

Mogelijkheden voor arseenverwijdering uit drinkwater: state of the art

Arslan Ahmad en Roberta Hofman-Caris (KWR Watercycle Research Institute)

Arseen is één van de meest giftige stoffen op aarde. Toch worden miljoenen mensen er wereldwijd aan blootgesteld via hun drinkwater. Arseenconcentraties hierin kunnen van nature te hoog zijn, maar ook als gevolg van menselijke activiteiten. De gevaren hiervan worden steeds duidelijker en daarom worden er steeds meer technieken ontwikkeld om arseen uit drinkwater te verwijderen. Welke techniek het meest geschikt is, hangt echter af van lokale technische en socio-economische omstandigheden.

Arseen komt van nature voor in de aardkorst en wordt gezien als de op twee na meest giftige stof, na lood en kwik. Hoewel al lang bekend is dat dit metaal grote gezondheidsproblemen kan veroorzaken, worden over de hele wereld meer dan 226 miljoen mensen blootgesteld aan concentraties die hoger zijn dan wat als aanvaardbaar wordt beschouwd. Die blootstelling wordt vooral veroorzaakt door arseen in drinkwater. Het kan hierin terechtkomen door natuurlijke oorzaken. Bekende voorbeelden zijn Turkije [1] en Bangladesh [2], waar op sommige plaatsen het grondwater is verontreinigd met arseen doordat het in de ondergrond voorkomt. Maar ook menselijke activiteiten, zoals mijnbouw, kunnen leiden tot verhoogde arseenconcentraties in grondwater, bijvoorbeeld in Polen en Brazilië [3, 4]. Verwijdering van arseen uit water is vaak niet eenvoudig, waardoor het beter is om, indien mogelijk, over te stappen op een niet-verontreinigde bron, of het water te verdunnen tot een acceptabele concentratie. In sommige gevallen is dat echter geen optie en is toepassing van geavanceerde technologie onvermijdelijk.

De chemie van arseen

Arseen (As) kan in water zowel in organische als anorganische vormen voorkomen, maar in drinkwater zijn vooral de anorganische vormen van belang. Hierbij zijn twee oxidatietoestanden van arseen mogelijk: onder zuurstofarme condities, zoals in diep grondwater en bepaalde soorten afvalwater, komt vooral As(III) voor in de vorm van H_3AsO_4 . In oppervlaktewater wordt vooral As(V) aangetroffen als H_3AsO_3 . In beide gevallen is de ionisatiegraad hiervan afhankelijk van de pH-waarde. Aangezien oxidatie en reductie van arseen vrij traag verlopen kunnen beide typen ook naast elkaar voorkomen. As(V) blijkt over het algemeen het eenvoudigste te verwijderen te zijn, omdat het meestal in geïoniseerde toestand voorkomt, terwijl As(III) bij een pH onder 9,2 neutraal is en daardoor lastiger te verwijderen. Hoewel beide typen arseen giftig zijn, is As(III) gevaarlijker dan As(V).

Verwijderingstechnieken

Fysisch-chemische technieken om arseen uit drinkwater te verwijderen kunnen worden verdeeld in vier typen processen (zie afbeelding 1):

1. Precipitatieprocessen
2. Adsorptie en ionenwisseling
3. Membraanprocessen
4. Oxidatie-processen

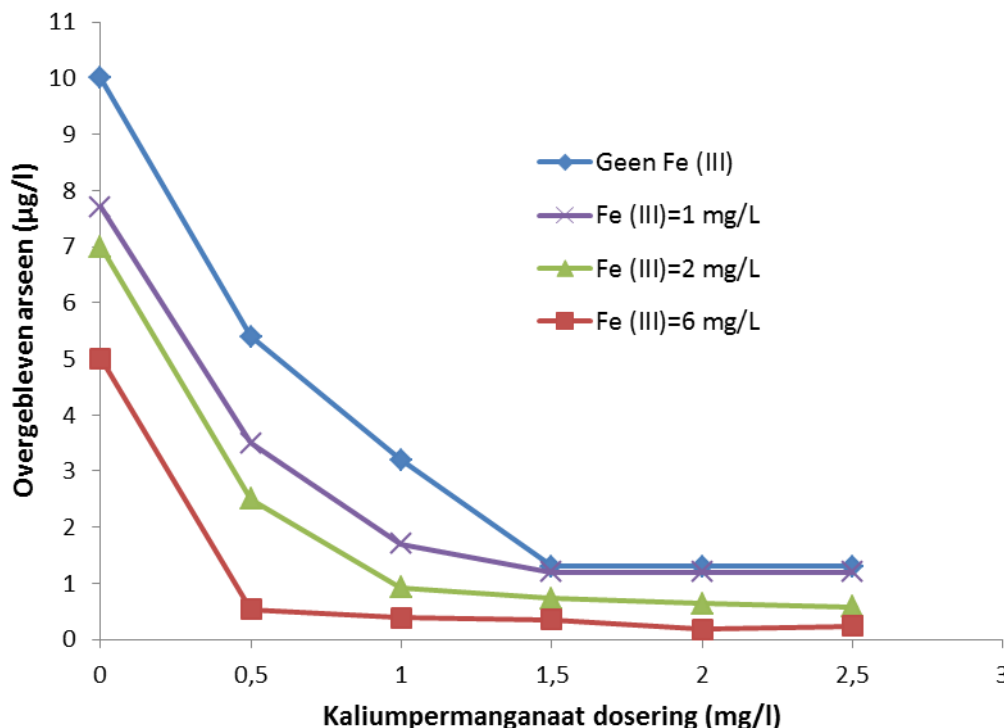


Afbeelding 1: Overzicht van arseenverwijderingstechnologiën

Precipitatieprocessen

IJzer en mangaan in grondwater worden meestal tijdens beluchting omgezet in oxiden, die neerslaan en via filtratie kunnen worden verwijderd. Als er arseen aanwezig is, slaat dit vaak samen met vooral ijzer en in mindere mate mangaan neer. In oppervlaktewater wordt vaak ijzerchloride (soms ook wel ijzersulfaat of aluminiumsulfaat) toegevoegd om coagulatie te bewerkstelligen. Deze techniek kan ook worden toegepast op grondwater. Het blijkt dat het op deze manier veel beter mogelijk is om As(V) te verwijderen dan As(III). De effectiviteit van het proces kan dan ook verbeterd worden door het As(III) eerst te oxideren tot As(V), bijvoorbeeld door natrium- of kaliumpermanganaat toe te voegen (zie afbeelding 2). Factoren die hierbij een rol spelen zijn, naast het type en de dosis coagulatiemiddel en het type arseen, de pH, de beginconcentratie arseen, de aanwezigheid van andere ionen en de efficiëntie van de filtratie. Het doseren van FeCl₃, met of zonder KMnO₄, kan het spoelinterval van snelle zandfilters echter aanzienlijk verkorten. Door eerst een pilotonderzoek uit te voeren kan worden bekeken wat de gevolgen zijn van een dergelijke arseenverwijdering voor het hele zuiveringsproces en de bedrijfsvoering daarvan.

Een andere mogelijkheid is arseen te verwijderen tijdens het ontharden van water met behulp van kalkmelk of natronloog, maar dan is wel een hogere pH nodig dan gebruikelijk is (hoger dan 10,5, terwijl normaal voor ontharding een pH tussen 8,5 en 9,5 wordt toegepast). Bij een dergelijk hoge pH wordt vooral magnesium neergeslagen, wat arseen beter kan adsorberen dan kalk. Overigens heeft dit dan wel weer het nadeel dat correctie van de pH achteraf lastiger en dus duurder is. Ook in dit geval werkt de verwijdering trouwens beter met As(V) dan met As(III) en kan het proces worden verbeterd door KMnO₄ en/of FeCl₃ toe te voegen.



Afbeelding 2. Effect van de dosering van $KMnO_4$ en $FeCl_3$ in batchexperimenten op het laboratorium.

Adsorptie en ionenwisseling

Adsorptie is in principe een vrij simpele methode om effectief stoffen als arseen te kunnen verwijderen. Hoe effectief de methode is hangt natuurlijk af van de eigenschappen van het adsorbent dat wordt toegepast, zoals deeltjesgrootte, dichtheid, oppervlakte, poriëgrootte(verdeling), zeta-potentiaal en samenstelling. Daarnaast spelen ook andere parameters, zoals temperatuur, pH, zoutgehalte van het water en dergelijke een rol. Ook hier blijkt weer dat As(V) eenvoudiger te verwijderen is dan As(III). Er wordt op het ogenblik veel onderzoek gedaan naar geschikte adsorbentia. Meestal zijn dit metaal(hydr)oxiden (zie afbeelding 3). Op ijzer gebaseerde materialen, die ook worden toegepast voor onderzoek naar fosfaatverwijdering, lijken veelbelovend [5]. Dergelijke (hydr)oxiden komen vrij als slib bij de drinkwaterzuivering. Ook met ijzeroxide gecoat zand lijkt effectief arseen te kunnen verwijderen [6]. Nanodeeltjes (zoals oxides van ijzer, koper, titanium en zirconium) hebben het voordeel dat ze een relatief groot oppervlak hebben voor adsorptie, maar het nadeel dat ze vaak duurder zijn en lastiger te hanteren in een *full scale*-proces (ze mogen natuurlijk niet in het uiteindelijke drinkwater terechtkomen).

Synthetische ionenwisselingsharsen kunnen ook effectief arseen verwijderen, maar bij het regenereren van deze harsen ontstaat een geconcentreerde afvalstroom. Die zal verder behandeld moeten worden, waardoor de kosten van het totale proces toenemen. Het voordeel van deze techniek is dat hij weinig afhankelijk is van de pH van het water en de beginconcentratie arseen, maar daar staat tegenover dat As(III), dat bij de normale pH van drinkwater ongeladen is, in tegenstelling tot As(V) niet verwijderd kan worden. De aanwezigheid van andere ionen, zoals sulfaat, kan storend werken in het proces. Verder kan vervuiling van de kolom optreden door de aanwezigheid van vaste deeltjes in het water. Deze zullen dan ook eerst verwijderd moeten worden, voordat ionenwisseling kan worden toegepast voor arseenverwijdering.



Afbeelding 3. Op ijzeroxide gebaseerde pellets voor de adsorptie van fosfaat en arseen, die worden ontwikkeld bij KWR Watercycle Research Institute

Membraanprocessen

Membraanfiltratie is een erg effectief proces, maar de kosten voor onderhoud en bedrijfsvoering zijn relatief hoog. Verwijdering van arseen vindt plaats via filtratie, elektrostatische afstoting en adsorptie [7]. In principe zijn er twee typen membraanprocessen gebaseerd op drukverschillen: lagedruk-membraanprocessen (zoals microfiltratie (MF) en ultrafiltratie (UF)) en hogedrukprocessen (zoals omgekeerde osmose (RO) en nanofiltratie). Bij MF en UF speelt de deeltjesgrootteverdeling van de arseen bevattende deeltjes een belangrijke rol. Daarom werkt deze techniek het beste in combinatie met coagulatie en flocculatie, waarbij de deeltjes groter worden [8]. Maar ook hier geldt dat As(V) beter verwijderd kan worden dan As(III). NF- en RO-technieken zijn in staat om ook opgelost arseen te verwijderen. Daarnaast is er ook wel onderzoek gedaan naar membraandestillatieprocessen en 'forward osmose', maar deze technieken worden in de praktijk nog niet toegepast. Het nadeel van alle membraanprocessen is dat ze, net als ionenwisseling, een arseenhoudende afvalstroom opleveren, die op een of andere manier behandeld zal moeten worden. Bovendien is vaak een voorbehandeling noodzakelijk om vervuiling van de membranen te voorkomen.

Oxidatieprocessen

Oxidatie op zichzelf is geen verwijderingstechniek voor arseen, maar kan wel worden toegepast om de verwijdering veel effectiever te maken. Bij veel van de bovengenoemde technieken werd al aangegeven dat As(V) veel beter te verwijderen is dan de veelal neutrale As(III)-verbindingen. Oxidatie met zuurstof uit de lucht, zoals bij ijzer(II) in grondwater gebeurt, verloopt heel traag en is daardoor ongeschikt als voorbehandeling. Chemische oxidatie, vooral met behulp van natrium- of kaliumpermanganaat, chloor, ozon en ferraat [8] verlopen wel snel. Wat het meest geschikt is hangt af van de waterkwaliteit en lokale omstandigheden. Zo is het bij water dat veel opgelost organisch koolstof bevat niet handig chloor te gebruiken, omdat er dan ook toxische chloorverbindingen gevormd kunnen worden. Uit onderzoek is gebleken dat de aanwezigheid van een oppervlak, zoals

snelle zandfilters voor de verwijdering van ijzer- en mangaanoxiden, als katalysator kan werken [9, 10].

Net als bij ijzer is het in principe mogelijk in-situ-oxidatie van arseen in de bodem toe te passen [10]. Hierbij wordt belucht water in een anoxische waterlaag gepompt, waarbij het Fe(II) wordt geoxideerd en als ijzerhydroxide neerslaat op bodemdeeltjes. Die fungeren daarna als adsorbent voor arseen. Dat wordt op die manier geïmmobiliseerd, waardoor het niet meer in het drinkwater terecht kan komen. Het grote voordeel van deze techniek is dat het arseen in de bodem gebonden blijft, waardoor er geen afval meer ontstaat.

Naast bovengenoemde processen kan er ook gebruik gemaakt worden van bepaalde bacteriën die As(III) kunnen omzetten. En tenslotte is er ook nog het door het Zwitserse EAWAG ontwikkelde Solar Oxidation and Removal of Arsenic (SORAS)-proces, waarbij UV-licht de oxidatie van As(III) door natuurlijk voorkomend ijzer katalyseert en dat kleinschalig voor huishoudens kan worden toegepast om veilig drinkwater te produceren.

Conclusie

Ondanks het feit dat het al lang bekend is dat arseen schadelijk is voor de gezondheid, hebben veel mensen wereldwijd nog drinkwater met te hoge arseenconcentraties. Er wordt veel onderzoek gedaan naar mogelijkheden om dit arseen te verwijderen en diverse technieken worden al met succes op grote of kleine schaal toegepast. Welke techniek het meest geschikt is hangt echter af van de lokale technische en socio-economische omstandigheden.

Referenties

1. Gunduz, O., Simsek, C. and Hasozbek, A. (2009). Arsenic pollution in the groundwater of Simav Plain, Turkey: its impact on water quality and human health. *Water Air Soil Pollution* **205**: 43-62.
2. Bhattacharya, P., Jacks, G., Ahmed, K.M., Khan, A.A. and Routh, J. (2002). Arsenic in groundwater of the Bengal Delta Plain aquifers in Bangladesh. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **69**: 538–545
3. Borba, R.P., Figueiredo, B.R. and Matschullat, J. (2003). Geochemical distribution of arsenic in waters, sediments and weathered gold mineralized rocks from iron quadrangle, Brazil. *Environmental Geology* **44**: 39-52
4. Marszalek, H. and Wasik, M. (2000). Influence of arsenic-bearing gold deposits on water quality in Zloty Stok mining area (SW Poland), *Environmental Geology* **39**: 888-892
5. Hofman-Caris, R., Siegers, W., Graaff, M. v.d., Kolk, O. v.d., Hofman, J. (2014). Pellets van ijzerslib uit drinkwaterproductie verwijderen fosfaat. H2O-Online, 5 nov. 2014; <http://www.vakbladh2o.nl/index.php/h2o-online/recente-artikelen?view=entry&id=173>
6. Petruszewski, B., van der Meer, W.G.J., Baker, J., Kruis, F., Sharma, S.K. & Shippers, J.C. (2007). Innovative approach for treatment of arsenic contaminated groundwater in Central Europe. *Water Science & Technology: Water Supply* **7**(3): 131-138
7. Petruszewski, B., Sharma, S., Schippers, J.C. and Shordt, K. (2007). Arsenic in drinking water. Thematic Overview Paper 17. IRC International Water and Sanitation Centre. 57p.
8. Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh, V.P. and Prasad, S.M. (2015). Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **112**, 247–270
9. Ahmad, A., van de Wetering, S., Groenendijk, M. and Bhattacharya, P. (2014). Advanced Oxidation-Coagulation-Filtration (AOCF)—an innovative treatment technology for targeting drinking water with <1 µg/L of arsenic. In: Litter, M. I., Nicolli, H.B., Meichtry, M., Quici, N. Bundschuh, J., Bhattacharya, P. and Naidu, R. (Eds.) *Proceedings of the 5th International Congress on Arsenic in the Environment*, May 11-16, 2014, Buenos Aires, Argentina.. CRC Press 2014, pp. 817–819
10. Gude, J.C.J., Rietveld, L.C., Halem, D. van (2016). Fate of low arsenic concentrations during full-scale aeration and rapid filtration. *Water Res.* **88** (2016), 566-574

11. Freitas, S. C. B., Van Halem, D., Rahman, M. M., Verberk, J. Q. J. C., Badruzzaman, A. B. M. and Meer, W. G. J. van der (2014). Hand-pump subsurface arsenic removal: The effect of groundwater conditions and intermittent operation. *Water Science and Technology. Water Supply* **14**, 119-126