

BTO 2018.026 | Februari 2018

BTO rapport

Verkenning selectieve technieken voor de verwijdering van microverontreinigingen uit drinkwater

BTO

Verkenning selectieve technieken

BTO 2018.026 | Februari 2018

Opdrachtnummer

400554-225

Projectmanager

E.F. Beerendonk

Opdrachtgever

BTO - Thematisch onderzoek - Drinkwatertechnologie van de toekomst

Kwaliteitsborger(s)

E.R. Cornelissen

Auteur(s)

C.H.M. Hofman-Caris, D.J.H. Harmsen, W.G. Siegers

TG Begeleidingsgroep

R. Jong (Vitens), B. Lohmann (PWN), W. v. Pol (WML)

Verzonden aan

Dit rapport is verspreid onder BTO-participanten.
Een jaar na publicatie is het openbaar.

Jaar van publicatie
2018

Meer informatie

C.H.M. Hofman-Caris
T 31 (0)306069673
E roberta.hofman@kwrwater.nl

Keywords

Postbus 1072
3430 BB Nieuwegein
The Netherlands

T +31 (0)30 60 69 511
F +31 (0)30 60 61 165
E info@kwrwater.nl
I www.kwrwater.nl



Watercycle
Research
Institute

BTO 2018.026 | Februari 2018 © KWR

Alle rechten voorbehouden.

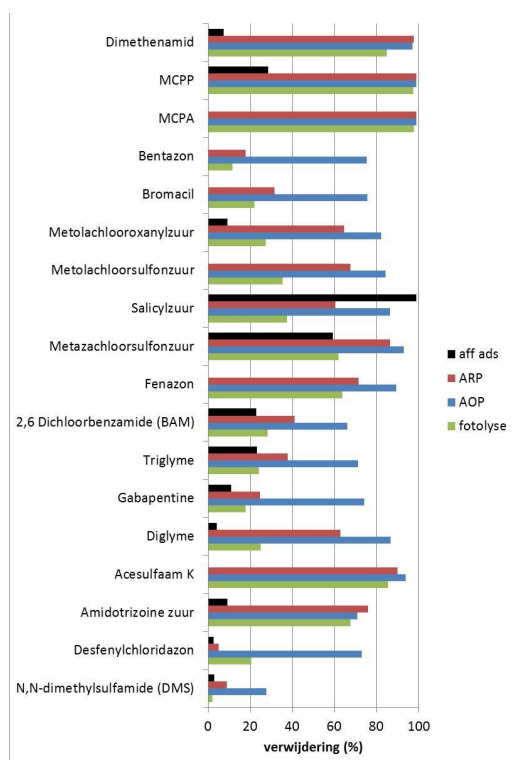
Niets uit deze uitgave mag worden vervoelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.

BTO Managementsamenvatting

Selectieve verwijdering van microverontreinigingen is in de meeste gevallen mogelijk en bruikbaar

Auteurs dr. ir. Roberta Hofman-Caris, ing. Danny Harmsen, Wolter Siegers

Vaak worden bij de waterzuivering technieken toegepast die een zo breed mogelijk scala aan ongewenste stoffen kunnen afbreken en/of verwijderen. Soms is het echter beter om een bepaalde stof selectief te verwijderen: bijvoorbeeld omdat dergelijke algemene technieken niet effectief genoeg zijn, of omdat het slechts om een beperkt aantal verontreinigingen gaat. Er zijn 18 organische microverontreinigingen en 3 zware metalen geselecteerd waarvoor selectieve verwijdering uit drinkwaterbronnen een praktische oplossing zou zijn. Voor verwijdering van de 18 organische microverontreinigingen zijn vier technieken onderzocht (affiniteitsadsorptie, UV-fotolyse, geavanceerde oxidatie (met MD-UV) en geavanceerde reductie) en bijna alle stoffen konden voor minstens 66% worden verwijderd. Alleen voor N,N-dimethylsulfamide (DMS) kon slechts een verwijdering van maximaal 20% worden bereikt. Voor de verwijdering van de zware metalen is micellar enhanced ultrafiltration (MEUF) ingezet, maar de gekozen opzet leverde te veel operationele problemen, zodat de haalbaarheid onvoldoende kon worden aangetoond. Als vergelijking is ook OMF (Open Microfiltratie) met SDS zeep getest, maar die methode bleek zoals verwacht niet geschikt voor de verwijdering van zware metalen.



Verwijderingspercentage voor de geselecteerde organische microverontreinigingen bij toepassing van verschillende technieken

Belang: selectieve verwijdering van verontreinigingen uit bronnen voor drinkwater

Vaak worden in de drinkwaterzuivering technieken gebruikt die een zo breed mogelijk scala aan microverontreinigingen kunnen verwijderen. Soms is dit echter niet nodig, omdat de bron slechts een beperkt aantal verontreinigingen bevat, of omdat conventionele zuivering alleen bepaalde verontreinigingen onvoldoende verwijderd. Dan kost inzet van zo'n brede techniek in verhouding te veel energie en chemicaliën. Het is dan gunstiger om de verontreinigingen – indien mogelijk – selectief te verwijderen. Dit biedt ook meer mogelijkheden voor hergebruik van stoffen.

Aanpak: selectie van microverontreinigingen en verwijderingstechnieken.

In eerste instantie is een selectie gemaakt van microverontreinigingen die door conventionele zuiveringen niet goed worden verwijderd of die vaker als enige of een van weinige verontreinigingen aanwezig zijn. Deze selectie omvatte 18 organische microverontreinigingen en drie zware metalen (chromium, nikkel en arseen). De verwijdering van de organische stoffen uit deze selectie is getest met behulp van affiniteitsadsorptie, UV-fotolyse, UV/H₂O₂ en UV/SO₃. De verwijdering van de metalen is getest met behulp van MEUF (*micellar enhanced ultrafiltration*) en OMF (open microfiltratie) met SDS-zeep. Voor de experimenten is Nieuwegeins drinkwater gebruikt.

Resultaten: goede verwijdering meeste organische microverontreinigingen

Zoals te verwachten was, blijken voor verschillende (soorten) microverontreinigingen ook verschillende selectieve verwijderingstechnieken effectief te zijn. De meeste organische microverontreinigingen konden voor minstens 66%, maar vaak ook voor meer dan 80 of 90%, worden verwijderd met voor die stof geschikte techniek. Alleen de stof N,N-dimethylsulfamide (DMS) bleek vrij ongevoelig voor de geteste methodes. MEUF leverde veel operationele problemen op, zodat geen conclusies konden worden getrokken over de verwijderingsmogelijkheden met deze techniek. Met OMF konden wel experimenten worden uitgevoerd, maar zoals verwacht leverden die onvoldoende verwijdering van de metalen op.

Implementatie: selectieve aanpak van organische microverontreinigingen geeft efficiënte verwijdering

Het is mogelijk om op basis van de structuur van een organische microverontreiniging een bijpassende techniek toe te passen, die deze stof effectief en efficiënt kan verwijderen. Affiniteitsadsorptie, fotolyse en geavanceerde oxidatie of reductie zijn hiervoor geschikte methodes.

Rapport

Dit onderzoek is beschreven in het rapport *Verkenning selectieve technieken* (BTO-2018.026).

Samenvatting

Vaak worden bij waterzuivering technieken toegepast die een zo breed mogelijk scala aan ongewenste stoffen kunnen afbreken en/of verwijderen. Soms is het echter beter om een bepaalde stof selectief te verwijderen, omdat dergelijke algemene technieken niet effectief genoeg zijn, of omdat het slechts om een beperkt aantal verontreinigingen gaat. Selectieve verwijdering kan verschillende voordelen hebben: lager energieverbruik, minder gebruik van chemicaliën, of beperktere vorming van bijproducten. Bovendien biedt selectieve verwijdering in principe meer mogelijkheden voor hergebruik van de verwijderde component.

In dit onderzoek hebben we eerst een inventarisatie gemaakt van stoffen die bij de verschillende drinkwaterbedrijven in aanmerking komen voor selectieve verwijdering en eventueel hergebruik. Deze stoffen hebben we ingedeeld in categorieën, en vervolgens gekeken welke verwijderings- c.q. omzettingstechnieken voor elke categorie mogelijk effectief zouden kunnen zijn. In overleg met de begeleidingsgroep en op basis van analysemogelijkheden en verkrijgbaarheid hebben we een selectie gemaakt van 18 verschillende organische microverontreinigingen en drie zware metalen (arseen, nikkel en chroom), die we verder onderzocht hebben. Geen van de genoemde, en dus ook van de geselecteerde, microverontreinigingen kwam overigens in aanmerking voor hergebruik.

De technieken die in dit onderzoek zijn toegepast voor de organische microverontreinigingen zijn:

- fotolyse met behulp van middendruk (MD)-UV-lampen
- geavanceerde oxidatie op basis van UV/H₂O₂ met MD-UV-lampen
- geavanceerde reductie op basis van UV/SO₃
- affiniteitsadsorptie met SiO₂, waarvan het oppervlak was gemodificeerd met tertiair-butylammonium (TBA).

Voor de verwijdering van de zware metalen is Micellar Enhanced UltraFiltration (MEUF) bestudeerd.

De selectieprocedure voor de gebruikte verbindingen en de technieken is beschreven in hoofdstuk 2.

In hoofdstuk 3 zijn de werkwijze en resultaten van de experimenten met organische microverontreinigingen beschreven. Alle experimenten zijn uitgevoerd in (oxisch) drinkwater van Nieuwegein. Zoals verwacht zijn er verschillen zichtbaar tussen de verschillende stoffen wat betreft de effectiviteit van de diverse technieken. Wel was het mogelijk om alle stoffen, behalve DMS, voor ≥66% te verwijderen.

Voor salicylzuur bleek onder de hier toegepaste omstandigheden affiniteitsadsorptie het effectiefst te zijn, maar ook voor metazachloorsulfonzuur is het hier gebruikte adsorbens mogelijk wel geschikt. Aangezien het bij affiniteitsadsorptie gaat om een specifieke interactie tussen stof en adsorbens (in dit geval een combinatie van ladingsinteractie en C-C interacties) is het logisch dat slechts een beperkt aantal stoffen uit de selectie verwijderd kon worden, maar het principe van affiniteitsadsorptie zou ook op andere stoffen kunnen

worden toegepast. Hiervoor moet dan wel de oppervlaktemodificatie van het adsorbens worden aangepast aan de te verwijderen componenten.

MD-lampen zenden UV-straling uit met een golflengte tussen 200 en 300 nm. Daardoor zijn deze lampen in principe beter geschikt voor fotolyse dan LD (lagedruk) -lampen, die slechts één golflengte uitzenden (253,7 nm). Uit de resultaten blijkt inderdaad dat fotolyse voor sommige verbindingen (zoals MCPP, MCPA, en acesulfaam-K) heel effectief kan zijn.

Het ARP-proces bleek het effectiefst voor de afbraak van amidotrizoïnezuur, maar ook voor andere stoffen is dit proces mogelijk een geschikte manier om afbraak te verkrijgen. Op het ogenblik is nog weinig bekend van het verloop van het proces en de vorming van eventuele bijproducten, maar het is wel interessant genoeg om hier verder onderzoek naar te doen, als alternatief voor geavanceerd oxidatie.

Van alle geteste technieken bleek AOP het breedst inzetbaar, wat ook wel de verwachting was, aangezien bekend is dat hydroxylradicalen weinig selectief zijn en veel stoffen kunnen afbreken. Dat kan in principe ook een nadeel zijn, omdat de techniek ook andere verbindingen, zoals NOM, afbreekt.

In hoofdstuk 5 zijn de uitvoering en resultaten van de MEUF-experimenten voor de verwijdering van Ni^{2+} , arsenaat en chromaat beschreven. Voor de verwijdering van het positief geladen nikkel is natriumlaurylsulfaat als surfactant toegevoegd, en voor de verwijdering van arsenaat en chromaat, die beide negatief geladen zijn, het kationische Cetyl trimethylammonium bromide (CTAB). De surfactants waren in relatief hoge concentraties aanwezig, omdat de vorming van micellen vereist is voor deze techniek. Waarschijnlijk door de aanwezigheid dergelijk hoge concentraties surfactants liep de druk in zowel de OMF als UF membranen tijdens de experimenten erg op. Door operationele problemen met de drukopbouw tijdens de experimenten kunnen onvoldoende conclusies worden getrokken met betrekking tot de haalbaarheid van UF in combinatie met een surfactant. Alleen de combinatie van OMF met SDS leverde betrouwbare resultaten op, maar die toonden aan dat hiermee geen significant betere verwijdering wordt gerealiseerd, conform de verwachting. Aanbevolen wordt de UF experimenten te herhalen met een beter geschikte opstelling of modules te maken met meerdere rietjes zodat een goed UF experiment kan worden uitgevoerd met een backwash.

Een algemene discussie over de verkregen resultaten is weergegeven in hoofdstuk 6, en in hoofdstuk 7 zijn de conclusies en aanbevelingen samengevat.

Inhoud

Samenvatting	1
Inhoud	3
1 Inleiding	5
1.1 Aanleiding	5
1.2 Aanpak/Leeswijzer	5
2 Inventarisatie van mogelijke “probleemstoffen” en specifieke technieken	7
2.1 Interessante verbindingen	7
2.2 Voorgestelde zuiveringstechnieken	19
2.3 Mogelijkheden voor hergebruik	20
2.4 Keuze van stoffen	20
2.5 Keuze van technieken	25
3 AOP/ARP en adsorptie testen	32
3.1 Oplossing microverontreinigingen	32
3.2 Opzet ARP/AOP testen	33
3.3 Resultaten AOP/ARP testen	36
4 Selectieve adsorptie	44
4.1 Affiniteitsadsorptie	44
4.2 Opzet adsorptietesten	44
4.3 Resultaten adsorptietesten	45
5 MEUF	47
5.1 Inleiding en doelstelling	47
5.2 Materialen en methoden	48
5.3 Resultaten OMF membranen	51
5.4 Resultaten UF membranen	53
5.5 Overzicht experimentele operationele resultaten	56
5.6 Analyseresultaten en bespreking	57
6 Discussie	60
6.1 Selectie van stoffen en technieken	60
6.2 Vergelijking verwijdering van organische microverontreinigingen	61
6.3 Selectieve verwijdering van zware metalen	64
6.4 Toepasbaarheid	64
7 Conclusies en aanbevelingen	65
7.1 Conclusies	65
7.2 Aanbevelingen	65
8 Literatuur	67

Bijlage I	68
• Analysedata van organische microverontreinigingen	68
Bijlage II	74
• Analyseresultaten MEUF	74

1 Inleiding

1.1 Aanleiding

Vaak worden bij waterzuivering technieken toegepast die een zo breed mogelijk scala aan ongewenste stoffen kunnen afbreken en/of verwijderen. Soms is het echter beter om een bepaalde stof selectief te verwijderen, omdat dergelijke algemene technieken niet effectief genoeg zijn, of omdat het slechts om een beperkt aantal verontreinigingen gaat.

Voorbeelden zijn het zuiveren van grondwater waar een specifieke organische stof (bv. DMS) in voorkomt, het verwijderen van (bepaalde) microverontreinigingen zonder het aanwezige Natuurlijk Organisch Materiaal (NOM) te verwijderen of af te breken, het selectief verwijderen van methaan uit RO-permeaat zonder ook het CO₂ te verwijderen, enzovoort. Selectieve verwijdering kan verschillende voordelen hebben: lager energieverbruik (doordat bijvoorbeeld het NOM ongemoeid wordt gelaten), minder gebruik van chemicaliën (doordat de pH niet wordt beïnvloed wanneer het CO₂ niet met het CH₄ wordt verwijderd), en beperkte(re) vorming van bijproducten. Bovendien biedt selectieve verwijdering meer mogelijkheden voor hergebruik van de verwijderde component.

In dit onderzoek wordt geïnventariseerd voor welke microverontreinigingen selectieve verwijdering gunstig zou kunnen zijn, en welke selectieve verwijderingstechnieken daarvoor mogelijk zijn en in aanmerking komen voor grootschalige toepassing in waterbehandeling. Voor de keuze van de microverontreinigingen, waarop we ons in dit onderzoek hebben gericht, is aan de drinkwaterbedrijven gevraagd aan te geven welke stoffen volgens hen in aanmerking zouden komen. Het gaat hierbij om (micro)verontreinigingen die zij in hun bronnen tegenkomen, die lastig te verwijderen zijn met conventionele methoden (flocculatie/sedimentatie en filtratie over actieve kool), die bij voorkeur selectief verwijderd moeten worden, of verbindingen die eventueel voor hergebruik in aanmerking zouden kunnen komen. Vervolgens is voor de organische microverontreinigingen, in overleg met de begeleidingsgroep, een prioritering in aangebracht. Met die lijst heeft de afdeling Chemische Waterkwaliteit een analysemethode ontwikkeld, waarmee ze (bijna) allemaal in één keer geanalyseerd kunnen worden. Aan deze methode zijn ook andere stoffen uit de lijst toegevoegd, als die tegelijk gemeten konden worden. Daarnaast zijn drie zware metalen (chromium, arseen en nikkel) die in de lijstjes van de drinkwaterbedrijven voorkwamen, meegenomen in het onderzoek.

Voorbeelden van technieken zijn: membranen die selectief bepaalde gassen (als CH₄ en stikstof) kunnen verwijderen, selectief zuiveren van putten, geavanceerde reductie, fotolyse, affiniteitsadsorptie, enz. Een aantal van de meest veelbelovende selectieve technieken zijn verder onderzocht op lab-schaal: geavanceerde reductie en oxidatie, fotolyse met behulp van MD-UV lampen, en affiniteitsadsorptie voor de omzetting c.q. verwijdering van organische verbindingen en micellar enhanced ultrafiltration (MEUF) voor de verwijdering van de zware metalen.

1.2 Aanpak/Leeswijzer

In hoofdstuk 2 is een overzicht gegeven van de stoffen, die door de drinkwaterbedrijven werden aangedragen als mogelijk interessant voor dit onderzoek. Verder is aangegeven welke keuzes hier gemaakt zijn, en op grond van welke argumenten.

Daarnaast zijn diverse technieken tegen het licht gehouden, en is aangegeven hoe we daar tot een keuze voor bepaalde technieken gekomen zijn.

In hoofdstuk 3 is eerst de opzet van de experimenten met geavanceerde oxidatie, geavanceerde reductie, fotolyse met behulp van MD-UV lampen, en affiniteitsadsorptie gegeven. Vervolgens worden de resultaten gepresenteerd en bediscussieerd.

In hoofdstuk 5 wordt eerst de opzet van de MEUF-experimenten beschreven, waarna ook hier de resultaten worden gepresenteerd en bediscussieerd.

In hoofdstuk 6 volgt een algemene discussie over de gebruikte stoffen en technieken, en de (on)mogelijkheden hiervan voor selectieve zuivering in drinkwaterprocessen.

Tenslotte worden in hoofdstuk 7 de conclusies en aanbevelingen samengevat.

In dit onderzoek is vooral verkend wat de technische toepasbaarheid van verschillende technieken voor de verwijdering van een aantal organische microverontreinigingen is. Economische overwegingen zijn in deze verkenning (nog) niet meegenomen.

Dit onderzoek is tot stand gekomen in nauwe samenwerking met de begeleidingsgroep, bestaande uit Ron Jong (Vitens), Bernadette Lohman (PWN), en Willem van Pol (WML).

2 Inventarisatie van mogelijke “probleemstoffen” en specifieke technieken

2.1 Interessante verbindingen

Bronnen voor drinkwater bevatten vaak verschillende microverontreinigingen. In de meeste gevallen wordt voor de zuivering gekozen voor technieken die een zo breed mogelijk scala aan ongewenste stoffen kunnen afbreken en/of verwijderen. Dat hoeft niet altijd de meest geschikte strategie te zijn: sommige stoffen zijn met behulp van die technieken toch lastig te verwijderen, of in bepaalde gevallen bevat een bron eigenlijk maar een beperkt aantal verontreinigingen, waardoor toepassing van een dergelijk brede techniek (als geavanceerde oxidatie of membraanfiltratie) eigenlijk niet nodig of misschien zelfs onwenselijk is. In die gevallen kan het beter zijn om een bepaalde stof selectief te verwijderen. In dit onderzoek is geïnventariseerd welke verontreinigingen in bronnen voor drinkwater voor een selectieve verwijdering in aanmerking kunnen komen, en welke technieken hiervoor mogelijk geschikt zijn bij toepassing in waterbehandeling.

Aan de drinkwaterbedrijven is daarom gevraagd welke verontreinigingen zij als modelstof voor dit onderzoek in aanmerking zouden willen zien komen. De nadruk lag hierbij specifiek op stoffen waarvan bekend is dat ze moeilijk te verwijderen zijn in de reguliere drinkwaterzuivering en waar nog geen goede zuiveringstechniek voor beschikbaar is, of stoffen die alleen in bepaalde putten voorkomen, waar ze selectief verwijderd zouden kunnen worden. Daarnaast kwamen ook stoffen in aanmerking waarvan het interessant zou kunnen zijn ze te isoleren voor eventueel (her)gebruik.

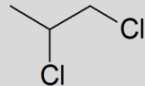
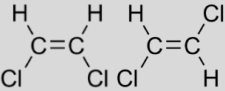
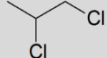
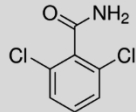
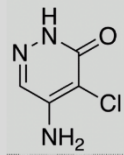
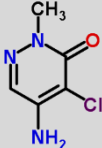
Er is een overzicht gemaakt van de informatie die de bedrijven hebben aangeleverd. Dit overzicht is weergegeven in Tabel 1. De stoffen zijn gerangschikt op basis van hun molecuulstructuur.

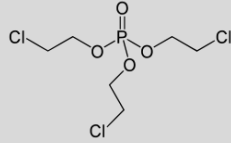
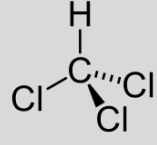
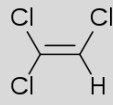
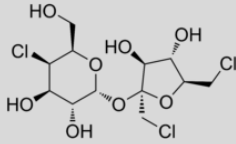
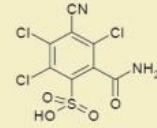
Er zijn zes verschillende categorieën onderscheiden:

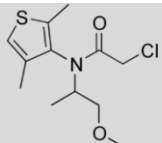
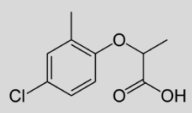
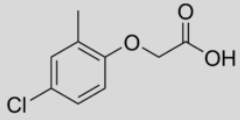
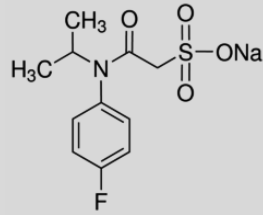
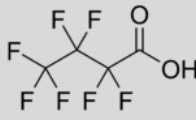
- A. Halogeenhoudende verbindingen
- B. Negatief geladen verbindingen.
- C. Stikstofhoudende verbindingen
- D. Zware metalen
- E. Diverse structuren
- F. Algen

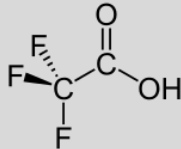
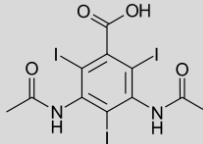
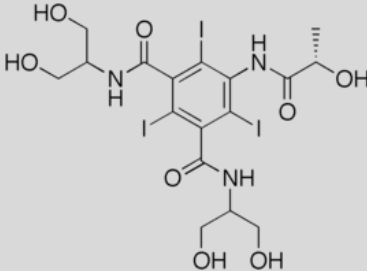
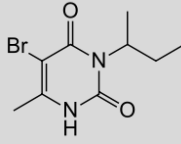
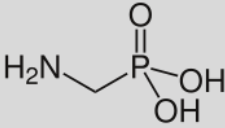
Uiteraard is er enige overlap tussen de verschillende categorieën te zien.

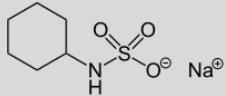
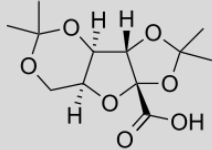
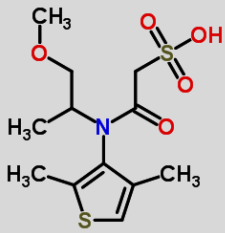
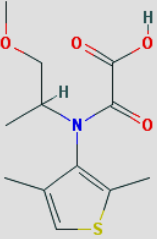
TABEL 1 OVERZICHT VAN STOFFEN DIE IN AANMERKING KOMEN ALS MODELSTOF VOOR DIT ONDERZOEK, INGEDEELD IN ZES CATEGORIEËN (A HALOGEENHOUDENDE VERBINDINGEN, B NEGATIEF GELADEN VERBINDINGEN, C STIKSTOFHOUDENDE VERBINDINGEN, D ZWARE METALEN, E DIVERSEN, F ALGEN).

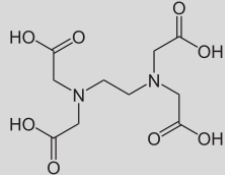
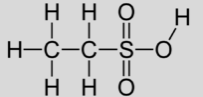
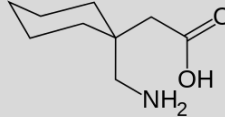
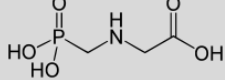
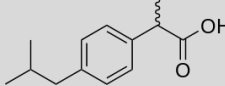
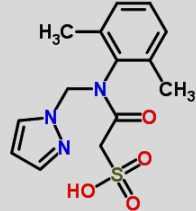
stof	bedrijf	Concentratie	opmerkingen	structuurformule	Categorie
1,2-DCPA 1,2-dichloorpropaan	WBD/WBGr	6,4 µg/L	Waarschijnlijk cis		A
1,2-dichlooretheen	Vitens WML				A
1,2-dichloorpropaan (DCP)	WML				A
2,6-dichloorbenzamide (BAM)	WML WBD/WBGr PWN Vitens				A
desfenylchloridazon	WBD/WBGr Dunea WML				A, C
Methyldesfenylchloridazon	WML				A, C

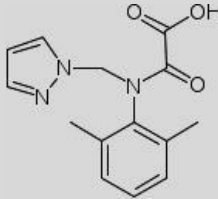
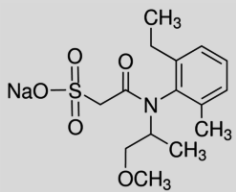
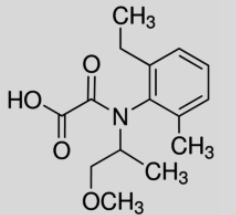
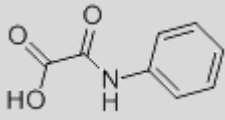
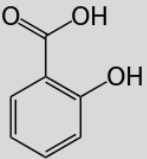
TBEP	Vitens				A
Trichloormethaan	Vitens				A
Trichlooretheen	Vitens WML				A
sucralose	Dunea				A
VIS-01 R417888 2-amido-3,5,6-trichlo-4- cyanobenzenesulphonic acid	Watergroep		snelle doorbraak op actieve kool	chlorothalonil sulphonic acid (R-417888)  © University of Hertfordshire	A, B

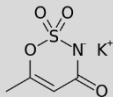
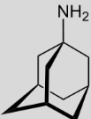
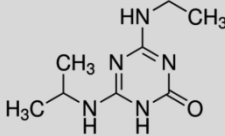
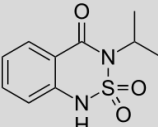
Dimethenamid	Vitens		oeverfiltratie		A, C
MCPP (mecoprop)	WBD/WBGr				A, B
MCPA	WBD/WBGr				A, B
Flufenacet flufenacet-ESA	Vitens Watergroep		oeverfiltratie snelle doorbraak op actieve kool		A, B, C
Heptafluorobutyric acid (HFBA)	Vitens		oeverfiltratie		A, B
perfluorverbindingen	Waternet				A
PFOA	Vitens		oeverfiltratie		A, B
Nonafluorobutane-1-sulfonic acid	Vitens		oeverfiltratie		A, B

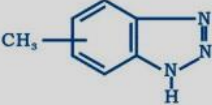
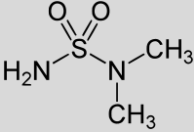
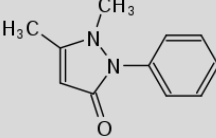
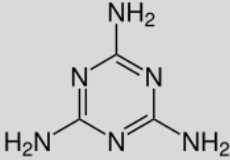
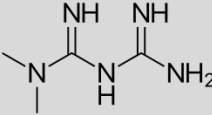
trifluorazijnzuur (TFA)	Waternet Dunea Vitens		oeverfiltratie		A, B
amidotrizoïnezuur	Dunea				A, B
iopamidol	Dunea Vitens		oeverfiltratie		A
Bromacil	Vitens				A, C
bromide/bromaat	Waternet			Br ⁻ / BrO ₃ ⁻	A, B
AMPA (Aminomethylphosphonic acid)	Watergroep Vitens		oeverfiltratie		B, C

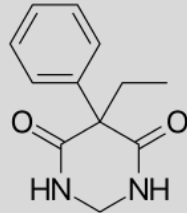
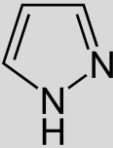
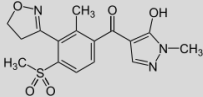
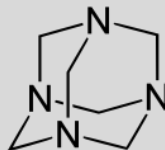
cyanide	Watergroep	enkele µg/L		CN ⁻	B
Cyclamate	Vitens		oeverfiltratie		B, C
Dikegulac	Vitens		oeverfiltratie		B
dimethenamid-ESA	Watergroep		snelle doorbraak op actieve kool		B, C
dimethenamid-OA	Watergroep		snelle doorbraak op actieve kool		B, C

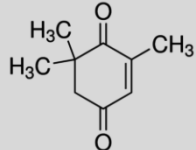
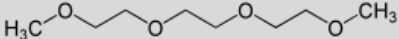
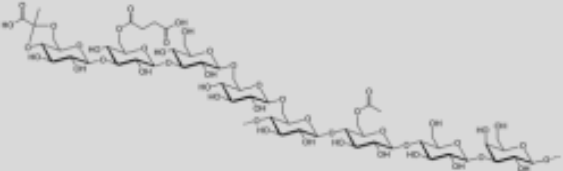
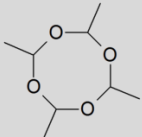
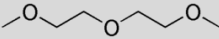
EDTA	Dunea Waternet Vitens		oeverfiltratie		B, C
ethane sulfonic acid	Watergroep		selectief adsorbent		B
Gabapentine	Vitens		oeverfiltratie		B
glyfosaat	Watergroep				B, C
Ibuprofen	PWN	< 2 µg/L			B
metazachlor-ESA	Watergroep		snelle doorbraak op actieve kool		B

metazachlor-OA	Watergroep		snelle doorbraak op actieve kool		B, C
metolachlor-ESA	Vitens Watergroep		oeverfiltratie snelle doorbraak op actieve kool		B, C
metolachlor-OA	Vitens Watergroep		oeverfiltratie snelle doorbraak op actieve kool		B, C
oxanilic acid	Watergroep		selectief adsorbent		B, C
salicylzuur	PWN	< 2 µg/L			B

sulfaat	PWN	50 - 70 mg/L		SO_4^{2-}	B
chloride	PWN	120 - 150 mg/l		Cl^-	B
nitraat	PWN	150 mg/l		NO_3^-	B?
acesulfaam	Dunea Vitens		oeverfiltratie		B,C
Amantadine	Vitens		oeverfiltratie		C
ammonium	PWN	1 mg/l		NH_4^+	C
Atrazine-2-hydroxy	Vitens		oeverfiltratie		C
Bentazon	WBD/ WBCr WML Vitens		Verwijdering met behulp van actieve kool mogelijk		C
Benzotriazolen incl tolyltriazole	Vitens			    A B C D	C

dimethylsulfamide (DMS)	WML				
Fenazon	Vitens				C
					C
melamine	Dunea				C
metformine	PWN	< 2 µg/L			C
OMPs	WBD/ WBCr		biodegradatie		

Primidone	Vitens				C
pyrazool	Dunea				C
Topramezone	Vitens				C
urotropine	Dunea				C
zware metalen	WML				D
Nikkel	WBD/ WBCr			Ni	
chroom	Watergroep			Cr(III) slaat neer Cr(VI) oplosbaar	
arseen	Watergroep PWN Waternet WML	5 µg/l	Te verwijderen via in line coagulatie	H ₃ AsO ₃ (As(III)) H ₃ AsO ₄ (As(V))	D

methaan	WBD/ WBGr		biodegradatie	CH ₄	E
Oxoisophorone-4	Vitens		oeverfiltratie		E
Triglyme	Vitens		oeverfiltratie		E
1,4-dioxaan	Waternet WML WBD/ WBGr				E
geneesmiddelen	Watergroep				E, B, C
exopolysaccharide	PWN				E
methaldehyde	Watergroep		snelle doorbraak op actieve kool		E
diglyme	Dunea WML Vitens				E
algen	PWN	20.000 – 25.000 ng/ml	oeverfiltratie		F

2.2 Voorgestelde zuiveringstechnieken

Op basis van de in Tabel 1 genoemde categorieën verontreinigingen is er een overzicht (Tabel 2) gemaakt van (innovatieve) technieken die mogelijk kunnen worden ingezet voor de verwijdering of omzetting van deze verschillende genoemde modelstoffen.

TABEL 2 MOGELIJKE VERWIJDERINGSTECHNIKEN VOOR VERSCHILLENDE CATEGORIEËN VERONTREINIGINGEN

Categorie	technieken	opmerkingen
A Halogeenhoudende verbindingen	ARP	Deze techniek lijkt voor sommige verbindingen interessant. Het lijkt niet per se nodig onder anoxische omstandigheden te werken
	Fe(0)	Deze techniek wordt al toegepast bij grondwater. Het functioneert alleen onder anoxische omstandigheden.
	Adsorptie	Onder bepaalde omstandigheden adsorberen deze stoffen op bv. actieve kool, maar meestal werkt dit niet goed in aanwezigheid van NOM. Selectieve adsorptie zou wellicht effectief zijn.
	Selectieve membraanfiltratie (bv. capillaire of keramische NF-membranen, Specifieke AOPs, gebaseerd op andere radicalen dan OH	Dit kan effectief zijn, doordat bepaalde categorieën goed verwijderd worden. Halogeenhoudende verbindingen zijn doorgaans polair. Polaire verbindingen kunnen specifiek beter worden verwijderd door een juiste NF membraanselectie. Mogelijk worden bepaalde verbindingen hierdoor juist heel goed afgebroken.
B Negatief geladen verbindingen	Ionenwisseling	Hiermee zijn veel geladen stoffen goed te verwijderen.
	Nieuwe adsorbentia	Binnen het TKI-project affiniteits adsorptie wordt een adsorbens ontwikkeld op basis van silica, dat hiervoor geschikt lijkt te zijn. Dit adsorbens zou kunnen worden verbrand, waarna schoon silica overblijft. Of regeneratie mogelijk is moet nog worden uitgezocht. Verder zijn er in de literatuur nog veel meer typen adsorbentia bekend, die wellicht bruikbaar zijn (MOFs, cyclodextrines, zeolieten, kleiderivaten, enzovoort)
	Selectieve membraanfiltratie (bv. capillaire of keramische NF-membranen,	Dit kan effectief zijn, doordat bepaalde categorieën stoffen goed verwijderd worden. Nieuwe capillaire NF-membranen zijn al in staat om specifiek negatief geladen verbindingen goed te verwijderen (>80%) terwijl zouten niet worden verwijderd (Na, Ca < 10%). Laag energetische NF membranen kunnen specifiek worden ontwikkeld voor een nog betere verwijdering van deze stofgroep.
	Specifieke AOPs, gebaseerd op andere radicalen dan OH	Mogelijk worden bepaalde verbindingen hierdoor juist heel goed afgebroken.

C Stikstofhoudende verbindingen	Biodegradatie	Mogelijk kunnen deze verbindingen via biodegradatie worden afgebroken, eventueel na een voorbehandeling met oxidatie (bv. met ozon).
D Zware metalen	Adsorptie, precipitatie	Vaak blijken deze metalen goed te adsorberen op bv. Fe_2O_3 of MnO_2 . Eventueel kan het proces worden verbeterd door een coagulatie-stap toe te voegen.
	Coprecipitatie met Fe of Mn hydroxide	Kan geschikt zijn voor de verwijdering van respectievelijk arseen/chroom en nikkel.
	Selectieve membraanfiltratie (bv. capillaire of keramische NF-membranen, electrocoagulatie)	Laag energetische Micellar Enhanced UF (MEUF) is volgens literatuur in staat om specifiek zware metalen >95% tegen te houden. Verder kan NF toegepast worden in het specifiek tegenhouden van zware metalen tot >95%.
E Diverse structuren	Bekijken per stof	Wellicht geschikt voor arseen en chroom Deze categorie bevat een breed scala aan stoffen, en dat betekent automatisch dat het niet echt mogelijk is een bepaalde techniek aan te geven die voor al deze stoffen, of een groot deel ervan, geschikt kan zijn.
F Algen	coagulatie adsorptie membraanfiltratie	UF en MF zijn in staat om algen tegen te houden. Toxines van algen moeten worden tegengehouden met dichtere membranen
	biodegradatie	

2.3 Mogelijkheden voor hergebruik

De meeste stoffen in de lijst (Tabel 1), die door de bedrijven zijn voorgesteld, komen niet in aanmerking voor hergebruik. Het gaat daarbij bijvoorbeeld om (metabolieten van) pesticiden, geneesmiddelen, zoetstoffen, zouten, en zware metalen. Zuivering van dergelijke stoffen voor hergebruik is technologisch vaak lastig en economisch zeker niet interessant. Er is daarom besloten om in het vervolg van dit onderzoeksproject geen extra aandacht te geven aan mogelijkheden voor hergebruik. Uiteraard zou dat bij een andere keuze van stoffen wel een optie kunnen zijn.

2.4 Keuze van stoffen

Op basis van de modelstoffen uit tabel 2.1 is een eerste selectie gemaakt van stoffen die interessant zijn om verder te onderzoeken. Dit is gebeurd in samenspraak met de begeleidingsgroep tijdens het overleg over de uitvoering van het project "Verkenning selectieve technieken".

Voor een eerste verkenning is ervoor gekozen uit de categorieën B en C enkele stoffen te kiezen als modelstoffen, omdat deze het grootste aandeel vormen in de genoemde verontreinigingen, met samen 48 stoffen (van de in totaal 68 door de bedrijven aangedragen stoffen) die in deze categorieën vallen.

Voor categorie B is het interessant te kijken of specifieke adsorbentia en nieuwe capillaire NF membranen hier een mogelijkheid bieden. Er is al eerder binnen de TG interesse uitgesproken voor alternatieve adsorbentia en capillaire NF membranen, en dat zou hiermee gecombineerd kunnen worden.

Voor categorie C zou kunnen worden aangesloten bij het lopende en nieuwe onderzoek naar biodegradatie en bv. mogelijkheden om te enten.

Ook categorie A (24 van de 68 genoemde verbindingen) is een interessante optie, zeker ook omdat bekend is dat halogeenhoudende verbindingen heel lastig te verwijderen zijn, en verontreinigingen van water hiermee met enige regelmaat in het nieuws komen.

De begeleidingsgroep gaf aan dat de zware metalen (categorie D) mogelijk interessante doelstoffen zijn omdat verschillende drinkwaterbedrijven deze metalen graag verder zouden kunnen verwijderen dan ze op het ogenblik doen. Daarnaast zijn enkele organische microverontreinigingen, waaronder halogeenhoudende stoffen (categorie A) interessant om verder te onderzoeken. Algen (categorie F) zijn ook erg interessant, vooral ook vanuit het oogpunt van hergebruik, maar werden alleen door PWN voorgesteld en vormen toch een duidelijk andere categorie dan alle andere genoemde stoffen. Daarom is besloten deze in dit project verder niet mee te nemen.

Stoffen die zeker in dit onderzoek moesten worden meegenomen zijn:

- BAM
- Desfenylchloridazon
- Diglyme
- Triglyme

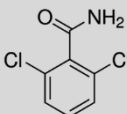
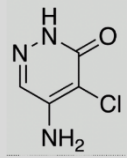
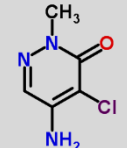
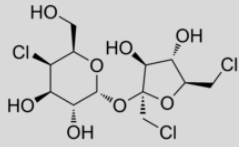
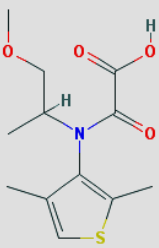
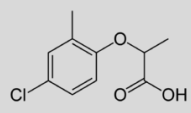
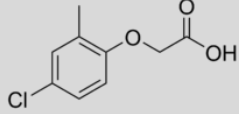
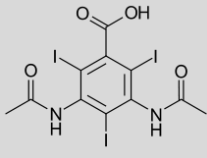
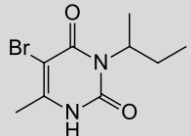
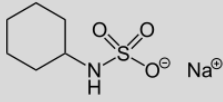
Daarnaast er een zogenaamde reservelijst met de volgende stoffen:

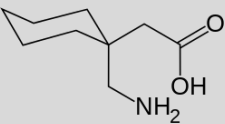
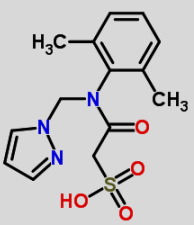
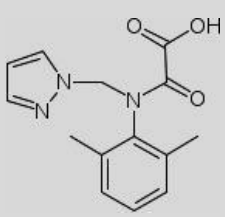
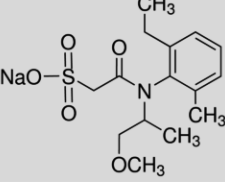
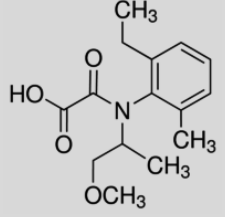
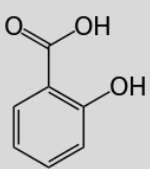
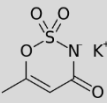
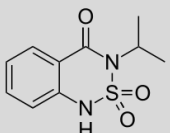
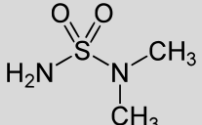
- Perfluorverbindingen
- DMS
- Dioxaan

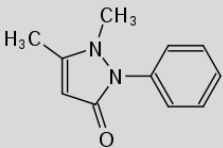
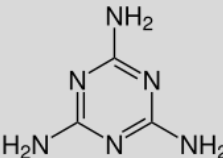
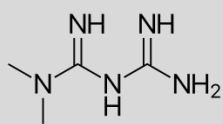
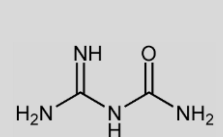
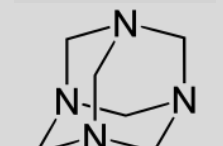
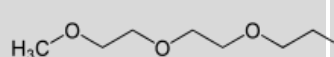
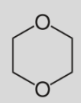
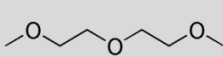
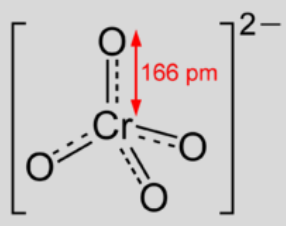
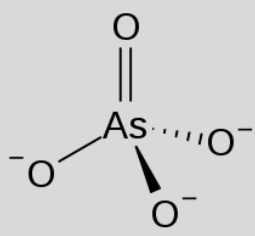
Er is afgesproken dat er, indien mogelijk, naast de door de begeleidingsgroep geprioriteerde stoffen, zoveel mogelijk door de waterbedrijven genoemde stoffen uit Tabel 1 worden meegenomen in dit onderzoek.

In Tabel 3 zijn de op basis van deze overwegingen geselecteerde stoffen weergegeven. Guanylureum stond nog niet op de lijst maar wordt altijd samen met metformine geanalyseerd en is daarom aan de lijst toegevoegd.

TABEL 3 EERSTE SELECTIE VAN STOFFEN OP BASIS VAN BELANG EN MOGELIJKHEDEN VOORVERWIJDERING

stof	Structuurformule	Mw	Log Kow	charge
2,6-dichloorbenzamide (BAM)*)		190,023	0,77	0
Desfenylchloridazon*)		147,532	-1,59	0
Methyldesfenylchloridazon		159,574	-1,37	0
Sucralose		397,626	-1,00	0
Dimethenamide*)		275,791	1,89	0
MCPP (mecoprop)*)		214,645	3,13	-1
MCPA*)		200,618	3,25	-1
Amidotrizoïnezuur*)		613,916	1,37	-1
Bromacil*)		261,119	2,11	0
Cyclamate		201,216	Van het zuur -1,61	-1

Gabapentine*)		171,24	-1,10	-1
metazachloor-ESA*)		323,367		-1
metazachloor-OA		273,287		-1
metolachloor-ESA*)		329,411		-1
metolachloor-OA*)		279,336		-1
Salicylzuur*)		138,122		-1
acesulfaam-K*)		163,147	-1,33	-1
Bentazon*)		240,277	2,80	0
dimethylsulfamide (DMS)*		124,162		0

Fenazon*)		188,23		0
melamine		126,123	-1,37	+1
metformine		129,1	-1,4	+1
Guany lureum		102,1	-3,6	+1
urotropine		140,19	-2m18	+1
Triglyme*)		178,121		0
1,4-dioxaan		88,106	-0,27	0
Diglyme*)		134,175	-0,36	0
Ni		58,693		+2
Cr		115,99		-2
As		138,94		-3

*) Uiteindelijk, op basis van analysemogelijkheden en beschikbaarheid, voor verder onderzoek gekozen verbindingen

Vervolgens is uit deze serie stoffen een selectie van stoffen gemaakt op basis van analysemogelijkheden bij het LMC lab van KWR in 2017. Hierbij is er om praktische en financiële redenen van uitgegaan dat alle stoffen met behulp van één analysemethode moeten kunnen worden gemeten. Hierbij is uiteraard ook rekening gehouden met de gevoeligheid van een stof voor de desbetreffende analysemethode, kosten en levertijd van de verschillende stoffen. Er is een analysemethode ontwikkeld waarmee de stoffen aangegeven door een *) in Tabel 3 tegelijk geanalyseerd kunnen worden.

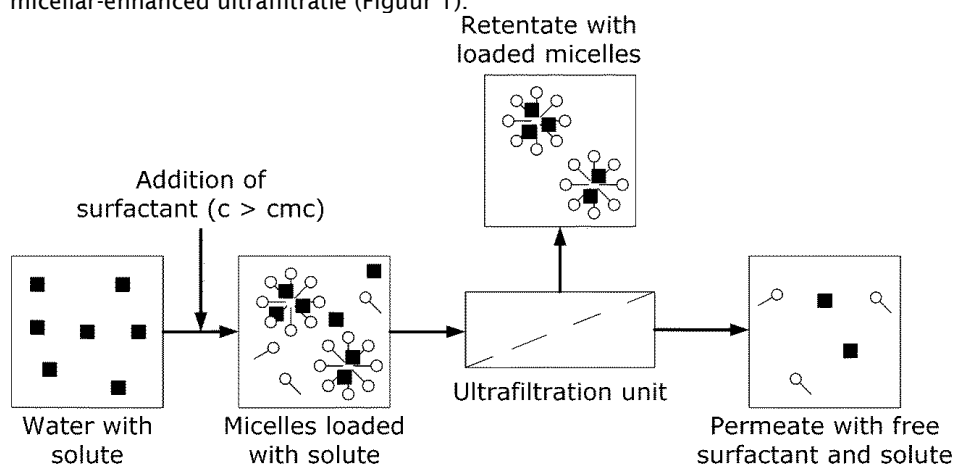
2.5 Keuze van technieken

2.5.1 Keuze begeleidingsgroep

De begeleidingsgroep gaf aan dat ARP (geavanceerde reductie), en affiniteitsadsorptie wel interessante technieken te vinden om verder te onderzoeken. Biodegradatie is erg interessant, maar op het ogenblik is er nog veel te weinig bekend over welke micro-organismen welke organische verbindingen eventueel kunnen afbreken, en vindt hieraan al onderzoek plaats binnen het BTO (zowel binnen het oude als binnen het nieuwe programma). Membranen hadden niet direct de voorkeur als specifieke techniek, al was er wel belangstelling voor de mogelijkheden van micellar enhanced UF (MEUF) voor de verwijdering van zware metalen. Bij deze techniek worden metalen specifiek verwijderd door een interactie te bewerkstelligen tussen geladen micellen en geladen metaalionen of -complexen. Zo kan bijvoorbeeld een positief geladen ion als Na^+ of Ca^{2+} in oplossing blijven, terwijl negatief geladen arsenaat of chromaat wel wordt verwijderd. Bij het onderwerp specifieke AOP's, gebaseerd op andere radicalen dan hydroxylradicalen werd voorgesteld om een korte literatuurstudie hieraan te wijden. Hetzelfde geldt voor toepassing van elektrocoagulatie voor de verwijdering van zware metalen.

2.5.2 Micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF)

Voor het effectief verwijderen van opgeloste metalen uit water kunnen dichte membranen worden toegepast met een poriegrootte in de ordegrrootte van deze metaalionen. Dit zijn typisch hogedrukmembranen zoals nanofiltratie en omgekeerde osmose membranen die hiervoor een relatief hoge druk nodig hebben (ca. 10 bar) voor een relatief geringe flux (20-30 L/m².uur). Een alternatief hiervoor is het zogenoemde MEUF proces, dat staat voor micellar-enhanced ultrafiltratie (Figuur 1).



FIGUUR 1 EEN SCHEMATISCHE OVERZICHT VAN HET MEUF CONCEPT

Door gebruik te maken van een voldoende hoge concentratie aan oppervlakte-actieve stoffen¹ kunnen opgeloste metalen ook worden tegengehouden door poreuze ultrafiltratie (UF) membranen die veel minder druk nodig hebben voor filtratie (ca. 2 bar) met veel hogere flux-waarden (150-200 L/m².uur). Bij voldoende² oppervlakte-actieve stoffen in water ontstaan er micellen, waarbij de hydrofobe staarten zich naar elkaar richten en de hydrofiele koppen naar het water richten waardoor er kleine stabiele bolletjes in water ontstaan, waarvan het binnenste deel een hydrofobe matrix vormt. De metaalionen binden zich aan de micellen en kunnen dan worden verwijderd met ultrafiltratie membranen met poriën die groter zijn dan de micellen. Een ander mechanisme is het solubiliseren (oplossen) van metaalionen in het hydrofobe deel van de micel waardoor de metaalionen ook kunnen worden verwijderd door UF.

MEUF is sinds de jaren tachtig van de vorige eeuw bekend, en sindsdien zijn er veel studies verschenen (enkele honderden in Scopus) waarbij MEUF succesvol wordt toegepast voor de verwijdering van metaalionen. Voorbeelden van bestudeerde metaalionen zijn koper, nikkel, strontium, cadmium, chroom en goud. Andere stoffen die kunnen worden verwijderd met MEUF zijn nitraten en fosfaten. Toepassingen richten zich op selectieve verwijdering van één metaalion of op de verwijdering van een aantal metaalionen uit bijvoorbeeld effluentstromen. Mogelijke problemen van MEUF zijn gerelateerd aan het lekken van oppervlakte-actieve stoffen naar de permeaatzijde van het UF membraan, aangezien de waterfase altijd een concentratie opgeloste ionen bevat.

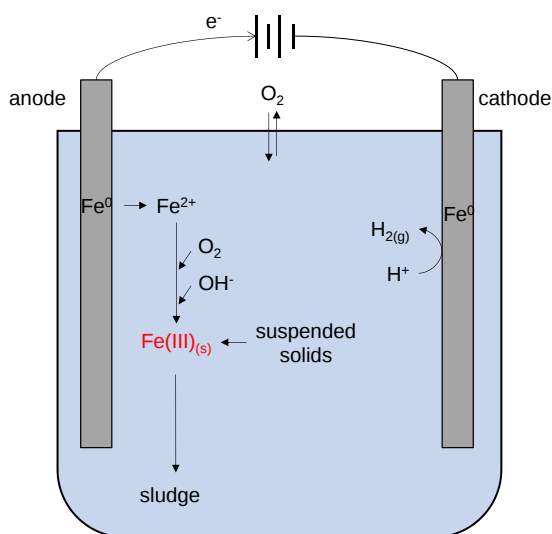
Voor zover bekend zijn er geen toepassingen bekend in drinkwaterbehandeling.

2.5.3 Principe van chemische coagulatie en elektrocoagulatie

Elektrocoagulatie (EC) is gebaseerd op de werking van coagulatiemiddelen die in situ worden gevormd door middel van de elektrochemische oxidatie van een metalen anode. Hierbij wordt het coagulatiemiddel dus niet gedoseerd in de vorm van een oplossing of zout (zoals bij FeCl₃ en Alum). Gewoonlijk wordt ijzer (Fe-EC) of aluminium (Al-EC) gebruikt als anodemateriaal, waardoor er Fe(II) of Al(III) vrijkomt in oplossing. Bij gebruik van Fe-EC oxideert opgelost zuurstof Fe(II) tot Fe(III), waarna hydrolyse optreedt en Fe(III)-verbindingen neerslaan (Figuur 2).

1 Oppervlakte-actieve stoffen bestaan uit een hydrofiel (kop) en een hydrofoob (staart) deel die in water een interactie aangaan met aanwezige oppervlakken, zoals het luchtwatergrensvlak en vaste oppervlakken in water (bijvoorbeeld actieve kool, membranen,...). Hierbij richt het hydrofiele deel zich naar de waterfase, en het hydrofobe deel naar de lucht of vaste fase.

2 De concentratie van oppervlakte-actieve stoffen waarbij micellen ontstaan heet de kritische micel concentratie of critical micel concentration (CMC).



FIGUUR 2 PRINCIPLE OF Fe(0) ELECTROCOAGULATION

Een typisch ontwerp bestaat uit Fe(0)-platen, van enkele mm dik, parallel bevestigd aan een batterij met lage spanning (< 5V), hoge stroomsterkte).

In vergelijking met chemische coagulatie heeft Fe-EC een aantal voordelen, zoals het niet nodig zijn van chemicaliën (een FeCl_3 -oplossing moet worden gekocht, getransporteerd, opgeslagen en gebruikt). In plaats daarvan kan ijzer in de vorm van een stalen plaat (geen legering) worden toegepast. (Mollah et al. 2001). Het nadeel van opgeloste coagulatiemiddelen bij conventionele coagulatie is dat er niet alleen het bedoelde ion, in dit geval Fe(III) , wordt toegevoegd, maar ook een tegenion als chloride. Hoge concentraties chloride zijn onwenselijk in drinkwater. Bij toepassing van Fe-EC lost ijzer elektrochemisch op bij de anode, terwijl aan de kant van de kathode H^+ wordt omgezet in waterstofgas. Het verbruik van H^+ bij de kathode wordt gecompenseerd door de opname van OH^- tijdens de hydrolyse van Fe(III) , waardoor uiteindelijk de pH niet verandert tijdens het proces. Bij gebruik van conventionele coagulatiemiddelen kan de pH afnemen. Afhankelijk van de alkaliniteit van het water en de hoeveelheid toegevoegd coagulatiemiddel, kan pH-correctie nodig zijn.

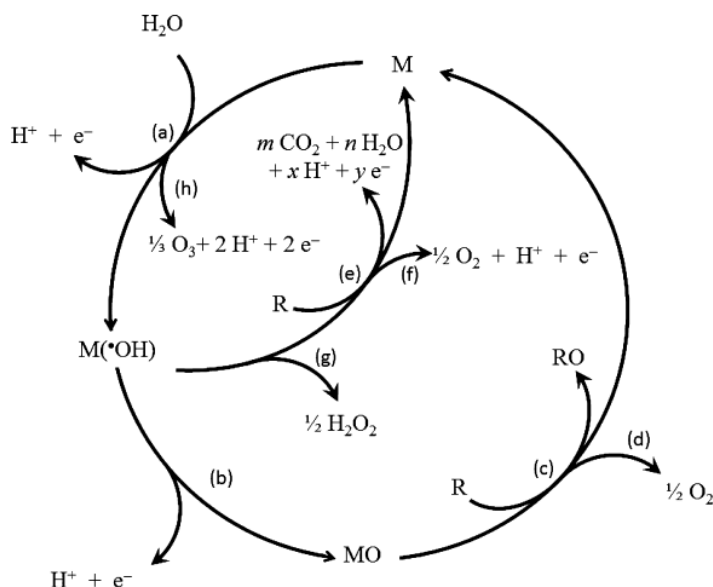
Tijdens coagulatie van ijzer kunnen ook arsenaat en chroom in de ontstane vlokken worden ingebouwd. Bovendien kan As(III) worden geoxideerd tot As(V) , wat slechter oplost en beter verwijderd kan worden tijdens flocculatie/precipitatie. De gevormde Fe(II) ionen kunnen op hun beurt echter Cr(VI) reduceren tot Cr(III) , wat neerslaat tijdens het proces. Op die manier kan ofwel arseen ofwel chroom uit het water worden verwijderd. Deze methode is niet geschikt voor de verwijdering van nikkel.

2.5.4 Elektrochemische AOPs

De laatste jaren zijn er diverse publicaties verschenen over de toepassing van elektrochemische AOPs (EAOPs). Bij dit proces worden in een elektrolytische cel microverontreinigingen omgezet via directe anodische oxidatie op het anode-oppervlak of via directe elektronenoverdracht naar de anode. Het is ook mogelijk dat er een reactie

plaatsvindt aan de anode waarbij water wordt ontleed, wat leidt tot de vorming van hydroxylradicalen, chemische geadsorbeerd actief zuurstof (zuurstof in het rooster van het metaaloxide van de anode) of fysisch geadsorbeerd actief zuurstof ($M(\cdot OH)$) (Martínez-Huitle et al. 2009, Pipi et al. 2014, Brillas et al. 2015)]. De oxidatie van de microverontreinigingen, die worden omgezet in biodegradeerbare verbindingen als carboxylzuren, en de vorming van oxiderende stoffen hangen rechtstreeks af van het potentiaalverschil in de elektrochemische cel. Bij hoge spanningsverschillen vinden oxidatie van microverontreinigingen en water tegelijkertijd plaats. Bij lage spanningsverschillen wordt geen zuurstof gevormd op het anode-oppervlak, waardoor het proces veel minder effectief wordt. Verder speelt het anode-materiaal (actief of niet-actief) een heel belangrijke rol. Het proces is schematisch weergegeven in Figuur 3.

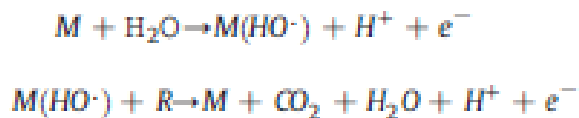
In beide gevallen begint de reactie met de oxidatie van watermoleculen (reactie (a), waarbij fysische geadsorbeerde hydroxylradicalen ($M(\cdot OH)$) worden gevormd). Hun (elektro)chemische activiteit hangt af van het gebruikte elektrodemateriaal. Het oppervlak van actieve anodes vertoont sterke interactie met hydroxylradicalen en "hogere oxides" of "superoxides" (MO) kunnen worden gevormd via reactie (b). Dit gebeurt als er hogere oxidatietoestanden mogelijk zijn voor het metaal, boven de standaardpotentiala die nodig is om zuurstof te vormen. Het redoxkoppel MO/M fungeert vervolgens als katalysator in de oxidatie van microverontreinigingen (c), die concurreert met de nevenreactie waarin zuurstof ontwijkt via chemische omzetting van het hogere oxide (d). Het oppervlak van een niet-actieve anode, daarentegen, geeft slechts een zwakke interactie met hydroxylradicalen, waardoor die rechtstreeks met microverontreinigingen kunnen reageren (e). Reactie (c) is veel selectiever dan reactieroute (e). Daarnaast kunnen ook reacties (f) en (g) optreden.



FIGUUR 3 SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN ANODISCHE OXIDATIE VAN ORGANISCHE MICROVERONTREINIGINGEN MET GELIJKTJDIGE ONTWIKKING VAN ZUURSTOF OP NIET-ACTIEVE ANODES (REACTIES (A), (E) EN (F), EN OP ACTIEVE ANODES (REACTIES (A), (B), (C) EN (D)). (A) VORMING VAN HYDROXYLRADICAAL $M(\cdot OH)$; (B) VORMING VAN EEN HOGERE METAALOXIDE MO; (C) ELEKTROCHEMISCHE OMZETTING VAN ORGANISCHE MICRO, R, VIA HET HOGERE METAALOXIDE; (D) ONTWIKKING VAN

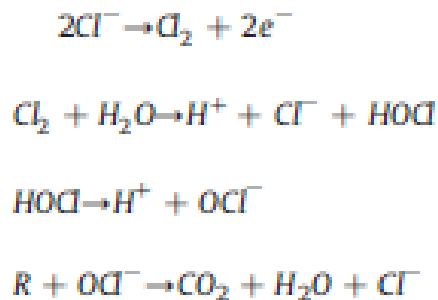
ZUURSTOF DOOR CHEMISCHE ONTLEDING VAN HET HOGERE METAALOXIDE; (E) ELEKTROCHEMISCHE REACTIE VAN ORGANISCHE MICRO MET HYDROXYLRADICALEN; (F) ONTWIJKING VAN ZUURSTOF DOOR ELEKTROCHEMISCHE OXIDATIE DOOR HYDROXYLRADICALEN; (G) VORMING VAN H₂O₂ VIA HYDROXYLRADICALEN; EN (H) DE PRODUCTIE VAN OZON (BRILLAS ET AL. 2015).

In de literatuur wordt vooral veel aandacht besteed aan de verwijdering van kleurstoffen met behulp van elektrochemische geavanceerde oxidatieprocessen. Volgens [Rivera *et al.*, 2011] is het mogelijk om met behulp van twee grafiet-elektroden een kleurstof als Reactive Black 5 volledig af te breken in aanwezigheid van Na₂SO₄ of NaCl (dit laatste zout is echter niet inert). De reacties die verlopen in aanwezigheid van een inert elektrolyt zijn weergegeven in Figuur 4.



FIGUUR 4 OXIDATIE VAN EEN ORGANISCHE STOF R IN AANWEZIGHEID VAN ELEKTRODE M

In aanwezigheid van NaCl kunnen de volgende reacties plaatsvinden:



FIGUUR 5 OXIDATIE VAN EEN ORGANISCHE STOF R IN AANWEZIGHEID VAN NaCl ALS ELECTROLYT

2.5.5 Definitieve keuze

Op basis van de wens van de bedrijven, literatuurstudie en beschikbare lab- of pilotinstallaties voor het onderzoeken van de verschillende technieken is een selectie gemaakt welke technieken werden toegepast op een selectie van microverontreinigingen. Het ging hierbij om technieken die waarschijnlijk selectief zijn voor bepaalde (categorieën van) microverontreinigingen.

In recent BTO-onderzoek is een begin gemaakt met onderzoek naar geavanceerde reductie (ARP). Veel stoffen kunnen worden afgebroken met behulp van oxidatietechnieken. Daarom worden deze steeds vaker ingezet als brede zuiveringstechniek voor verschillende organische microverontreinigingen. Sommige stoffen, die zich in feite al in een "geoxideerde toestand" bevinden zijn echter niet op deze manier af te breken, en voor deze stoffen zou juist het omgekeerde, geavanceerde reductie, wellicht een goede verwijderingsmethode zijn. Deze techniek is minder breed toepasbaar dan oxidatie, maar mogelijk bij uitstek geschikt als een selectieve verwijderingstechniek. Vandaar dat besloten is ook in dit onderzoek ARP toe te passen op de geselecteerde organische microverontreinigingen uit categorie A – C en E. Om het effect van reductie te kunnen zien was het nodig niet alleen de combinatie UV/sulfiet toe te passen, maar ook experimenten met alleen fotolyse uit te voeren. Vanwege de benodigde omzetting van sulfiet bij de reductieprocessen en het absorptiespectrum van

sulfiet is gekozen voor een MD-UV-lamp. De laatste jaren is bij KWR vooral veel onderzoek gedaan naar LD-UV/H₂O₂ processen, omdat die lampen een hogere energie-efficiëntie hebben dan MD-UV lampen. Maar MD-lampen zenden juist een breder UV-spectrum uit, waardoor ze beter geschikt zijn voor fotolyseprocessen. Uit het recente AOP-onderzoek (Hofman-Caris et al. 2017) bleek al dat MD-lampen specifiek bij bepaalde microverontreinigingen juist een goede omzetting kunnen geven, als die verbindingen gevoelig zijn voor een golflengte die in het spectrum van de lamp voorkomt. Vandaar dat is besloten om ook fotolyse als specifieke omzettingstechniek te onderzoeken. Beide technieken konden met dezelfde lab-installatie (UV Collimated Beam installatie) worden onderzocht. Bij KWR heeft de afgelopen jaren de nadruk gelegen op LD-lampen, omdat die minder energie nodig hebben. Het is echter mogelijk dat geavanceerde oxidatie met behulp van MD-lampen een betere omzetting geeft van bepaalde, in de regel moeilijk afbreekbare verbindingen, omdat fotolyse een belangrijkere rol speelt in dit proces. Vandaar dat is besloten om ook enkele UV/H₂O₂ experimenten uit te voeren in dit project. Hierbij werd in plaats van sulfiet H₂O₂ toegevoegd. Deze experimenten geven tevens de mogelijkheid de effectiviteit van oxidatie en reductie voor bepaalde microverontreinigingen te vergelijken.

Daarnaast is ook affiniteitsadsorptie onderzocht als selectieve techniek voor de verwijdering/omzetting van specifieke organische microverontreinigingen met, in dit geval, een negatieve lading en mogelijk C-C interacties tussen de oppervlaktemodificatie van het adsorbens en de microverontreinigingen.

Tenslotte is de verwijdering van zware metalen door middel van micellar enhanced UF (MEUF) is onderzocht. Hierbij kan een component specifiek worden verwijderd door een interactie te bewerkstelligen tussen een geladen metaal(complex) en een micel van een positief of negatief geladen surfactant.

2.5.6 Technieken op de “reservelijst”

Vanwege financiële redenen was het niet mogelijk in dit project alle mogelijk interessante technieken uit te testen op de geselecteerde verbindingen. Op het “reservelijstje” van technieken staan de volgende opties, die mogelijk in een vervolgproject nader kunnen worden bestudeerd:

- Elektrocoagulatie voor de verwijdering van As en Cr.
Uit de literatuur blijkt dat deze techniek interessante mogelijkheden zou kunnen bieden. Dergelijke experimenten zijn nog niet echt op grote schaal uitgevoerd, en stoftransport zou daarin een beperkende factor kunnen zijn, maar voor een selectieve toepassing (verwijdering van bepaalde metalen) en eventuele terugwinning van die metalen zou het de moeite waard kunnen zijn de mogelijkheden te verkennen. Hiervoor is een spanningsbron met een ijzeren anode nodig.
- Elektrochemische AOPs voor de verwijdering van bepaalde organische microverontreinigingen.
Net als bij elektrocoagulatie is hier wel literatuur over beschikbaar (toegespitst op bepaalde verontreinigingen) (Hofman-Caris et al., 2017), maar zijn de toepassingen tot nu toe beperkt gebleven tot kleinschalige experimenten (veelal ook vanwege problemen met stoftransport op grote schaal). Wellicht is het mogelijk de elektroden, die bij elektrocoagulatie worden gebruikt, te vervangen door koolstof-elektroden, waardoor een AOP kan worden verkregen. Als elektrolyet kan Na₂SO₄ worden gebruikt. Bij gebruik van NaCl als elektrolyet, ontstaat een effectiever

omzettingsproces, waarbij echter chlorideradicalen een rol spelen. Wellicht dat een dergelijk AOP geschikt is voor de omzetting van bepaalde specifieke microverontreinigingen, maar het zou ook kunnen leiden tot de vorming van chloorhoudende verbindingen.

3 AOP/ARP en adsorptie testen

3.1 Oplossing microverontreinigingen

Op basis van de lijst met stoffen uit paragraaf 2.4, Tabel 3, is een oplossing bereid met organische microverontreinigingen voor de experimenten met fotolyse, geavanceerde reductie en oxidatie, en affiniteitsadsorptie.

De beginconcentratie van de verschillende stoffen is 100 maal de rapportagegrens (LOQ), zodat een omzetting van 99 % kan worden aangetoond. De lijst met stoffen inclusief LOQ en gebruikte concentratie staan weergegeven in Tabel 4. De oplossing is bereid in Nieuwegeins drinkwater.

TABEL 4 SAMENSTELLING TESTOPLOSSING INCLUSIEF LOQ AOP/ARP EN ADSORPTIETESTEN

stof	LOQ		testoplossing	
DMS-44	0,50	µg/l	50	µg/l
Desfenylchloradizon-117	0,20	µg/l	20	µg/l
Amidotrizoïne-zuur-361	0,10	µg/l	10	µg/l
Acesulfaam-K-78	1,0	µg/l	100	µg/l
Diglyme-59	0,50	µg/l	50	µg/l
Gabapentine-137	0,05	µg/l	5	µg/l
Triglyme-103	0,01	µg/l	1	µg/l
BAM-173	0,02	µg/l	2	µg/l
Fenazon-56	0,01	µg/l	1	µg/l
Metazachlor ESA	0,05	µg/l	5	µg/l
Salicylzuur-93	0,50	µg/l	50	µg/l
Metolachlor ESA	0,05	µg/l	5	µg/l
Metalachloor OA	0,05	µg/l	5	µg/l
Bromacil-205	0,01	µg/l	1	µg/l
bentazon-132	0,01	µg/l	1	µg/l
MCPA-141	0,01	µg/l	1	µg/l
MCP-141	0,10	µg/l	10	µg/l
dimethenamid-244	0,01	µg/l	1	µg/l

De samenstelling van het drinkwater en de beginconcentraties sulfiet en waterstofperoxide zijn weergegeven in Tabel 5.

TABEL 5: SAMENSTELLING OPLOSSINGEN VOOR FOTOLYSE-, ARP- EN AOP-EXPERIMENTEN (EEN GEDETAILLEERDE TOELICHTING OP DE VERSCHILLENDE EXPERIMENTEN WORDT HIERONDER GEGEVEN)

Test	pH,	T (voor pH) (°C),	TOC	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	H ₂ O ₂ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
1	8,2	18,8	2,1	165	<0.60	0,78	--
4	8,2	18,6	--	165	--	--	--
4a	--	--	--	--	9,9	--	--
6a	--	--	--	--	10	--	--
7	8,3	18,6	--	--	--	--	--
8a voor UV	--	--	--	--	--	--	14
8a na UV	--	--	--	--	--	--	16
9a na UV	--	--	--	--	--	--	16
10a voor UV	--	--	--	--	--	--	31
10 a na UV	--	--	--	--	--	--	32
11a na UV	--	--	--	--	--	--	32
12a voor UV	--	--	--	--	--	--	46
12a na UV	--	--	--	--	--	--	49
13a na UV	--	--	--	--	--	--	48
14	8,3	18,7	--	--	--	--	--
15	8,3	18,8	--	--	--	--	--

Later werd nog een serie fotolyse-experimenten uitgevoerd met alleen sulfiet opgelost in drinkwater van Nieuwegein. De samenstelling van dit water is gegeven in .

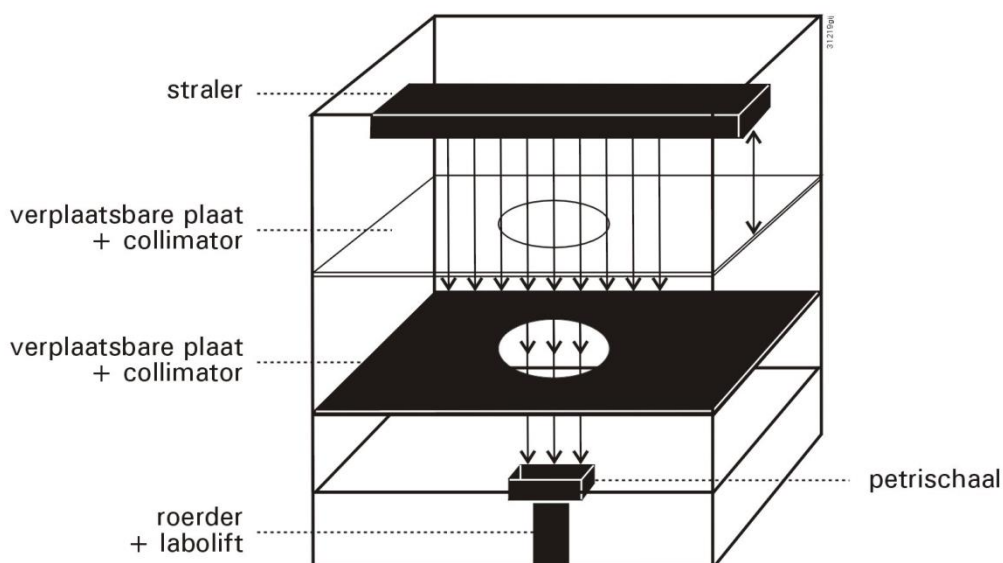
TABEL 6: KARAKTERISERING WATERMATRIX VOOR FOTOLYSE VAN ALLEEN SULFIET

Test	pH,	T (voor pH) (°C),	TOC (mg C/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
Sulfiet/sulfaat	8,2	19,5	1,7	160	0,56	<1

3.2 Opzet ARP/AOP testen

3.2.1 Collimated Beam installatie

UV-experimenten worden vaak uitgevoerd in een Collimated Beam (CB) installatie. De installatie van KWR is schematisch weergegeven in Figuur 6. Een uitgebreide beschrijving van de opstelling en werking ervan is te vinden in [Harmsen, 2004].



FIGUUR 6 SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN DE CB-INSTALLATIE VAN KWR [HARMSSEN, 2004].

Het voordeel van een dergelijke installatie is dat onder goed gedefinieerde omstandigheden (voor wat betreft de UV-dosis) kan worden gewerkt. In dit geval was de CB-opstelling uitgerust met een midden(MD)-UV lamp (HOK 20/100 lamp van Philips, met een vermogen van 2kW).

3.2.2 Experimentele opzet van fotolyse/AOP/ARP/ testen

Alle testen zijn uitgevoerd met een MD-UV lamp waarbij de afstand tussen de lamp en het bestraalde oppervlak 75 cm was. Er werden 3 UV-doses toegepast (0, 300 en 600 mJ/cm^2) en er werd 600 ml oplossing in één keer bestraald.

In eerste instantie werden er fotolyse-testen uitgevoerd zonder toevoeging van H_2O_2 of Na_2SO_3 . In Tabel 7 zijn de testcondities tijdens de fotolysetesten weergegeven.

TABEL 7 CONDITIES TOEGEPAST VOOR CB TESTEN MET FOTOLYSE

Test	H_2O_2 (mg/L)	UV dosis (mJ/cm^2)
1	0	0
2	0	300
3	0	600

- Alle testen zijn in duplo uitgevoerd.
- De testen zijn in willekeurige volgorde uitgevoerd.

Daarna werden AOP testen uitgevoerd met waterstofperoxide (H_2O_2 , 30%, Merck) waarbij 10 mg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$ aan de testoplossing werd toegevoegd. In Tabel 8 zijn de testcondities tijdens de AOP testen weergegeven.

TABEL 8 CONDITIES TOEGEPAST VOOR CB TESTEN MET AOP

Test	H ₂ O ₂ (mg/L)	UV dosis (mJ/cm ²)
4	10	0
5	10	300
6	10	600

- Alle testen zijn in duplo uitgevoerd.
- Er is een stockoplossing van 10 g/L H₂O₂ bereid. Hiervan is respectievelijk 0,6 ml toegevoegd aan 600 ml oplossing om een concentratie van 10 mg H₂O₂/L te verkrijgen.
- Voor de testen 4 en 5 voor bestraling is ook H₂O₂ geanalyseerd.
- De monsters zijn niet gequenched, omdat dit de analyseresultaten zou kunnen verstoren.
- De testen zijn in willekeurige volgorde uitgevoerd.

De ARP testen werden uitgevoerd met een natriumsulfiet (Na₂SO₃ watervrij, zeer zuiver, Boom Meppel) concentratie van 20, 40 of 60 mg/L. Uit het BTO onderzoek (Hofman-Caris et al. 2017) is namelijk gebleken dat bij 20 mg/L vrij goede omzettingen konden worden verkregen, maar de optimale hoeveelheid reductor was nog niet vastgesteld. Daarnaast werden de testen uitgevoerd in oxisch milieu. In de literatuur worden ARP-testen altijd uitgevoerd in anoxisch milieu, wat voor grootschalige toepassing in drinkwaterzuivering een probleem zou kunnen zijn. Uit het AOP BTO onderzoek bleek echter dat toepassing van ARP met of zonder zuurstof vergelijkbare, of zelfs betere, resultaten opleverde. In Tabel 9 zijn de testcondities tijdens de ARP testen weergegeven.

TABEL 9 CONDITIES TOEGEPAST VOOR CB TESTEN MET ARP

Test	O ₂	Na ₂ SO ₃ (mg/L)	UV dosis (mJ/cm ²)
7	Met	20	0
8	Met	20	300
9	Met	20	600
10	Met	40	300
11	Met	40	600
12	Met	60	300
13	Met	60	600
14	Met	40	0
15	Met	60	0

- Alle testen, met uitzondering van test 7, 14 en 15, zijn in duplo uitgevoerd.
- Voor de testen 1-8 - 10 - 12 vóór bestraling en de testen 8 t/m 13 na bestraling is ook sulfaat geanalyseerd (in enkelvoud niet bij de duplo bestraling).
- Er is een stockoplossing van 10 g/L Na₂SO₃ bereid. Hiervan is respectievelijk 1,2, 2,4 of 3,6 ml toegevoegd aan 600 ml oplossing om een concentratie van 20, 40 of 60 mg Na₂SO₃ te verkrijgen.
- De monsters zijn gequenched met respectievelijk 7, 14, of 21 mg H₂O₂/L om een concentratie van 20, 40 of 60 mg Na₂SO₃ te neutraliseren. Uit eerdere UV/H₂O₂ experimenten was bekend dat de aanwezigheid van sulfiet (dat bij dergelijke experimenten in eerste instantie werd gebruikt om de overmaat H₂O₂ te quenchen) de analyses verstoort. Om die reden is besloten hier de overmaat sulfiet met H₂O₂ te quenchen.
- De testen zijn in willekeurige volgorde uitgevoerd.

Naast de bovengenoemde analyses zijn van de testoplossing zonder toevoeging van H_2O_2 als oxidator of Na_2SO_3 als reductor de pH, HCO_3 , TOC en nitraat geanalyseerd. Van de testoplossing met toevoeging van H_2O_2 of Na_2SO_3 is alleen de pH bepaald (zie Tabel 5).

Bij alle testen met microverontreinigingen in ARP zijn de monsters, vóór analyse, gequenched met H_2O_2 . Daardoor bleek in alle gevallen alle sulfiet omgezet te zijn in sulfaat. Om de omzetting van sulfiet in sulfaat als functie van de UV-dosis te kunnen bepalen, zijn daarom ook experimenten uitgevoerd in Nieuwegeins drinkwater, waarbij alleen sulfiet werd opgelost en bestraald (dus zonder de aanwezigheid van microverontreinigingen), en de monsters niet werden gequenched. De omstandigheden van deze testen zijn weergegeven in Tabel 10.

TABEL 10: CONDITIES TOEGEPAST VOOR FOTOLYSE VAN SULFIET IN CB, IN OXISCH MILIEU

Test	Na_2SO_3 (mg/L)	UV dosis (mJ/cm ²)
1b	0	0
8b	20	300
9b	20	600
10b	40	300
11b	40	600
12b	60	300
13b	60	600

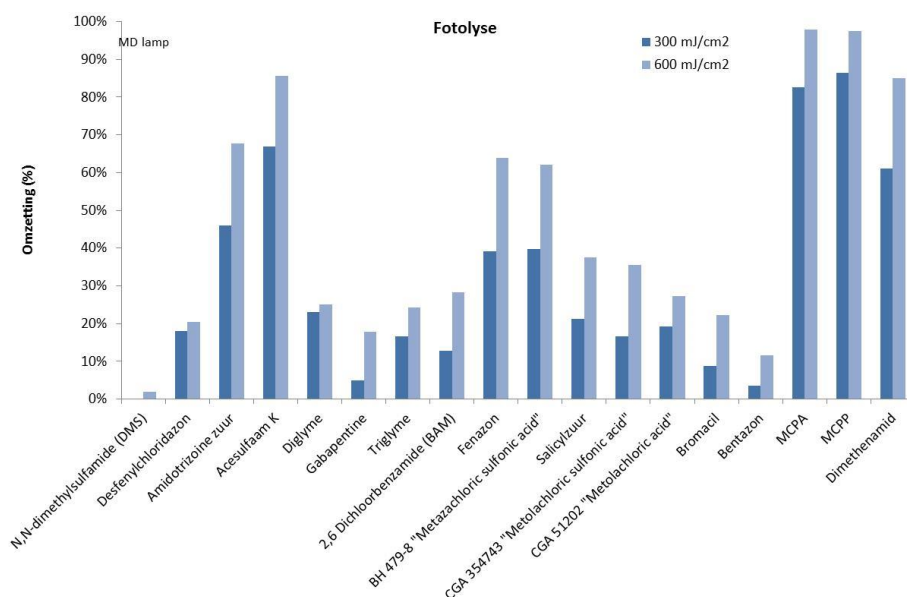
N.B. De nummering in deze experimenten komt overeen met corresponderende experimenten in Tabel 9.

- Alle testen zijn in enkelvoud uitgevoerd
- Voor de testen 1, 8, 10 en 12 vóór bestraling en de testen 8 tm 13 na bestraling wordt Sulfaat geanalyseerd.
- Er is een stockoplossing van 10 g/L Na_2SO_3 bereid. Hiervan werd respectievelijk 1,2, 2,4 of 3,6 ml toegevoegd aan 600 ml oplossing om een concentratie van 20, 40 of 60 mg Na_2SO_3 te verkrijgen.
- De testen werden at rondom uitgevoerd.

3.3 Resultaten AOP/ARP testen

3.3.1 Omzetting door fotolyse

In Figuur 7 is de omzetting van de microverontreinigingen door fotolyse met behulp van een MD-lamp weergegeven. Volgens verwachting leidt een hogere UV-dosis tot een hogere omzetting van de stoffen, maar zijn niet alle stoffen in gelijke mate gevoelig voor fotolyse door straling met een golflengte tussen 200 en 300 nm.



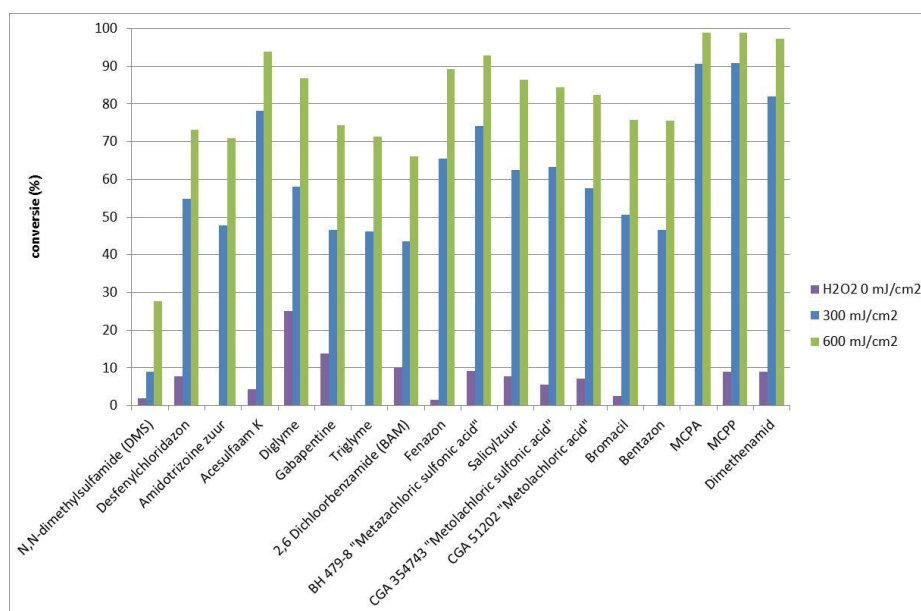
FIGUUR 7 OMZETTING VAN MICROVERONTREINIGINGEN DOOR MIDDEL VAN FOTOLYSE MET MD-UF

Het is opmerkelijk dat sommige stoffen vrij goed worden omgezet door fotolyse met behulp van UV-straling. Dit komt waarschijnlijk doordat voor deze experimenten een MD-lamp is gebruikt, die straling tussen 200 en 300 nm uitzendt. Daardoor is een MD-lamp voor fotolyse veel effectiever dan een LD-lamp, die wel efficiënter is wat energieverbruik betreft. Om die laatste reden zijn de afgelopen jaren bij KWR vooral experimenten met LD-lampen uitgevoerd (overigens niet met de hier gebruikte stoffen).

Stoffen die goed (>80%) zijn om te zetten via fotolyse zijn MCPA en MCPP. Stoffen die redelijk afbreekbaar zijn (40-80%), zijn amidotrizoïnezuur, acesulfaam-K, fenazon, metazachloorsulfonzuur, en dimethenamide. Waarschijnlijk heeft dit te maken met de onverzadigde ringstructuren die in deze verbindingen voorkomen, die gevoelig kunnen zijn voor UV-straling met een bepaalde golflengte.

3.3.2 Omzetting met behulp van geavanceerde oxidatie via UV/H₂O₂

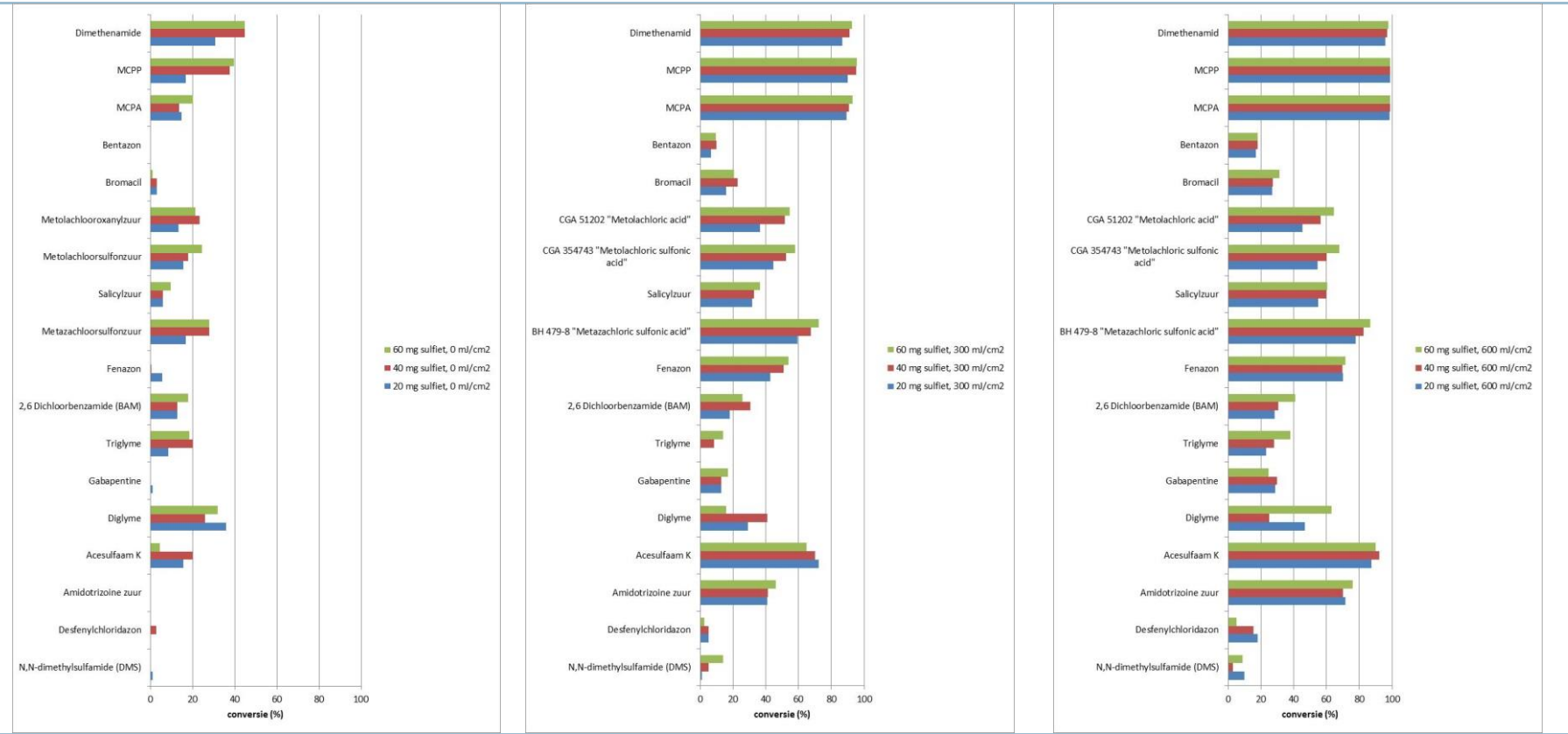
De omzetting met behulp van MD-UV in aanwezigheid van 10 mg H₂O₂/L is weergegeven in Figuur 8.

FIGUUR 8: OMZETTING VAN STOFFEN DOOR MIDDEL VAN OXIDATIE MET UV/H₂O₂

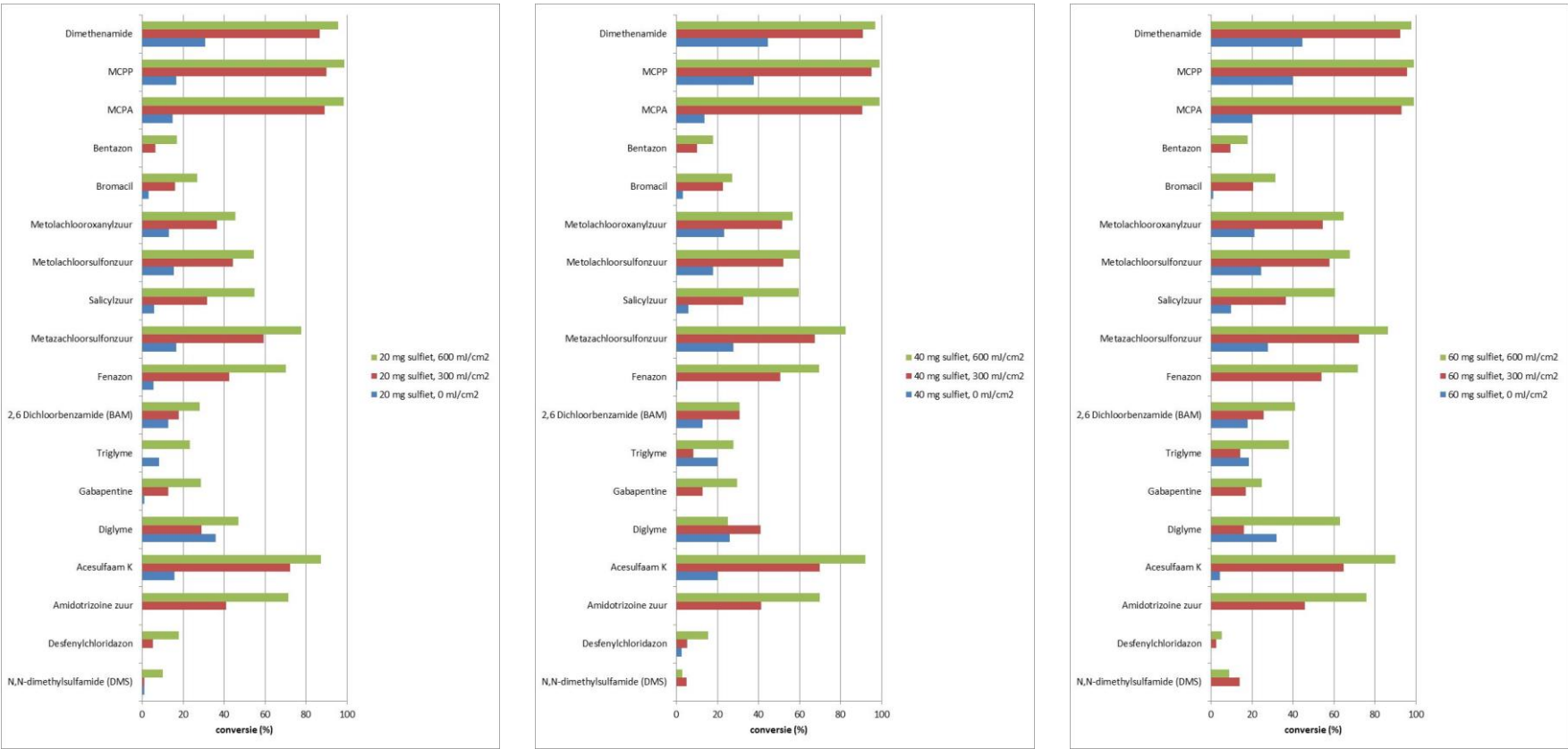
Het is duidelijk dat alleen toevoegen van H₂O₂ niet veel effect heeft, en alleen bij diglyme dat een omzetting van ongeveer 25% laat zien. Voor gabapentine is de omzetting ongeveer 14%, in alle andere gevallen <10%. Combinatie van H₂O₂ met UV-straling geeft zoals verwacht een sterk verbeterde omzetting te zien: voor bijna alle stoffen >65%. Alleen DMS blijkt moeilijk afbreekbaar te zijn in dit proces. Zoals verwacht is de toename in het percentage afbraak bij 600 mJ/cm² ten opzichte van 300 mJ/cm² lager voor die stoffen die al een goede omzetting te zien gaven bij een lagere UV-dosis. Dit heeft te maken met de rapportagegrens van de stoffen, waardoor de werkelijke omzetting niet nauwkeurig genoeg in beeld te brengen is.

3.3.3 Omzetting met behulp van geavanceerde reductie gebaseerd op UV/SO₃

De resultaten van deze metingen zijn weergegeven in Figuur 9 en Figuur 10.



FIGUUR 9: EFFECT VAN TOENEMENDE SULFIETCONCENTRATIES BIJ VERSCHILLENDE UV-DOSES. LINKS: 300 mJ/cm². RECHTS: 600 mJ/cm²



FIGUUR 10: EFFECT VAN VERSCHILLENDE UV-DOSES BIJ CONSTATE SULFIETCONCENTRATIES

Figuur 9 geeft het effect van een toenemende sulfietconcentratie bij verschillende UV-doses weer, en Figuur 10 het effect van een toenemende UV-dosis bij verschillende sulfietconcentraties. Alleen toevoegen van sulfiet blijkt een significante omzetting te geven van dimethenamide en MCPP, tot ca. 40% afhankelijk van de sulfietconcentratie, en voor diglyme van ongeveer 30%. Voor MCPA, metolachlooroxanzylzuur, metolachloorsulfonzuur, metazachloorsulfonzuur, triglyme, en acesulfaam K kan, bij hogere sulfietconcentraties, een omzetting van ongeveer 20% worden behaald. Hiervoor zijn twee mogelijke oorzaken denkbaar:

1. Directe reactie waarbij sulfiet als reductor optreedt.
2. Reactie met het H_2O_2 dat is toegevoegd om het sulfiet te quenchen voor de analyses.

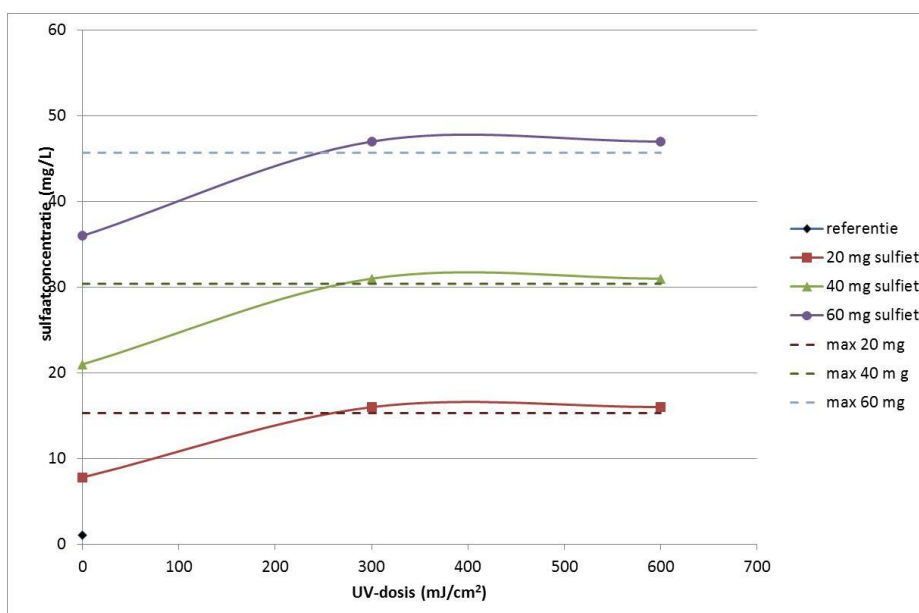
De verhoudingen toegevoegd sulfiet en H_2O_2 zijn weergegeven in .

TABEL 11: VERHOUDING TOEGEVOEGD SULFIET EN H_2O_2 OM TE QUENCHEN

SO_3^{2-}		H_2O_2		
(mg)	(mmol)	(mg)	(mmol)	Overmaat (mmol)
20	0,16	7	0,21	0,05
40	0,32	14	0,45	0,13
60	0,48	21	0,62	0,14

De hoeveelheid H_2O_2 die is toegevoegd vormt een overmaat ten opzichte van de hoeveelheid sulfiet die oorspronkelijk was toegevoegd (zie Tabel 11). Dit betekent dat er na reactie met sulfiet nog een kleine hoeveelheid H_2O_2 zal zijn overgebleven, die eventueel een reactie heeft kunnen aangaan met de microverontreinigingen die aanwezig waren. Uit Figuur 8 blijkt dat bij een concentratie van 10 mg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$ (wat overeenkomt met 0,29 mmol/L) alleen diglyme en, in iets mindere mate, gabapentine, een significante omzetting laten zien. Het is daardoor niet aannemelijk dat de omzetting van dimethenamide, MCPP, MCPA, diglyme, metolachlooroxanzylzuur, metolachloorsulfonzuur, metazachloorsulfonzuur, triglyme en acesulfaam K veroorzaakt is door deze (kleine) overmaat H_2O_2 . Voor diglyme zou het een rol hebben kunnen spelen, maar dan is het opmerkelijk dat juist de kleine overmaat van 0,05 mmol/L het grootste effect zou hebben. Verder zou dan ook voor gabapentine een omzetting zichtbaar moeten zijn geweest, maar dat is niet het geval. Vandaar dat het toch aannemelijker lijkt dat hier een directe reactie met sulfiet heeft plaatsgevonden, en dat het hier dus niet een gevolg van het quenchen met H_2O_2 is geweest. In een aantal gevallen blijkt een hogere sulfietconcentratie tot een hogere omzetting van de microverontreinigingen te leiden, maar de verschillen zijn niet eenduidig.

In Figuur 11 is de omzetting van sulfiet naar sulfaat als functie van de UV-dosis weergegeven (in drinkwater zonder OMP). Hieruit blijkt dat inderdaad al een deel van het sulfiet zonder UV-straling wordt omgezet in sulfaat. Dit zou dus kunnen verklaren waardoor sommige stoffen al direct met sulfiet een omzetting te zien geven, zonder dat er UV-straling is toegepast. De totale hoeveelheden gevormd sulfaat komen overeen met de maximale hoeveelheden die theoretisch gevormd hadden kunnen worden. Bovendien blijkt dat bij 300 mJ/cm^2 al al het sulfiet in sulfaat is omgezet. Of dit ook het geval is als er organische microverontreinigingen aanwezig zijn is niet helemaal met zekerheid te zeggen, want die waren in dit experiment niet aanwezig.



FIGUUR 11: OMZETTING VAN SULFIET NAAR SULFAAT ALS FUNCTIE VAN DE UV-DOSIS (OPLOSSING ZONDER ORGANISCHE MICROVERONTREINIGINGEN)

Sulfiet in combinatie met UV-straling geeft een duidelijke toename in omzetting te zien voor de meeste stoffen in Figuur 9 en Figuur 10. Alleen voor triglyme en, in mindere mate diglyme, is dit niet het geval. Verder blijkt ook in de meeste gevallen de omzetting toe te nemen met toenemende sulfietconcentratie.

De hoge omzetting van dimethenamide, MCPP en MCPA wordt voor een belangrijk deel veroorzaakt door de effectieve fotolyse van MCPP en MCPA (>80%) en van dimethenamide (circa 60%). Hieruit blijkt wel dat de relatieve bijdrage van sulfiet aan de omzetting van dimethenamide hoger is dan aan die van MCPP en MCPA. Een verdere verhoging van de UV-dosis heeft weinig effect op de omzetting van dimethenamide, MCPP en MCPA, omdat dan al snel de rapportagegrens wordt bereikt. Bij de meeste andere stoffen blijkt wel een hogere omzetting bereikt te kunnen worden, en blijkt ook dat een toenemende sulfietconcentratie in de regel leidt tot een hogere afbraak. Voor de omzetting van acesulfaam K bij 300 mJ/cm² is dit niet het geval, en lijkt de omzetting af te nemen met hogere sulfietconcentraties. Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt doordat de omzetting van acesulfaam K bij deze dosis voor een groot deel via fotolyse plaatsvindt (circa 67% in afwezigheid van sulfiet), wat minder effectief wordt als een deel van de UV-straling door sulfiet wordt weggevangen. Bij een hogere UV-dosis lijkt dit effect echter te verdwijnen, en wordt >80% omzetting gehaald. Mogelijk wordt in aanwezigheid van microverontreinigingen niet alle sulfiet bij 300 mJ/cm² al in sulfaat omgezet.

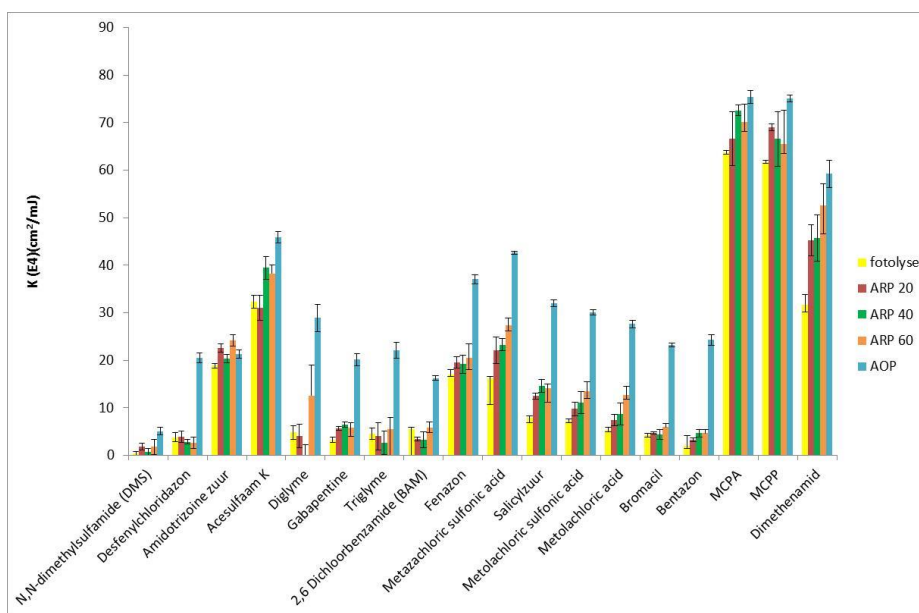
Samenvattend kan worden vastgesteld dat het UV/SO₃ proces een effectieve omzetting (>80%) kan geven voor dimethenamide, MCPP, MCPA, metazachloorsulfonzuur en acesulfaam K. voor amidotrizoïnezuur, diglyme, fenazon, salicylzuur, metolachloorsulfatonzuur en metolachlooroxanylzuur wordt een omzetting van 40-80% bereikt. De afbraak van gabapentine, triglyme, BAM, en bromacil is 20-40% onder deze omstandigheden. ARP kan dus als een selectieve techniek worden bestempeld.

3.3.4 Reactiesnelheidsconstanten

Om alle resultaten onderling te kunnen vergelijken zijn pseudo-eerste orde reactiesnelheidsconstanten van alle reacties berekend. Hierbij is uitgegaan van:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k * H' + B$$

In deze formule is C_0 de beginconcentratie, C de eindconcentratie, en H' de UV-dosis in mJ/cm^2 . B is een constante, die corrigeert voor de eventuele omzetting door alleen H_2O_2 of SO_3^{2-} . Die is in dit geval meegenomen, omdat beide in sommige gevallen wel enige omzetting kunnen veroorzaken. De resultaten hiervan zijn weergegeven in Figuur 12.



FIGUUR 12: PSEUDO-EERSTE ORDE REACTIESNELHEIDSCONSTANTES VOOR FOTOLYSE, ARP EN AOP

Zoals verwacht zijn over het algemeen de reactiesnelheidsconstanten voor fotolyse het laagste, en voor oxidatie het hoogste. De meeste stoffen zijn het beste af te breken via AOP ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$). Verder blijkt dat in de regel de reactiesnelheidsconstanten voor ARP toenemen met toenemende sulfietconcentraties. ARP (op basis van UV/SO_3) lijkt eigenlijk alleen in het geval van amidotrizoïnezuur de snelste omzetting te kunnen geven.

4 Selectieve adsorptie

4.1 Affiniteitsadsorptie

Adsorptie op actieve kool wordt in drinkwaterzuivering veel toegepast. Actieve kool heeft een hoge adsorptiecapaciteit voor met name hydrofobe verbindingen, aangezien de adsorptie vooral plaatsvindt via koolstof-koolstof interacties. Kleinere en minder hydrofobe verbindingen kunnen in veel gevallen op verse of pas gereactiveerde kool wel worden geadsorbeerd, maar worden daarna vaak verdreven door grotere moleculen, zoals bijvoorbeeld humuszuren. Veel organische microverontreinigingen bestaan echter uit relatief kleine en goed wateroplosbare moleculen, die minder goed met behulp van actieve kool verwijderd kunnen worden.

Daarom is bij KWR in het recente verleden onderzoek gedaan naar adsorptie via specifieke interacties tussen bepaalde functionele groepen in de molecuulstructuur van de verontreinigingen en specifieke groepen op het oppervlak van een adsorbens: affiniteitsadsorptie. In eerste instantie werden hiervoor polymere dragermaterialen gebruikt, maar later ook met silanen gemodificeerd silica (Hofman-Caris et al., 2015). Dit principe wordt ook op pilotschaal bestudeerd in een TKI-onderzoeksprogramma (<https://www.kwrwater.nl/projecten/affiniteitsadsorptie/>).

Als adsorbens werd met tetrabutyl ammonium (TBA) gemodificeerd silica gebruikt, dat ook in het eerdere KWR-onderzoek is toegepast. Deze modificatie zorgt ervoor dat het oppervlak van het materiaal positief geladen is, en dat maakt een interactie op basis van elektrische lading mogelijk. In de selectie van microverontreinigingen komen enkele verbindingen voor die negatief geladen zijn, en die dus wellicht een interactie zouden kunnen aangaan met dit materiaal. Naast de ladingsinteractie zullen ook nog koolstof-koolstof interacties een rol kunnen spelen. Uit eerdere experimenten was gebleken dat bij affiniteitsadsorptie concurrentie of verdringing door NOM een veel minder belangrijke rol speelt dan bij adsorptie op actieve kool. Dat zou de techniek van affiniteitsadsorptie geschikt maken voor selectieve verwijdering van bepaalde componenten.

4.2 Opzet adsorptietesten

Met de oplossing van organische microverontreinigingen (zie Tabel 4 voor de samenstelling) die is gebruikt voor de AOP/ARP/fotolyse testen zijn de adsorptietesten uitgevoerd. De testen werden uitgevoerd met een adsorbens dat in het verleden (in het onderzoek naar affiniteits adsorptie) goede resultaten heeft laten zien met negatief geladen verbindingen (Hofman-Caris et al. 2015). Hiervoor is silica gemodificeerd met Tetrabutyl ammonium (TBA) gebruikt, dat commercieel verkrijgbaar is bij Silicycle.

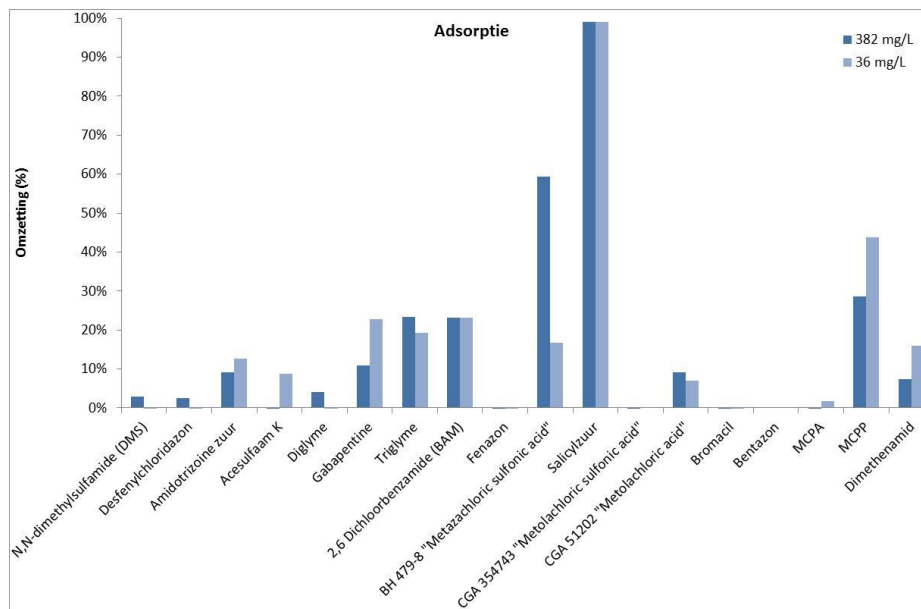
Er zijn twee testen uitgevoerd met twee concentraties adsorbent (TBA chloride, Silicycle).

1. 103,43 mg SiO₂ TBA Chloride in 271.1 ml testoplossing
2. 9,59 mg SiO₂ TBA Chloride in 265.8 ml testoplossing

Beide monsters werden 60 uur geroerd waarbij een vortex werd gecreëerd (300 rpm) bij een temperatuur van 23 °C. De oplossing is vervolgens gefiltreerd over een filter (Glass Microfibre class, dia: 47 mm Oty 100, ordenr: FT-31103-047, Sartorius Stedim Biotech GmbH) en aangeboden voor analyse.

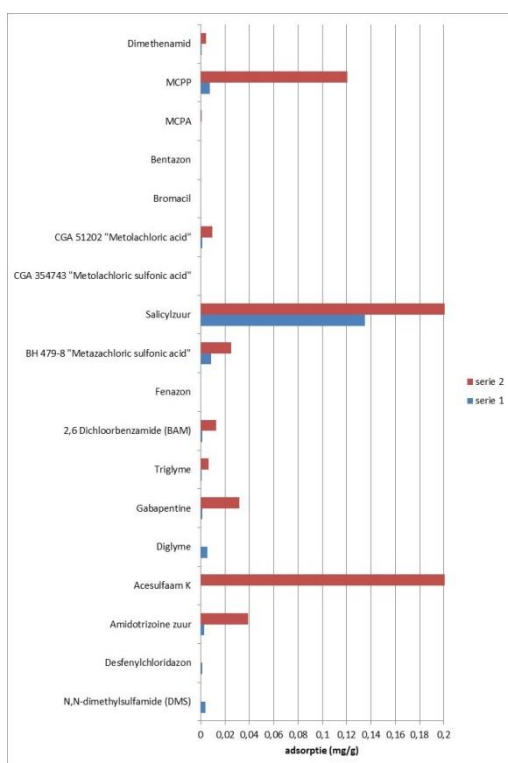
4.3 Resultaten adsorptietesten

De verwijdering van alle componenten tijdens adsorptie-experimenten is weergegeven in Figuur 13.



FIGUUR 13: VERWIJDERING VAN MICROVERONTREINIGINGEN DOOR MIDDEL VAN AFFINITEITSADSORPTIE. GEHALTE SILICA-TBA 382 EN 36 MG/L.

Aangezien het adsorbens een positieve oppervlaktelading heeft, was het de verwachting dat vooral de negatief geladen stoffen zouden worden geadsorbeerd. Dat klopt inderdaad met de resultaten in Figuur 13, waarin salicylzuur duidelijk het beste wordt verwijderd, gevolgd door metazachloorsulfonzuur, en MCP. Ook gabapentine en dimethanamide bevatten een zuurgroep, die de adsorptie verklaart. Het is opmerkelijk dat MCPA veel minder goed wordt geadsorbeerd, aangezien het net als MCP een negatieve lading zouden dragen. Ook opmerkelijk is de adsorptie van triglyme, dat geen lading heeft, wat wel weer in overeenstemming is met de kleine adsorptie van diglyme bij hogere adsorbensgehalten. Naarmate meer adsorbens wordt toegevoegd neemt de adsorptie per g adsorbens toe, totdat de maximale adsorptiecapaciteit onder de gegeven omstandigheden is bereikt. Dit is weergegeven in Figuur 14. De adsorptie van salicylzuur is $\geq 99\%$.



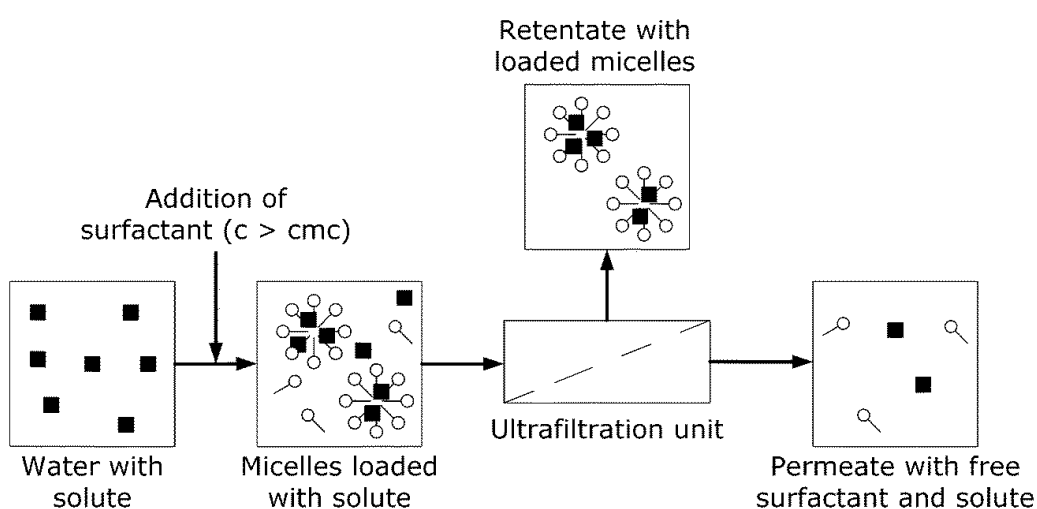
FIGUUR 14: ADSORPTIE VAN STOFFEN OP GEMODIFICEERD SILICA IN mg/g ADSORBENS. DE ADSORPTIE VAN SALICYLZUUR WAS $\geq 99\%$. BIJ SERIE 2.

Over het algemeen is de adsorptie (in mg/g adsorbens) in serie 2, met het laagste adsorbensgehalte, het hoogste, wat klopt met het feit dat er dan minder adsorbens aanwezig is voor de adsorptie.

5 MEUF

5.1 Inleiding en doelstelling

Voor het effectief verwijderen van opgeloste metalen uit water kunnen dichte membranen worden toegepast met een poriegrootte in de ordegrrootte van deze metaalionen. Dit zijn typisch hogedrukmembranen zoals nanofiltratie en omgekeerde osmose membranen die hiervoor een relatief hoge druk nodig hebben (ca. 10 bar) voor een relatief geringe flux (20-30 L/m².h). Een alternatief hiervoor is het zogenoemde MEUF proces, dat staat voor micellar-enhanced ultrafiltratie (Figuur 15).



FIGUUR 15 EEN SCHEMATISCHE OVERZICHT VAN HET MEUF CONCEPT.

Door gebruik te maken van een voldoende hoge concentratie aan oppervlakte-actieve stoffen³ kunnen opgeloste metalen ook worden tegengehouden door poreuze ultrafiltratie (UF) membranen die veel minder druk nodig hebben voor filtratie (ca. 2 bar) met veel hogere flux-waarden (150-200 L/m².h). Bij voldoende⁴ oppervlakte-actieve stoffen in water ontstaan er namelijk micellen, waarbij de hydrofobe staarten zich naar elkaar richten en de hydrofiële koppen zich naar het water richten. Hierdoor ontstaan er kleine stabiele bolletjes of andere structuren in water ontstaan, met een hydrofoob inwendige en een hydrofiële buitenkant. De metaalionen binden zich aan deze micellen, en kunnen dan worden verwijderd met ultrafiltratie membranen met poriën die kleiner zijn dan de micellen. Een ander mechanisme is het solubiliseren (oplossen) van metaalionen in het hydrofobe deel van de micel waardoor de metaalionen ook kunnen worden verwijderd door UF.

MEUF is sinds de jaren tachtig van de vorige eeuw bekend, en sindsdien zijn er veel studies verschenen (enkele honderden in Scopus) waarbij MEUF succesvol wordt toegepast voor de verwijdering van metaalionen. Voorbeelden van bestudeerde metaalionen zijn koper, nikkel, strontium, cadmium, chroom en goud. Andere stoffen die kunnen worden verwijderd met

³ Oppervlakte-actieve stoffen bestaan uit een hydrofiel (kop) en een hydrofoob (staart) deel die in water een interactie aangaan met aanwezige oppervlakken, zoals het luchtwatergrensvlak en vaste oppervlakken in water (bijvoorbeeld actieve kool, membranen,...). Hierbij richt het hydrofiële deel zich naar de waterfase, en het hydrofobe deel naar de lucht of vaste fase.

⁴ De concentratie van oppervlakte-actieve stoffen waarbij micellen ontstaan heet de kritische micel concentratie of critical micel concentration (CMC).

MEUF zijn nitraten en fosfaten. Toepassingen richten zich op selectieve verwijdering van één metaalion of op de verwijdering van een aantal metaalionen uit bijvoorbeeld effluentstromen. Mogelijke problemen van MEUF zijn gerelateerd aan het lekken van oppervlakte-actieve stoffen naar de permeaatzijde van het UF membraan. Voor zover bekend zijn er geen praktische toepassingen in de drinkwaterbehandeling.

In dit hoofdstuk wordt de haalbaarheid van MEUF bestudeerd voor de verwijdering van zware metalen in de drinkwaterbehandeling.

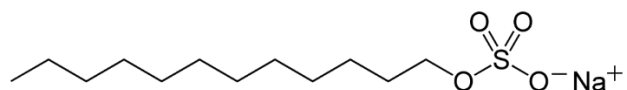
5.2 Materialen en methoden

5.2.1 Gebruikte materialen

Specifiek wordt getracht de zware metalen As (III), As(V), Cr(VI) en Ni(II) te verwijderen door middel van MEUF met micro- en ultrafiltratiemembranen. De metalen As (III), As(V) en Cr(VI) zijn in negatieve vorm als oxide aanwezig, Ni(II) is als positief ion. As(III) komt voor als een gedissocieerde vorm van H_3AsO_3 , As(V) als een gedissocieerde vorm van H_3AsO_4 . Chromaat is meestal aanwezig in een gedissocieerde vorm van H_2CrO_4 . De lading is afhankelijk van de pH-waarde van de oplossing.

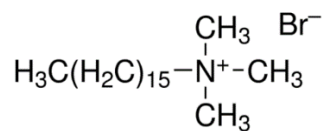
Er zijn twee soorten surfactants gebruikt, een anionische variant (natriumlaurylsulfaat; SDS, Fluka Chemie) en een kationische variant (Cetyl trimethylammonium bromide; CTAB, Sigma). De verwachting is dat micellen van de kationische zeep (CTAB) een interactie geven met de negatief geladen As(III)- en Cr(VI)-ionen, terwijl de micellen van de anionische zeep (SDS) een interactie geven met Ni(II). Op deze manier zouden deze metalen dus selectief uit het water verwijderd kunnen worden.

SDS (anionische zeep):



De kritische micel concentratie (CMC) in Milli-Q bij 25 °C is 8,2 mM, en aggregatiegetal (het aantal moleculen waaruit een micel bestaat) bij deze concentratie is waarschijnlijk ongeveer 62. Mw (molmassa) = 288,38 g/mol, oplosbaarheid bij 20 °C is 150 g/L.

CTAB (kationische zeep):



Mw = 364,45 g/mol, de CMC = 0.92 to 1.0 mM, het aggregatiegetal 61. Voor beide zeepoplossingen is 5 g/l gebruikt omdat een concentratie boven de CMC nodig is voor dit systeem.

Voor de membranen is een OMF membraan (Open Microfiltratie, poriegrootte r_p 500 nm) en een UF membraan (Ultrafiltratie, poriegrootte 10 kDa) gebruikt, waarbij de verwachting was dat het MF membraan geen goede barrière vormt voor de micellen en het UF membraan wel een goede barrière. Voor de experimenten zijn de volgende membranen gebruikt (Tabel 12).

TABEL 12 GETESTE MF EN UF MEMBRANEN (PENTAIR)

Type	Poriegrootte	Lengte 1 membraan (ca, mm)	Diameter membraan (ca, mm)	Aantal membranen in module	Oppervlakte totaal (mm ²)	Standaard flux* (l/m ² .h)
OMF	500 nm	200	1	2	706	84,9
UF (HFS)	10 kDa	200	1	3	1.060	56.6

* in deze tabel is de standaard flux berekend bij het toepassen van een standaard flow van 1 ml/min in de betreffende mini-UF opstelling.

Als watertype is ultrapuur water gebruikt waaraan de metalen zijn gedoseerd (100 µg/l) en waarin de zepen zijn opgelost (5 g/l).

5.2.2 Experimentele opstelling en membraanmodules

De mini-UF-opstelling bestaat uit een spuitpomp, een drukmeter, een regelkast met logger, een backwash unit (een drukvat met Milli-Q water welke met perslucht op druk wordt gezet) en een plaats waar de membraanmodule kan worden vastgezet. In Figuur 15 zijn foto's weergegeven van de mini-UF-opstelling met een geplaatste UF-membraanmodule. De spuitpomp maakt gebruik van 2 spuitjes met plunjers, waarbij de flow (variërend tussen 0,1 en 20 ml/min) door een computerprogramma wordt geregeld. Hiermee wordt een continue flow verkregen met minimale drukfluctuaties, waarbij alleen drukfluctuaties ontstaan wanneer de spuitjes wisselen (een spuit wordt gevuld terwijl de andere de flow verzorgt).

De membraanmodules zijn door de werkplaats van KWR gemaakt door enkele UF- of MF-rietjes (zie Tabel 12) in een doorzichtige PVC buis te potten. Het permeaat wordt afgevoerd via een opening bovenin de PVC buis en wordt geleid naar een opvangvat. De membraanmodule wordt bevestigd tussen twee perspex uiteinden waarmee de module goed gefixeerd blijft tijdens het experiment. Aan beide einden is een connectie waar met behulp van twee rubberen ringen ervoor wordt gezorgd dat het aanvoerwater door de rietjes wordt geleid en het afvoerwater (permeaat) via de drukbuis naar een opvangvat. Boven de membraanconnectie is een klep aanwezig die bij de start van het experiment wordt gesloten zodat er dead-end permeatie door het membraan plaatsvindt. Er vindt een continue meting plaats van de drukopbouw gedurende het experiment, voor het membraan. De maximale druk die wordt geregistreerd om schade aan de apparatuur en de membranen te voorkomen is 4 bar. Bij het bereiken van deze waarde moet het experiment handmatig worden beëindigd.

Bij aanvang van een experiment worden eerst de gewenste flow en tijdsduur ingesteld in het programma van de spuitpomp. De flow gaat dan langs het rietje en er vindt nog geen permeatie plaats. Deze flow wordt ingesteld in ml/min en kan variëren tussen bijvoorbeeld 0,1 en 20 ml/min. Afhankelijk van het type membraan en het aantal rietjes in de module dient deze flow zo ingesteld te worden dat er nog drukopbouw gemeten kan worden (bijvoorbeeld < 0,5 bar) tijdens permeatie. Als de installatie wordt gestart wordt de permeaatklep geopend en wordt de klep boven het perspex uiteinde gesloten (een zogenaamde dead-end configuratie). Met de logger wordt de drukopbouw gelogd en kan ook rechtstreeks de drukopbouw worden geobserveerd. Bij een acceptabele druk met gebruik van schoon water (bijvoorbeeld Milli-Q) kan eventueel een schoonwaterflux worden gemeten. Overigens duurt het vaak enige tijd (typisch tot enkele uren) voordat er een stabiele druk wordt bereikt. Op gezette tijden wordt er een automatische backwash uitgevoerd (standaard elke 23 min), deze tijd kan naar believen vooraf worden ingesteld in de regelkast. Tijdens de backwash wordt het spoelwater uit het drukvat terug door het membraan geleid, waardoor eventuele opgehoopt vuil kan worden afgevoerd. Het water uit de spuitpomp wordt dan

tijdelijk naar een opvangvat geleid. Een experiment kan gedurende een aantal uren overdag plaatsvinden, maar kan niet gedurende de nacht of weekend zonder toezicht plaatsvinden, omdat alleen op het backwash vat een beveiliging is aangebracht. Hierdoor zou de pomp kunnen drooglopen, of zou de druk te hoog kunnen oplopen, en dus is toezicht noodzakelijk.



FIGUUR 15: FOTO'S VAN DE GEBRUIKTE MINI-UF OPSTELLING, RECHTS EEN GEPOSITIONEERDE UF MEMBRAAN

5.2.3 Experimentele aanpak

Voor de MEUF experimenten zijn twee verschillende membranen en twee verschillende surfactants gebruikt (zie 4.2.1.). Voor elk membraan is een karakteriseringsexperiment uitgevoerd met ultrapuur water met metalen, gevolgd door een MEUF experiment met eerst SDS dan met CTAB. De experimenten zijn uitgevoerd met een vaste flux, die is vermeld bij de resultaten van elk experiment, en de druktoename is geregistreerd in de tijd. Als de druktoename groter was dan 4 bar werd het experiment handmatig afgebroken. Voor elk experiment is 5-7 uren de maximale experimentduur, tenzij door bijvoorbeeld een te hoge druk het experiment vroegtijdig moet worden afgebroken of door een snelle stabilisatie sneller monsters konden worden genomen.

De experimenten zijn uitgevoerd in de maand januari 2018 gedurende circa 2 weken. De experimenten zijn in enkelvoud uitgevoerd, waarbij getracht is op vaste tijden monsters te nemen. Bij het nemen van de monsters moet rekening worden gehouden met de backwash, Het backwash water moet volledig zijn verdrongen voordat het effluent monster genomen kan worden.

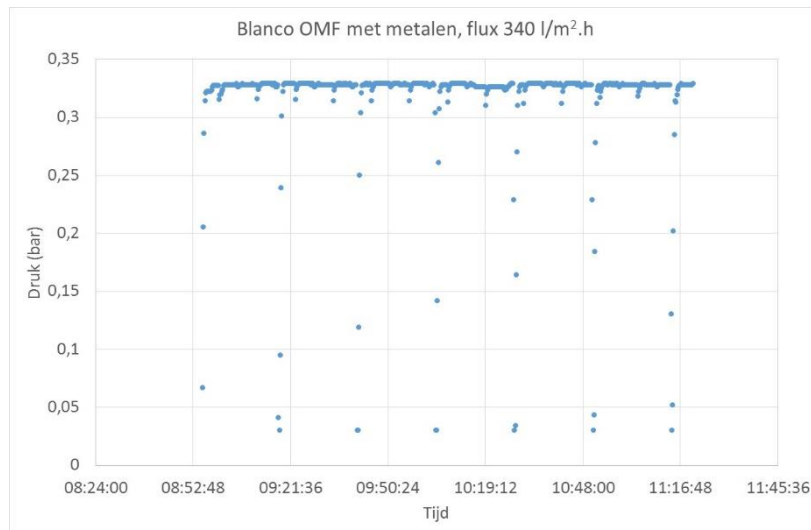
In tabel 13 is een overzicht gegeven van de uitgevoerde experimenten.

TABEL 133 OVERZICHT VAN DE UITGEVOERDE EXPERIMENTEN MET DE OMF EN UF MEMBRANEN

Experiment	Metalen ($\mu\text{g/l}$)	SDS (g/l)	CTAB (g/l)	Initiële flux (LMH)
MF membraan				
Blanco	100	0	0	340
SDS	100	5	0	170
CTAB	100	0	5	84,9
UF membraan				
Blanco	100	0	0	56,6
SDS	100	5	0	28,3
CTAB	100	0	5	5,7

5.3 Resultaten OMF membranen

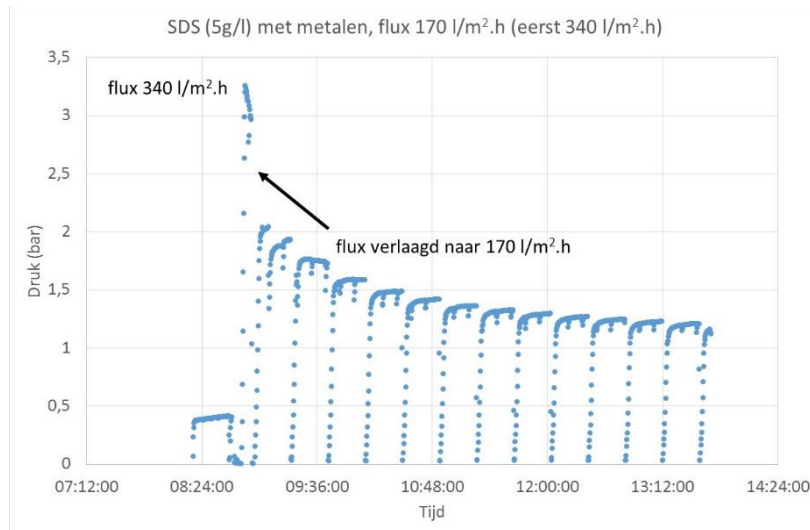
Voor het MF membraan bleek een flux van $340 \text{ l/m}^2\cdot\text{h}$ haalbaar met blanco water (flow 4 ml/min), bij een schoonmembraan met ultrapuur water gaf dit een tegendruk van $0,325 \text{ bar}$ (permeabiliteit van $1.046 \text{ l/m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$). Bij dit experiment was de looptijd van een run 23 min , gevolgd door een backwash met een flux van circa $2.800 \text{ l/m}^2\cdot\text{h}$ gedurende 30 sec . In totaal is 6 maal een backwash uitgevoerd. In Figuur 16 is de drukopbouw tijdens dit experiment weergegeven en die blijkt stabiel te zijn gedurende het experiment. Op tijdstippen 10:10 en 11:05 zijn twee monsters genomen van het permeaat voor de analyse van de metalen.



FIGUUR 16: DRUKOPBOUW BIJ HET OMF MEMBRAAN TIJDENS HET BLANCO EXPERIMENT MET METALEN

Met de anionische zeep (SDS) werd met een flux van $340 \text{ l/m}^2\cdot\text{h}$ door hetzelfde membraan een te hoge druk opgebouwd ($> 4 \text{ bar}$) en is de flux verlaagd naar $170 \text{ l/m}^2\cdot\text{h}$ (flow 2 ml/min). Ook hiermee was de druk aan de hoge kant (zie figuur 17) maar kon er nog wel een drukopbouw worden gemeten. Ook bij dit experiment was de looptijd van een run 23 min gevolgd door een backwash van circa $840 \text{ l/m}^2\cdot\text{h}$ gedurende 30 sec . Hiermee is een minder hoge backwash flux uitgevoerd in vergelijking met de blanco, maar een vergelijkbare

backwash flux bleek niet mogelijk⁵. In Figuur 17 is de drukopbouw tijdens dit experiment weergegeven. Op tijdstippen 10:15, 11:24 en 12:56 zijn twee monsters genomen van het permeaat voor de analyse van de metalen. De monstername vond plaats na 10 min doorspoelen na de backwash om te voorkomen dat de monsters ultrapuur water bevatten van de backwash. De monsterneming is per monster na twee backwash acties uitgevoerd om voldoende monstermateriaal te kunnen verzamelen.

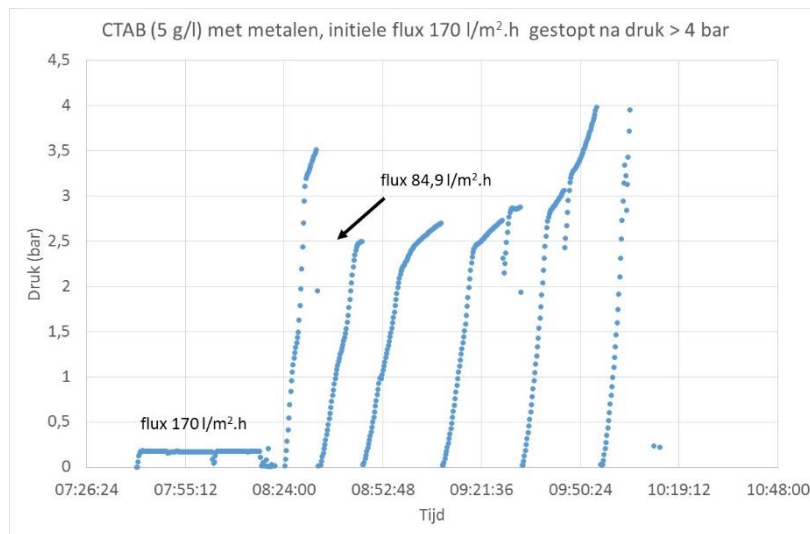


FIGUUR 17: DRUKOPBOUW BIJ HET OMF MEMBRAAN TIJDENS HET EXPERIMENT MET SDS EN METALEN

In Figuur 17 valt op dat de drukopbouw in het begin hoog is maar dat deze afneemt in de tijd. De afname stabiliseert rond een druk van ongeveer 1,3 bar, resulterend in een permeabiliteit van circa 130 l/m².h.bar. De exacte reden voor de daling van de druk is niet bekend. Onbekend is ook hoeveel zeep door het membraan permeëert, dit is niet gemeten. Wel is visueel waargenomen dat het permeaat schuimt, wat een indicatie is voor de aanwezigheid van surfactants.

Bij het experiment met de kationische zeep (CTAB) is eerst een nieuw membraan voorgespoeld met ultrapuur water totdat een stabiele drukopbouw werd waargenomen met een flux van 170 l/m².h (2 ml/min, resultaten weergegeven in Figuur 18). Na verwisseling van het water voor de oplossing met de kationische zeep werd met deze flux een te hoge druk (> 4 bar) opgebouwd en is de flux verlaagd naar 84,9 l/m².h (flow 1 ml/min). Ook hiermee was de druk aan de hoge kant maar in eerste instantie nog wel werkbaar doordat er nog wel drukopbouw (< 4 bar) kon worden gemeten. Ook bij dit experiment was de looptijd van een run 23 min, de backwash bleek echter niet uitvoerbaar (door een te hoge tegendruk kwam er geen water door het membraan tijdens de backwash) en is daarom uitgezet. Het potten van een module met meer membraan rietjes kan een oplossing vormen voor dit probleem. In Figuur 18 is de drukopbouw tijdens dit experiment weergegeven. Na enige looptijd (op 9:32) is het permeaat slechts eenmaal bemonsterd en volledig opgevangen (totaal ca 20 ml) en is het experiment gestopt omdat de druk > 4 bar werd, wat wijst op verstopping van het membraan met de zeep. Dit is de maximale druk die toelaatbaar is in deze pilot.

⁵ Dit wordt veroorzaakt door de maximaal toepasbare druk die het backwash systeem van de pilot kan leveren.



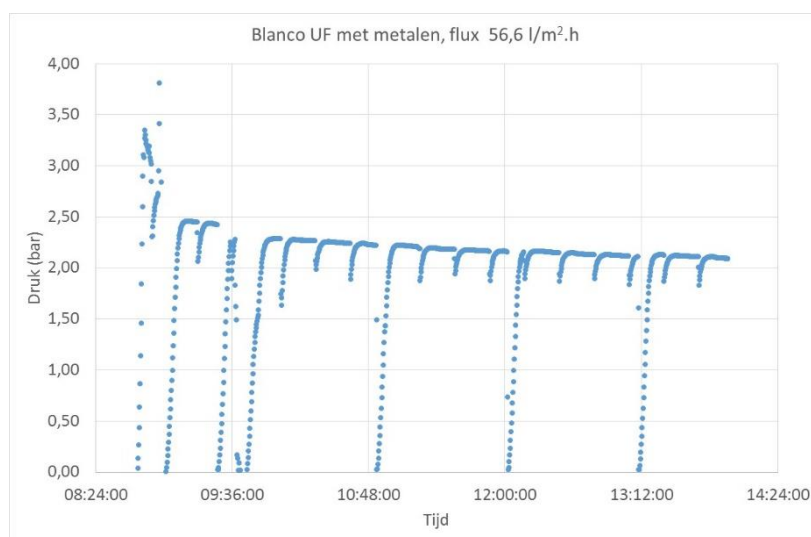
FIGUUR 18: DRUKOPBOUW BIJ HET OMF MEMBRAAN TIJDENS HET EXPERIMENT MET CTAB EN METALEN

In Figuur 18 wordt eerst drukopbouw tijdens de spoeling met ultrapuur water weergegeven bij een flux van 170 l/m².h (2 ml/min), na 8:24 de drukopbouw met het water met de kationische zeep. Even erna is de flux verlaagd naar 84,9 l/m².h (1 ml/min). Er wordt geen stabiele druk bereikt vanwege het feit dat de initiële flux te hoog is gekozen en doordat er geen backwash is uitgevoerd. Hierdoor is de permeabiliteit niet goed te bepalen, maar zal lager zijn geweest dan 4 l/m².h.bar.

In figuur 18 worden de grote drukafnames overigens niet veroorzaakt door een backwash (was niet mogelijk) maar door de tijdelijke backwash klepschakeling die elke 1 h en 8 min plaatsvond. De kleine drukafnames, die te zien zijn in de figuur, worden veroorzaakt door de spuitpomp die wordt gebruikt voor het verpompen van het te onderzoeken water. Deze bestaat uit twee spuiten die langzaam worden leeggedrukt, bij omschakeling van de ene spuit naar de andere volgt een kleine drukval, die even erna teniet wordt gedaan als de 2^e spuit het heeft overgenomen en weer druk opbouwt.

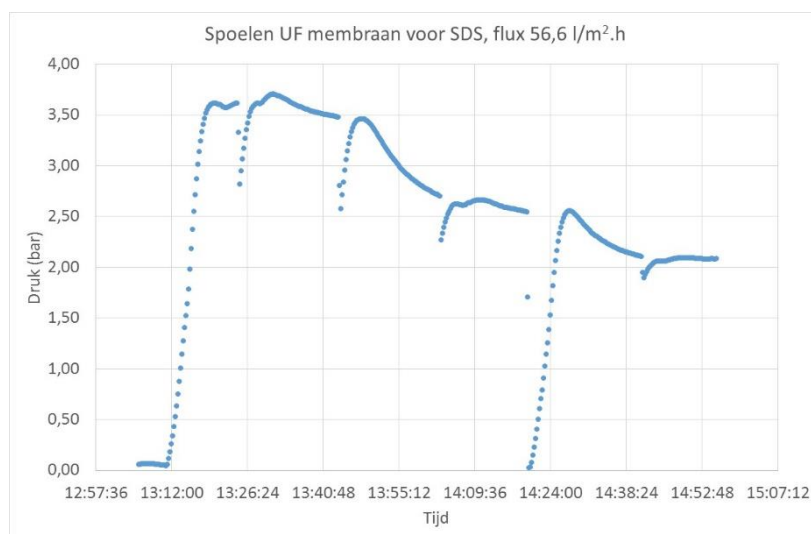
5.4 Resultaten UF membranen

Voor het UF membraan bleek een flux van 56,6 l/m².h (flow 1 ml/min) net haalbaar met blanco water, bij een schoon membraan met ultrapuur water gaf dit een uiteindelijke tegendruk van circa 2,5 - 2,0 bar. Bij dit experiment was de looptijd van een run 60 min alleen zonder een backwash uit te voeren (dat was niet mogelijk vanwege hoge tegendruk). In Figuur 19 is de drukopbouw tijdens dit experiment weergegeven. Er is op twee tijdstippen (van 11:55 tot 12:55 en van 12:55 tot 13:55) een monster genomen van het permeaat voor de analyse van de metalen, hierbij is circa 60 ml opgevangen. De druk stabiliseert (zonder backwash) rond 2,2 bar, wat overeenkomt met een permeabiliteit van 25,7 l/m².h.bar.



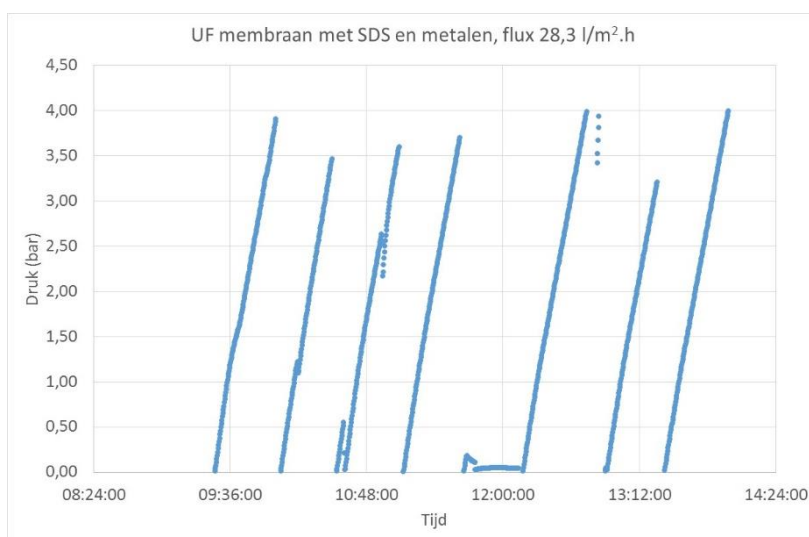
FIGUUR 19: DRUKOPBOUW BIJ HET UF MEMBRAAN TIJDENS HET BLANCO EXPERIMENT MET METALEN

In Figuur 200 is het drukverloop weergegeven van het spoelen van een nieuw UF membraan voor het SDS experiment. Er vond hierbij geen backwash plaats.



FIGUUR 200: DRUKOPBOUW BIJ HET UF MEMBRAAN TIJDENS HET SPOELEN

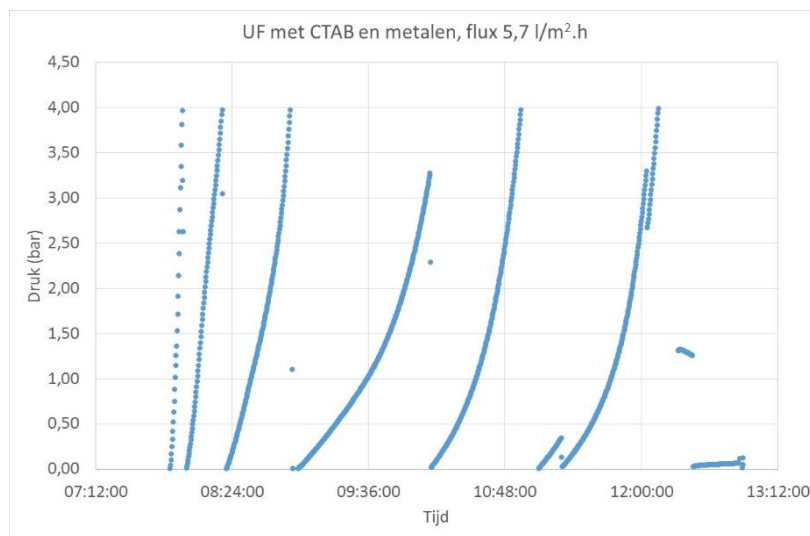
In Figuur 211 is de drukopbouw weergegeven van het experiment met SDS zeep.



FIGUUR 211: DRUKOPBOUW BIJ HET UF MEMBRAAN TIJDENS HET SDS EXPERIMENT

In Figuur 211 is waar te nemen dat de druk lineair opliep tot 4 bar, bij het bereiken van deze bovenlimiet is het membraan gedurende 2 minuten gespoeld (langsstroming in het rietje) door middel van een langsspoeling met 0,5 ml/min om de geconcentreerde zeep in het membraan te verwijderen. De gehanteerde flux tijdens het experiment was 28,3 l/m².h (flow 0,5 ml/min). De monsters (2 stuks) zijn genomen vanaf 10:00 en 12:00. Het tweede monster betreft het permeaat (ca 20 ml) dat in de module zat tussen de membranen, dit is met een glazen Pasteurpipet eruit gehaald. Het eerste monstervolume was circa 50 ml. Er is geen stabiele drukopbouw waargenomen als gevolg van een te hoog gekozen initiële flux en gekoppeld hieraan het ontbreken van een backwash. De permeabiliteit is niet te bepalen maar zal lager zijn dan 7 l/m².h.bar.

Het water met CTAB en de metalen zorgde voor een nog hogere druk over het membraan. In eerste instantie is getracht met een flux van 28,3 l/m².h het water te verpompen maar hierbij liep de druk op tot boven de 4 bar. De flux is daarna lager ingesteld op circa 14,2 en later op 5,7 l/m².h (flows respectievelijk 0,25 en 0,1 ml/min). Met een flux van 5,7 l/m².h loopt de druk ook nog op tot 4 bar gedurende ongeveer een uur. Het permeaat, dat zich erg langzaam verzamelde tussen de membranen in de module, is met behulp van een glazen pasteur-pipet uit de module gezogen en opgevangen in het monstervaatje voor de analyse. Hierbij is ongeveer 20 ml opgevangen. De drukopbouw tijdens dit experiment loopt regelmatig op naar 4 bar (Figuur 22). Bij de laatste curve is door een storing van de spuitpomp gestopt (waarschijnlijk door een te hoge druk) en is het monster uit de membraanmodule genomen. Er is geen stabiele drukopbouw waargenomen als gevolg van een te hoog gekozen initiële flux en gekoppeld hieraan het ontbreken van een backwash. De permeabiliteit is niet te bepalen maar zal lager zijn geweest dan 1,4 l/m².h.bar.



FIGUUR 22: DRUKOPBOUW BIJ HET UF MEMBRAAN TIJDENS HET EXPERIMENT MET CTAB EN METALEN

In de fles met CTAB oplossing is een aantal dagen na het uitvoeren van de experimenten (op 30-1-2018) duidelijke kristalvorming van de zeep waargenomen; mogelijk heeft dit bij de UF-experimenten tot extra drukopbouw geleid.

5.5 Overzicht experimentele operationele resultaten

De MEUF experimenten zijn uitgevoerd met micro- en ultrafiltratiemembranen en met twee verschillende surfactants. De behaalde permeabiliteitswaarden zijn weergegeven in tabel 14. De permeabiliteitswaarden zijn hoger voor het microfiltratiemembraan in vergelijking met het ultrafiltratiemembraan, wat te verwachten is op basis van de poriegrootte. Gebruikmaking van surfactants resulteert in een substantiële daling van de permeabiliteit die sterker is voor de kationische surfactant CTAB. Het gebruik van surfactants resulteert gedurende filtratie in een ophoping van deze stoffen voor het membraan wat resulteert in een verlaging van de permeabiliteit. Het feit dat dit effect sterker is voor kationische surfactants wijst op elektrostatische interacties tussen het positief geladen surfactant en het negatief geladen membraan. Of de ophoping aan het membraan resulteert in irreversibele membraanvervuiling is uit de experimenten niet op te maken.

In veel gevallen kon er geen gebruik worden gemaakt van een backwash. In dit geval is het uitgevoerde experiment een dead-end filtratie experiment geweest, waarbij opgehoopte stoffen voor het membraan niet regelmatig zijn verwijderd. Dit resulteert in een cumulatieve ophoping van surfactants voor het membraan. Deze experimenten zullen geen representatief beeld geven over de potentie van MEUF en zullen moeten worden herhaald onder meer realistische omstandigheden waarbij backwash mogelijk is.

TABEL 14 OVERZICHT VAN DE UITGEVOERDE EXPERIMENTEN MET DE OMF EN UF MEMBRANEN

Experiment	Permeabiliteit (l/m ² .h.bar)	Backwash (-)
OMF membraan		
Blanco	1046	Ja
SDS	130	Ja
CTAB	< 4	Nee
UF membraan		
Blanco	26	Nee
SDS	< 7	Nee
CTAB	< 1,4	Nee

5.6 Analyseresultaten en bespreking

In Tabel 144 zijn de analyseresultaten vermeld van de metalen voor en na behandeling met de zeep en MF/UF. De monsters zijn vooraf verdund vanwege te verwachten analyseproblemen met de gedoseerde hoeveelheden zeep in het water.

TABEL 144 ANALYSERESULTATEN EN BEREKENDE VERWIJDERING DOOR DE OMF EN UF MEMBRANEN

Omschrijving	As totaal (µg/l)	Verwijdering As (%)	Cr (µg/l)	Verwijdering Cr (%)	Ni (µg/l)	Verwijdering Ni (%)
Blanco	210	n.v.t.	100	n.v.t.	100	n.v.t.
OMF Blanco t1	200	4,8	98	2,0	91	9,0
Waarde voor berekening¹	200	4,8	-	2,0	-	9,0
UF Blanco t1	175	16,7	76	24,0	4,3	95,7
UF Blanco t2	190	9,5	84	16,0	5,8	94,2
Gemiddeld	182,5	13,1	-	20,0	-	95,0
Blanco SDS	210	n.v.t.	115	n.v.t.	105	n.v.t.
OMF SDS t1	200	4,8	90	10,0	105	0,0
OMF SDS t2	210	0,0	92	8,0	105	0,0
OMF SDS t3	205	2,4	89	11,0	105	0,0
Gemiddeld	-	2,4	-	10,7	-	0,0
UF SDS t1	210	0,0	105	-5,0	3,2	96,8
UF SDS t2	205	2,4	100	0,0	6,3	93,7
Gemiddeld	-	1,2	-	-2,5	-	95,3
Blanco CTAB	210	n.v.t.	105	n.v.t.	105	n.v.t.
OMF CTAB t1	140	33,3	70	33,3	93	11,4
UF CTAB t1	70	66,7	29	72,4	1090	-1038

1) Voor de verdere berekening van de verwijdering van het OMF membraan is alleen uitgegaan van meting t1. Er is wel een duplo monster genomen, maar, omdat er waarschijnlijk verdunning is opgetreden bij het nemen van dit monster, zijn er bij t2 veel te lage concentraties gemeten. Bij t1 is deze verdunning niet opgetreden, en daarom is verder uitgegaan van deze concentratie.

Opmerkingen bij de analyseresultaten en berekeningen:

1. Uit de analyseresultaten blijkt dat er verdunning kan optreden van de monsters vanwege de backwash met ultrapuur water. Dit water moet voldoende uit de module zijn verdrongen voordat een monster kan worden genomen. Bij het 2^e tijdstip van OMF Blanco is dit onvoldoende gebeurd. Bij het eerste en bij de latere experimenten is erop gelet dat er geen verdunning plaatsvond. Bij een aantal experimenten is zelfs geen backwash uitgevoerd omdat dit niet mogelijk was vanwege een te hoog gekozen initiële flux.
2. Bij een verwijdering kleiner of gelijk aan 5 % wordt verondersteld dat dit niet significant is en er dus geen verwijdering heeft plaatsgevonden. Dit wordt verondersteld omdat de monsters zijn verdund voor de analyse vanwege de aanwezige zeep, de afwijking van het analyseresultaat wordt hierdoor op 5 µg/l geschat.

Algemeen kan worden gesteld dat door het toevoegen van de zepen (5 g/l), met name CTAB, een veel hogere druk nodig was om permeaat te produceren (zie de figuren) en er vervuiling van het membraan door verstopping plaatsvond. Hierdoor konden de experimenten niet gelijkwaardig worden uitgevoerd en kon meestal geen backwash worden uitgevoerd. Desondanks is getracht de analyseresultaten met elkaar te vergelijken en conclusies te trekken uit de waarnemingen. Daarnaast dient te worden vermeld dat alle experimenten met ultrazuiver water zijn uitgevoerd en mogelijk een ander beeld kunnen geven wanneer er bijvoorbeeld drinkwater zou worden gebruikt.

Blanco metingen: Hierbij wordt verwacht dat zowel het OMF als UF membraan geen barrière vormt voor de metalen. Het OMF membraan verwijdert volgens verwachting geen As en Cr, maar lijkt wel circa 9 % Ni te verwijderen, mogelijk door adsorptie aan het membraan. Met UF wordt circa 13 % As, 20 % Cr en 95 % Ni verwijderd, zonder dat er zeep is toegevoegd. De verwijdering van Ni door het UF membraan is opvallend hoog, mogelijk speelt hier ook de (negatieve) lading van het membraan een rol. Het UF membraan heeft een zeta-potentiaal van ca -20 mV. Het lijkt erop dat het positieve Ni adsorbeert, terwijl negatief As/Cr wordt afgestoten en door de grote poriën heen gaat.

Effecten van SDS (anionische zeep): Hierbij wordt verwacht dat kationen, in dit geval alleen Ni, aan de negatief geladen micellen worden gebonden, en zo samen met de micellen worden tegengehouden door het membraan. Bij OMF is er geen sprake van enige verwijdering van Ni, terwijl Cr iets beter lijkt te worden verwijderd (circa 10 %) in vergelijking met de blanco (circa 2 %). Het UF experiment met SDS is operationeel mislukt zodat er geen conclusies aan deze metingen kunnen worden verbonden. Overigens wordt Ni wel voor circa 95 % verwijderd, wat ook gebeurde met het water zonder SDS.

Effecten van CTAB (kationische zeep): Het experiment met CTAB is zowel met MF als met UF operationeel mislukt, hierdoor kunnen geen conclusies worden verbonden aan de behaalde resultaten. Met CTAB werd verwacht dat anionen, in dit geval de oxides van As en Cr, samen met de positief geladen micellen worden tegengehouden door het UF membraan. Ondanks de operationele problemen lijkt CTAB door micelvorming met name As en Cr volgens verwachting zowel met MF als, nog beter, met UF deels te verwijderen. De hoge toename van Ni met het UF membraan blijkt geen meetfout in de analyse, en kan alleen worden verklaard indien Ni eerder door het membraan is geadsorbeerd. Het UF-membraan voor de CTAB experimenten is namelijk ook gebruikt voor het blanco experiment waarbij een verwijdering van 95 % van Ni is vastgesteld.

Algemeen: Alleen het MEUF experiment met MF en SDS is operationeel gelukt. Dit bleek qua verwijdering van metalen geen verbetering te geven ten opzicht van geen surfactant. Dit was

ook de verwachting aangezien MF veel te open poriën heeft. Om na te gaan of MEUF met UF membranen en de geselecteerde zepen een haalbaar proces zou kunnen zijn, dienen de experimenten te worden herhaald met een aangepaste opstelling en/of met modules met meerdere rietjes met een groter oppervlak zodat ook een backwash mogelijk wordt.

6 Discussie

6.1 Selectie van stoffen en technieken

Het onderwerp van dit onderzoeksproject was “selectieve technieken”, die geschikt zouden zijn voor de verwijdering van bepaalde specifieke microverontreinigingen. De eerste vraag die in overleg met de begeleidingsgroep moest worden beantwoord was de vraag hoe selectief een dergelijke techniek zou moeten zijn. Bij de drinkwaterbedrijven bestond immers ook de wens dat dit onderzoek zou leiden tot inzichten die voor meerdere drinkwaterbedrijven toepasbaar zijn.

Uit de gegevens die de bedrijven aanleverden bleek dat de verschillende waterbedrijven te maken hebben met een heel breed scala aan microverontreinigingen, die stuk voor stuk voor selectieve verwijdering in aanmerking zouden kunnen komen. Om toch tegemoet te kunnen komen aan de wens voor zoveel mogelijk bedrijven bruikbare kennis te verzamelen, is toen besloten deze stoffen in te delen in een aantal verschillende categorieën, waarbij in principe geprobeerd kan worden per categorie een behandelingstechniek toe te passen. Die is dan niet zozeer selectief voor individuele stoffen maar wel voor de verschillende categorieën. Aangezien de meeste drinkwaterbedrijven afhankelijk van de locatie met één of enkele stoffen uit die categorieën te maken hebben, zijn deze technieken dan toch als selectief voor bepaalde verbindingen te beschouwen bij toepassing op verschillende locaties.

In het lijstje stoffen van de drinkwaterbedrijven kwamen echter geen stoffen voor die onder deze omstandigheden voor hergebruik in aanmerking zouden kunnen komen. Dit is dan ook niet verder meegenomen in dit onderzoek. Uiteraard zou juist bij selectieve verwijdering van stoffen hergebruik in principe mogelijk zijn, maar of dat economisch interessant is hangt af van de stof in kwestie, en dat was bij geen van de genoemde microverontreinigingen in de geselecteerde lijst het geval.

Op verzoek van de Drinkwaterbedrijven is bij de keuze van de technieken de nadruk gelegd op technieken die mogelijk voor bepaalde categorieën microverontreinigingen uit de aangeleverde lijst geschikt kunnen zijn. In overleg met de begeleidingsgroep is besloten dat zoveel mogelijk stoffen uit deze lijst in de experimenten zouden worden meegenomen. Deze overwegingen leidden uiteindelijk tot de keuze voor ARP, fotolyse en affiniteitsadsorptie. Van een stof als DMS is bekend dat die heel lastig te oxideren is in een UV/H₂O₂ proces op basis van LD-UV-lampen. DMS wordt wel afgebroken, maar om voldoende verwijdering te realiseren zijn een hoge UV-dosis en H₂O₂ concentratie nodig. Bij toepassing van MD-UV-lampen speelt fotolyse een belangrijkere rol in het proces. Dit hoeft niet alleen te komen door mogelijk directe fotolyse van de doelstof (DMS), maar kan ook door reactie met omzettingsproducten van NOM of andere componenten worden veroorzaakt. Daarom is besloten om toch ook enkele experimenten uit te voeren met UV/H₂O₂, om te zien of deze techniek misschien specifiek voor bijvoorbeeld DMS een oplossing zou kunnen bieden. Bovendien kon op deze manier een vergelijking worden gemaakt van het effect van oxidatie versus zowel fotolyse als reductie. Het is natuurlijk bekend dat oxidatie in het algemeen een vrij breed toepasbare techniek is, maar over de effectiviteit ervan voor de stoffen uit de hier gehanteerde lijst was nog weinig tot niets bekend. Helaas bleek geavanceerde oxidatie van DMS in een systeem met een MD-UV lamp niet veel effectiever te zijn dan in een systeem gebaseerd op LD-UV. DMS blijkt ook niet gevoelig te zijn voor fotolyse met een MD-lamp, en er lijkt in dit geval ook geen sprake te zijn van een extra effect door reactie met andere

gevormde verbindingen. Voor andere verbindingen uit de lijst bleek UV/H₂O₂ echter een heel effectieve afbraakmethode te zijn.

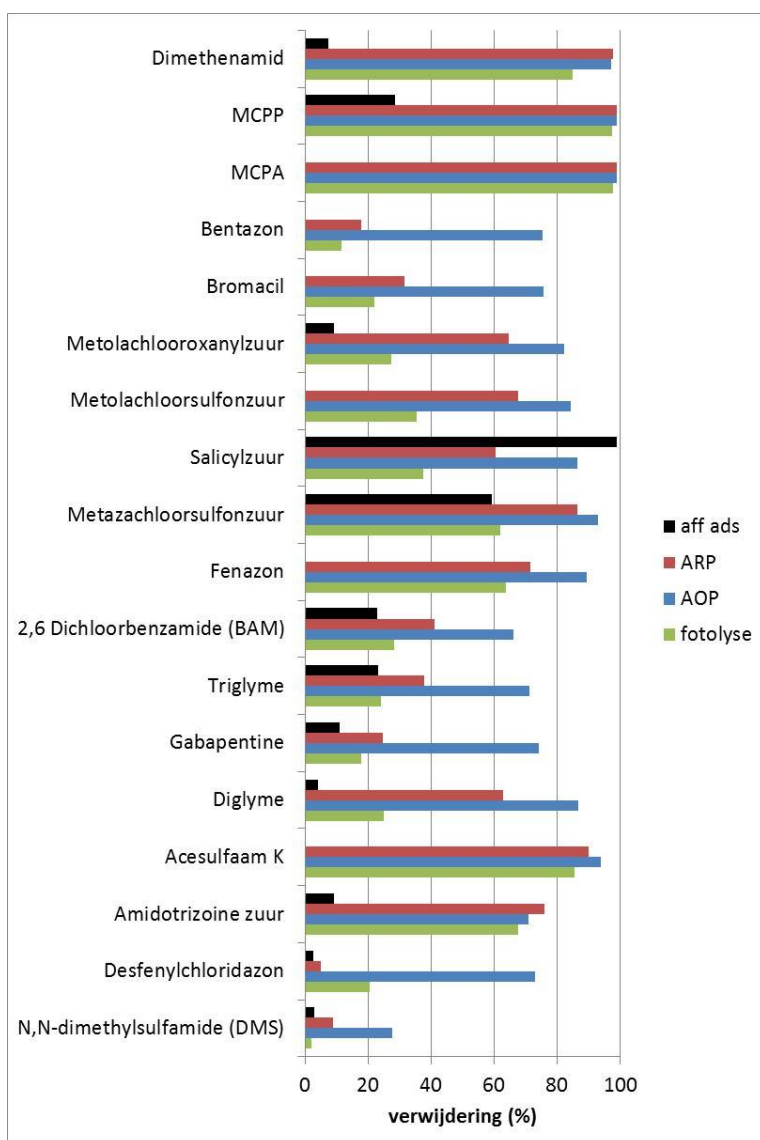
Voor een “proof of principle” van affiniteitsadsorptie is een gemakkelijk te verkrijgen commercieel gemodificeerd silica gebruikt. Op het oppervlak hiervan bevindt zich tetrabutylammonium, dat het oppervlak een positieve lading geeft. Hierdoor zou dit materiaal geschikt kunnen zijn om negatief geladen microverontreinigingen af te vangen, en een aantal van een aantal van de geselecteerde verbindingen is bekend dat ze bij de toegepaste pH een negatieve lading hebben.

In dit hoofdstuk wordt de effectiviteit van deze technieken onderling voor de verwijdering van de geselecteerde organische microverontreinigingen vergeleken.

Voor de selectieve verwijdering van zware metalen zijn experimenten uitgevoerd met MEUF. Omdat nikkel een positieve lading heeft en arseen en chromaat voorkomen als respectievelijk negatief geladen arsenaat en chromaat zijn twee surfactants gebruikt: natriumlaurylsulfaat (SDS), dat negatief geladen micellen vormt, en Cetyl trimethylammonium bromide (CTAB), dat positief geladen micellen vormt. Er zijn om praktische redenen ook twee typen membranen gebruikt: een OMF- (Open Microfiltratie) en een UF- (ultrafiltratie)membraan. Vanwege beperkingen in tijd en budget en om praktische redenen is ervoor gekozen nu geen experimenten uit te voeren met elektrocoagulatie, chemische coagulatie en elektrochemische AOP's. Dit wil overigens niet zeggen dat dergelijke technieken niet ook heel geschikt zouden kunnen zijn voor selectieve verwijdering van bepaalde microverontreinigingen.

6.2 Vergelijking verwijdering van organische microverontreinigingen

Een discussie over de effectiviteit van de verschillende technieken die zijn toegepast voor de verwijdering van organische microverontreinigingen is weergegeven in hoofdstuk 3. In Figuur 22 is een vergelijking gegeven tussen de verwijdering die behaald werd met behulp van fotolyse met de MD-UV lamp (bij 600 mJ/cm²), AOP (600 mJ/cm² en 10 mg H₂O₂/L), ARP (600 mJ/cm² en 60 mg Na₂SO₃), en affiniteitsadsorptie (bij 382 mg/L). Dit wil niet zeggen dat de hier getoonde omstandigheden geoptimaliseerd zijn, maar ze gaven over het algemeen per techniek in dit onderzoek de hoogste verwijdering te zien.



FIGUUR 22: VERWIJDERING VAN ORGANISCHE MICROVERONTREINIGINGEN MET BEHULP VAN FOTOLYSE (MD-UV), AOP, ARP EN AFFINITEITSADSORPTIE

Zoals verwacht kan worden in een onderzoek naar selectieve verwijdering van bepaalde organische microverontreinigingen zijn de resultaten heel verschillend.

Voor alle stoffen, behalve voor DMS, kon een verwijdering van $\geq 66\%$ worden bereikt met één of meerdere van de geteste technieken. Voor DMS werd met behulp van AOP een maximale verwijdering van slechts 28% verkregen. Dit stofje is onder normale omstandigheden ongeladen, en lastig te oxideren of reduceren. Bovendien is het blijkbaar ongevoelig voor golflengtes tussen 200 en 300 nm. Wellicht is het mogelijk er een positieve lading op aan te brengen door de pH te verlagen, en het vervolgens via affiniteitsadsorptie met een negatief geladen adsorbens te verwijderen, maar dat is geen praktisch proces in de drinkwaterzuivering.

Affiniteitsadsorptie blijkt de meest efficiënte verwijderingsmethode te zijn voor salicylzuur. Dit is dan ook een bijzonder selectieve verwijderingstechniek. In Figuur 22 wordt een verwijdering van 99% (tot de analysegrens) weergegeven bij een adsorbensgehalte van 382

mg/L. Bij een gehalte van 36 mg/L werd echter ook al een verwijdering van 99% waargenomen, en mogelijk zou dus zelfs een lager gehalte aan adsorbens nog toegepast kunnen worden. Hierbij moet worden aangetekend dat het gebruikte adsorbens niet geoptimaliseerd is voor dergelijke toepassingen, dus hier zijn wellicht ook nog verbeteringen te bereiken. Voor metazachloorsulfonzuur kan met behulp van dit adsorbens ook al een verwijdering van ongeveer 60% worden bereikt. Aangezien bij affiniteitsadsorptie eigenlijk wordt gestuurd op een specifieke interactie tussen stof en adsorbens is het logisch dat niet alle stoffen met het hier geteste adsorbens verwijderd konden worden. Maar het is aannemelijk dat voor andere stoffen uit deze selectie ook een goed selectief adsorbens gevonden c.q. ontwikkeld zou kunnen worden. Een groot voordeel van deze techniek is dat specifiek een bepaalde stof uit een cocktail kan worden weggenomen, zonder bijvoorbeeld ook het NOM te verwijderen.

Fotolyse met behulp van een MD-UV lamp blijkt zeer geschikt te zijn voor de afbraak van MCPA en MCPP (98% verwijdering), en is daarmee ook een selectieve verwijderingstechniek. AOP of ARP geeft in deze gevallen slechts een kleine verbetering van de verwijdering te zien. Voor acesulfaam-K is de verwijdering met ruim 85% ook goed te noemen. Daarnaast blijken amidotrizoïnezuur, fenazon, en metazachloorsulfonzuur gevoelig te zijn voor fotolyse, want die worden hiermee voor ruim 60% afgebroken onder deze omstandigheden.

ARP blijkt in dit onderzoek de beste verwijderingsmethode te zijn voor amidotrizoïnezuur (>75%), maar het verschil met AOP (70%) is niet groot. In veel gevallen blijkt een hoge omzetting door ARP grotendeels toe te schrijven te zijn aan een effectieve fotolyse (MCPP, MCPA, en acesulfaam-K), maar bij metazachloorsulfonzuur, salicylzuur, metolachloorsulfonzuur en metolachlooroxanylzuur blijkt ARP toch duidelijk effectiever te zijn dan fotolyse. Opmerkelijk is hier vooral dat alle experimenten zijn uitgevoerd in oxisch water, terwijl in de literatuur alleen experimenten in anoxisch water zijn beschreven. Het is niet helemaal duidelijk welke reacties precies optreden. Wel blijkt al direct na toediening van sulfiet een deel in sulfaat te worden omgezet, wat ook al voor een omzetting van organische microverontreinigingen lijkt te zorgen. Hoewel bij een UV-dosis van 300 mJ/cm² eigenlijk al het sulfaat al omgezet lijkt te zijn in sulfiet, neemt de afbraak van microverontreinigingen in aanwezigheid van sulfiet wel toe met toenemende UV-dosis van 300 naar 600 mJ/cm². Dit is niet toe te schrijven aan fotolyse binnen de ARP-reactie. Wellicht is de omzetting van sulfiet naar sulfaat in aanwezigheid van alle organische microverontreinigingen, die concurreren om UV-straling, niet volledig bij 300 mJ/cm².

AOP blijkt in veel gevallen de hoogste omzetting te geven, al is de techniek niet echt selectief. Bij sommige stoffen is dit, zoals hierboven al aangegeven, grotendeels toe te schrijven aan een effectieve fotolyse, maar in andere gevallen, zoals bij diglyme, fenazon, metazachloorsulfonzuur, salicylzuur, metolachloorsulfonzuur en metolachlooroxanylzuur is AOP duidelijk effectiever dan alleen fotolyse, en wordt een verwijdering $\geq 80\%$ behaald. Verder geeft AOP een omzetting van $\geq 60\%$ voor desfenylchloridazon, amidotrizoïnezuur, gabapentine, triglyme, BAM, bromacil en bentazon.

Samenvattend lijkt AOP dus in veel gevallen een toch heel geschikte methode te zijn om organische microverontreinigingen te verwijderen. Een nadeel van (niet-selectieve) AOP kan echter zijn dat ook NOM wordt afgebroken, en in dat geval is het wellicht beter affiniteitsadsorptie toe te passen, wat wel een heel selectieve verwijderingstechniek is. Op dit moment is ook nog niet duidelijk wat ARP voor invloed op NOM heeft, hier is meer onderzoek naar nodig. In sommige gevallen kan eigenlijk al worden volstaan met fotolyse met behulp van MD-UV. Uit eerder onderzoek (Hofman-Caris et al. 2015) is echter gebleken dat onder bepaalde omstandigheden MD-UV tot de vorming van mutagene bijproducten kan

leiden, zeker als het water nitraat en NOM bevat. Daarom zal, afhankelijk van de omstandigheden, moeten worden bekeken of dit een geschikte verwijderingsmethode is.

Of ARP aanleiding kan geven tot bijvoorbeeld mutagene bijproducten is nog niet bekend, en zou verder onderzocht moeten worden als men deze techniek in de drinkwaterzuivering op grote schaal wil toepassen.

6.3 Selectieve verwijdering van zware metalen

Uit dit onderzoek is gebleken dat de verwijdering van zware metalen met behulp van MEUF nog wel wat voeten in de aarde heeft. De toevoeging van (positief of negatief geladen) surfactants bleek operationele problemen te geven met drukopbouw in de membranen. Bovendien is de verwachting dat het permeaat opgeloste surfactant kan bevatten, wat een nadeel is voor toepassing in de drinkwaterzuivering, zeker in het geval van positief geladen surfactants. Op grond van het uitgevoerde onderzoek kan echter nog niet geconcludeerd worden dat grootschalige toepassing van MEUF voor de verwijdering van opgeloste zware metalen niet haalbaar is vanwege de opgetreden operationele problemen tijdens de test. Andere technieken, als adsorptie op waterijzer of oxidatie/coagulatie, bieden aangetoonde mogelijkheden voor toepassing voor de verwijdering van zware metalen. Daarnaast verdient het aandacht te kijken naar een mogelijke toepassing van negatief geladen oppervlakken (zoals een ionenwisselaarshars) voor de verwijdering van opgelost nikkel.

6.4 Toepasbaarheid

Fotolyse en UV/H₂O₂-processen worden in de praktijk op full-scale installaties al toegepast. Ook UV/SO₃ zou geen problemen moeten geven bij praktische toepassingen, omdat hetzelfde type reactor kan worden gebruikt als bij UV/H₂O₂-processen, met dit verschil dat in plaats van H₂O₂ natriumsulfiet moet worden gedoseerd.

Het in dit onderzoek gebruikte adsorbens is commercieel verkrijgbaar, en op het ogenblik loop ook een TKI-onderzoek waarin dergelijke adsorbentia worden ontwikkeld. Op dit moment zijn nog niet voor alle microverontreinigingen geschikte adsorbentia op de markt, maar op den duur kunnen die wel ontwikkeld worden, zeker als er vraag naar komt.

Voor MEUF is de toepasbaarheid door operationele problemen nog niet aangetoond, het experiment met UF zou moeten worden herhaald met een meer geschikte opstelling, om uitsluitsel te krijgen over de toepasbaarheid van deze techniek.

Dit onderzoek betrof een verkenning van wat voor type selectieve technieken in principe toepasbaar zouden kunnen zijn. Hierbij is vooral gekeken naar de technische aspecten en de effectiviteit van de technieken. De economische aspecten en bijvoorbeeld de impact op het milieu zijn in dit kader nog niet onderzocht. Dat zou in een eventueel vervolgonderzoek, waarbij één bepaalde techniek in meer detail wordt onderzocht, wel aangeraden worden.

7 Conclusies en aanbevelingen

7.1 Conclusies

De Nederlandse en Vlaamse drinkwaterbedrijven hebben in hun bronnen voor drinkwater een breed scala aan stoffen die voor selectieve verwijdering in aanmerking kunnen komen. Hergebruik van deze stoffen lijkt op dit moment niet praktisch mogelijk en/of wenselijk te zijn.

De technieken die in dit onderzoek nader zijn bekeken voor de verwijdering van organische microverontreinigingen, zijn fotolyse met behulp van MD-UV, UV/H₂O₂, UV/SO₃, en affiniteitsadsorptie met behulp van SiO₂/TBA. Voor de verwijdering van opgeloste zware metalen werd MEUF met behulp van SDS of CTAB als surfactant onderzocht.

Voor de organische microverontreinigingen die werden voorgesteld is in alle gevallen behalve DMS een verwijdering $\geq 66\%$ bereikt, met één of meerdere van de hier geteste technieken. AOP is echter niet te beschouwen als een selectieve techniek

Affiniteitsadsorptie kan voor bepaalde verontreinigingen, zoals salicylzuur, heel erg geschikt zijn om specifiek deze stof uit een mengsel te verwijderen. Dit kan met name van belang zijn als het niet de bedoeling is ook bijvoorbeeld (een deel van het) NOM te verwijderen. Wel moet per stof gekeken worden wat voor type adsorbens geschikt kan zijn.

Fotolyse met behulp van MD-UV kan in bepaalde gevallen, als MCP, MCPA, dimethenamide en acesulfaam-K een heel effectieve afbraaktechniek zijn.

In een enkel geval blijkt ARP de meest geschikte techniek te zijn in dit onderzoek, zoals bij amidotrizoïnezuur. In veel gevallen is UV/SO₃ minder effectief dan UV/H₂O₂, maar meer onderzoek zou nodig zijn om de specifieke voor- en nadelen van UV/SO₃ in kaart te brengen.

In veel gevallen blijkt het UV/H₂O₂-proces de beste afbraak van de organische microverontreinigingen te geven. Dit is echter een weinig selectief proces, dat ook zeker andere verbindingen, als NOM, zal afbreken.

Het MEUF onderzoek blijkt door operationele problemen niet goed gelukt, er kunnen hierdoor onvoldoende conclusies worden verbonden aan de behaalde resultaten. Wel blijkt dat door het toevoegen van hoge concentraties zeep een beduidend hogere werkdruk nodig is om permeatie door de membranen te bewerkstelligen, zowel bij OMF als bij UF. Tevens blijkt dat de combinatie van OMF en SDS volgens verwachting geen significant betere verwijdering geeft van As, Cr en Ni.

7.2 Aanbevelingen

AOP is een techniek die heel veel verschillende organische microverontreinigingen kan afbreken, maar daardoor ook weinig selectief is. In die gevallen waar selectieve verwijdering gewenst is, loont het de moeite te kijken naar alternatieven als fotolyse door UV of affiniteitsadsorptie. Hoe effectief die processen zijn hangt af van de molecuulstructuur van de verbindingen en de watermatrix.

ARP kan in sommige gevallen mogelijk ook een interessant alternatief zijn, maar hier is nog meer onderzoek voor nodig. Dat onderzoek zou zich moeten richten op:

- Het proces dat plaatsvindt. Is dit echt reductie, of is het toch een soort oxidatie, maar door andere radicalen?
- De invloed van ARP op de samenstelling van NOM.
- Mogelijke vorming van mutagene bijproducten.

Bij een verder onderzoek naar de effectiviteit van een bepaalde techniek of naar verwijdering van bepaalde componenten verdient het ook aanbeveling economische aspecten te bekijken, en eventuele effecten op het milieu in kaart te brengen.

Voor MEUF wordt aanbevolen het UF experiment met de geselecteerde zepen SDS en CTAB te herhalen in een meer geschikte opstelling en/of met modules te werken waarin meer membraan oppervlak is verwerkt.

8 Literatuur

- Brillas, E. and C. A. Martínez-Huitle (2015). "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review." Applied Catalysis B: Environmental **166-167**: 603-643.
- Hofman-Caris, C. H. M., P. S. Bäuerlein, W. G. Siegers, J. Ziaie, H. H. Tolkamp and P. De Voogt (2015). "Affinity adsorption for the removal of organic micropollutants in drinking water sources; Proof of principle." Water Science and Technology: Water Supply **15**(6): 1207-1219.
- Hofman-Caris, C. H. M., W. siegers, B. A. Wols and D. J. H. Harmsen (2017). Geavanceerde oxidatie en reductie: trends, ontwikkelingen en mogelijkheden. Nieuwegein, KWR Watercycle Research Institute.
- Hofman-Caris, R. C. H. M., D. J. H. Harmsen, L. Puijker, K. A. Baken, B. A. Wols, E. F. Beerendonk and L. L. M. Keltjens (2015). "Influence of process conditions and water quality on the formation of mutagenic byproducts in UV/H₂O₂ processes." Water Research **74**: 191-202.
- Martínez-Huitle, C. A. and E. Brillas (2009). "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review." Applied Catalysis B: Environmental **87**(3-4): 105-145.
- Mollah, M. Y. A., R. Schennach, J. R. Parga and D. L. Cocke (2001). "Electrocoagulation (EC) — science and applications." Journal of Hazardous Materials **84**(1): 29-41.
- Pipi, A. R. F., I. Sirés, A. R. De Andrade and E. Brillas (2014). "Application of electrochemical advanced oxidation processes to the mineralization of the herbicide diuron." Chemosphere **109**: 49-55.

Bijlage I

Analysedata van organische microverontreinigingen

TABEL 15: ANALYSERESULATEN VAN FOTOLYSE-EXPERIMENTEN (GEHALTES IN µg/L)

Stof	UV dosis (mJ/cm²)					
	0	0	300	300	600	600
N,N-dimethylsulfamide (DMS)	50	51	52	50	48	51
Desfenylichloridazon	20	19	16	16	15	16
Amidotrizoïne zuur	11	11	5,9	6	3,5	3,6
Acesulfaam K	115	115	38	38	16	17
Diglyme	51	49	40	37	35	40
Gabapentine	5	5,1	4,8	4,8	4,1	4,2
Triglyme	1,3	1,1	1	1	0,86	0,96
2,6 Dichloorbenzamide (BAM)	2	1,9	1,7	1,7	1,4	1,4
Fenazon	0,97	1	0,58	0,62	0,38	0,33
Metazachloorsulfonzuur	5,4	5,4	3,3	3,2	2	2,1
Salicylzuur	53	51	40	42	32	33
Metolachloorsulfonzuur	4,5	4,5	3,7	3,8	2,9	2,9
Metolachloor-oxanylzuur	4,9	5	4	4	3,6	3,6
Bromacil	0,98	0,96	0,87	0,9	0,76	0,75
Bentazon	1	1	0,98	0,95	0,9	0,87
MCPA	0,93	0,9	0,16	0,16	0,02	0,02
MCPP	10	9,9	1,5	1,2	0,24	0,25
Dimethenamide	0,94	0,94	0,37	0,36	0,14	0,14

TABEL 16: ANALYSERESULTATEN VAN AOP-EXPERIMENTEN (GEHALTES IN µg/L. H₂O₂-CONCENTRATIE 10 mg/L)

Stof	UV dosis (mJ/cm ²)					
	0	0	300	300	600	600
N,N-dimethylsulfamide (DMS)	49	50	46	46	37	36
Desfenylchloridazon	18	18	8,9	8,7	5,4	5,1
Amidotrizoïne zuur	11	12	5,8	5,7	3,1	3,3
Acesulfaam K	105	115	25	25	7,1	6,9
Diglyme	39	36	20	22	6,7	6,5
Gabapentine	4,4	4,3	2,6	2,8	1,3	1,3
Triglyme	1,2	1,4	0,61	0,68	0,31	0,38
2,6 Dichloorbenzamide (BAM)	1,8	1,7	1,1	1,1	0,67	0,65
Fenazon	0,95	0,99	0,35	0,33	0,11	0,1
Metazachloorsulfonzuur	4,9	4,9	1,4	1,4	0,38	0,38
Salicylzuur	49	47	19	20	6,9	7,2
Metolachloorsulfonzuur	4,3	4,2	1,7	1,6	0,7	0,7
Metolachloor-oxanylzuur	4,6	4,6	2	2,2	0,85	0,9
Bromacil	0,96	0,93	0,48	0,48	0,23	0,24
Bentazon	1	1,1	0,55	0,52	0,23	0,26
MCPA	0,91	0,93	0,09	0,08	<0,01	<0,01
MCPP	9	9,1	0,86	0,96	<0,10	<0,10
Dimethenamide	0,84	0,87	0,17	0,17	0,02	0,03

TABEL 17: ANALYSERESULTATEN VAN ARP-EXPERIMENTEN (GEHALTES IN $\mu\text{g/L}$. SO_3 -CONCENTRATIE 20 mg/L)

Stof	UV dosis (mJ/cm^2)				
	0	300	300	600	600
N,N-dimethylsulfamide (DMS)	50	49	51	45	46
Desfenylchloridazon	20	18	19	15	17
Amidotrizoïne zuur	12	6,7	6,3	3,2	3,1
Acesulfaam K	97	33	31	13	16
Diglyme	32	36	35	27	26
Gabapentine	5	4,4	4,4	3,6	3,6
Triglyme	1,1	1,2	1,3	0,88	0,96
2,6 Dichloorbenzamide (BAM)	1,7	1,6	1,6	1,4	1,4
Fenazon	0,93	0,54	0,59	0,29	0,3
Metazachloorsulfonzuur	4,5	2,2	2,2	1	1,4
Salicylzuur	49	36	35	23	24
Metolachloorsulfonzuur	3,8	2,5	2,5	2,1	2
Metolachloor-oxanylzuur	4,3	3,1	3,2	2,6	2,8
Bromacil	0,94	0,81	0,82	0,7	0,72
Bentazon	1	0,93	0,94	0,84	0,82
MCPA	0,78	0,1	0,1	0,02	0,01
MCPP	8,3	0,98	0,99	0,13	0,13
Dimethenamide	0,65	0,12	0,13	0,04	0,04

TABEL 18: ANALYSERESULTATEN VAN ARP-EXPERIMENTEN (GEHALTES IN µg/L. SO₃-CONCENTRATIE 40 mg/L)

Stof	UV dosis (mJ/cm ²)				
	0	300	300	600	600
N,N-dimethylsulfamide (DMS)	52	48	48	50	48
Desfenylchloridazon	19	19	18	17	16
Amidotrizoïne zuur	11	6,5	6,4	3,3	3,3
Acesulfaam K	92	35	34	9,7	8,5
Diglyme	37	27	32	34	41
Gabapentine	5,2	4,5	4,3	3,6	3,5
Triglyme	0,96	1,1	1,1	0,9	0,83
2,6 Dichloorbenzamide (BAM)	1,7	1,3	1,4	1,4	1,3
Fenazon	0,98	0,52	0,45	0,31	0,29
Metazachloorsulfonzuur	3,9	1,7	1,8	0,92	0,96
Salicylzuur	49	35	35	22	20
Metolachloorsulfonzuur	3,7	2,2	2,1	1,8	1,8
Metolachloor-oxanylzuur	3,8	2,5	2,3	2,2	2,1
Bromacil	0,94	0,76	0,74	0,72	0,69
Bentazon	1,1	0,9	0,9	0,8	0,84
MCPA	0,79	0,09	0,08	0,01	0,01
MCPP	6,2	0,5	0,49	<0,10	<0,10
Dimethenamide	0,52	0,08	0,09	0,03	0,03

TABEL 19: ANALYSERESULTATEN VAN ARP-EXPERIMENTEN (GEHALTES IN µg/L. SO₃-CONCENTRATIE 60 mg/L)

Stof	UV dosis (mJ/cm ²)				
	0	300	300	600	600
N,N-dimethylsulfamide (DMS)	53	43	44	47	45
Desfenylchloridazon	22	18	20	19	18
Amidotrizoïne zuur	11	5,9	6	2,6	2,7
Acesulfaam K	110	39	42	12	11
Diglyme	34	40	44	18	19
Gabapentine	5,5	4,2	4,2	3,8	3,8
Triglyme	0,98	1,1	0,96	0,76	0,73
2,6 Dichloorbenzamide (BAM)	1,6	1,4	1,5	1,1	1,2
Fenazon	1	0,51	0,4	0,3	0,26
Metazachloorsulfonzuur	3,9	1,5	1,5	0,73	0,73
Salicylzuur	47	33	33	20	21
Metolachloorsulfonzuur	3,4	1,9	1,9	1,4	1,5
Metolachloor-oxanylzuur	3,9	2,3	2,2	1,8	1,7
Bromacil	0,96	0,78	0,76	0,69	0,64
Bentazon	1,1	0,89	0,92	0,81	0,83
MCPA	0,73	0,07	0,06	<0,01	<0,01
MCPP	6	0,41	0,46	<0,10	<0,10
Dimethenamide	0,52	0,07	0,07	0,02	0,02

TABEL 20: ANALYSERESULTATEN VAN AFFINITEITSADSORPTIE-EXPERIMENTEN (GEHALTES IN µg/L)

Stof	SiO ₂ /TBA (mg/L)	
	382	36
N,N-dimethylsulfamide (DMS)	49	51
Desfenylchloridazon	19	20
Amidotrizoïne zuur	10	9,6
Acesulfaam K	120	105
Diglyme	48	52
Gabapentine	4,5	3,9
Triglyme	0,92	0,97
2,6 Dichloorbenzamide (BAM)	1,5	1,5
Fenazon	1,1	1,1
Metazachloorsulfonzuur	2,2	4,5
Salicylzuur	<0,50	<0,50
Metolachloorsulfonzuur	4,8	4,5
Metolachloor-oxanylzuur	4,5	4,6
Bromacil	1,1	1,2
Bentazon	1	1
MCPA	1,1	0,9
MCP	7,1	5,6
Dimethenamide	0,87	0,79

TABEL 21: SULFAATCONCENTRATIES TIJDENS FOTOLYSE-EXPERIMENT MET SULFIET

SO ₃ ²⁻ - concentratie (mg/L)	UV-dosis (mJ/cm ²)		
	0	300	600
0	< 1		
20	7,8	16	16
40	31	21	31
60	36	47	47

Bijlage II

Analyseresultaten MEUF

TABEL 22: ANALYSEDATA MEUF-EXPERIMENTEN

Datum	monster	Arseen (µg/L)	Chroom (µg/L)	Nikkel (µg/L)
29-01-2018	Blanco OMF t=0	210	100	100
29-01-2018	Blanco OMF t=10:10	200	98	91
29-01-2018	Blanco OMF t=11:05	145	73	68
29-01-2018	Blanco UF t=12:00	175	76	4,3
29-01-2018	Blanco UF t=13:00	190	84	5,8
29-01-2018	Blanco SDS	210	115	105
29-01-2018	MF + SDS 1 t=10:15 10:39	200	90	105
29-01-2018	MF + SDS 2 t=11:01 11:25	210	92	105
29-01-2018	MF + SDS 3 t=12:56 13:20	205	89	105
29-01-2018	Blanco CTAB	210	105	105
29-01-2018	MF + CTAB t=9:42 10:05	140	70	93
29-01-2018	UF + CTAB t=8:00	70	29	1090
29-01-2018	UF + SDS t=10:00	210	105	3,2
30-01-2019	UF + SDS 2 t=12:00	205	100	6,3