdering van nutriënten. De concentratie nitraat daalde van ongeveer 3 mg/l (met hoge lokale pieken) tot constante concentraties onder 0,5 mg/l. De inkomende fosforconcentratie was al laag, wat resulteerde in lage doseringen van coagulant en lage P-concentraties in het pilotinstallatie-effluent (< 50  $\mu\text{g/l}$ ).

Tot slot werd zwevende stof verwijderd tot minder dan 5 mg/l. De concentratie antibioticaresistente bacteriën nam af na ozonisatie en coagulatie, maar slechts in beperkte mate. Bij streven naar verwijdering of voorkoming van antibioticaresistentie, zouden hogere doseringen coagulant en/of ozon toegepast moeten worden [4]. Het O3-STEP-filter zorgt voor een vermindering van het effect bij zeven van de acht toegepaste bioassays en een verlaging van de ecologische risico's door microverontreinigingen [5].

### Conclusies

Het O3-STEP-filter - een combinatie van het 1-STEP®-filter met ozonisatie - heeft zich in dit pilotonderzoek bewezen als een efficiënte manier om nutriënten, zwevende stof en microverontreinigingen uit het effluent van rw'i's te verwijderen. Ozon en actiefkool hebben ieder hun eigen voordelen, waardoor deze technologieën elkaar kunnen aanvullen en versterken: sommige microverontreinigingen worden effectief verwijderd door ozon; andere door actiefkool of biodegradatie in het 1-STEP-filter. Ozonisatie verdubbelt de standtijd van het 1-STEP-filter, wat zorgt voor lagere kosten en een kleinere CO<sub>2</sub>-voetafdruk. Het 1-STEP-filter zorgt verwijderd nutriënten en zwevende stof. Daarnaast wordt tijdens de ozonisatie gevormd bromaat verwijderd, waarmee de toepasbaarheid van ozonisatie voor de verwijdering van microverontreinigingen uit effluent toeneemt. De combinatie van ozonisatie, adsorptie en biodegradatie zorgt voor een hoog verwijderingsrendement (>80%) van microverontreinigingen. Met het O3-STEP-filter kan daarmee voldaan worden aan de KRW-richtlijn en de toekomstige EU-richtlijn voor stedelijk afvalwater (verwijderingsnorm >80% voor een aantal

microverontreinigingen). Na het succes van deze pilot wordt op dit moment op RWZI Horstermeer een ozoninstallatie gebouwd.

Het onderzoek is uitgevoerd in nauwe samenwerking tussen Waternet, Witteveen+Bos, Nijhuis Saur Industries, de Technische Universiteit Delft en Norit Activated Carbon in opdracht van Waterschap Amstel, Gooi en Vecht, met financiering van STOWA en het ministerie van I&W vanuit het IPMV-programma. In het bijzonder willen we Jantien Foekema (Norit) bedanken voor haar input in het onderzoek. Eind dit jaar zal er een STOWA-rapportage uitkomen over de resultaten van het O3-STEP-filter.

### **Doorkijk in verdere ontwikkeling van O3-STEP**

Duurzaam ontwerp en bedrijfsvoering van het O3-STEP-filter heeft de volledige aandacht. Het lopende optimalisatieonderzoek richt zich op een verbeterde ozoninbreng en bijhorende innovaties in het reactorontwerp. Daarnaast wordt onderzocht hoe de standtijd van het actiefkool verder kan worden vergroot naar vijf tot tien jaar en het methanolgebruik efficiënter kan worden gemaakt.

### **Referenties**

1. Derksen, J. G. M., & Weeren, B. V. (2015). *Microverontreinigingen in het water: een overzicht*. Stowa, Rap-nr 14.
2. Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer (2013). *Monitoring 1-STEP® filter Horstermeer*. Technical Report #35.,” 2013-35.
3. Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer (2021). *Conserveringsonderzoek*. <https://www.stowa.nl/sites/default/files/assets/PUBLICATIES/Publicaties%202021/STOWA%202021-15A%20Conserveringsonderzoek.pdf>
4. Spit, T. et al. (2022). ‘Removal of antibiotic resistance from municipal secondary effluents by ozone-activated carbon filtration’. *Frontiers in Environmental Science*, 10, 834577.
5. Oost, R. van der (2023). *Effectgerichte analyse ecotoxicologische risico's organische microverontreinigingen O3-STEP*. Waternet rapport 23.002722.