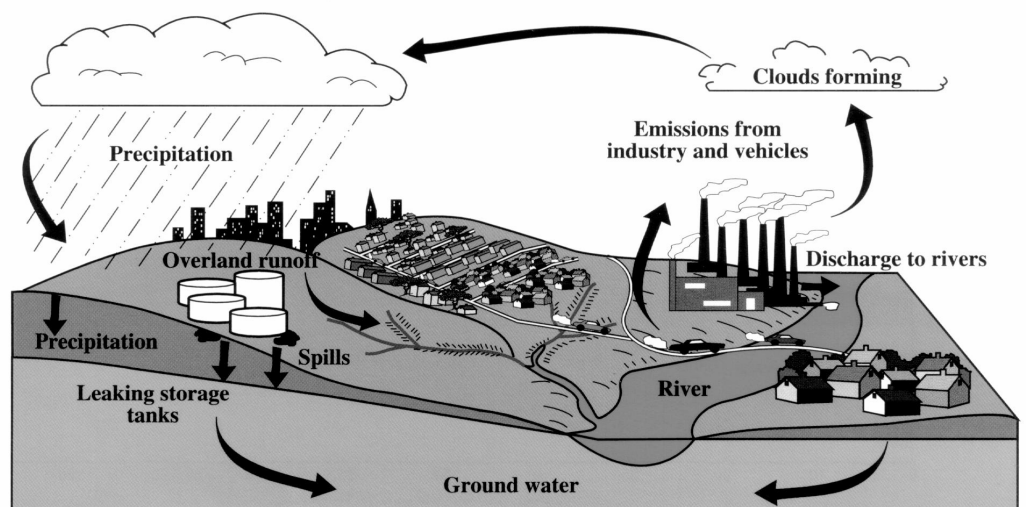
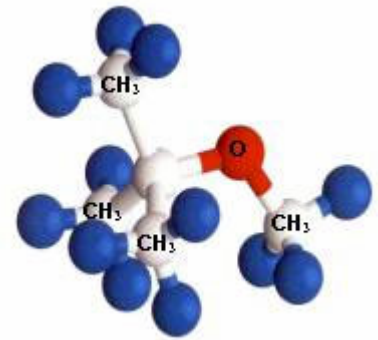


MTBE in de drinkwaterzuivering

Projectfase 2: Effectiviteit zuiveringstechnieken in de praktijk



BTO 2007.004
februari 2007

MTBE in de drinkwaterzuivering

Projectfase 2: Effectiviteit zuiveringstechnieken in de praktijk

© 2007

Alle rechten voorbehouden.
Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, 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.

Op de voorpagina: driedimensionale structuur van MTBE en de verspreiding van MTBE in het milieu.

Kiwa Water Holding B.V.

Groningehaven 7

Postbus 1072

3430 BB Nieuwegein

Tel. 030 606 95 11

Fax 030 606 11 65

www.kiwawaterresearch.eu

Colofon

Titel

MTBE in de drinkwaterzuivering
Projectfase 2: Effectiviteit zuiveringstechnieken in de
praktijk

Projectnummer

11.1511.084 / 11.1594.030

Projectmanager

Anneke Abrahamse / Corina de Hoogh

Opdrachtgever

CvO

Kwaliteitsborger(s)

Bas Heijman

Auteur(s)

Anneke Abrahamse en Guus Ijpelaar

Dit rapport is verspreid onder BTO-participanten en is openbaar.

Voorwoord

Drinkwaterbedrijven worden steeds vaker geconfronteerd met de aanwezigheid van MTBE in oppervlakte- en grondwater. Methyl tertiair-butyl ether (MTBE), dat als loodvervanger en ter verbetering van de verbranding aan benzine wordt toegevoegd, staat sterk in de belangstelling vanwege potentiële problemen met betrekking tot de drinkwatervoorziening, specifiek met betrekking tot geur en smaak, en het imago van de watersector. MTBE wordt frequent aangetroffen in oppervlaktewater en komt lokaal voor in het grondwater dat wordt opgepompt voor bereiding van drinkwater.

In 2005 is het rapport van de eerste projectfase van het BTO-onderzoek “verwijdering van MTBE in de drinkwaterzuivering” verschenen dat een overzicht geeft van de belangrijkste emissiebronnen voor MTBE in grond- en oppervlaktewater, de aanwezigheid van MTBE in de bronnen voor de drinkwatervoorziening in Nederland en – op basis van literatuur – een overzicht van de mogelijkheden voor verwijdering van MTBE. Met deskundigen uit de bedrijfstak is een plan opgesteld om de verwijdering van MTBE voor verschillende zuiveringstechnieken die in Nederland worden toegepast onder praktijkcondities te onderzoeken. De resultaten van de uitgevoerde experimenten leest u in voorliggend rapport. Bij de uitvoering is een aantal personen van verschillende waterbedrijven betrokken geweest: Wilfred Burger (Oasen) en Frank Schoonenberg (Vitens), bedankt voor jullie bijdragen. Daarnaast willen we de DPW bedrijven (DZH, PWN en Waternet) bedanken voor het ter beschikking stellen van de onderzoeksresultaten van het DPW project “robuustheid zuiveringen”.

Samenvatting

Uit de inventarisatie in fase 1 van dit onderzoek blijkt dat MTBE (methyl tert-butyl ether) op een aantal grondwaterpompstations in het ruwe water aanwezig is. In oppervlaktewater komt MTBE in lage concentraties voor. RIVM heeft een indicator- en signaleringswaarde van 1 µg/l voorgesteld voor MTBE in drinkwater.

Het doel van deze tweede fase van het project, is het zuiveringsrendement van verschillende zuiveringstechnieken in de praktijk vast te stellen. Omdat MTBE als loodvervanger in brandstof steeds meer plaats maakt voor ETBE (Ethyl Tertiair-Butyl Ether) en TAME (Tertiair-Amyl Methyl Ether) zijn, waar mogelijk, naast MTBE ook ETBE en TAME in het onderzoek meegenomen. Ook TBA (Tertiair-Butyl Alcohol), dat een afbraakproduct is van MTBE en ETBE, is in enkele experimenten meegenomen.

De onderzochte zuiveringstechnieken zijn:

- Snelfiltratie;
- Poederkooldosering – snelfiltratie;
- Nanofiltratie gevolgd door actieve koolfiltratie met een korte contacttijd;
- Omgekeerde osmose;
- Ozon gevolgd door biologische actieve-koolfiltratie;
- UV-peroxide oxidatie;

De experimenten zijn met (eventueel voorbehandeld) grondwater of oppervlaktewater onder praktijkcondities uitgevoerd op pilotschaal. De invloed van de watermatrix is zodoende in dit onderzoek meegenomen.

Uit het onderzoek blijkt dat, bij toepassing van in de praktijk gebruikelijke condities, alleen omgekeerde osmose een effectieve barrière is voor MTBE (en ook voor ETBE). Omgekeerde osmose is echter een dure techniek, die alleen zal worden ingezet als daarmee meerdere zuiveringsdoelen kunnen worden bereikt. Als alleen MTBE een probleem vormt, ligt het meer voor de hand een beluchtingstoren te plaatsen met een hoge lucht/water-verhouding. De verwijdering van MTBE met een beluchtingstoren is afhankelijk van de hoogte. Verwijderingspercentages groter dan 90% zijn mogelijk. Ozonisatie en UV/peroxide oxidatie bleken niet effectief tot matig effectief te zijn (28% omzetting van MTBE door UV/peroxide; 0% door ozon). Bij hogere doseringen dan in de Nederlandse praktijk gebruikelijk, zijn in de literatuur hogere omzettingspercentages gevonden.

Verder blijkt dat ETBE tenminste net zo goed wordt verwijderd als MTBE of, in het geval van actieve-koolfiltratie, zelfs een stuk beter. De tijdsduur van de experimenten met kool was echter te kort om te kunnen concluderen of de ETBE gedurende voldoende lange looptijd wordt verwijderd, of dat toch al vrij snel doorbraak optreedt. Echter, zowel voor MTBE als voor ETBE is een forse inspanning nodig voor de verwijdering uit drinkwaterbronnen. Naast MTBE blijkt ook TBA aanwezig te kunnen zijn in grondwater. TBA wordt met geen enkele zuiveringstechniek goed verwijderd, maar verwacht wordt dat

deze stof pas bij hoge concentraties (mg/l) nadelige effecten voor de gezondheid heeft.

Inhoud

	Voorwoord	1
	Samenvatting	3
	Inhoud	5
1	Inleiding	7
1.1	Aanleiding en doel	7
1.2	Zuiveringstechnieken	8
1.3	Projectomschrijving	9
2	Snelfiltratie	11
2.1	Snelfiltratie – lage concentratie	11
2.1.1	Aanpak	11
2.1.2	Resultaten	12
2.2	Snelfiltratie – hoge concentratie	13
2.2.1	Aanpak	14
2.2.2	Resultaten	15
2.3	Poederkool – snelfiltratie	17
2.3.1	Aanpak	17
2.3.2	Resultaten	17
2.4	Conclusie	18
3	Membraanfiltratie	19
3.1	Nanofiltratie	19
3.1.1	Aanpak	19
3.1.2	Resultaten	20
3.2	Omgekeerde osmose	22
3.2.1	Aanpak	22
3.2.2	Resultaten	22
3.3	Conclusie	23
4	Oxidatie	25
4.1	Ozon – BAKF	25
4.1.1	Aanpak	25
4.1.2	Resultaten	26
4.2	UV/peroxide	27
4.2.1	Aanpak	27
4.2.2	Resultaten	27
4.3	Fentonproces	27
4.3.1	Inleiding	27

4.3.2	Inpassen Fentonproces in een bestaande zuivering	28
4.3.3	Effectiviteit van het Fentonproces	29
4.3.4	Samenvattend	31
4.4	Discussie	31
5	Discussie en conclusie	33
5.1	Discussie	33
5.2	Conclusie	34
6	Referenties	35
I	Filterpaspoort Kamerik	37
II	Analyseresultaten experimenten Zutphen	39
III	Waterkwaliteitsgegevens exp Waternet	41

1 Inleiding

1.1 Aanleiding en doel

Uit de inventarisatie in fase 1 van dit onderzoek blijkt dat MTBE (methyl tert-butyl ether) op een aantal grondwaterpompstations in het ruwe water aanwezig is (Gijsbertsen *et al.*, 2005). In oppervlaktewater komt MTBE in lage concentraties voor.

RIVM heeft in 2004 een rapport opgesteld over de risico's van MTBE in bodem, sediment, grondwater en drinkwater (Swartjes *et al.*, 2004). Op basis van het maximaal toelaatbaar risico voor blootstelling van de mens leidde RIVM een maximum toelaatbaar waarde van 9420 µg/l voor drinkwater en drinkwaterbronnen af. Op basis van het Waterleidingbesluit stelt het RIVM echter voor om, evenals voor soortgelijke organische contaminanten, uit voorzorg 1 µg/l te hanteren als indicator- en signaleringswaarde voor MTBE in drinkwater. In geval van overschrijding van deze waarde in het drinkwater is nog geen sprake van onacceptabele risico's voor de volksgezondheid. Hiervoor is nader onderzoek nodig. Het RIVM stelt voor om de geur- en smaakdrempel als criterium te hanteren voor de bereiding van drinkwater. Deze drempelwaarden van respectievelijk 15 en 40 µg/l liggen echter ruim boven de voorgestelde signaleringswaarde van 1 µg/l.

Het doel van de tweede fase van het project is het rendement van verschillende zuiveringstechnieken in de praktijk vaststellen. In overleg met deskundigen uit de bedrijfstak is vastgesteld dat deze tweede fase zoveel mogelijk gericht moet zijn op technieken die meer dan alleen MTBE uit water verwijderen cq. omzetten. Anderzijds moet er ruimte zijn voor technieken specifiek voor MTBE die veelbelovend zijn of eenvoudig kunnen worden geïmplementeerd. Een belangrijk verschil tussen grondwater en oppervlaktewater is dat de doelstof in grondwater vaak niet diffuus is, maar wel in hoge concentraties kan voorkomen. De smalle stroombanen in het grondwater maken het mogelijk om de stof middels interceptieputten aan te pakken. In oppervlaktewater daarentegen is het probleem vaak wel diffuus waardoor de gemiddelde concentratie van de stof vaak relatief laag is. In de volgende paragraaf wordt toegelicht welke zuiveringstechnieken in dit project zijn onderzocht.

MTBE als loodvervanger in brandstof maakt steeds meer plaats voor ETBE (Ethyl Tertiair-Butyl Ether) en TAME (Tertiair-Amyl Methyl Ether). Daarnaast wordt MTBE bij diverse processen omgezet in TBA (Tertiair-Butyl Alcohol). Waar mogelijk werden daarom naast MTBE ook ETBE, TAME en TBA in het onderzoek meegenomen. TBA vormt in de concentraties waarin het gevormd zou kunnen worden geen gevaar voor de gezondheid. Tert-butylalcohol heeft vergelijkbare effecten op het zenuwstelsel als ethanol en is niet genotoxisch. Beneden de 4,0 mg/l in het drinkwater worden geen nadelige effecten verwacht voor de gezondheid. Voor zover bekend liggen de geur- en smaakgrenzen hoger dan die van MTBE.

1.2 Zuiveringstechnieken

Op veel (grondwater)pompstations wordt het water behandeld met beluchting en snelfiltratie. Uit eerder onderzoek werd geconcludeerd dat snelfiltratie geen barrière voor MTBE vormt (Van den Berg en Puijker, 2005). Recentelijk is echter in Denemarken in een zandfilter biologische MTBE-verwijdering aangetoond. Bij relatief lage filtratiesnelheden werd na verloop van tijd tot 95% van de MTBE in het filterinfluent omgezet (Arvin *et al.*, 2004). Op twee grondwaterpompstations (Kamerik en Zutphen) werden snelfilters enige tijd gevoed met water dat MTBE bevat; het is interessant te bekijken in hoeverre hierin microbiële omzetting plaatsvindt.

Met beluchting bij gebruikelijke condities wordt weinig MTBE verwijderd. Echter, in de praktijk blijkt dat strippen de goedkoopste techniek is met een verwijdering van circa 90%. Omdat dit een voor MTBE bewezen techniek is, die onder andere in de VS breed wordt toegepast, wordt de effectiviteit van deze techniek in dit onderzoek niet verder onderzocht. Overigens zou met optimalisatie van bijvoorbeeld het pakkingsmateriaal in de beluchtingstoren nog wel een verbetering in verwijderingsefficiëntie kunnen worden bereikt.

Voor water met meer verontreinigingen, zoals vaak voor oppervlaktewater het geval is, kunnen zwaardere technieken zoals (geavanceerde) oxidatie en membraanfiltratie naar verwachting kosteneffectief worden ingezet.

Ozonisatie, UV/peroxide oxidatie en omgekeerde osmose zijn technieken die in Nederland worden toegepast voor oppervlaktewaterzuivering. Daarnaast wordt op een groeiend aantal grondwaterpompstations nanofiltratie toegepast voor verwijdering van hardheid en kleur.

Uit de literatuurstudie in fase 1 blijkt dat OH-radicalen MTBE effectief omzetten. Daarom zouden geavanceerde oxidatieprocessen beter werken dan ozon. De omzetting is echter afhankelijk van de aanwezigheid van radicaalvangende componenten zoals bicarbonaat en carbonaat. In veel studies is echter met relatief hoge ozon- en peroxideconcentraties gewerkt. Daarnaast is het bekend dat TBA, een afbraakproduct van MTBE, moeilijk om is te zetten. In dit onderzoek wordt op pilotschaal de omzetting van MTBE met ozon en UV/peroxide en vorming van TBA bestudeerd met in de praktijk gebruikelijke doseringen ozon en peroxide.

Naar de verwijdering van MTBE met membraanfiltratie is weinig onderzoek verricht. In een nanofiltratie experiment op labschaal is een hoge retentie van MTBE gevonden. Dit was niet verwacht omdat MTBE een molecuulgewicht heeft dat aanzienlijk lager is dan de molecular weight cut-off van nanofiltratiemembranen (88 Da voor MTBE, poriediameter 200-400 Da voor nanofiltratiemembranen). Daarnaast moet er rekening mee worden gehouden dat de retentie op praktijkschaal lager uitvalt omdat daarbij meerdere membraanelementen na elkaar zijn geschakeld. Zowel de verwijdering bij nanofiltratie als bij omgekeerde osmose zijn in dit project nader bestudeerd.

Enkele zuiveringstechnieken die niet in de praktijk (in Nederland en België) worden toegepast, maar wellicht wel in staat zijn effectief MTBE te verwijderen, zijn:

- zeolieten;
- MPPE (een extractief systeem);

- Fentonproces.

Verwijdering van MTBE door adsorptie op zeolieten wordt door een promovendus onderzocht. Van verschillende typen hydrofobe (synthetische) zeolieten zijn MTBE adsorptie-isothermen bepaald. NOM in de watermatrix lijkt weinig invloed te hebben op de adsorptie van MTBE. De vertaling naar praktijkschaal moet nog worden gemaakt. Om de zeolieten te regenereren is onderzoek verricht naar de effectiviteit van UV/peroxide voor de omzetting van de in de zeolieten aanwezige MTBE; daarnaast wordt gedacht aan behandeling van met MTBE beladen zeoliet met ozon/peroxide (pers. comm. Fassotte-Harmsen, 2007).

Voor de door Akzo Nobel commercieel gemaakte technologie MPPE, welke is gebaseerd op extractie van organische stoffen uit de waterfase, is wel interesse, maar vanwege de vragen rondom ATA's en de hoge onderzoekskosten wordt deze techniek niet meegenomen in dit onderzoek. Het Fentonproces kan worden toegepast op anaeroob ijzerrijk (grond)water. Na dosering van waterstofperoxide worden OH-radicalen gevormd. Naar de mogelijke effectiviteit van dit proces is een korte bureaustudie uitgevoerd.

1.3 Projectomschrijving

Vaststellen van de verwijdering/omzetting van MTBE, ETBE, TAME en verwijdering van of vorming van TBA bij behandeling van oppervlaktewater of grondwater. De volgende zuiveringsstappen worden op praktijkschaal of middels proefinstallaties onderzocht (tussen haakjes het hoofdstuknummer waarin de experimenten en resultaten zijn beschreven):

- snelfiltratie (H2);
- poederkooldosering – snelfiltratie (H2);
- nanofiltratie gevolgd door actieve-koolfiltratie met een korte contacttijd (H3);
- omgekeerde osmose (H3);
- ozon gevolgd door biologische actieve-koolfiltratie (H4);
- UV-peroxide (H4);
- Fentonproces (bureaustudie, H4).

Het rapport wordt besloten met een discussie van de mogelijkheden van MTBE verwijdering en de conclusies (H5).

2 Snelfiltratie

De verwijdering van MTBE door snelfiltratie is onderzocht in vier verschillende situaties:

- op praktijkschaal bij zuiveringsstation "De Hooge Boom" te Kamerik, de MTBE concentratie is laag (minder dan 2 µg/l);
- op praktijkschaal bij de bronbescherming bij zuiveringsstation Zutphen; Het snelfilter wordt belast met een MTBE concentratie van ongeveer 10 µg/l;
- nogmaals bij de bronbescherming bij zuiveringsstation Zutphen, maar met een lagere filtratiesnelheid. Bovendien is ook geanalyseerd op de aanwezigheid van TBA.
- bij DZH (Katwijk) is op pilotschaal MTBE, ETBE en TBA gedoseerd, waarbij de effectiviteit van poederkool + snelfiltratie is onderzocht.

2.1 Snelfiltratie – lage concentratie

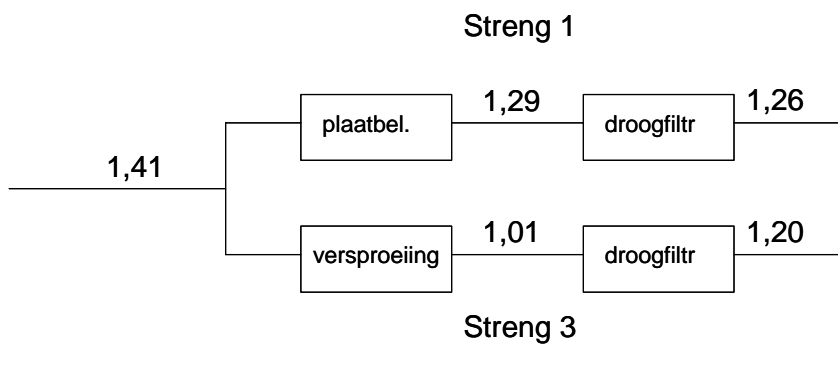
In 2003 werd tijdens een verkennende bemonsteringsronde MTBE aangetroffen in het reine water van zuiveringsstation "De Hooge Boom" te Kamerik (Oasen). De concentraties in het verzameld influent zijn relatief laag (minder dan 2 µg/l) en de huidige zuivering is in staat dit omlaag te brengen tot minder dan 1 µg/l. De zuivering bestaat uit:

Beluchting – droogfiltratie – torenbeluchting – pelletonharding – carry-over filtratie – actieve-koolfiltratie (deelstroom) – UV desinfectie. De verlaging van de MTBE concentratie komt grotendeels voor rekening van de twee beluchtingsstappen. Het ruwe water wordt behandeld in 5 strengen. Streng 1 en 5 bestaan elk uit plaatbeluchting gevolgd door snelfiltratie en in streng 2, 3 en 4 wordt het water versproeid boven de snelfilters.

In het kader van dit project is de effectiviteit van de droogfiltratie voor verwijdering van MTBE vastgesteld.

2.1.1 Aanpak

- Er is op 5 plaatsen een watermonster genomen:
 - o verzameld ruw water;
 - o na beluchting in streng 1 en streng 3 (schematisch weergegeven in Figuur 1). In streng 3 is het water na versproeiing opgevangen in een bakje dat op het filter is geplaatst;
 - o Na snelfiltratie in streng 1 en streng 3.
- De monsters zijn genomen aan het eind van de looptijd (de looptijd van filter 1 is 36 uur, van filter 3 is de looptijd 48 uur). In het filterpaspoort in Bijlage I is aangegeven hoe de filters worden bedreven. Beide filters hebben een bedhoogte van 1,8 à 2,0 meter. De filtratiesnelheid van het filter in streng 1 is gemiddeld 2,7 m/h, terwijl de filtratiesnelheid van het filter in streng 3 gemiddeld 2,0 m/h is.
- Er is geanalyseerd op de aanwezigheid van MTBE, ETBE en TAME.



Figuur 1: Schematische weergave monsterplaatsen en gemeten MTBE-concentraties (in µg/l).

2.1.2 Resultaten

In Figuur 1 zijn de analysesresultaten van MTBE weergegeven en in Tabel 1 de verwijderingspercentages. Zoals verwacht, is de concentratie in het ruwe water lager dan 2 µg/l. Als we de resultaten van filter 1 beschouwen, dan is het grootste deel van de verwijdering toe te schrijven aan fysieke verwijdering door middel van beluchting. Op basis van deze resultaten is het niet waarschijnlijk dat er MTBE door biologische activiteit wordt omgezet in het filter. Het is niet duidelijk waarom in streng 3 na filtratie de MTBE concentratie hoger is dan na beluchting. Wellicht heeft het te maken met de monsternamen na beluchting. Dit monster is niet bij een monsterpunt genomen, maar het water is opgevangen in een bakje dat was geplaatst óp filter 3. In het algemeen is plaatbeluchting efficiënter dan versproeiing, dus de verwachting was dat bij streng 3 de MTBE concentratie na beluchting hoger zou zijn dan die in streng 1.

Mogelijk is er bij de monsternamen iets niet goed gegaan of heeft er nog MTBE uit het monster kunnen vervluchtigen. Op basis van deze analyses leek het niet zinvol verdere metingen te verrichten.

Omdat slechts éénmalig is gemeten, is niet met zekerheid de conclusie te trekken dat geen microbiële omzetting plaatsvindt in de filters, maar de resultaten geven in elk geval ook geen aanwijzing dat er wél microbiële omzetting plaatsvindt.

Tabel 1: MTBE-verwijderingspercentages van de zuiveringsstappen waarbij MTBE is gemeten.

Zuiveringsstap	Verwijderingspercentage (%)
plaatbeluchting streng 1	9
versproeiing streng 3	28
snelfiltratie streng 1	2
snelfiltratie streng 3	-19 (toename)

In geen enkel monster is ETBE of TAME aangetoond (detectielimiet 0,03 µg/l). Dit was verwacht omdat bekend is dat de MTBE vervuiling is veroorzaakt door lekkage bij een gedeeltelijk gesaneerd benzinstation. ETBE en TAME zijn stoffen die in plaats van MTBE als loodvervanger in

brandstoffen worden gebruikt. MTBE wordt dus niet samen met TAME of ETBE in één product gebruikt. Het zou erg toevallig zijn als het grondwater in de buurt van Kamerik ook met TAME of ETBE zou zijn vervuild.

2.2 Snelfiltratie – hoge concentratie

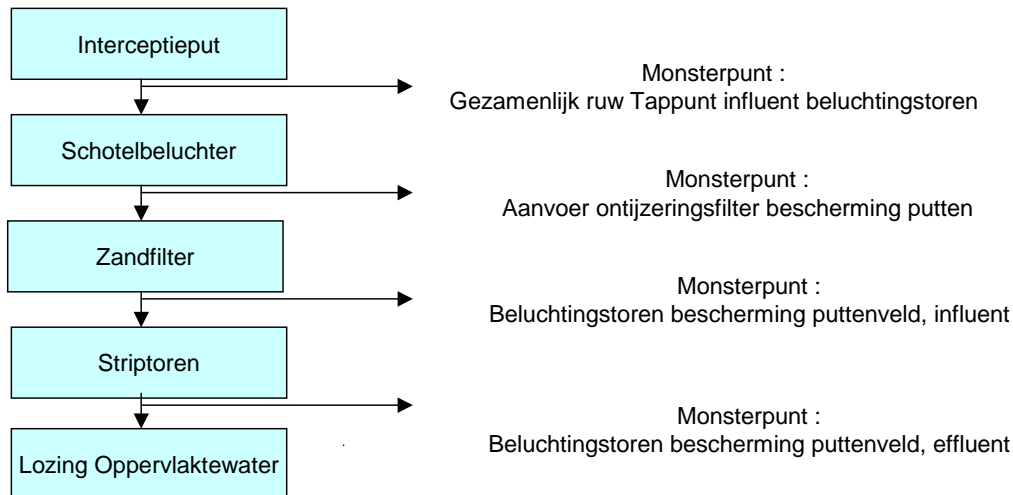
In de loop van 2003 is op de locatie Zutphen een zuiveringsinstallatie geplaatst met als doel de bescherming van één van de bronnen van de drinkwaterzuivering tegen een MTBE verontreiniging. Binnen Vitens is er geen filter dat met een hogere MTBE concentratie wordt belast.

De interceptieput van deze installatie heeft een capaciteit van max. 12 m³/h. Elke put is voorzien van 3 filters. Via een vacuümpomp wordt water aan de filters onttrokken; selectief kunnen één of meer van deze filters worden afgeknepen of afgesloten, waardoor grondwater met de hoogst mogelijke MTBE concentratie kan worden onttrokken.

Het te behandelen water wordt eerst belucht met schotelbeluchters in een reservoir en vervolgens ontijzerd met een automatisch gespoeld zandfilter. Het doel van het filter is het beschermen van de striptoren tegen vervuiling door ijzer. Vervolgens wordt MTBE verwijderd met de stripper. In de stripper wordt het water in tegenstroom intensief belucht. In 2004 is de verwijderingsefficiëntie van de stripper gedurende 9 maanden regelmatig vastgesteld. Tenminste 90% van de MTBE wordt verwijderd (Aulich *et al.*, 2005). De uitgeblazen lucht wordt behandeld met een actief koolfilter om te voorkomen dat MTBE in de atmosfeer terecht komt. Enkele ontwerpgegevens zijn gegeven in Tabel 2. Het processchema is gegeven in Figuur 2.

Tabel 2: Ontwerpgegevens bronbescherming Zutphen.

Interceptieput	
diameter	60 mm
plaatsing filters t.o.v. maaiveld	6 -10, 14-20 en 30-37 m
Zandfilter	
diameter	1,2 m
bedhoogte	1,1-1,2 m
filtratiesnelheid	11 m/h
zandfractie	0,8-1,3 mm
Stripper	
Capaciteit lucht	1500 m ³ /h
Diameter striptoren	0,8 m
Hoogte pakking	5,5 m
Pakking	2" pall ringen



Figuur 2: Zuiveringsschema bronbescherming Zutphen.

2.2.1 Aanpak

Er is een tweetal experimenten uitgevoerd, een eerste oriënterende meting en een tweede experiment waarbij ook op TBA is geanalyseerd om vast te stellen of microbiële afbraak plaatsvindt.

Aanpak experiment 1:

De proef is uitgevoerd op 11 april 2006. Normaal heeft het filter een looptijd van 11 uur.

Na een looptijd van 5 uur zijn de volgende monsters genomen:

- gezamenlijk ruw Tappunt influent beluchtingstoren;
- aanvoer ontijzeringsfilter bescherming putten;
- beluchtingstoren bescherming puttenveld;
- influent, beluchtingstoren bescherming puttenveld;
- effluent beluchtingstoren.

Vervolgens is het filter in twee fasen gespoeld:

- spoeling met lucht gedurende ca. 5 min met ca. 50 m/h;
- spoeling met water gedurende ca. 10 min met 35-40 m/h.

Na een looptijd van 0,5 uur zijn de volgende monsters genomen:

- aanvoer ontijzeringsfilter bescherming putten;
- beluchtingstoren bescherming puttenveld, influent.

In de monsters zijn concentraties bepaald van: MTBE, ammonium, mangaan, ijzer en zuurstof en is de pH gemeten.

Aanpak experiment 2:

Na een looptijd van 8,5 uur is het debiet over het snelfilter teruggebracht van 5 m/h (dit had 11 m/h moeten zijn) naar 2 m/h. Na 40 minuten zijn de eerste monsters genomen; daarna vervolgens elke 20 minuten, van:

- aanvoer ontijzeringsfilter bescherming putten;

- beluchtingstoren bescherming puttenveld, influent.

In de monsters zijn concentraties bepaald van: MTBE, ETBE, TAME, TBA, ijzer en ammonium. De binnenlabreproduceerbaarheid van de MTBE-analyse was 5%; van TBA was deze 10%.

2.2.2 Resultaten

Resultaten experiment 1:

In Tabel 3 is te zien dat met name bij de intensieve beluchting MTBE wordt verwijderd, maar dat ook de schotelbeluchting en snelfiltratie een bijdrage leveren. Na spoeling van het snelfilter is de verwijdering gering.

Tabel 3: MTBE concentraties in influent en effluent van de verschillende zuiveringsstappen van de bronbescherming te Zutphen en verwijderingspercentages van de zuiveringsstappen.

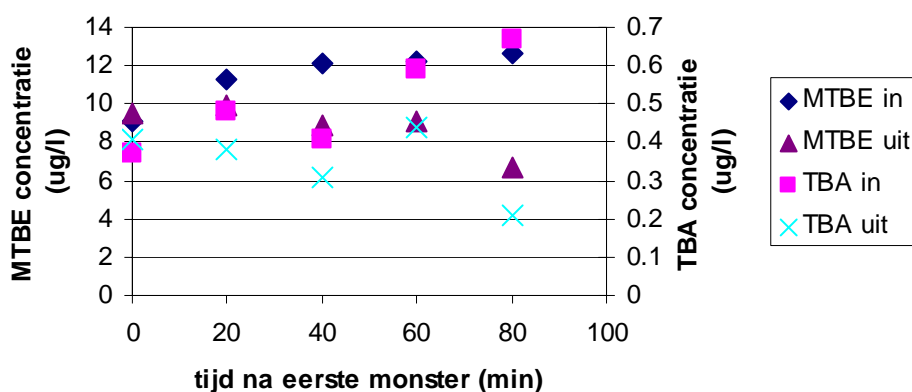
zuiveringsstap	influent (µg/l)	effluent (µg/l)	rendement (%)
schotelbeluchter	21	13	38
filter voor spoelen	13	9,6	26
filter na spoelen	11	10	9
stripper	9,6	0,33	97

Uit de gemeten zuurstofconcentraties voor en na de schotelbeluchter (zie bijlage II) blijkt dat deze effectief is. Het doel is namelijk het verhogen van het zuurstofgehalte. Ook het snelfilter werkte goed, de ijzerconcentratie werd verlaagd van ongeveer 4,5 naar 0,25 mg/l.

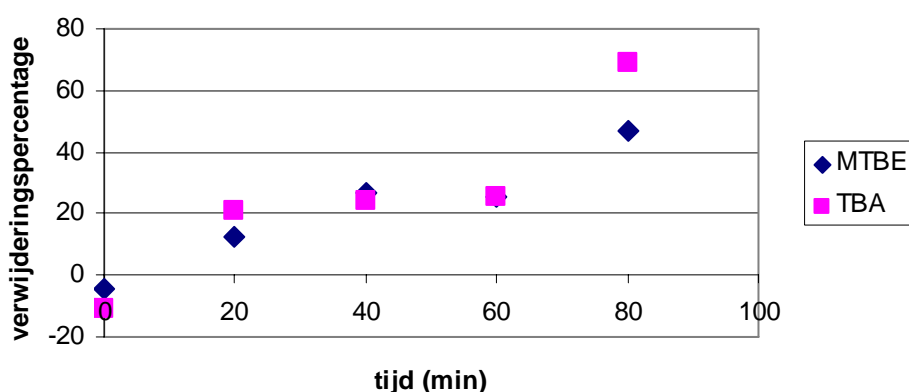
Het snelfilter lijkt MTBE te kunnen verwijderen. Het verwijderingsrendement ligt tussen 9% en 26%. In het filter heeft geen beluchting of ontluchting plaatsgevonden. Mogelijk wordt MTBE biologisch verwijderd. Met de conclusie dat het spoelen van het filter een negatief effect heeft op het verwijderingsrendement dient voorzichtig te worden omgegaan. Om dit met zekerheid te kunnen vaststellen dienen meer monsters te worden genomen. Wel dient te worden opgemerkt dat de procescondities in dit filter relatief ongunstig zijn. Productiefilters hebben bijvoorbeeld vaak een hoger filterbed, lagere filtratiesnelheid en een langere looptijd. Daarom worden in een tweede experiment meer monsters genomen en wordt het filter op een veel lagere snelheid bedreven.

Resultaten experiment 2:

In Figuur 3a zijn de in het influent en effluent gemeten MTBE en TBA concentraties uitgezet tegen de tijd. Het eerste monster werd 40 minuten na het verlagen van het debiet genomen. Gedurende het experiment namen de MTBE en TBA concentraties in het filterinfluent toe, terwijl de effluentconcentraties afnamen. De verwijderingspercentages van beide stoffen namen dan ook iets toe in de tijd (Figuur 3b). TAME en ETBE werden niet vastgesteld in de in- en effluentmonsters. De resultaten van ijzer- en



a



b

Figuur 3:a) MTBE en TBA concentraties in in- en effluent van het snelfilter en b) verwijderingspercentages van MTBE en TBA.

ammoniumanalyses zijn weergegeven in bijlage II. De verwijdering van ijzer was goed en er vond nitrificerende activiteit plaats in het filter.

TBA is een afbraakproduct van MTBE dat microbiëel lastiger afbreekbaar is dan MTBE. Omdat het aanwezig was in het influent, lijkt het erop dat in de bodem al enige afbraak van MTBE plaatsvond. De verwachting was dat als MTBE microbiologisch omgezet zou worden in het snelfilter, dat de TBA concentratie dan toe zou nemen. Dit is niet het geval. De toenemende verwijdering van MTBE in de tijd zou kunnen wijzen op microbiële afbraak. Wellicht passen de micro-organismen zich steeds beter aan na de wijziging van het debiet. De toenemende omzetting kan ook een gevolg zijn van de gelijktijdig toenemende influentconcentraties. Verder is het opvallend dat de verwijderingspercentages van MTBE en TBA ongeveer gelijk zijn. Dit zou kunnen duiden op een vergelijkbaar verwijderingsmechanisme. Het lijkt niet waarschijnlijk dat de verwijdering van gemiddeld circa 20% is veroorzaakt door ontluchting tijdens de snelfiltratie of verdamping van TBA en MTBE bij de monsternamen van de effluentmonsters. Om microbiële afbraak met zekerheid vast te kunnen stellen, zijn experimenten op labschaal noodzakelijk waarbij bijvoorbeeld in kolomexperimenten de microbiële activiteit kan worden uitgeschakeld.

Het relatief lage verwijderingspercentage van MTBE maakt het, zeker bij deze hoge MTBE concentratie in het influent, echter niet interessant verder onderzoek te doen naar het mechanisme van verwijdering tijdens snelfiltratie.

2.3 Poederkool – snelfiltratie

In het kader van het DPW onderzoek “Robuustheid zuiveringen DPW-bedrijven” zijn bij DZH onder andere MTBE, ETBE en TBA gedoseerd op een proefkolom (Beerendonk en Siegers, 2006). Boven in de kolom werd poederkool gedoseerd.

2.3.1 Aanpak

Er zijn twee experimenten uitgevoerd omdat in het eerste experiment de doseeroplossing al na 4 dagen volledig was verbruikt, terwijl het de bedoeling was dat het experiment 7 dagen zou lopen. In het tweede experiment is een RVS kolom gebruikt omdat de perspexkolom die in het eerste experiment was gebruikt na het eerste experiment is gebarsten. Beide kolommen waren ongeveer 2 m hoog. De filterbedhoogte tijdens het eerste experiment was 100 cm zand met 50 cm anthraciet, tijdens het tweede experiment 80 cm zand en 50 cm anthraciet. De filtratiesnelheid was 5 m/h.

Bij beide experimenten is een hoeveelheid poederkool gedoseerd boven in de kolom. De hoeveelheid poederkool komt overeen met 2 mg/l voor een looptijd van één week, in totaal 108 gram poederkool voor de perspex kolom en totaal 82 gram poederkool voor de RVS kolom. De in Katwijk aanwezige slurry (5 gew.%) poederkool is gebruikt om de gewenste hoeveelheid poederkool te doseren. De gebruikte actieve kool is Norit SA Super welke bij aanvang van de experimenten een gemiddeld joodgetal van 1090 mg/g heeft. De procescondities zijn weergegeven in Tabel 4.

Tabel 4: Procescondities PAC-snelfiltratie bij DZH.

	debiet [l/h]	inhoud [m ³]	contacttijd filter [min]*
PAC-SF, exp. 1	320	0,096	20
PAC-SF, exp. 2	245	0,064	16

* De contacttijd van het water (en de opgeloste componenten) met de poederkool is een fractie hiervan omdat de poederkool slechts een dun laagje vormt op het zand/anthracietbed.

2.3.2 Resultaten

De werkelijk gedoseerde hoeveelheden MTBE, ETBE en TBA waren 2, 1 en 7 µg/l (gemeten na een looptijd van 1 dag en 7 dagen tijdens experiment 2). Tabel 5 laat zien dat MTBE, ETBE en TBA slecht worden verwijderd met poederkool dosering en snelfiltratie. De verwijderingsrendementen variëren nogal. Eigenlijk kan alleen (voorzichtig) worden geconcludeerd dat ETBE na 1 dag looptijd nog redelijk wordt verwijderd. Aangezien de verwijdering na 4 en 7 dagen lager is, kan worden aangenomen dat de verwijdering is gerealiseerd door adsorptie op de poederkool en niet door verwijdering in het snelfilter. Maar wellicht is het ook mogelijk dat ETBE adsorbeert op filtermateriaal of op bijvoorbeeld ijzervlokken. Omdat het onmogelijk was

tijdens dit experiment monsters te nemen tussen het laagje poederkool en het filterbed, is geen uitsluitsel te geven over de plaats van adsorptie.

Tabel 5: Verwijderingspercentages van MTBE, ETBE en TBA met het proeffilter na 1 dag (uit experiment 1 en uit experiment 2 en het gemiddelde daarvan), na 4 dagen (uit experiment 1) en na 7 dagen (uit experiment 2).

stof	dag 1			dag 4 (exp1)	dag 7 (exp2)
	exp1	exp2	gem	%	%
MTBE	-26	-16	-21	-9	16
ETBE	52	25	38	-24	16
TBA	-66	20	-23	10	-10

Atrazin is gedoseerd als referentieverbinding. Aangezien de verwijdering van atrazin goed overeenkomt met eerdere metingen wordt aangenomen dat het doseerexperiment op een juiste wijze is uitgevoerd.

2.4 Conclusie

Bij een relatief hoge concentratie (> 10 µg/l) wordt MTBE in beperkte mate (ca. 20%) verwijderd met snelfiltratie bij een laag debiet. Bij het experiment in Zutphen leek spoelen een negatief effect te hebben op de verwijdering. Bij een lage concentratie werd MTBE niet verwijderd. ETBE wordt geadsorbeerd op poederkool, maar slechts gedurende korte tijd.

3 Membraanfiltratie

De verwijdering van MTBE door membraanfiltratie is onderzocht in twee verschillende situaties:

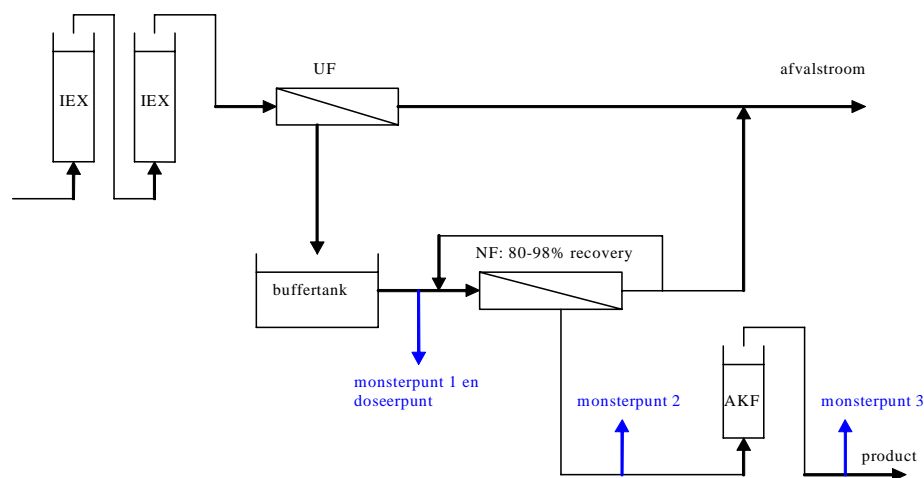
- Nanofiltratie op pilot-schaal aan de TU Delft. MTBE, ETBE, TAME en TBA werden gedoseerd voor de nanofiltratie-installatie. De nanofiltratie-installatie werd gevolgd door een actieve-koolfiltratie met korte contacttijd.
- Bij PWN is op pilotschaal MTBE, ETBE en TBA gedoseerd, waarbij de effectiviteit van omgekeerde osmose (RO) is onderzocht.

Oasen stelde eerder al vast dat drie verschillende RO membranen zeer effectief MTBE verwijderen: de verwijdering lag in alle gevallen boven 99,5% (Burger en van Schaijk, 2005).

3.1 Nanofiltratie

3.1.1 Aanpak

Bij de TU Delft is een zuiveringstrein opgebouwd, bestaande uit gefluïdiseerde ionenwisseling, ultrafiltratie, nanofiltratie en actieve-koolfiltratie. Deze installatie werd gevoed met water uit het Schiekanaal. Het voedingsdebiet van de nanofiltratie installatie was 70 – 100 l/h. De recovery werd ingesteld op 80% en het gebruikte membraan was Trisep TS80. De contacttijd van de actieve-koolfiltratie was kort (3 minuten) omdat ervan uitgegaan werd dat het nanofiltratiemembraan het grootste deel van de organische stof tegenhoudt, zodat de kool nauwelijks wordt beladen met organische stof. Het kooltype was Norit Row 0.8 supra GAC. In Figuur 4 is aangegeven op welke plaatsen monsters zijn genomen. Vóór de NF zijn MTBE, ETBE, TAME en TBA gedoseerd in concentraties van respectievelijk 10, 10, 10 en 40 µg/l. De werkelijk gedoseerde concentraties lagen iets lager. Voor het doseren werd gebruik gemaakt van UF-permeaat. Op drie tijdstippen zijn monsters genomen: op dag 1, 3 en 4.



Figuur 4: Schematische weergave van de zuiveringstrein waarmee doseerproeven op de nanofiltratie-installatie zijn uitgevoerd.

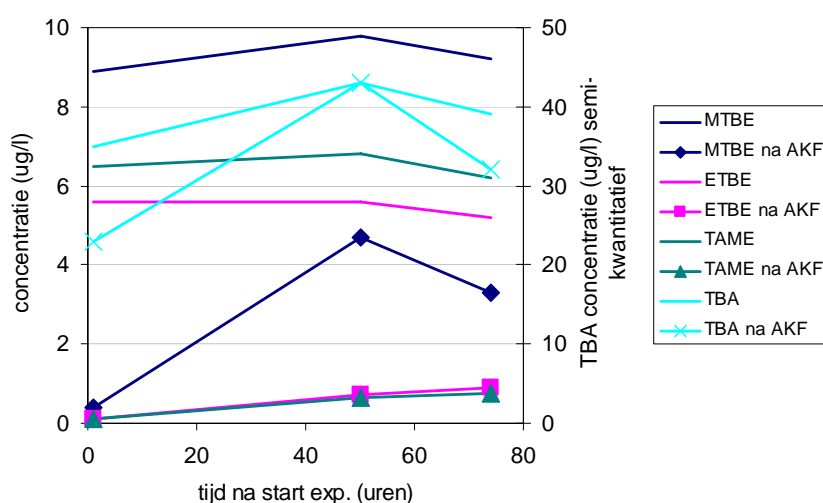
3.1.2 Resultaten

Tabel 6 laat zien dat de gedoseerde stoffen niet of nauwelijks worden tegengehouden door het nanofiltratiemembraan. Het membraan heeft een zeer geringe retentie voor ETBE (~12%) en TAME (~7%) en houdt MTBE en TBA niet tegen. ETBE en TAME hebben een iets hoger molecuulgewicht dan MTBE en TBA. Belangrijke eigenschappen voor verwijdering bij membraanfiltratie zijn molecuulgewicht en polariteit. Hoe lager het molecuulgewicht, des te slechter worden ze tegengehouden. De molecuulgewichten van MTBE, ETBE, TAME en TBA zijn respectievelijk 88, 102, 102 en 74 g/mol. Vanwege de polariteit van alle vier gedoseerde stoffen werd verwacht dat de retentie hoger zou zijn (Verliefde *et al.*, 2006). In een eerder experiment met een membraan van hetzelfde type werd op labschaal voor MTBE een retentie van 94% gevonden (Hofman *et al.*, 2007). Het verschil in retentie bij dit en het eerder uitgevoerde experiment, kan voor een deel worden verklaard door de hoge recovery van de installatie in dit experiment. Met een recovery van 80% over een enkel element wordt eigenlijk de retentie in de laatste trap van een installatie bepaald. Dit laatste element heeft altijd de laagste retentie. Door de interne opconcentrerings van stoffen in de hier gebruikte installatie, wordt de eigenlijke voedingsconcentratie aan het membraan hoger dan de in Tabel 6 weergegeven influentconcentratie. Meestal worden dit soort retentietests uitgevoerd bij een recovery van 10%. De retenties die bepaald zijn in dit experiment kunnen worden teruggerekend naar retenties bij 10% recovery. Deze berekende waarden zijn ook weergegeven in Tabel 6. De retentie van een complete nanofiltratie ligt tussen de waarden bij 10% en bij 80% recovery. Daarnaast is het hier beschreven experiment uitgevoerd met een 2,5-inch module, terwijl bij standaard retentietesten 4-inch modules worden gebruikt. Van 2,5-inch modules is bekend dat de membraanvellen niet met een standaard machinaal proces worden gemaakt, waardoor de kwaliteit van de membranen in deze modules vaak slechter is dan de machinaal gemaakte 4- en 8-inch modules. In de praktijk zal de retentiewaarde dus waarschijnlijk dichterbij 94% liggen dan bij de hier gemeten waarden. Een retentie van 94% bij 10% recovery, zou bij 80% recovery overigens dalen naar een retentie van 80%, wat echter nog steeds ruim boven de 2% retentie ligt die hier werd gemeten.

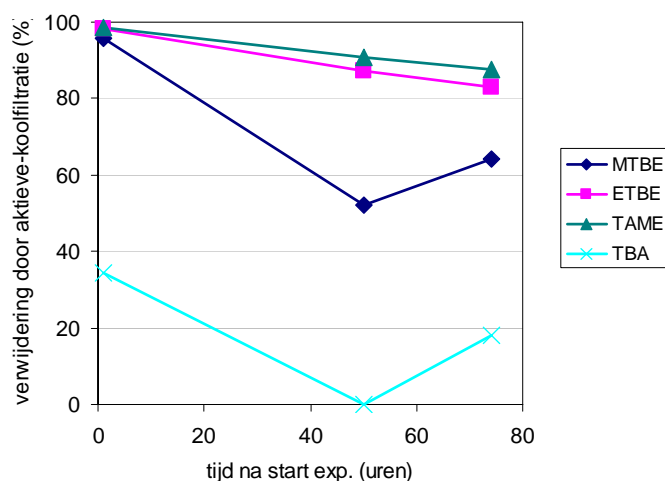
In Figuur 5a is het verloop van de concentraties vóór en na actieve-koolfiltratie weergegeven. Figuur 5b geeft de daaruit berekende verwijderingspercentages. Het is opvallend dat al binnen 1 uur alle componenten worden aangetroffen in het effluent van het actieve koolfilter. Met name TBA lijkt in het geheel niet te worden geabsorbeerd aan de kool. De TBA concentratie was wel aanzienlijk hoger dan die van de andere componenten. TAME en ETBE worden het best geabsorbeerd. Voor verwijdering van geneesmiddelen bleek NF gevolgd door actieve-koolfiltratie met korte contacttijd een goede strategie te zijn (Heijman *et al.*, 2006). Voor MTBE, TAME, ETBE en TBA blijkt dit niet zo te zijn. Een langere contacttijd zal dan waarschijnlijk ook niet efficiënt zijn.

Tabel 6: MTBE concentraties in voeding en permeaat van de nanofiltratie-installatie gemeten op dag 3 en dag 4 en daaruit berekende verwijderingsrendementen.

stof	dag	influent ($\mu\text{g/l}$)	effluent ($\mu\text{g/l}$)	retentie bij 80% recovery (%)	berekende retentie bij 10% recovery (%)
MTBE	3	9,5	9,8	-3	8
MTBE	4	9,4	9,2	2	
ETBE	3	6,4	5,6	13	38
ETBE	4	5,9	5,2	12	
TAME	3	7,2	6,8	6	25
TAME	4	6,8	6,2	9	
TBA	3	37	43	-16	0
TBA	4	39	39	0	



a



b

Figuur 5: a. Verloop van de concentraties van MTBE, ETBE, TAME en TBA (TBA op rechter y-as) in het effluent van de NF-installatie (= influent actief koolfilter) en in het effluent van het actief koolfilter. b. Verloop van het verwijderingsrendement van actieve-koolfiltratie.

3.2 Omgekeerde osmose

In het kader van het DPW onderzoek "Robuustheid zuiveringen DPW-bedrijven" zijn bij PWN onder andere MTBE, ETBE en TBA gedoseerd op een pilot-RO opstelling (Beerendonk en Siegers, 2006).

3.2.1 Aanpak

De te doseren componenten zijn opgelost in een stockoplossing bij Kiwa WR en verder verdund met ultrafiltratiepermeaat in het doseervat. De na dosering in het voedingswater gemeten concentraties waren voor MTBE, ETBE en TBA respectievelijk 2,6; 2,6 en 11 µg/l.

De gebruikte pilotinstallatie is de "HA-installatie" van PWN. Dit is een 2-traps RO-installatie met 4-2 staging en 7 membraanelementen per drukvat. De gebruikte elementen zijn van het type ESPA3 van de firma Hydranautics.

Naast het voedingswater en het permeaat, werd ook het concentraat bemonsterd. De eerste twee monsters zijn gebruikt om de verwijdering te berekenen; met het analyseresultaat van het concentraatmonster erbij, kan een massabalans worden opgesteld.

3.2.2 Resultaten

ETBE en MTBE worden met omgekeerde osmose zeer goed verwijderd (>95%, Tabel 7), terwijl de verwijdering van TBA gering is. ETBE en MTBE zijn polair waardoor ze goed worden verwijderd door RO. TBA is ook polair, maar wordt nauwelijks verwijderd (<20%). Blijkbaar is de verwijdering van polaire stoffen goed bij een molecuulgewicht hoger dan 80 g/mol en is de verwijdering slecht bij een molecuulgewicht lager dan 80 g/mol.

Tabel 7: Concentraties van MTBE, ETBE en TBA in de voeding en het permeaat van de RO-installatie en de daaruit berekende verwijderingspercentages.

	voeding	permeaat	verwijdering
stof	µg/l	µg/l	%
MTBE	2,6	0,12	95
ETBE	2,6	0,09	96
TBA	11	9,05	18

Uit metingen van PWN blijkt dat de membraanprestaties tijdens het doseerexperiment op een normaal niveau lagen.

Met behulp van de gemeten concentraties en de debieten van het voedingswater, permeaat en concentraat is per stof berekend of de massabalans kloppend is. Dit wordt met de volgende vergelijking in een getal (B) uitgedrukt:

$$B = \frac{\varphi_{\text{voeding}} C_{\text{voeding}}}{\varphi_{\text{permeaat}} C_{\text{permeaat}} + \varphi_{\text{concentraat}} C_{\text{concentraat}}}$$

waarin:

φ : debiet

C: concentratie

Een kloppende massabalans levert een uitkomst $B=1$ op. Uit de berekende massabalansen blijkt dat voor de meeste componenten B varieert tussen 0,9 en 1,1 (behalve MTBE, ETBE en TBA is nog een groot aantal stoffen gedoseerd in dit experiment). Uit eerder onderzoek bij PWN blijkt dat deze waarden acceptabel zijn. Echter, bij MTBE, ETBE en TBA wijkt B ver af van 1; er wordt meer massa teruggevonden in permeaat en concentraat dan gedoseerd is in de voeding; voor MTBE, ETBE en TBA is B respectievelijk 0,74, 0,71 en 0,54. Bij MTBE en ETBE is dit veroorzaakt door een te hoge concentratie in het concentraat bij de aangetoonde concentratie in het voedingswater. Bij TBA kan de lage waarde voor B niet worden verklaard door afwijkende concentraties in voedingswater, permeaat of concentraat vanwege de slechte verwijdering van TBA.

3.3 Conclusie

Met omgekeerde osmose kunnen MTBE en ETBE goed worden verwijderd. De molecular weight cut-off (MWCO) lijkt een belangrijke parameter voor de retentie van MTBE en TBA. Op RO wordt TBA, dat iets kleiner is dan MTBE, slecht verwijderd. In twee verschillende NF-experimenten werden heel verschillende retenties voor MTBE vastgesteld. De experimenten werden uitgevoerd met twee verschillende membranen van hetzelfde type. Wellicht was één van de membranen net iets dichter van structuur dan het andere. Om te voorkomen dat MTBE in het permeaat en dus in het drinkwater terecht kan komen, is het aan te bevelen de retentie van verschillende membraanmodules te testen voordat ze worden gebruikt.

Omdat TBA niet wordt gevormd bij membraanfiltratie, hoeft de lage retentie geen probleem te zijn. Bij het experiment in Zutphen (§2.2) bleek dat TBA ook in het opgepompte water kan voorkomen. Dit was echter in zodanig lage concentraties dat er geen gezondheidseffecten zijn te verwachten.

4 Oxidatie

De omzetting van MTBE, ETBE en TBA met oxidatieve technieken is onderzocht in twee verschillende situaties:

- Bij Waternet (Leiduin) is op pilotschaal MTBE en ETBE gedoseerd, waarbij de effectiviteit van ozonisatie gevolgd door biologische actieve-koolfiltratie is onderzocht;
- Bij PWN (Andijk) is op pilotschaal MTBE, ETBE en TBA gedoseerd, waarbij de effectiviteit van UV/peroxide (zonder actieve-koolfiltratie) is onderzocht.

Daarnaast wordt in paragraaf 4.3 het Fentonproces beschreven. Met name voor grondwaterbedrijven zou dit geavanceerde oxidatieproces interessant kunnen zijn voor de afbraak van onder andere MTBE.

Naast ozonisatie is geavanceerde oxidatie (AOP) een reële optie voor de omzetting van ongewenste organische verbindingen. AOP's zijn gebaseerd op de vorming van hydroxylradicalen ($\cdot\text{OH}$) met een hoge oxidatiepotentiaal die onder reactiecondities worden gevormd. Deze radicalen zijn verantwoordelijk voor de reactie met de ongewenste stoffen welke aselectief verloopt. Dit betekent dat het radicaal met elke beschikbare stof reageert die een electron kan doneren aan het radicaal. Naast de effectieve reactie met ongewenste organische stoffen kunnen ook andere in het water aanwezige stoffen, zoals bicarbonaat en chloride, maar ook NOM reageren met hydroxylradicalen (scavengers). In het algemeen kan worden gesteld dat hoe lager de concentraties van deze zogenaamde 'scavengers' is, des te sneller verlopen de reacties van omzetting van de ongewenste stoffen.

4.1 Ozon – BAKF

In het kader van het DPW onderzoek "Robuustheid zuiveringen DPW-bedrijven" zijn bij Waternet onder andere MTBE en ETBE gedoseerd op een proefinstallatie (Beerendonk en Siegers, 2006). Er werd verwacht dat TBA niet zou worden omgezet of verwijderd door ozon – BAKF. Om te voorkomen dat microverontreinigingen zouden worden geloosd, werd het effluent van de BAKF behandeld met UV/H₂O₂. Hiervan werd echter ook weinig effect op TBA verwacht. Om te voorkomen dat TBA met het effluent zou worden geloosd, is TBA in dit experiment niet gedoseerd.

4.1.1 Aanpak

Het doseerexperiment is uitgevoerd in de proefinstallatie te Leiduin. Na snelfiltratie is aan het water uit de Oranjekom een selectie aan organische microverontreinigingen gedoseerd. Vervolgens is het water geozoniseerd en over koolfilters geleid onder de condities aangegeven in Tabel 8: De totale contacttijd van het O₃-BAKF systeem, inclusief buffertanks, bedraagt 1 uur en 28 minuten. Tijdens het experiment werd het gehele systeem minimaal vijfmaal doorstroomd; het experiment duurde daardoor bijna 8 uur, bij een waterdebiet van 5 m³/uur.

Ozon wordt gegenereerd uit pure zuurstof met behulp van een Ozonia CFS-1A. De ozondosering was 0,74 mg/l gedurende het doseerexperiment.

De gebruikte actieve kool is Norit ROW 0.8 S welke bij aanvang een gemiddeld joodgetal van 737,0 mg/g had. Koolfilter 4 bevatte actieve kool welke circa 2,5 jaar in het productiebedrijf is gebruikt (58.309 bedvolumes) met joodgetal 250,0 mg/g actieve kool.

Koolfilter 8 bevatte actieve kool welke circa 1,25 jaar in het productiebedrijf is gebruikt (32.264 bedvolumes) met joodgetal 297,7 mg/g actieve kool.

Tabel 8: procesomstandigheden van de ozonisatie en BAKF.

Proces	debiet (m ³ /uur)	inhoud (m ³)	contacttijd (uren:minuten:seconden)
Ozondoseerkolom	5,00	0,15	0:01:48
Ozoncontactkolom	5,00	0,15	0:01:48
Ozoncontactkolom	5,00	1,68	0:20:06
Buffertank 3	5,00	1,99	0:23:52
Koolfilter 4	2,31	0,73	0:18:58
Koolfilter 8	1,90	0,68	0:21:28
Totaal			1:28:00

4.1.2 Resultaten

De waterkwaliteitgegevens na 3 uur doseren zijn weergegeven in bijlage III. Uit de resultaten blijkt dat de actieve kool nog DOC verwijdert (circa 30%). Ervaringen van Waternet met biologische afbraak van DOC door actieve kool geven biologische afbraak tot 20 à 25% aan. Mogelijk vindt er ook nog gedeeltelijk adsorptieve verwijdering van DOC plaats.

In tegenstelling tot de andere gedoseerde verbindingen (naast MTBE en ETBE werden nog ruim 20 verbindingen gedoseerd) wordt MTBE slecht verwijderd (Tabel 9). ETBE lijkt wel goed te worden verwijderd door de actieve-koolfiltratie. TBA is niet gedoseerd, maar in de analyses is er wel naar gekeken. In alle monsters was de TBA concentratie < 0,05 µg/l. TBA is een afbraakproduct van zowel MTBE als ETBE. Hoewel tijdens ozonisatie 0,2 µg/l ETBE wordt omgezet, blijkt TBA niet aantoonbaar. Wellicht wordt het verder afgebroken tijdens ozonisatie.

Tabel 9: Concentraties van MTBE en ETBE in de voeding, na ozonisatie en na de eerste en de tweede actieve-koolkolom, en de daaruit berekende verwijderingspercentages (t.o.v. de voeding).

stof	voeding	na ozon		na 20 min BAKF		na 40 min BAKF	
	µg/l	µg/l	%	µg/l	%	µg/l	%
MTBE	2,55	2,7	-6	2,6	-2	2,25	12
ETBE	1,95	1,75	10	0,91	53	0,225	88

4.2 UV/peroxide

In het kader van het DPW onderzoek "Robuustheid zuiveringen DPW-bedrijven" zijn bij PWN onder andere MTBE, ETBE en TBA gedoseerd aan een UV/peroxide pilotinstallatie (Beerendonk en Siegers, 2006).

4.2.1 Aanpak

Het doseerexperiment is uitgevoerd in de proefinstallatie te Andijk. De proefinstallatie wordt gevoed met IJsselmeerwater na vlokvorming, vlokverwijdering en snelfiltratie. Het water na voorzuivering is geleid naar een buffertank (circa 5 m³). Vanuit de buffertank is het water naar de UV/H₂O₂-installatie geleid. Het voedingsdebiet naar de installatie is 20 m³/uur. Dosering van MTBE, ETBE, TBA en andere organische microverontreinigingen vindt plaats in het buffervat met voedingswater. De UV/H₂O₂-installatie bestaat uit een UV-reactor met 4 middendrukklampen. Vlak voor de reactor is 6 mg/l H₂O₂ gedoseerd. De UV-dosis bedraagt circa 535 mJ/cm² (energieverbruik van circa 0,54 kWh/m³). De totale inhoud van het systeem (leidingen vanaf buffervat tot na de UV-reactor) bedraagt 690 liter. Bij een waterdebiet van 20 m³/uur is de totale contacttijd 2 minuten en 4 seconden. Monsternamen vindt plaats na viermaal doorstroming van het gehele systeem, oftewel na circa 8 min.

4.2.2 Resultaten

In Tabel 10 zijn de verwijderingspercentages van MTBE, ETBE en TBA weergegeven. Genoemde stoffen worden wel in enige mate omgezet, maar de omzetting is minder goed dan die van de meeste andere gedoseerde stoffen. ETBE wordt met 41% (gemiddelde van twee bepalingen) het best verwijderd. In de praktijksituatie volgt na de UV/peroxide behandeling een actieve-koolfiltratie. Het effect hiervan is niet meegenomen. Er wordt meer ETBE en MTBE omgezet dan met ozonisatie. Uit literatuur blijkt dat omzetting vooral wordt bewerkstelligd met OH-radicalen (Gijsbertsen *et al.*, 2005). De omzetting blijkt in dit experiment echter niet erg effectief, wellicht komt dit door het wegvangen van OH-radicalen door zogenaamde scavengers.

Tabel 10: Concentraties van MTBE, ETBE en TBA in de voeding en na UV/peroxide behandeling en de daaruit berekende verwijderingspercentages.

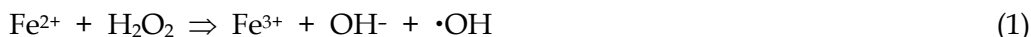
stof	voeding (µg/l)	na UV/peroxide (µg/l)	verwijdering (%)
MTBE	2,35	1,7	28
ETBE	2,05	1,2	41
TBA	115	84,5	27

4.3 Fentonproces

4.3.1 Inleiding

Het Fentonproces, waarvan de naam is ontleend aan de ontdekker van de sterke oxidatie van maleïnezuur in aanwezigheid van 2-waardig ijzer en

waterstofperoxide, is gebaseerd op de vorming van de krachtige hydroxylradicalen $\cdot\text{OH}$ volgens de reactie (Fenton, 1884):



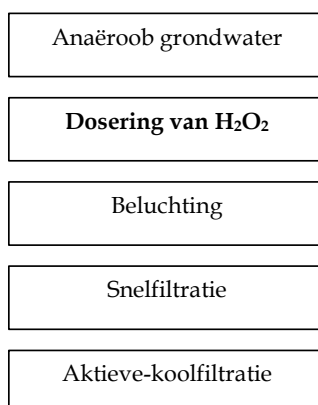
Dit proces is katalytisch bij pH-waarden ≤ 4 wat inhoudt dat het tijdens het proces gevormde 3-waardig ijzer (Fe^{3+}) door waterstofperoxide weer naar 2-waardig ijzer wordt gereduceerd en het proces opnieuw aanvangt ('meervoudige' vorming van $\cdot\text{OH}$):



Bij $\text{pH} > 4$ (reële waarden voor grondwater) vindt 'enkelvoudige' vorming van $\cdot\text{OH}$ plaats als gevolg van hydratatie en neerslag van het geoxideerde ijzer (vorming van ijzeroxyhydroxidecomplexen als ondermeer $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ en $\text{Fe}(\text{OH})_3$). Bij deze hogere pH-waarden kan het Fentonproces effectief zijn mits het water anaëroob is. Zuurstof reageert gemakkelijk met de reductieve 2-waardige ijzerionen waardoor deze niet of onvoldoende beschikbaar zijn voor de reactie met waterstofperoxide volgens reactie 1.

4.3.2 *Inpassen Fentonproces in een bestaande zuivering*

In het algemeen geldt dat hoe hoger de pH is, des te hoger is de snelheid waarmee zuurstof de 2-waardige ijzerionen oxideert tot 3-waardig ijzer. Bij een pH hoger dan circa 5 vlokken de 3-waardige ijzerionen uit en is de concentratie aan hydroxylradicalen laag. Voor een optimaal gebruik van het tweewaardige ijzer tijdens het oxidatieproces is het daarom van belang dat het water geen zuurstof bevat. Om die reden kan het Fentonproces het beste worden geactiveerd voorafgaand aan beluchting van het water (zie Figuur 6).



Figuur 6: Geadviseerde implementatie Fentonproces in bestaande grondwaterzuiveringen.

Aangezien 2-waardig ijzer al in grondwater aanwezig is, is het Fentonproces ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) qua kosten gunstig voor de zuivering van (oever)grondwater. Aspecten die van belang zijn bij implementatie van het Fentonproces zijn:

- of en zo ja, in hoeverre de processen in de snelfilters (ontijzering, ontmanganing en nitrificatie) worden verstoord (zie hiervoor IJpelaar en Beerendonk (2000));
- de vorming en verwijdering van AOC en van restgehalten H_2O_2 (zie hiervoor Kruithof *et al.* (2000)).

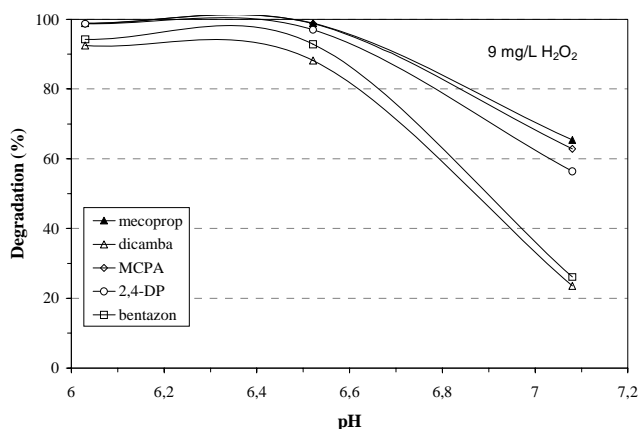
Een lage H_2O_2 -dosis (2 mg/l) heeft geen verstorende werking op de ontijzering, ontmanganing en nitrificatie. Bij een hoge(re) H_2O_2 -dosis (8,5 mg/l) worden de primaire filtratieprocessen wel verstoord. De processen van verwijdering van AOC en H_2O_2 tijdens snelfiltratie zijn onvolledig, maar er wordt toch een significant deel verwijderd. Bromaatvorming treedt niet op (Von Gunten en Oliveras, 1997). Voor een volledige verwijdering van AOC en H_2O_2 wordt geadviseerd het Fentonproces voor de behandeling van grondwater toe te passen in combinatie met actieve-koolfiltratie.

4.3.3 Effectiviteit van het Fentonproces

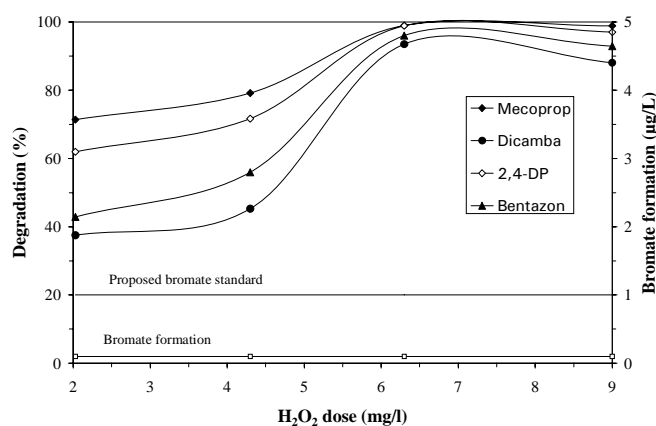
Eerder onderzoek in samenwerking met het toenmalige WNWB (thans Brabant Water) op locatie Waalwijk heeft aangetoond dat bestrijdingsmiddelen in anaëroob grondwater voor 80 - >95% worden omgezet bij pH-waarden tot maximaal ongeveer 6,5 (IJpelaar *et al.*, 1999). Bij hogere pH-waarden neemt de reactiesnelheid en dus de omzettingsgraad van de gedoseerde verbindingen snel af (zie Figuur 7). Figuur 8 toont de omzetting van stoffen als functie van de H_2O_2 -dosis. Aangezien H_2O_2 zelf ook als scavenger van $\cdot\text{OH}$ kan optreden, is er een maximum in de effectieve H_2O_2 -dosis.

In het eerder uitgevoerde bedrijfstakonderzoek in samenwerking met Brabant Water in de periode 1998 - 2000 is MTBE niet meegenomen. Echter, internationaal is de omzetting van MTBE met geavanceerde oxidatie de laatste jaren meerdere malen onderzocht, onder meer gericht op de prestatie van het Fentonproces (Ray en Selvakumar, 2000; Mezyk *et al.*, 2004). Volgens metingen uitgevoerd door Mezyk en medewerkers bedraagt de snelheidsconstante k voor de eerste orde reactie tussen MTBE en het hydroxylradicaal $1,71 \pm 0,02 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Deze waarde ligt in het bereik van verbindingen met de hoogste snelheidsconstanten voor de reactie met het hydroxylradicaal ($10^9 - 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$; Stefan *et al.*, 2005).

Onderzoek met MTBE in zeer hoge concentraties heeft aangetoond dat MTBE met het Fentonproces onder de volgende condities voor meer dan 99% wordt omgezet: [MTBE] = 21 mg/l; [Fe²⁺] = 208 mg/l; molverhouding Fe²⁺ : H₂O₂ =



Figuur 7: Omzetting van bestrijdingsmiddelen als functie van de pH (Ijpelaar et al., 1999).



Figuur 8: Omzetting van bestrijdingsmiddelen en bromaatvorming vs. de H₂O₂-dosis bij pH 6,5.

1 : 1; pH 4,6; contacttijd 1 uur (Ray en Selvakumar, 2000).

Ondanks de hoge reactiviteit van het hydroxylradicaal is dit geen garantie dat MTBE onder praktische condities goed wordt omgezet. De daadwerkelijke prestatie hangt nauw samen met de steady state concentratie aan hydroxylradicalen in het water welke afhangt van de procescondities en de waterkwaliteit. Belangrijk in dit verband te noemen zijn (1) de aanwezigheid en concentratie van verbindingen die effectief reageren met hydroxylradicalen (zgn. 'scavengers') zoals bicarbonaationen en (2) de pH van het water. Bij hogere, voor grondwater reële, pH-waarden (6 - 7,5) dan toegepast in het onderzoek van Ray en Selvakumar zal de radicaalconcentratie lager zijn (zie paragraaf 4.3.1). Dit zal tot een geringere omzetting van MTBE leiden.

De belangrijkste afbraakproducten die worden gevormd tijdens de reactie tussen MTBE en hydroxylradicalen zijn tertiairbutylalcohol (TBA),

tertiarbutylformaat (TBF) en aceton (Ray en Selvakumar, 2000). Volgens Burbano en medewerkers (2002) wordt tijdens de degradatie van MTBE ook methylacetaat in goed meetbare concentraties geproduceerd.

4.3.4 *Samenvattend*

Algemeen gesteld kunnen ongewenste organische verbindingen in grondwater effectief met het Fentonproces worden omgezet. Naast de aard van de verbinding hangt dit af van de ijzerconcentratie, de H₂O₂-dosis en de pH. Voorwaarde bij toepassing van pH-waarden hoger dan 4 is dat het water anaëroob is. De maximaal toe te passen pH is 6,5.

De snelheidsconstante k voor de reactie tussen MTBE en het hydroxylradicaal is hoog ($\sim 1,7 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Onderzoek zal moeten uitwijzen of MTBE onder praktische condities (aanwezigheid storende verbindingen, hogere pH) goed met het Fentonproces wordt omgezet.

4.4 **Discussie**

MTBE, ETBE en TBA worden niet tot matig (ETBE tot 40%) omgezet door oxidatieve technieken. UV/peroxide oxidatie, een geavanceerd oxidatieproces waarbij OH-radicalen worden gevormd, is effectiever dan ozonisatie. In het Fentonproces worden ook radicalen gevormd, zodat aangenomen kan worden dat dit proces op zijn minst in enige mate MTBE en ETBE zal omzetten. De werkelijke omzetting zal echter sterk afhangen van de omstandigheden en de concentraties van scavengers. Uit de eerder uitgevoerde literatuurstudie bleek dat MTBE voor vrijwel 100% kan worden omgezet met geavanceerde oxidatieprocessen, maar dat de gebruikte omstandigheden niet met de praktijk overeen komen (hoge doses, lange contacttijden) (Gijsbertsen *et al.*, 2005). Helaas blijkt de omzetting bij de in dit rapport beschreven praktijkexperimenten tegen te vallen.

Het is opvallend dat ETBE tijdens de biologische actieve-koolfiltratie (na ozonisatie) vrijwel volledig wordt verwijderd, terwijl MTBE nauwelijks wordt verwijderd.

5 Discussie en conclusie

Het doel van deze tweede fase van het project was de effectiviteit van verschillende zuiveringstechnieken voor de verwijdering/omzetting van MTBE onder praktijkcondities vast te stellen.

Omdat MTBE als loodvervanger in brandstof steeds meer plaats maakt voor ETBE (Ethyl Tertiair-Butyl Ether) en TAME (Tertiair-Amyl Methyl Ether), zijn deze twee stoffen waar mogelijk meegenomen in het onderzoek. Daarnaast wordt MTBE bij diverse processen omgezet in TBA (Tertiair-Butyl Alcohol). Hier is ook aandacht aan besteed. In dit hoofdstuk worden de resultaten van de verschillende experimenten naast elkaar gezet en worden de mogelijkheden voor verwijdering van MTBE, die met verschillende zuiveringstechnieken kan worden bereikt, bediscussieerd.

5.1 Discussie

Van alle onderzochte zuiveringstechnieken laat alleen omgekeerde osmose een goede verwijdering van MTBE zien (> 95%). De goede verwijdering van MTBE bij omgekeerde osmose bleek ook uit eerder onderzoek, met verschillende typen membranen (Burger en van Schaijk, 2005). Ook ETBE wordt goed verwijderd, maar TBA niet. Een nanofiltratiemembraan houdt in elk geval geen TBA tegen en blijkt voor de verwijdering van MTBE ook een (net) te open structuur te hebben.

UV/peroxide oxidatie is een minder robuuste barrière voor MTBE dan membraanfiltratie. MTBE wordt voor 28% omgezet. Bij ozonisatie wordt MTBE in het geheel niet omgezet. Hiermee wordt bevestigd dat met name de hydroxylradicalen (die bij UV/peroxide oxidatie wel worden gevormd en bij ozonisatie veel minder) een rol spelen bij de omzetting van MTBE.

MTBE wordt nauwelijks verwijderd tijdens biologische actieve-koolfiltratie met 40 minuten contacttijd (12%) (na ozonisatie). Dit in tegenstelling tot ETBE, dat door ozon voor 10% wordt omgezet; na 40 minuten BAKF is 88% van de ETBE verwijderd. UV/peroxide oxidatie wordt ook gevolgd door (biologische) actieve-koolfiltratie. Er zijn daaraan geen metingen verricht, maar aangenomen kan worden dat in elk geval ETBE gedurende bepaalde tijd wordt geadsorbeerd. Uit de experimenten NF-AKF (waarbij de actieve-koolfiltratie een korte contacttijd had) bleek ook dat ETBE beter werd geadsorbeerd dan MTBE. Bij poederkooldosering werd ETBE slechts gedurende korte tijd (minder dan 4 dagen) geadsorbeerd. MTBE werd in het geheel niet verwijderd door poederkool.

Uit verschillende experimenten blijkt dat met snelfiltratie, een zuiveringstechniek die op veel locaties wordt toegepast, geen tot weinig (20%) MTBE kan worden verwijderd. Het is op basis van de uitgevoerde experimenten niet vast te stellen of de verwijdering microbiologisch is. Dat na spoelen minder MTBE wordt verwijderd, wijst wel in de richting van microbiële afbraak. Naast MTBE blijkt ook TBA aanwezig te zijn in het water dat te Zutphen met de bronbeschermingszuivering wordt behandeld. TBA

werd ook voor ongeveer 20% verwijderd tijdens snelfiltratie. Overigens was het zuiveringsrendement van de striptoren te Zutphen voor MTBE 97%.

5.2 Conclusie

In dit onderzoek is de verwijdering van MTBE onderzocht bij een groot aantal zuiveringstechnieken die in de praktijk worden toegepast. Onder praktijkcondities blijkt alleen omgekeerde osmose een effectieve barrière voor MTBE (en ook voor ETBE). Omgekeerde osmose is echter een dure techniek, die niet alleen voor de verwijdering van MTBE zal worden geplaatst. Als alleen MTBE een probleem vormt, ligt het meer voor de hand een beluchtingstoren te plaatsen zoals uit de eerste fase van dit onderzoek bleek (Gijsbertsen *et al.*, 2005). De verwijdering van MTBE is met zo'n toren meestal tenminste 90% en zal wellicht kunnen worden geoptimaliseerd door een goede keus van het pakkingsmateriaal.

Uit dit onderzoek blijkt dat ETBE tenminste net zo goed wordt verwijderd als MTBE. Met actieve-koolfiltratie wordt ETBE zelfs aanzienlijk beter verwijderd. De tijdsduur van de experimenten met kool was echter te kort om te kunnen concluderen dat ETBE gedurende voldoende lange looptijd wordt verwijderd, of dat toch al vrij snel doorbraak optreedt.

Gezien de betere verwijdering van ETBE, lijkt het niet ongunstig dat MTBE steeds meer plaats maakt voor ETBE. Ook voor het verwijderen van ETBE is echter een forse inspanning nodig. Het beleid kan er beter op gericht zijn dat bronnen vrij blijven van dit soort contaminanten. Men dient zich te realiseren dat bij grondwaterpompstations nog gedurende vele jaren bodemvervuiling met MTBE aan het licht kan komen.

Uit dit onderzoek blijkt verder dat naast MTBE ook TBA aanwezig kan zijn in grondwater. Van dit grondwater wordt geen drinkwater gemaakt. Op andere locaties zou ook TBA aanwezig kunnen zijn. Bij vergelijkbare concentraties (< 1 µg/l) zijn geen nadelige effecten voor de gezondheid te verwachten.

6 Referenties

- C. Aulich, F. Schoonenberg Kegel en T. Ebbing (2005). Vitens pakt MTBE-probleem aan bij Productiebedrijf Zutphen. *H₂O* 24, 33-36.
- E. Beerendonk en W. Siegers (2006). Robuustheid zuiveringen DPW-bedrijven. KWR 06.120, Kiwa Water Research, Nieuwegein.
- G.A. van den Berg en L.M. Puijker (2005). Voorkomen van MTBE in het Nederlandse oppervlaktewater. KWR 04.099, Kiwa Water Research, Nieuwegein.
- A.A. Burbano, D.D. Dionysiou, T.L. Richardson en M.T. Suidan (2002). Degradation of MTBE Intermediates using Fenton's Reagent. *Journal of Environmental Engineering* 128 (9), 799 – 805.
- W. Burger en C. van Schaijk (2005). Omgekeerde osmose geschikt als zuiveringstechniek voor verwijdering van MTBE, *H₂O* 24, 29-32.
- L. Fassotte-Harmsen, Wetsus, Agora 1, Leeuwarden, Nederland.
- H.J.H. Fenton (1884). *Journal of the Chemical Society* 65, 889.
- A. Gijsbertsen, G. van den Berg, L. Puijker, R. Hoeijmakers en R. ter Maat (2005). MTBE in de drinkwaterzuivering – projectfase 1: haalbaarheidsstudie “voorkomen en verwijdering”. BTO 2005.062, Kiwa Water Research, Nieuwegein.
- B. Heijman, S. Li en J.C. van Dijk (2006). Treatment concept for future drinking water production, American Water Works Association WQTC Conference, Nov. 2006.
- J.A.M.H. Hofman, A.J. Gijsbertsen en E.C. Cornelissen (2007). NF retention models for organic contaminants, to be published by Awwa Research Foundation.
- R. Hopman (1996). Kool: nu nog actiever tegen bestrijdingsmiddelen, *H₂O* 25.
- G.F. Ijpelaar, E.F. Beerendonk en R. Hopman (1999). Microverontreinigingen in grondwater: omzetting met het Fentonproces – Zuivering ps. Waalwijk (WNWB) en ps. Noordbargeres (WMD), SWI 99.248, Kiwa Water Research, Nieuwegein.
- G.F. Ijpelaar en E.F. Beerendonk (2000). Invloed waterstofperoxide op de primaire processen in snelfilters – Proefinstallatieonderzoek Fentonproces pompstation Waalwijk (WNWB), BTO 2000.227 (C), Kiwa Water Research, Nieuwegein.

G.F. Ijpelaar, M. Groenendijk, J.C. Kruithof en J.C. Schippers (2002). Fenton process for the combined removal of iron and organic micropollutants in groundwater treatment, *Water Science and Technology: Water Supply*, 2 (2), 229 - 236.

J.C. Kruithof, P.C. Kamp en G.R. Finch (2000). UV/H₂O₂-treatment: the ultimate solution for pesticide control and disinfection, AWWA Annual Conference, Denver VS.

S.P. Mezyk, J. Jones, W.J. Cooper, T. Tobien, M.G. Nickelsen, J. Wesley Adams, K.E. O'Shea, D.M. Bartels, J.F. Wishart, P.M. Tornatore, K.S. Newman, K. Gregoire en D.J. Weidman (2004). Radiation Chemistry of Methyl-tert-Butyl Ether (MTBE) in Aqueous Solution, *Environmental Science & Technology* 38, 3994 - 4001.

A.B. Ray en A. Selvakumar (2000). Treatment of MTBE using Fenton's Reagent, EPA/600/JA-00/193 (US EPA).

M.I. Stefan, J.C. Kruithof en P.C. Kamp (2005). Advanced Oxidation Treatment of Herbicides: From Bench-Scale Studies to Full-Scale Installation, 3rd International Ultraviolet Technologies, IUVA, Whistler, Canada.

F.A. Swartjes, A.J. Baars, R.H.L.J. Fleuren en P.F. Otte (2004). Risicogrenzen voor MTBE in bodem, sediment, grondwater, oppervlaktewater, drinkwater en voor drinkwaterbereiding. RIVM-rapport nr. 711701039/2004.

A., Verliefe, Heijman, B., Amy, G., Van der Bruggen, B., van Dijk, J.C., 2006. Influence of hydrophobicity and charge on removal of trace organic pollutants with high pressure membranes. *Proceedings Water Quality and Technology Conference 2006*, Denver.

U. Von Gunten en Y. Oliveras (1997). Kinetics of the Reaction between Hydrogen Peroxide and Hypobromous Acid: Implication on Water Treatment and Natural Systems, *Water Research* 31 (4), 900 - 906.

I Filterpaspoort Kamerik

Filter voorafgegaan door sproeibeluchting:

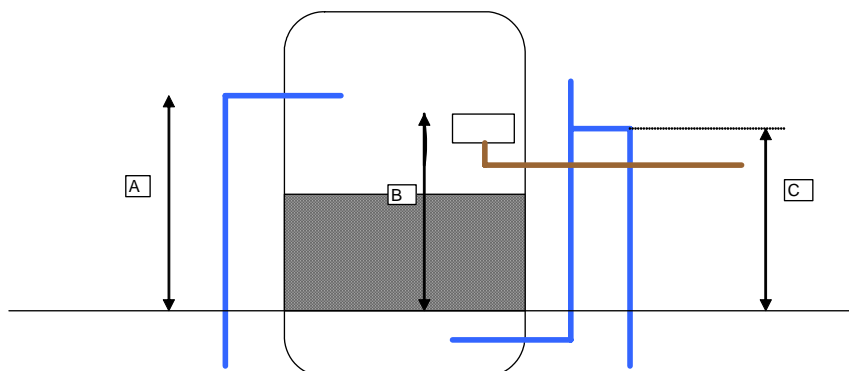
voorfilters FF02, FF03 en FF04

Pompstation : ZS De Hooge Boom Kamerik

Paspoort		Jaar 2005	
Aantal putten		17	Spoelen
Capaciteit totaal	m ³ /h	605	Looptijd criterium (drukval, tijd etc.)
Filtertype open (O) of gesloten (G)		G	Overstortlengte spoelgoot
Droog (D) of nat (N) filtratie		D	Max. mesbel. spoelwater
Voor (V) na (N) of enkel (E)		V	Water aflaten tot spoelgoot
Filter aantal		3	Water (W ₁)
Ø (rond filter)	m		Q Water 1 gemeten
Lengte (rechthoekig filter)	m	7.1	V Water 1
Breedte (rechthoekig filter)	m	4.1	Verbruik water
Filteroppervlak	m ²	29.1	Lucht
Filteroppervlak totaal	m ²	87.3	Q Lucht gemeten/berekend 3)
Type beluchting		sproeier	V Lucht
A afstand invoer-bodem	m	4.05	Verbruik lucht
B afstand spoelafvoer-bodem	m	2.40	Water/lucht
C afstand kattenrug-bodem	m	vt (regelklep)	Q Water WL gemeten
Aantal doppen /m2		85	V Water WL
Fabriek dop		Krause	Verbruik water
Spleetbreedte	mm	1.0	Q Lucht WL berekend
Filtermateriaal enkel/onder		enkel	V Lucht WL
Korrelgrootte ondergrens	mm	2.00	Verbruik lucht
Korrelgrootte bovengrens	mm	3.15	Rust
Laagdikte	m	1,8-2,0	Water (W ₂)
V-fluidisatie ondergrens korrel 1)	V _{fo} m/h	90.9	Q Water 2 gemeten
V-fluidisatie bovengrens korrel 1)	V _{fb} m/h	143.2	V Water 2
Filtermateriaal boven (antraciet)			Verbruik water
Korrelgrootte ondergrens	mm		Aflaat bovenwater geregeld ?
Korrelgrootte bovengrens	mm		1e Filtraat
Laagdikte	m		Q _{1F} gemeten
V-fluid. ondergrens korrel 2)	V _{fo} m/h	-	V _{1F}
V-fluid. bovengrens korrel 2)	V _{fb} m/h	-	Verbruik water
Volumestroom water per filter gemiddeld	m ³ /h	57	Spoelwater excl. 1e filtraat
Volumestroom water per filter minimaal	m ³ /h	40	Spoelwater incl. 1e filtraat
Volumestroom water per filter maximaal	m ³ /h	110	V _{Water 2} /V _{fo}
Filtratiesnelheid gemiddeld	V _w m/h	2.0	V _{Water 2} /V _{fb}
Volumestroom/filter lucht	m ³ /h		Opmerkingen
Volumestroom lucht droogfilter	m ³ /h		
Luchtsnelheid (droogfilter)	V _L m/h	-	
V _L /V _w (droogfilter)	meo/tegenstroom 3)	-	
Schoonbedweerstand bij nieuwvulling	mWk		
Schoonbedweerstand dit jaar	mWk		
Looptijd	h	48	
Gem. ijzergehalte ruw water	mg/l	8.0	
Belasting Fe/m ² /looptijd	kg Fe/m ²	0.75	
Kelderinhoud rein water	m ³	8395	

- 1) Geldt voor zand, bij benadering voor kalksteen
- 2) Geldt voor antraciet
- 3) Correcte antwoord laten staan

Alleen **groene** vakken invullen indien van toepassing
Gele vakken bevatten formules; niet wijzigen



Filter voorafgegaan door plaatbeluchting:

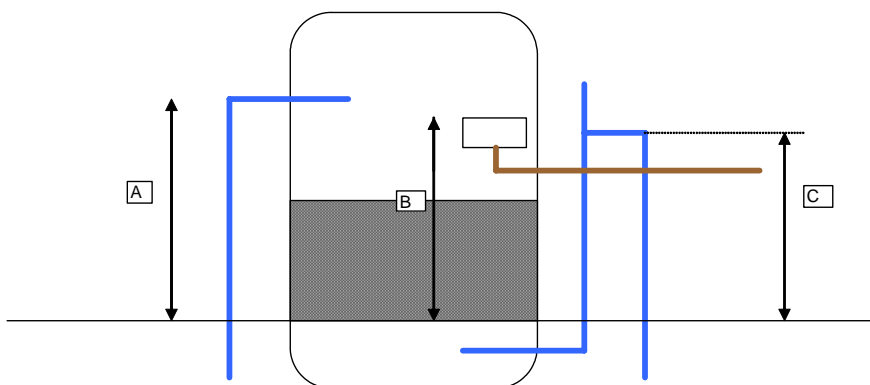
voorfilters FF01 en FF05

Pompstation : ZS De Hooge Boom Kamerik

Paspoort		Jaar 2005	
Aantal putten		17	Spoelen
Capaciteit totaal	m ³ /h	605	Looptijd criterium (drukval, tijd etc.)
Filtertype open (O) of gesloten (G)		G	tijd
Droog (D) of nat (N) filtratie		D	Overstortlengte spoelgoot
Voor (V) na (N) of enkel (E)		V	Max. mesbel. spoelwater
Filter aantal		2	m ² /h 112.7
Ø (rond filter)	m		Water aflaten tot spoelgoot
Lengte (rechthoekig filter)	m	7.1	min. 0
Breedte (rechthoekig filter)	m	4.1	Water (W ₁)
Filteroppervlak	m ²	29.1	min. 3
Filteroppervlak totaal	m ²	58.2	Q _{Water 1} gemeten m ³ /h 640
Type beluchting		plaat	V _{Water 1} m/h 22.0
A afstand invoer-bodem	m	4.05	Verbruik water m ³ 32.0
B afstand spoelafvoer-bodem	m	2.40	Lucht
C afstand kattenrug-bodem	m	nvt	min. 0
Aantal doppen /m ²		85	Q _{Lucht} gemeten/berekend 3) m ³ /h
Fabriekaat dop		Krause	V _{Lucht} m/h
Spleetbreedte	mm	1.0	Verbruik lucht Nm ³
Filtermateriaal enkel/onder		enkel	Water/lucht
Korrelgrootte ondergrens	mm	2.00	min. 7
Korrelgrootte bovengrens	mm	3.15	Q _{Water WL} gemeten m ³ /h 640
Laagdikte	m	1,8-2.0	V _{Water WL} m/h 22.0
V-fluidisatie ondergrens korrel 1)	V _{fo} m/h	90.9	Verbruik water m ³ 74.7
V-fluidisatie bovengrens korrel 1)	V _{fb} m/h	143.2	Q _{Lucht WL} berekend m ³ /h 1500
Filtermateriaal boven (antraciet)			V _{Lucht WL} m/h 51.5
Korrelgrootte ondergrens	mm		Verbruik lucht Nm ³ 175.0
Korrelgrootte bovengrens	mm		Water/lucht
Laagdikte	m		min. 0
V-fluid. ondergrens korrel 2)	V _{fo} m/h	-	Rust
V-fluid. bovengrens korrel 2)	V _{fb} m/h	-	min. 3
Volumestroom water per filter gemiddeld	m ³ /h	80	Water (W ₂)
Volumestroom water per filter minimaal	m ³ /h	80	min. 3
Volumestroom water per filter maximaal	m ³ /h	80	Q _{Water 2} gemeten m ³ /h 1600
Filtratiesnelheid gemiddeld	V _w m/h	2.7	V _{Water 2} m/h 55.0
Volumestroom/filter lucht	m ³ /h		Verbruik water m ³ 80.0
Volumestroom lucht droogfilter	m ³ /h		Aflaat bovenwater geregeld ?
Luchtsnelheid (droogfilter)	V _L m/h	-	1e Filtraat
V _L /V _W (droogfilter) mee/tegenstroom 3)		-	min. 0
Schoonbedweerstand bij nieuwwulling	mWk		Q _{1F} gemeten m ³ /h
Schoonbedweerstand dit jaar	mWk		V _{1F} m/h
Looptijd	h	36	Verbruik water m ³
Gem. ijzergehalte ruw water	mg/l	8.0	Spoelwater excl. 1e filtraat m ³ /m ² 6.4
Belasting Fe/m ² /looptijd	kg Fe/m ²	0.79	Spoelwater incl. 1e filtraat m ³ /m ²
Kelderinhoud rein water	m ³	8395	V _{Water 2} /V _{fo} 0.60
			V _{Water 2} /V _{fb} 0.38
			Opmerkingen

- 1) Geldt voor zand, bij benadering voor kalksteen
- 2) Geldt voor antraciet
- 3) Correcte antwoord laten staan

Alleen groene vakken invullen indien van toepassing
Gele vakken bevatten formules; niet wijzigen



II Analyseresultaten experimenten

Zutphen

Experiment 1:

Tabel 11: Concentratie in influent en effluent schotelbeluchter

		influent	effluent
Zuurstof	mg/l	0,5	10,4
pH	-	7,15	7,7
IJzer	mg/l	4,39	4,82
Mangaan	mg/l	0,816	0,807
Ammonium	mg/l	1,1	1,0
MTBE	µg/l	21	13

Tabel 12: Concentratie in influent en effluent zandfilter voor en na spoelen

		Voor spoelen filter		Na spoelen filter	
		influent	effluent	influent	effluent
Zuurstof	mg/l	10,4	6,9	9,8	7,9
pH	-	7,7	7,59	7,74	7,64
IJzer	mg/l	4,82	0,243	4,46	0,299
Mangaan	mg/l	0,807	0,499	0,809	0,418
Ammonium	mg/l	1,0	0,16	1,0	0,14
MTBE	µg/l	13	9,6	11	10

Tabel 13: Concentratie in influent en effluent striptoren

		influent	effluent
Zuurstof	mg/l	6,9	10,7
pH	-	7,59	8,33
IJzer	mg/l	0,243	0,264
Mangaan	mg/l	0,499	0,242
Ammonium	mg/l	0,16	<0,05
MTBE	µg/l	9,6	0,33

Experiment 2:

		ETBE ug/l	TAME ug/l	MTBE ug/l	TBA ug/l	Fe totaal mg/l	NH4+ mg/l
12:10	infl1	<0.05	<0.05	9.1	0.37	6.4	0.9
12:30	infl2	<0.05	<0.05	11.3	0.48	4.4	0.75
12:50	infl3	<0.05	<0.05	12.1	0.41	4.1	0.71
13:10	infl4	<0.05	<0.05	12.2	0.59	5.3	0.65
13:30	infl5	<0.05	<0.05	12.6	0.67	4.5	0.66
12:10	effl1	<0.05	<0.05	9.5	0.41	<0.1	0.07
12:30	effl2	<0.05	<0.05	9.9	0.38	<0.1	0.07
12:50	effl3	<0.05	<0.05	8.9	0.31	<0.1	0.08
13:10	effl4	<0.05	<0.05	9.1	0.44	<0.1	0.1
13:30	effl5	<0.05	<0.05	6.7	0.21	<0.1	0.09

III Waterkwaliteitsgegevens exp Waternet

Tabel 14: Waterkwaliteitsgegevens tijdens het doseerexperiment op 11 oktober 2006.

Parameter	Voor ozon	Na ozon	Na AKF 8
Temperatuur [°C]	15,6	15,7	15,9
Zuurstof, opgelost [mg/l O ₂]	7,9	13,7	10,6
Troebelheid [FTE]	0,19	0,07	<0,03
Zuurgraad [pH]	7,84	7,88	7,75
Opgelost organisch koolstof (DOC) [mg/l C]	5,7 *	2,8	1,7
UV-extinctie bij 254 nm [ext/m]	6	3,9	2

* De resultaten van de DOC-meting van het monsterpunt vóór ozon zijn hoog ten opzichte van eerdere metingen in het proces en de proefinstallatie (1,5-4 mg/l C).