

BTO 2018.034 | Maart 2018

## **BTO** rapport

Ondergronds zuiveren:  
verkenning van  
toepasbaarheid in de  
praktijk



# BTO

## Ondergronds zuiveren: verkenning van toepasbaarheid in de praktijk

BTO 2018.034 | Maart 2018

### Projectnummer

400979

### Projectmanager

Klaasjan Raat

### Opdrachtgever

BTO - Speerpuntonderzoek

### Kwaliteitsborger(s)

dr. Klaasjan Raat, in opdracht van prof. dr. Pieter Stuyfzand

### Auteur(s)

dr. Niels Hartog, dr.ir. Roberta Hofman-Caris, dr.ir. Cheryl Bertelkamp, ir. Martin Bloemendal, ir. Luc Palmen

### Verzonden aan

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

**Jaar van publicatie**  
2018

**Meer informatie**  
dr.ir. Roberta Hofman-Caris  
T 030-6069674  
E roberta.hofman-caris@kwrwater.nl

PO Box 1072  
3430 BB Nieuwegein  
The Netherlands

T +31 (0)30 60 69 511  
F +31 (0)30 60 61 165  
E [info@kwrwater.nl](mailto:info@kwrwater.nl)  
I [www.kwrwater.nl](http://www.kwrwater.nl)

**KWR** Watercycle  
Research  
Institute

BTO 2018.034 | Maart 2018 © KWR

Alle rechten voorbehouden.

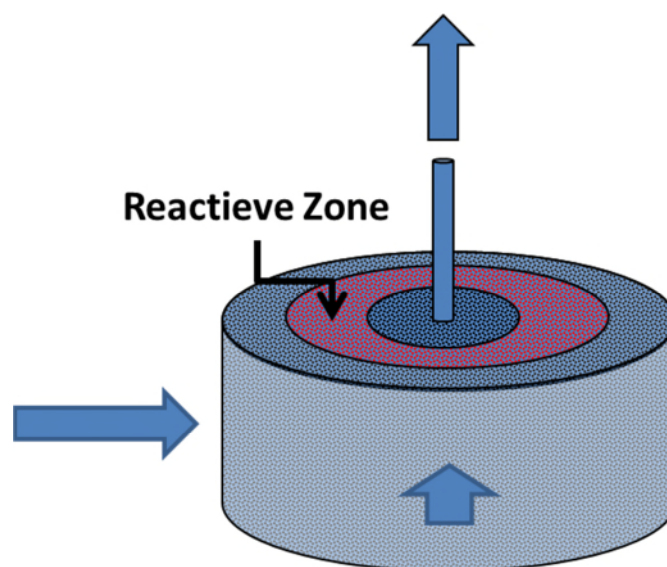
Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.

## BTO Managementsamenvatting

### Poederkool lijkt geschikt voor ondergrondse verwijdering van organische microverontreinigingen

**Auteur(s):** dr. Niels Hartog, dr.ir. Roberta Hofman-Caris, dr.ir. Cheryl Bertelkamp, ir. Martin Bloemendal, ir. Luc Palmen

Een kosten-efficiënte verwijdering van organische microverontreinigingen lijkt mogelijk door poederkool in de ondergrond te injecteren. Dit blijkt uit een studie naar de toepasbaarheid van ondergrondse zuivering bij grondwaterwinningen, als aanvulling op of alternatief voor bovengrondse zuivering. Organische microverontreinigingen komen in steeds meer drinkwaterbronnen voor. Dit geldt ook voor grondwater. Bij ondergronds zuiveren wordt een adsorbens (bijvoorbeeld actief poederkool) geïnjecteerd om een reactieve zone in de ondergrond te creëren. Dit zorgt voor verwijdering van verontreinigingen uit het water, voorafgaande aan de winning. Modelstudies naar mogelijk versturende effecten van achtergrondstroming op het aanbrengen van adsorbens in de ondergrond laten zien dat dit op de meeste locaties niet tot problemen zal leiden. Aan bodemkolommen toegevoegd poederkool blijkt effectief in het verwijderen van veel verontreinigingen. Vergeleken met bovengrondse zuivering liggen de kosten in het geval van de winning Roosteren (WML) waarschijnlijk lager. Voor Engelse Werk (Vitens) valt ondergrondse zuivering naar schatting juist duurder uit. In vervolgonderzoek op kolom- en/of veldschaal kan de toepassing van ondergrondse zuivering verder worden onderzocht, met name om meer te weten te komen over afbraak dan wel ophoping van verontreinigingen in de reactieve zone.



*Een reactieve zone rondom een winput zorgt bij ondergrondse zuivering voor verwijdering van organische microverontreinigingen.*

### Belang: Ondergrondse zuivering als alternatieve zuiveringsmethode

Organische microverontreinigingen, zoals bestrijdingsmiddelen maar ook 'nieuwe' stoffen als geneesmiddelen, komen in steeds meer drinkwaterbronnen voor. In plaats van deze stoffen uit grondwater te verwijderen ná de winning, kan ondergrondse zuivering vóór winning een effectieve en goedkope zuiveringsmethode zijn vanwege de langere contacttijden in de ondergrond.

### Aanpak: modelstudie, experimenten en kostenvergelijking.

In dit project is onderzocht of de zuiverende werking van bodempassage kan worden verbeterd door in de ondergrond rondom winputten een reactieve zone te creëren middels dosering van adsorbens zoals actief kool of hydroxides. Een modelstudie bracht volume en snelheid van dosering in beeld, in relatie tot achtergrondstroming. Daarnaast is met batch- en kolomexperimenten een vergelijking van de verwijderingseffectiviteit gemaakt tussen actief poederkool en verschillende hydroxides. Tot slot zijn voor twee winningen de kosten vergeleken van onder- en bovengrondse verwijdering met actief poederkool.

### Resultaten: achtergrondstroming geen belemmering; toepassing met poederkool kansrijk

- In Nederland gangbare achtergrondstromingssnelheden van grondwater leveren waarschijnlijk geen problemen op voor effectieve inbreng van adsorbens, zo bleek uit de modelsimulaties.
- Granulaire actieve kool (GAC) komt naar voren als het meest effectief in verwijdering van organische microverontreinigingen. Andere middelen (ijzer- en mangaanhydroxides) zorgden met de batchexperimenten voor minder duidelijke resultaten.

- Het vooraf dispergeren met ultrasoon is een geschikte techniek om ondergrondse injectie van een deeltjessuspensie mogelijk te maken. Doordat de deeltjes op enige afstand in de kolommen, ontstaat een reactieve zone in het bodemmateriaal.
- Toevoeging van actieve kool in poedervorm (PAC) leidde tot een significant betere verwijdering van geneesmiddelen.
- De levensduur van ondergronds kool blijkt in deze vorm van zuivering de belangrijkste kostenfactor, zo bleek uit onze berekeningen. Ten opzichte van bovengrondse zuivering lijkt de ondergrondse variant voor de winning Engelse Werk (Vitens) relatief duur. Voor de winning Roosteren (WML) valt het juist goedkoper uit.

### Implementatie: vervolgonderzoek toepassing poederkool gewenst

Dit onderzoek laat zien dat poederkool mogelijk een geschikte kandidaat is voor een goede en kosten-efficiënte verwijdering van organische microverontreinigingen met ondergrondse zuivering. In verband met de levensduur van de geïnjecteerde poederkool en de mogelijke ophoping van verontreiniging in de reactieve zone, is meer onderzoek nodig. Voor praktijktoepassingen is het belangrijk beter inzicht te krijgen in hoeverre afbraak van organische microverontreinigingen en desorptie zullen optreden bij ondergrondse zuivering. Dit zijn de belangrijkste onderzoeksvragen die in vervolggexperimenten in laboratorium en/of het veld moeten worden opgepakt

### Rapport

Dit onderzoek is beschreven in rapport *Ondergronds zuiveren: verkenning van toepasbaarheid in de praktijk* (BTO 2018.034)

Jaar van publicatie  
2018

Meer informatie  
dr.ir. Roberta Hofman-Caris  
T 030-6069674  
E roberta.hofman-  
caris@kwrwater.nl

PO Box 1072  
3430 BB Nieuwegein  
The Netherlands

T +31 (0)30 60 69 511  
F +31 (0)30 60 61 165  
E [info@kwrwater.nl](mailto:info@kwrwater.nl)  
I [www.kwrwater.nl](http://www.kwrwater.nl)

**KWR** Watercycle  
Research  
Institute

BTO 2018.034 | Maart 2018 © KWR

Alle rechten voorbehouden.

Niets uit deze uitgave mag worden veelevoudigd, 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.



# Samenvatting

Organische microverontreinigingen worden in steeds meer bronnen voor drinkwater aangetroffen. Bodempassage wordt al decennia lang toegepast om water te zuiveren. In dit project is onderzocht of de zuiverende werking van bodempassage kan worden verbeterd (en mogelijk ook beter beheerst). Het idee is een reactieve zone in het aquifersediment rond grondwateronttrekkingsputten te creëren, waarin de verontreinigingen kunnen worden verwijderd. In dit onderzoek is verkend wat de toepassingsmogelijkheden van deze techniek zijn.

Allereerst zijn er modelsimulaties uitgevoerd om de invloed van in Nederland voorkomende hydrologische condities op het creëren van een ondergrondse reactieve zone te bepalen. Hierbij zijn ook de voorziene injectiecondities bij enkele specifieke putlocaties beschouwd. Hieruit bleek dat de achtergrondstromingssnelheden van grondwater, die gangbaar zijn in Nederland, waarschijnlijk geen problemen opleveren voor de effectiviteit van het inbrengen van een adsorbent. Op locaties met een zeer hoge stromingssnelheid van het grondwater kan de beste efficiëntie worden verkregen door periodiek met een zo hoog mogelijk injectiedebiet een klein volume met adsorbens te injecteren.

Vervolgens zijn batchexperimenten uitgevoerd, waarbij als adsorbens  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{MnO}_x$  of actieve kool werd gebruikt. De experimenten, waarbij een mengsel microverontreinigingen werd toegevoegd, werden zowel onder aerobe als onder anaerobe condities uitgevoerd. De mate van verwijdering hangt waarschijnlijk af van het type adsorbens, de omstandigheden (anaeroob en aerob water), en de eigenschappen van de verschillende microverontreinigingen. De laatste jaren is bij KWR in ander onderzoek naar zuiveringstechnieken veel ervaring opgedaan met een mengsel van geneesmiddelen, dat een breed scala aan eigenschappen van organische microverontreinigingen bestrijkt. Daarom is ook in dit onderzoek van dit mengsel gebruik gemaakt. Het toevoegen van actieve kool verbeterde onder aerobe condities de verwijdering van alle geneesmiddelen en pyrazool (onder anaerobe omstandigheden is granulaire actieve kool (GAC) niet getest in batchexperimenten). Onder aerobe condities had het toevoegen van  $\text{MnO}_x$  alleen een positief effect op de verwijdering van Naproxen, terwijl het doseren van  $\text{FeO}_x$  voor sommige geneesmiddelen een positief effect bleek te hebben, en voor andere zelfs een negatief effect. Onder anaerobe condities leken  $\text{FeO}_x$  en  $\text{MnO}_x$  wel een verbeterde verwijdering te geven voor bepaalde geneesmiddelen.

Op basis van deze resultaten en praktische overwegingen werd besloten twee typen kolomexperimenten uit te voeren:

- Experimenten met zand van de locatie Roosteren (WML), onder oxische omstandigheden, waarbij nanodeeltjes  $\text{MnO}_2$  werden ingebracht.
- Experimenten met zand van de locatie Corle (Vitens), onder anoxische omstandigheden, waarbij nanodeeltjes actieve kool (PAC) werden ingebracht.

Het bleek relatief eenvoudig om de nanodeeltjes in de poriën van het zand in de kolommen te brengen via drinkwater, waarin de deeltjes door middel van een ultrasoon bad waren gedispergeerd. Toepassen van zeer zuiver water (Milli-Q) en/of stabilisatoren bleek niet nodig, of zelfs averechts te werken.

Een groot deel van de geneesmiddelen bleek door het bodemmateriaal zelf al verwijderd te kunnen worden. Toevoegen van  $MnO_2$  gaf geen verbeterde verwijdering te zien. Bij PAC was dat echter wel het geval: stoffen (geneesmiddelen, maar ook metabolieten die in het water voorkomen) die door het zand werden doorgelaten werden nu ook verwijderd. Die verwijdering bleek zelfs in de loop van de tijd te verbeteren, wat mogelijk wijst op biodegradatie. In hoeverre biodegradatie een rol speelt moet echter nog worden vastgesteld.

Uit het onderzoek blijkt dat ondergrondse zuivering met poederkool mogelijk goede verwijdering van organische microverontreiniging kan opleveren. De kosten van toepassing van ondergrondse zuivering met behulp van actieve kool hangen vooral af van het mogelijk plaatsvinden van biologische afbraak, oxidatieprocessen en eventuele desorptie van de verontreinigingen. Voor Vitens winning 'Engelse Werk' lijkt deze techniek relatief duur ten opzichte van bovengrondse zuivering. Voor de winning Roosteren (WML) zou ondergrondse zuivering de helft goedkoper kunnen zijn. Belangrijkste factor hierbij is de levensduur van het actief kool, zoals beïnvloed door het optreden van afbraak en desorptie.

Voor praktijktoepassingen is het belangrijk beter inzicht te krijgen in hoeverre afbraak van organische microverontreinigingen zal optreden bij ondergrondse zuivering. Dit in verband met de levensduur van de geïnjecteerde poederkool en de mogelijke ophoping van organische micro's in de reactieve zone. Dit zijn de belangrijkste onderzoeksvragen die in vervolggelaxperimenten in laboratorium en/of het veld dienen te worden opgepakt.

# Inhoud

<b>1</b>	<b>Inleiding</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>Hydrologische toepassingscondities</b>	<b>8</b>
2.1	Gebruikte symbolen	8
2.2	Reactieve zones	8
2.3	Realistische inputparameters voor de modelscenario's	9
2.4	Modelopzet	10
2.5	Modelresultaten	13
2.6	Conclusies voor modelsimulaties	18
<b>3</b>	<b>Verwijdering in batchexperimenten</b>	<b>20</b>
3.1	Doel van de experimenten	20
3.2	Materiaal en methoden	20
3.3	Resultaten en discussie	21
<b>4</b>	<b>Kolomexperimenten: creatie en verwijdering</b>	<b>34</b>
4.1	Doel van het onderzoek	34
4.2	Materiaal en methoden	34
4.3	Testen van verwijdering in de gecreëerde reactieve zones	37
4.4	Resultaten en discussie	37
4.5	Conclusies kolomexperimenten	40
<b>5</b>	<b>Verkenning kosten ondergronds zuiveren met actief kool in relatie tot bovengronds zuiveren</b>	<b>42</b>
5.1	Inleiding	42
5.2	Methodiek	42
5.3	Resultaten	47
5.4	Conclusies kostenvergelijking boven- en ondergronds zuiveren	55
<b>6</b>	<b>Toepasbaarheidsanalyse ondergronds zuiveren</b>	<b>56</b>
6.1	Het optreden van verwijdering: adsorptie dan wel afbraak	56
6.2	Injecteerbaarheid en immobilisatie	59
6.3	Verwijdering van stoffen bij ondergronds zuiveren en de rol van biologie	59
6.4	Noodzaak en wijze van opnieuw activeren van de reactieve zone	60
6.5	Risicofactoren veldtest	60
6.6	Kostenaspecten	61
<b>7</b>	<b>Conclusies</b>	<b>62</b>
<b>8</b>	<b>Referenties</b>	<b>64</b>





# 1 Inleiding

Organische microverontreinigingen, zoals geneesmiddelen en pesticiden, vormen een belangrijke uitdaging voor de zuivering en efficiënte productie van drinkwater. Met klimaatverandering en toenemende vergrijzing neemt deze uitdaging in de toekomst verder toe. Uit recente onderzoeken (Hartog en Antoniou, 2013; Hartog, 2016) is gebleken dat de verwijdering van organische microverontreinigingen mogelijk verbeterd kan worden door gebruik te maken van een in ontwikkeling zijnde techniek: ondergronds zuiveren. Bij ondergronds zuiveren wordt gebruik gemaakt van de porieruimte in de aquifer en de lange reistijden van grondwater naar een onttrekkingsput, waardoor er met minder intensieve methoden meer verwijdering gerealiseerd kan worden.

Om tot ondergronds zuiveren te komen wordt een reactieve zone in het aquifersediment rond grondwateronttrekkingsputten gecreëerd, waarin verontreinigingen kunnen worden verwijderd. Hiermee kunnen de ruwwaterkwaliteit en het algehele zuiveringsrendement mogelijk worden verbeterd. In recent speerpuntonderzoek voor WML (Hartog, 2016) is verkend hoe lokale randvoorwaarden van invloed zijn op de mogelijkheden voor ondergronds zuiveren. Hierbij is gekeken naar de invloed van geohydrologische aspecten, zoals heterogeniteit en achtergrondstroming, en onttrekkingscondities, zoals debiet en filterlengtes, op de realisatie en werking van ondergronds zuiveren. De condities die voorkomen op de winning Heel zijn in deze studie gebruikt om het concept te toetsen. Het bleek dat binnen de range van onttrekkingscondities de benodigde ondergrondse ruimte niet beperkend is om contacttijden van enkele dagen in de reactieve zone te realiseren. Op basis van een analytische uitwerking bleek echter wel dat een hoge mate van achtergrondstroming in het grondwater een negatief effect kan hebben op het effectief kunnen realiseren van een reactieve zone. Voor wat betreft het in te brengen adsorbens lijken suspensies van ijzer- en mangaanoxiden en actief kool het meest geschikt. De keuze van adsorbens is onder meer afhankelijk van redox condities.

In dit rapport wordt het onderzoek beschreven dat is uitgevoerd om de praktische toepasbaarheid van ondergronds zuiveren te bepalen. Dit is gebeurd op basis van modelsimulaties voor de afhankelijkheid van voorkomende hydrologische condities en voorziene injectiecondities. Hierbij is specifiek gekeken naar de condities van enkele specifieke putlocaties, die ook bij de batch en kolomtesten zijn gebruikt. Voor de batchexperimenten is bodemmateriaal van de grondwaterwinning in Heel (WML) genomen. Als mogelijk adsorbens werden ijzerhydroxide, mangaanoxide of granulaire actieve kool (GAC) toegepast. GAC wordt ook in bovengrondse drinkwaterzuiveringen veel toegepast. Voor het inbrengen in de ondergrond zijn de GAC-korrels echter veel te groot. Daarom is er in die experimenten gekozen voor poederkool (powdered activated carbon; PAC), waarvan de deeltjes een veel kleinere diameter hebben (<0,05 mm, terwijl de korrels van GAC een diameter van 1-2 mm hebben). Voor kolomproeven werd materiaal genomen van één locatie van Vitens (Corle) en één van WML (Roosteren). De kolomproeven werden uitgevoerd bij de in het veld heersende condities. In dit project werd Eijbergen als Vitens locatie voor ondergronds zuiveren genomen. Hier gaat het om anoxische omstandigheden, waarbij PAC (powdered activated carbon, PAC met een diameter van < 0,05 mm) als adsorbens werd gebruikt. Als bodemmateriaal werd echter materiaal uit Corle genomen, omdat daar monsters van beschikbaar waren, en dit bodemmateriaal naar verwachting vergelijkbaar is met dat in Eijbergen. Daarnaast werd onder de oxische omstandigheden van Roosteren mangaanoxide als adsorbens toegepast.



## 2 Hydrologische toepassingscondities

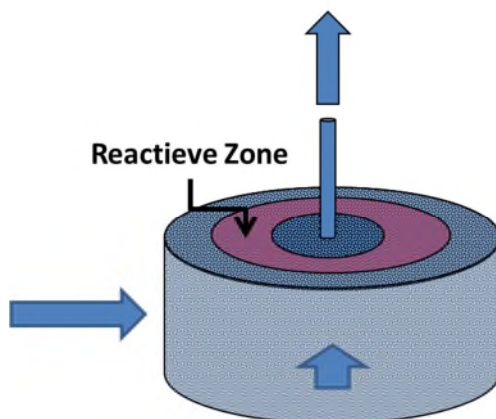
### 2.1 Gebruikte symbolen

In dit hoofdstuk worden de volgende symbolen gebruikt:

$Q_{in}$	=	Infiltratiedebiet [ $m^3/u$ ]
$t_{in}$	=	Injectietijd [ $u$ ]
$L$	=	Filterlengte [ $m$ ]
$V_{in}$	=	Infiltratie volume [ $m^3$ ]
$V^*$	=	Specifiek infiltratie volume ( $V_{in}/L$ ) [ $m^2$ ]
$C_{in}$	=	injectie concentratie [ $kg/m^3$ ]
$r$	=	Theoretische straal van geïnfiltereerde volume/injectiemiddel bij stagnant water [ $m$ ]
$u$	=	Achtergrondstroming [ $m/d$ ]
$d$	=	Verplaatsing door achtergrondstroming tijdens injectie fase ( $v/24*t_{in}$ ) [ $m$ ]
$n$	=	Porositeit [-]
$d_{up}$	=	Verplaatsing van geïnjecteerde front in bovenstroomse richting [ $m$ ]
$d_{down}$	=	Verplaatsing van geïnjecteerde front in benedenstroomse richting [ $m$ ]
$d_{down}^*$	=	Stagnatiepunt benedenstrooms tijdens onttrekking
$A_{up}$	=	Oppervlakte van geïnfiltereerde volume bovenstrooms [ $m^2$ ]
$A_{down}$	=	Oppervlakte van geïnfiltereerde volume benedenstrooms [ $m^2$ ]
$A_{down}^*$	=	Oppervlakte van geïnfiltereerde volume benedenstrooms dat bijdraagt aan verwijdering [ $m^2$ ]

### 2.2 Reactieve zones

Bij ondergronds zuiveren wordt een reactieve zone in de aquifer rond een grondwaterwinput gecreëerd door met de injectie van een volume water een adsorbens in te brengen. In de afwezigheid van regionale grondwaterstroming zal de reactieve zone zich concentrisch rond de winput vormen (Figuur 2-1) en zich al naar gelang de variatie in aquiferpermeabiliteit in de verticale richting verspreiden (Hartog, 2016).



FIGUUR 2-1: SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN HET CONCEPT ONDERGRONDS ZUIVEREN

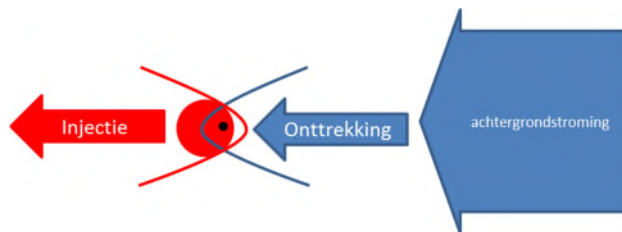
Onder deze condities is het contact tussen de door injectie gecreëerde reactieve zone en het bij onttrekking aangetrokken grondwater optimaal. Bij enige mate van regionale

achtergrondstroming is echter de verwachting dat dit contact minder wordt, waardoor de reactieve zone minder effectief is (Figuur 2-2), afhankelijk van het injectiedebiet en -volume.

In dit hoofdstuk is uitgewerkt wat het effect van achtergrondstroming van het grondwater is op de vorming en ruimtelijke verdeling van de reactieve zone. Hiervoor is gebruik gemaakt van numerieke en analytische rekenmodellen. De mate waarin achtergrondstroming van negatieve invloed is bij het realiseren van de reactieve zone hangt sterk af van de verhouding tussen het injectiedebiet en de achtergrondstroming. Ter kwantificering van de invloed van achtergrondstroming op de vorming van de reactieve zone is eerder een analytische vergelijking afgeleid op basis van de verplaatsing van een cilinder met straal  $r$  (m) door de injectie van een oplossing en de verplaatsing ervan door achtergrondstroming  $d$  (m) tijdens de injectieperiode (Hartog, 2016). Als kader voor de te simuleren scenario's is deze omschreven tot:

$$\frac{r}{d} = \frac{\sqrt{V^*}}{ut_{inj}} \sqrt{\frac{1}{2\pi n}}$$

Op basis van de voorkomende hydrologisch condities zijn verschillende scenario's gedefinieerd. Deze worden verder toegelicht in de volgende paragraaf.



FIGUUR 2-2: PUT IN SITUATIE MET STERKE ACHTERGRONDSTROMING, WAARDOOR BIJ ONTTREKKING VOORAL UIT BOVENSTROOMSE RICHTING GRONDWATER DE PUT BEREIKT, TERWIJL BIJ INJECTIE DE ADSORBENS MET NAME IN BENEDENSTROOMSE RICHTING STROOMT. HIERDOOR WORDT (EEN GROOT DEEL VAN) DE REACTIEVE ZONE BENEDENSTROOMS GECREËERD TERWIJL HET TE ZUIVEREN GRONDWATER MET NAME UIT BOVENSTROOMSE RICHTING KOMT.

### 2.3 Realistische inputparameters voor de modelscenario's

De modelscenario's zijn gebaseerd op de eigenschappen en condities van grondwater winningen ten behoeve van drinkwater in Nederland in het algemeen (Bloemendal en Zaadnoordijk, 2016) en voor de winningslocatie Heel van WML in het bijzonder, omdat eerder onderzoek naar de toepasbaarheid van ondergronds zuiveren (Hartog, 2016) aangaf dat de achtergrondstroming op die locatie mogelijk verstorend zou kunnen werken.

#### *Grondwaterstroming (u)*

De snelheid van de natuurlijke grondwaterstroming in Nederland varieert veelal tussen 0 tot 100 m/j. Omdat de grondwaterstromingsnelheid die voorkomt bij Heel exceptioneel hoog is (tot ca 1000 m/j ~ 3m/d) is deze als bovengrens voor de modelscenario's gebruikt. De

modelsenario's zijn bij de volgende achtergrondstromingen ( $u$ ) uitgevoerd:  $u$ : 0; 0,03; 0,1; 0,3 ; 1; 3 m/d

#### Specifiek infiltratie volume ( $V^*$ )

Het effect van achtergrondstroming hangt af van het injectievolume ten opzichte van de putfilterlengte. Om de uitkomsten te kunnen doorvertalen naar andere locaties, worden de resultaten beoordeeld op basis van het specifieke opslag volume, het aantal  $m^3$  dat per meter filterlengte wordt geïnfiltrerd. De range aan relevante waarden is bepaald op basis van de infiltratie volumes ( $V$ ) die eerder aannemelijk zijn bevonden voor ondergronds zuiveren (Hartog, 2016).  $V$ : 2000, 4000, 8000  $m^3$ . Filterlengten van 10, 20 en 40 meter zijn beschouwd (op Heel variërend tussen de 15 en 23 m). De resulterende range in waarden voor het specifieke infiltratie volume ( $V^*$ ) varieert van 50 tot 800  $m^2$  (Tabel 2-1).

TABEL 2-1: OPSLAGVOLUME ( $M^3$ ) PER METER FILTER LENGTE ( $M^2$ ) VOOR VERSCHILLENDE COMBINATIES VAN  $L$  EN  $V$

$V[m^3]$	2000	4000	8000
$L[m]$			
40	50	100	200
20	100	200	400
10	200	400	800

#### Injectietijd ( $t_{in}$ )

De injectietijd is een afgeleide van injectievolume en - debiet, Tabel 2-2. Bekend is dat de te realiseren injectiedebieten gewoonlijk lager zijn dan de onttrekkingsdebieten voor een bepaalde put, maar algemene gegevens daarvoor zijn er niet. Daarom is aangenomen dat met een voldoende grote range aan onttrekkingsdebieten ook de injectiedebieten gedekt worden. Het maximale onttrekkingsdebiet van de bronnen op Heel varieert tussen de 100 en 185  $m^3/uur$ . Bij andere waterbedrijven komen ook bronnen voor met een kleinere capaciteit; een grotere capaciteit bestaat maar is niet gangbaar. Daarom zijn debietwaarden ( $Q$ ) beschouwd van 25, 50, 100 en 200  $m^3/u$ . Deze leverden samen met de range aan injectievolumes injectietijden van 10 tot 320 uur (13,3 dagen).

TABEL 2-2: INJECTIETIJD [UUR] VOOR VERSCHILLENDE COMBINATIES VAN  $Q$  EN  $V$

$V[m^3]$	2000	4000	8000
$Q_{in}[m^3/u]$			
25	80	160	320
50	40	80	160
100	20	40	80
200	10	20	40

## 2.4 Modelopzet

Om de ondergrondse dynamiek goed te beschrijven is een geohydrologisch model gebruikt dat de processen in de aquifer kan simuleren. Hiervoor zijn MODFLOW en MT3DMS (Zheng and Wang, 1999) toegepast. Dit zijn beide gevestigde modellen die veel worden toegepast bij het simuleren van stroming en transport in grondwater.



De volgende modelopbouw is gehanteerd;

- De looptijd van het model is  $t_{inj}$ . De tijdstap 1 uur. Er wordt stationair gerekend.
- Verticale discretisatie; injectie vindt plaats in 1 modellaag.
- Horizontale discretisatie is 1x1m ter plaatse van de bron, de cellen groeien logaritmisch naar 10x10 meter aan de rand van het model.  
Om te voorkomen dat randvoorwaarden de modelresultaten beïnvloeden zijn enkele test runs uitgevoerd met verschillende groottes van het model. De resultaten weken niet significant (<1%) af na een afstand van 0,5km rondom de infiltratie bron. Het model is dus 1000x1000 m.
- De doorlatendheid die is toegepast is 25 m/d. De stijghoogten op de randen van het model zijn zodanig aangepast dat de vereiste grootte van grondwaterstroming optreedt.
- Anisotropie factor = 5
- Concentratie van injectie is 100. Voor de bepaling van de verplaatsing/verspreiding van de reactieve zone met MODFLOW moet een grenswaarde worden vastgesteld. Op basis van de situatie zonder grondwaterstroming blijkt dat bij een grenswaarde van 50 de verspreiding in het numerieke model goed overeenkomt met de analytische berekening van de verspreiding. Daarom wordt de grenswaarde van 50 gebruikt voor het vaststellen van de boven- en benedenstroomse verspreiding van het infiltraat in de MODFLOW simulaties.

#### 2.4.1 Beoordeling modelresultaten

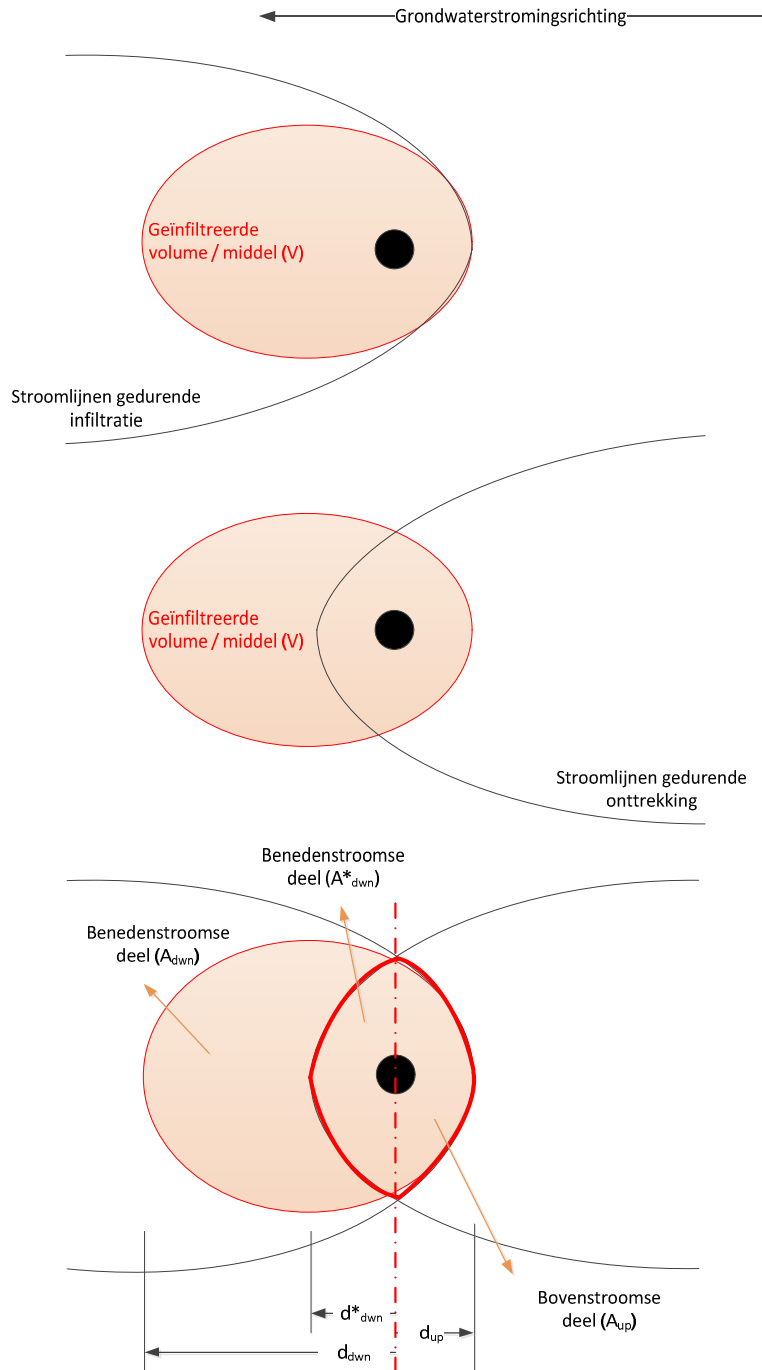
Door de grondwaterstroming zal het geïnfilterde volume zich vooral in benedenstroomse richting verplaatsen, terwijl bij onttrekking het meeste water van bovenstrooms naar de bron toestroomt. Hierdoor wordt het geïnfilterde volume dat bijdraagt gereduceerd. Door rekening te houden met het stagnatiepunt gedurende onttrekking kan inzichtelijk worden gemaakt welk deel van het geïnfilterde volume bijdraagt aan verwijdering gedurende onttrekking, en daarbij kan dan ook inzichtelijk worden gemaakt welk deel significant (bovenstroomse deel) en welk deel maar beperkt (benedenstroomse deel) bijdraagt aan verwijdering, zie Figuur 2-3. De efficiëntie van de infiltratie actie wordt daarom uitgedrukt in 2 waarden; 1) het percentage van de reactieve zone dat bijdraagt aan verwijdering tijdens onttrekking, en 2) het percentage van de reactieve zone bovenstrooms van de bron dat bijdraagt aan verwijdering tijdens onttrekking.

Op basis van scenario's kan de verwachte verspreiding bovenstrooms en benedenstrooms worden bepaald. Uit de simulaties moet volgen tot hoe ver het injectiemiddel daadwerkelijk bovenstrooms geraakt onder verschillende omstandigheden. Hiervoor wordt de oppervlakte van de "footprint" van het infiltratie middel bovenstrooms en benedenstrooms, dat bijdraagt aan verwijdering tijdens onttrekking, bepaald en afgezet tegen de oppervlakte van de footprint van het totaal geïnfilterde volume.

Het stagnatiepunt is afhankelijk van het onttrekkingsdebiet, dus om een uitspraak te kunnen doen over in welke mate het geïnfilterde volume ook daadwerkelijk bijdraagt aan verwijdering is het van belang om ook inzichtelijk te maken met welk debiet grondwater wordt onttrokken gedurende de productiefase.

- De basis case is dat het onttrekkingsdebiet gelijk is aan het infiltratie debiet.
- In de praktijk is infiltreren vaak lastiger dan onttrekken. Daarom wordt ook gekeken wat het effect van een 25% groter onttrekkingsdebiet is op de bijdrage aan de verwijdering.
- Om het negatieve effect van de grondwaterstroming te compenseren is het juist wenselijk om met een kleiner debiet te onttrekken dan te infiltreren. Om aan de

vraag aan drinkwater te kunnen voldoen zal het in de praktijk niet altijd mogelijk zijn, maar op sommige productielocaties mogelijk wel. Daarom wordt ook verkend wat het effect van een 25% kleiner onttrekkingsdebiet is op de bijdrage aan de verwijdering.



FIGUUR 2-3. SCHEMATISCH OVERZICHT VAN EFFECT VAN INFILTRATIE EN ONTTREKKING BIJ ACHTERGRONDSTROMING, MET BEGRENZING VAN STROOMLIJNEN GEDURENDE INJECTIE EN ONTTREKKING.

### 2.4.2 Analytische toetsing door superpositie

In aanvulling op de numerieke simulaties wordt de verspreiding en mate van bijdrage aan verwijdering ook analytisch bepaald. Dit is om inzichtelijk te krijgen in hoeverre een vereenvoudigde analytische oplossing afwijkt van de numerieke, zodat voor andere situaties dan de gesimuleerde ingeschat kan worden wat de waarde van een eerste inschatting is. De verspreiding wordt berekend door de individuele verplaatsingen bij elkaar op te tellen.

$$r = \sqrt{\frac{V}{n\pi L}}$$

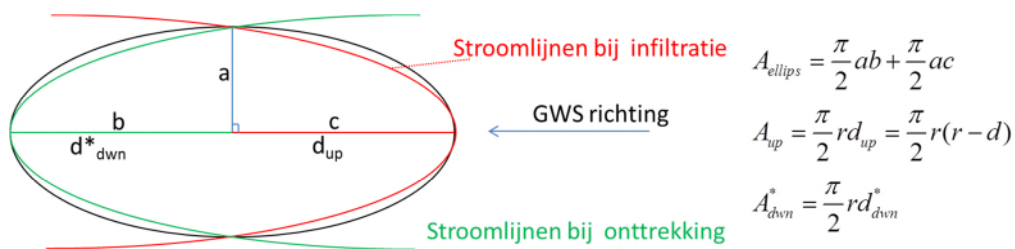
$$d = vt_{inj}$$

$$d_{up} = r - d$$

$$d_{down} = r + d$$

$$d_{down}^* = \frac{Q}{2\pi uL} \quad (d_{down}^* = \text{stagnatiepunt})$$

Door de stroomlijnen in de nabije omgeving als ellips te beschouwen kan de oppervlakte van de verspreiding worden bepaald. Deze benadering komt overeen met de vorm van de stroomlijnen voor de verspreiding van het oppervlak van geïnfilterde middel bovenstrooms en de onttrekking van benedenstrooms.  $a = r$



FIGUUR 2-4. SCHEMATISATIE VAN STROOMLIJNEN NAAR ELLIPS, SNIJPUNT VAN A, B EN C IS BRONLOCATIE

## 2.5 Modelresultaten

Aan de hand van de scenario's is voor verschillende debieten en verschillende specifieke infiltratie volumes de efficiëntie bepaald. Voor elke simulatie is bepaald welk deel van de reactieve zone tijdens onttrekking bijdraagt aan de verwijdering, waarbij onderscheid is gemaakt tussen welk deel zich daarvan bovenstrooms van de bron bevindt.

### 2.5.1 Geen regionale grondwaterstroming

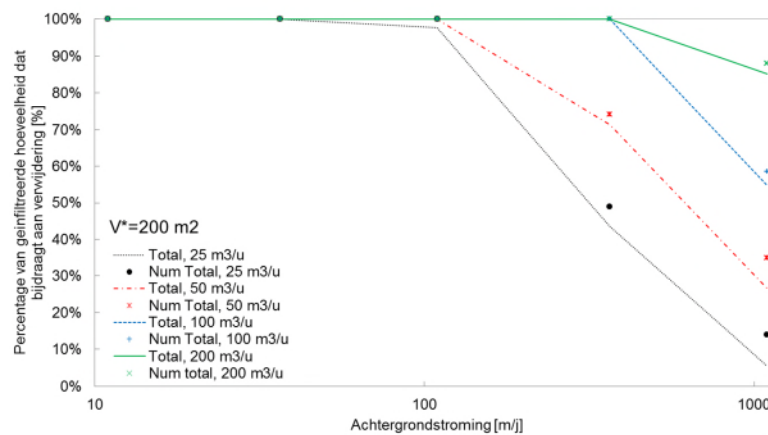
In de situatie dat er geen regionale grondwaterstroming is, is de verspreiding tijdens infiltratie en toestroming tijdens onttrekking radiaal. De reactieve zone draagt volledig bij aan verwijdering aan het onttrokken grondwater. De verschillen tussen de numerieke en analytische methoden zijn verwaarloosbaar klein (<1%). De snelheid waarmee wordt geïnfiltererd heeft geen effect op de mate van verspreiding. Ook de verschillende filterlengten en opslag volume combinaties met hetzelfde specifieke opslag volume geven verwaarloosbaar kleine verschillen in uitkomsten.

## 2.5.2 Met regionale grondwaterstroming

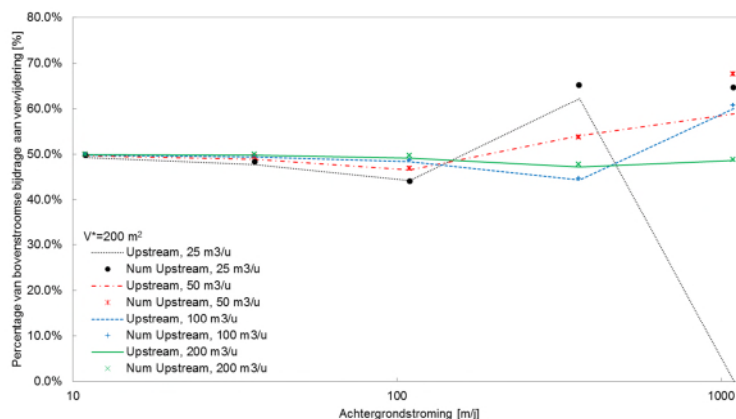
### 2.5.2.1 Effect van infiltratiedebiet op rendement

Om het effect van het injectiedebiet op de efficiëntie van de reactieve zone inzichtelijk te maken is voor een constant specifiek opslag volume ( $V^*=200 \text{ m}^2$ ) voor verschillende achtergrondstromingen en injectiedebieten de efficiëntie bepaald (Figuur 2-5). Hierbij is het onttrekkingsdebiet gelijk gehouden aan het infiltratiedebiet. Uit de resultaten blijkt dat bij een grondwaterstromingsnelheid kleiner dan 100 m/jaar de achtergrondstroming praktisch niet verlagend werkt op de efficiëntie (>95%); de gecreëerde reactieve zone draagt volledig bij aan de verwijdering tijdens onttrekken. Vanaf 100 m/j neemt voor elk infiltratie debiet de bijdrage van het bovenstroomse deel significant af, met name voor kleine injectiedebieten. De efficiëntie gaat naar nul bij 1000 m/j achtergrondstroming voor een injectiedebiet van 25  $\text{m}^3/\text{u}$ , terwijl voor 200  $\text{m}^3/\text{u}$  de efficiëntie van de reactieve zone nog 90% bedraagt.

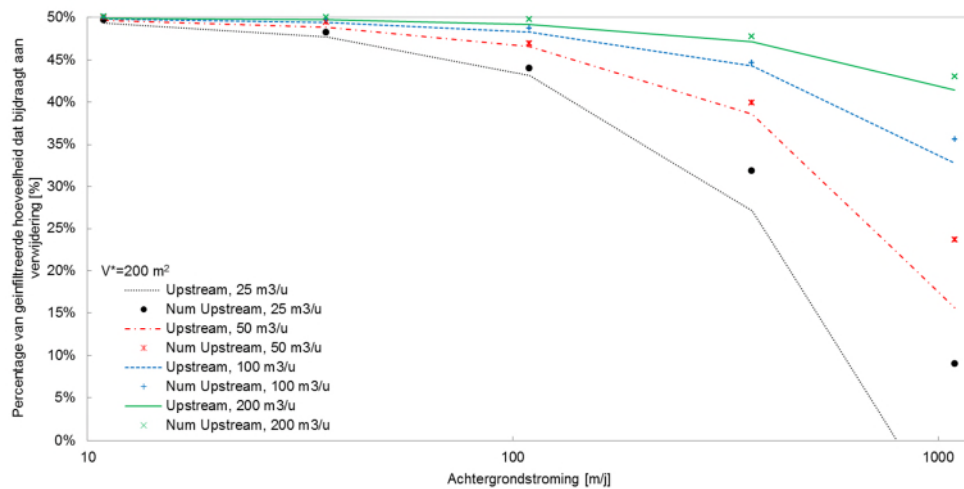
(Aup+Adown)/Atot:



Aup/( Aup +Adown):



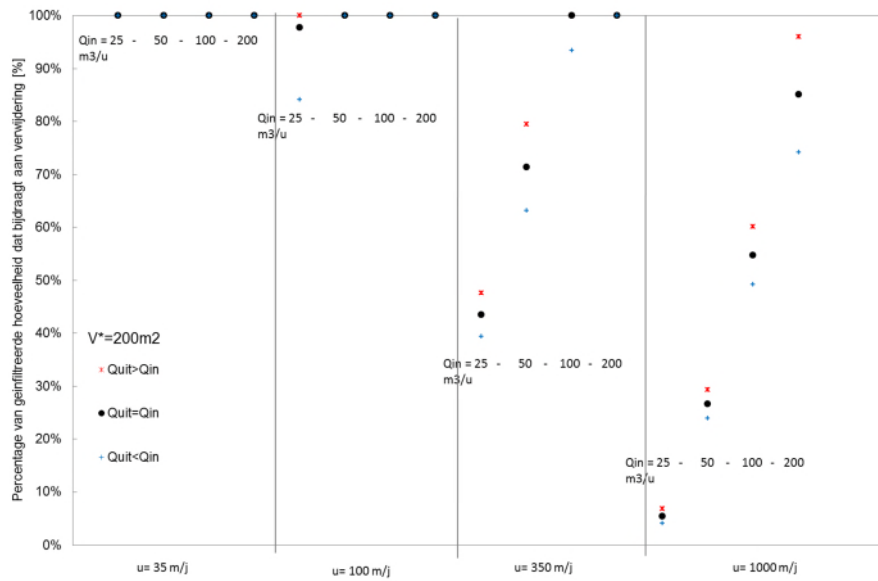
(Aup)/Atot:



FIGUUR 2-5 EFFICIËNTIE VAN REACTIEVE ZONE VOOR NUMERIEKE (PUNTEN) EN ANALYTISCHE (LIJNEN) SIMULATIES MET VERSCHILLENDE ACHTERGRONDSTROMINGEN EN INFILTRATIE DEBIETEN. BOVEN: DEEL VAN DE REACTIEVE ZONE DAT DOORSTROOMD WORDT DOOR ONTTROKKEN GRONDWATER. ONDER: DEEL VAN BOVENSTROOMSE DEEL VAN REACTIEVE ZONE DAT DOORSTROOMD WORDT DOOR ONTTROKKEN GRONDWATER.

### 2.5.2.2 Effect van verschillende debieten bij injectie en onttrekking

Bij lage achtergrondstroming heeft een hoger of lager onttrekkingsdebiet dan infiltratie geen effect op de efficiëntie (Figuur 2-6). Op de meeste plekken in Nederland maakt het dus niet uit als er met een lager debiet wordt geïnfiltererd dan onttrokken. Vanaf stromingsnelheden groter dan 100 m/j begint dit echter wel effect te hebben. Bij een hoge achtergrondstroming kan de efficiëntie significant worden beïnvloed met hoge infiltratie- en onttrekkingsdebieten. Een hoger onttrekkings- dan infiltratiedebiet vergroot de efficiëntie omdat geïnfiltererd water dat is afgestroomd met een hoger debiet toch kan worden onttrokken.

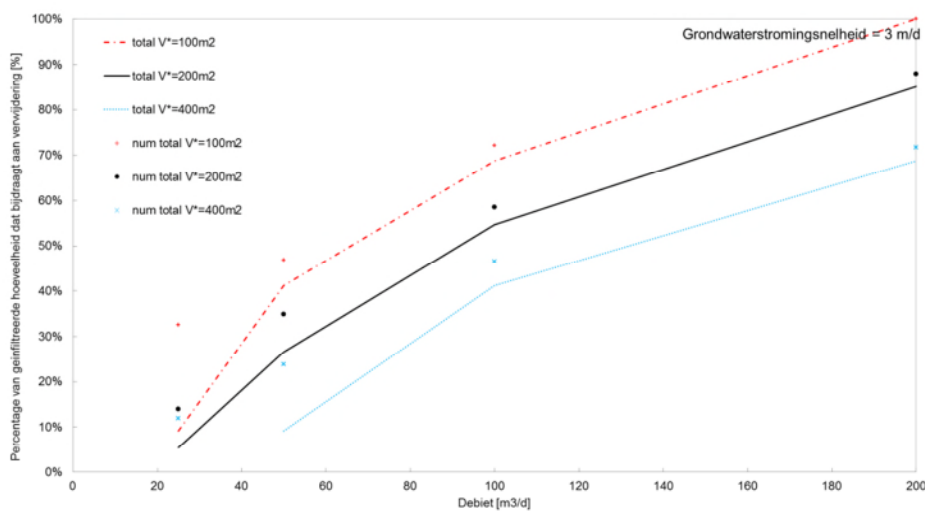


FIGUUR 2-6. RESULTATEN NUMERIEKE SIMULATIES MET VERSCHILLENDE ACHTERGRONDSTROMINGEN EN INFILTRATIE- EN ONTTREKKINGSDEBIETEN.

**2.5.2.3 Effect van verschillende infiltratievolumes**

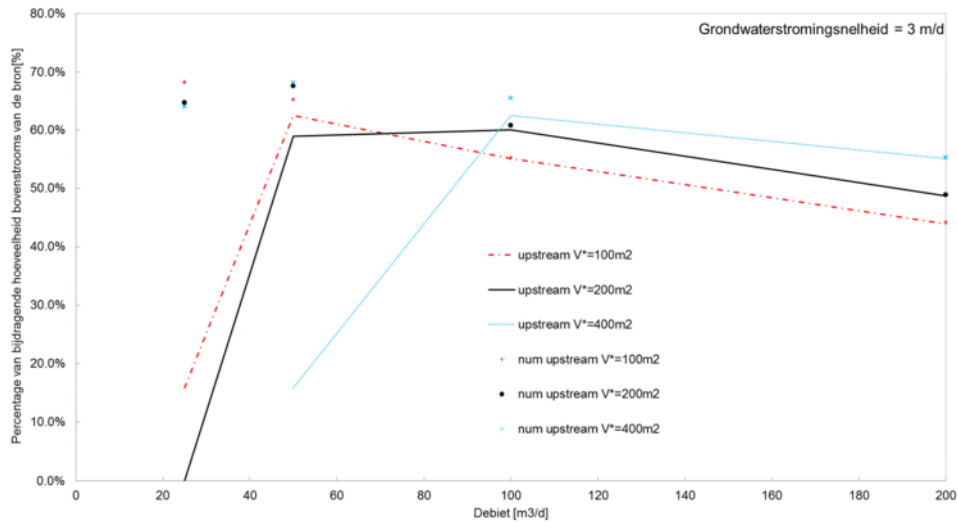
In Figuur 2-7 zijn de resultaten opgenomen van simulaties met verschillende specifieke infiltratievolumes bij hoge grondwaterstromingsnelheid. Hieruit blijkt dat de reactieve zone het meest wordt benut bij lage specifieke infiltratievolumes. Dit is omdat op kortere afstand van de put de radiale stromingsnelheid relatief hoog is en daardoor minder gevoelig voor achtergrondstroming. Om dezelfde reden geniet het de voorkeur om met zo hoog mogelijke snelheid te infiltreren.

$(A_{up} + A_{down}) / A_{tot}$ :

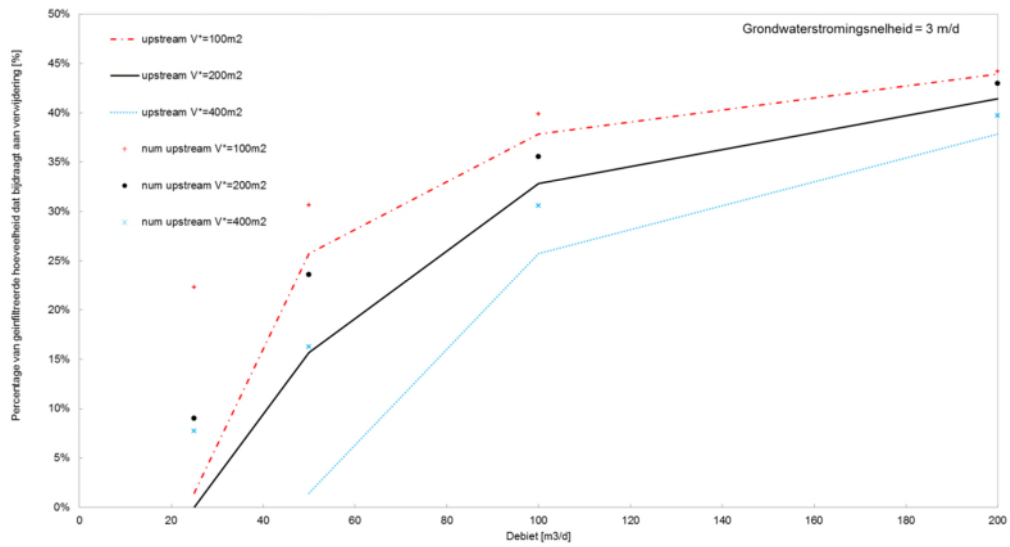




Aup/( Aup +Adown)



Aup/( Adown):



FIGUUR 2-7. RESULTATEN VAN NUMERIEKE EN ANALYTISCHE SIMULATIES VOOR VERSCHILLENDE INFILTRATIE VOLUMES

### 2.5.3 Numeriek vs. analytisch

Uit de resultaten in Figuur 2-5 en Figuur 2-7 blijkt dat het verschil tussen de numerieke en analytische berekeningswijzen beperkt is. De analytische berekeningen geven een lagere efficiëntie dan de numerieke en alleen bij zeer hoge achtergrondstromingssnelheid zijn de afwijkingen significant.

## 2.6 Conclusies voor modelsimulaties

De achtergrondstromingssnelheden van grondwater die gangbaar zijn in Nederland leveren geen problemen op voor de effectiviteit van het inbrengen van adsorbens ten behoeve van ondergronds zuiveren.

Voor locaties met exceptioneel hoge stromingssnelheden van het grondwater is de effectiviteit van een injectie wel een aandachtspunt. De beste efficiëntie wordt bereikt door periodiek met een zo hoog mogelijk injectiedebiet een klein volume met adsorbens te injecteren. De frequentie van zo'n actie is afhankelijk van de mate van de levensduur van het adsorbent.

Door het in bovenstroomse richting geïnfilterde deel van het adsorbent komen tijdens onttrekking meer stroombanen dan door het benedenstroomse deel. Daarom is de oppervlakte van de "footprint" van het geïnfilterde volume een vereenvoudigde maat voor de efficiëntie van een injectie ten behoeve van ondergronds zuiveren. Naarmate dit deel kleiner is, neemt de mate waarin onttrokken water ondergronds gezuiverd is af. Omdat dit een niet-lineair effect is, is op basis van de resultaten van dit onderzoek de voorzichtige conclusie getrokken dat tot 50-100 m/j er beperkte nadelige effecten te verwachten zijn.

Een eerste goede inschatting of er rekening moet worden gehouden met de achtergrondstroming bij de effectiviteit van een infiltratie kan met de in dit onderzoek beschreven analytische methode worden verkregen.



## 3 Verwijdering in batchexperimenten

### 3.1 Doel van de experimenten

In deze batchexperimenten is geprobeerd een indicatie te krijgen van de mogelijkheden om met behulp van ijzer-, mangaanoxide of granulaire kool organische microverontreinigingen te verwijderen. Hierbij werd geen onderscheid gemaakt tussen adsorptie van de stoffen en biodegradatie. Voor deze experimenten is gebruik gemaakt van bodemmateriaal van pompstation Heel (WML). Onder natuurlijke omstandigheden is het aandeel mangaanoxides in de bodem meestal <0,1%, waardoor uit dit experiment een eventueel gunstig effect van  $\text{MnO}_2$  duidelijk moet worden.

### 3.2 Materiaal en methoden

Deze experimenten werden uitgevoerd in flessen, waaraan 150 g bodemmateriaal van de grondwaterwinning in Heel werd toegevoegd. Dit betrof materiaal uit de oever. Hieraan werd 15 g van één van onderstaande “adsorbentia” toegevoegd:

- Ijzerhydroxide ( $\text{FeOOH}$ ). Sigma Aldrich Nederland
- Mangaanoxide ( $\text{MnO}_2$ ). Sigma Aldrich Nederland
- Granulaire actieve kool (GAC), Norit Row 0.8 Supra. Deze kool was afkomstig uit een actieve koolfilter in Heel, waar een “empty bed contact time” (EBCT) van 20 min. wordt gehanteerd. De actuele standtijd van de kool was in Heel was 1 maand tot 3 jaar.

Vervolgens werd aan deze flessen 400 ml standaardoplossing toegevoegd, bestaande uit kraanwater en daaraan toegevoegde organische microverontreinigingen. Voor aerobe condities werd standaardoplossing A gebruikt en voor anaerobe condities standaardoplossing B (zie Tabel 3-1). Voor de anaerobe condities met  $\text{FeO}_x$  en  $\text{MnO}_x$  werd 10 mg  $\text{Fe(II)}$  toegevoegd in de vorm van  $\text{FeCl}_2$ , om ijzerreducerende condities in het grondwater te simuleren.

De flessen werden geïncubeerd op een temperatuur van 25°C. De verwijdering van pyrazool en geneesmiddelen werd drie en elf dagen na de start van het experiment geanalyseerd.

TABEL 3-1: Overzicht van de onderzochte experimentele condities. Standaardoplossing A bevatte 400 mL kraanwater, met daarin 25 µg pyrazool /L en 5 µg metformine /L. Standaardoplossing B was gelijk aan A, met daaraan toegevoegd 10 mg Fe(II) in de vorm van FeCl<sub>2</sub>. De concentraties van de andere geneesmiddelen waren 1 µg/L. Het medium bestond uit 150 g zand met eventueel daaraan toegevoegd 15 g adsorbens. Monsternamen na 3 en 11 dagen.

Redox	medium	standaardoplossing
aerob	Zand	A
	Zand + FeO <sub>x</sub>	A
	Zand + MnO <sub>x</sub>	A
	Zand + GAC	A
anaerob	Zand + FeO <sub>x</sub>	B
	Zand + MnO <sub>x</sub>	B
	Zand + FeO <sub>x</sub>	B

### 3.3 Resultaten en discussie

#### 3.3.1 Redox condities

In Tabel 3-2 worden de gemeten concentraties ijzer(II), mangaan, DOC en nitraat weergegeven. Mangaanconcentraties liggen over het algemeen een factor 9 - 13 keer hoger onder anaerobe condities vergeleken met aerobe condities. De toename van de totaal mangaanconcentratie wijst erop dat mangaan reducerende condities heersen in de anaerobe batchproeven. Mangaan(IV)oxide kan worden gereduceerd door Fe(II), waarbij twee ijzer(II) ionen nodig zijn om 1 mangaan(IV) ion te reduceren tot Mn(II). Met de aan de anaerobe batchproeven toegevoegde 10 mg/L Fe(II) kan dus theoretisch 5 mg/L Mn(II) uit mangaan(IV)oxide gemobiliseerd worden. De mangaanconcentraties zijn echter lager, mogelijk door adsorptie van ijzer(II) en/of mangaan(II). Opvallend is dat de mangaanconcentraties relatief hoog zijn in de onbehandelde zandmonsters. Waarschijnlijk geeft dat de reductie van natuurlijk aanwezige mangaanoxiden aan. Opgelost Fe(II) wordt ondanks de toevoeging van Fe(II)Cl<sub>2</sub> in geen van de anaerobe batchtesten aangetroffen. Wellicht komt dit door adsorptie van ijzer, maar omdat de betrouwbaarheid van de analyse mogelijk is aangetast, is dat niet zeker. Wel geeft deze observatie aan dat in Fe(II) houdend grondwater de toevoeging van mangaanoxides minder effectief is omdat deze (deels) weer verdwijnen. Daarnaast kan de toename van mangaan in het onttrokken als gevolg van de reductie van mangaanoxiden door Fe(II) tot ongewenste verhoging van mangaanconcentraties in het ruwwater leiden. Daarom is er besloten in het kolomexperiment mangaanoxiden te testen onder oxische omstandigheden, condities waarvan bekend is dat mangaanoxiden tot versterkte afbraak van organische microverontreinigingen kunnen leiden.

Nitraat is niet gemeten in de verschillende batches. Daarom is het moeilijk de heersende redox conditie in de flessen vast te stellen.

TABEL 3-2: MANGAAN, IJZER(II), DOC EN NITRAATMETINGEN TIJDENS EXPERIMENTEN (NUMMERS 1 EN 2 VERWIJZEN NAAR DUPLO-EXPERIMENTEN)

	Fles	Mn na aanzuren (mg/L)	DOC (mg C/L)	Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	N (mg/L)
aerob	Oplossing A	<0.005	<0.20 (0,17)	<0,02 <sup>a,b</sup>	5,52 <sup>c</sup>	1,25 <sup>c</sup>
	Oplossing B	0.005	4,3	0,95 <sup>a,b</sup>	5,29 <sup>c</sup>	1,19 <sup>c</sup>
	Blanco	<0.005	-	<0,02 <sup>a,b</sup>	-	-
	Zand 1	0.209	-	<0,02 <sup>a,b</sup>	-	-
	Zand 2	0.082	-	<0,02 <sup>a,b</sup>	-	-
	FeO <sub>x</sub> 1	0.057	-	<0,02 <sup>a,b</sup>	-	-
	FeO <sub>x</sub> 2	0.026	-	<0,02 <sup>a,b</sup>	-	-
	MnO <sub>x</sub> 1	0.153	-	<0,02 <sup>a,b</sup>	-	-
	MnO <sub>x</sub> 2	0.066	-	<0,02 <sup>a,b</sup>	-	-
	GAC1	0.055	-	<0,02 <sup>a,b</sup>	-	-
Anaerob	Zand 1	1.36	-	<0,02 <sup>a,b</sup>	-	-
	Zand 2	1.14	-	<0,02 <sup>a,b</sup>	-	-
	FeO <sub>x</sub> 1	0.515	-	<0,02 <sup>a,b</sup>	-	-
	FeO <sub>x</sub> 2	0.491	-	<0,02 <sup>a,b</sup>	-	-
	MnO <sub>x</sub> 1	0.896	-	<0,02 <sup>a,b</sup>	-	-
	MnO <sub>x</sub> 2	1.91	-	<0,02 <sup>a,b</sup>	-	-

<sup>a</sup> De houdbaarheidstermijn van de monsterverpakking is overschreden. Dit is mogelijk van invloed op de betrouwbaarheid van de analyse.

<sup>b</sup> De houdbaarheidstermijn van het monster is overschreden. Dit is mogelijk van invloed op de betrouwbaarheid van de analyse. Houdbaar 7 dagen bij aanzuren. Maandag 23 November + Donderdag 26 November monstername, direct verstuurd, acceptatie Vitens vrijdag 27 November. Vrijdag 4 December monstername, direct verstuurd, acceptatie Vitens maandag 7 December 2015.

<sup>c</sup> De houdbaarheidstermijn van het monster is overschreden. Dit is mogelijk van invloed op de betrouwbaarheid van de analyse. Houdbaarheid nitraat 1 dag. Invriezen -18°C maand. Dinsdag 17 November monstername, monsters ingevroren, acceptatie Vitens donderdag 26 November. Vrijdag 4 December monstername, direct verstuurd, acceptatie Vitens maandag 7 December 2015

N.B. Oorspronkelijk waren twee monster genomen van GAC onder aerobe condities. Blijkbaar is er met één van de monsterflesjes wat misgegaan, want uiteindelijk hebben we alleen resultaat van monster 1. Verder was eerst de gedachte dat onder anaerobe omstandigheden normaal geen GAC wordt toegepast, en bestond bovendien de verwachting dat er geen verschil zou zijn in de structuur van GAC voor adsorptie onder anaerobe en aerobe condities. Natuurlijk is het wel mogelijk, en zelfs waarschijnlijk, dat er andere micro-organismen op het GAC actief worden onder anaerobe en aerobe condities, maar of dat verschil binnen de duur van dit experiment zichtbaar zou worden was zeer de vraag. Daarom is besloten om de batch experimenten met GAC alleen onder aerobe condities uit te voeren. Later zijn de kolomexperimenten met GAC juist wel onder anaerobe condities uitgevoerd.

### 3.3.2 Effect van dosering FeO<sub>x</sub>, MnO<sub>x</sub> en GAC

Tabel 3-3 laat het verschil in verwijdering zien tussen een fles gevuld met alleen zand en water, en een fles gevuld met zand, water en FeO<sub>x</sub> of MnO<sub>x</sub>. Het doseren van FeO<sub>x</sub> heeft een positief effect op de verwijdering van salbutamol, lincomycine, en naproxen, maar een negatief effect op de verwijdering van clenbuterol, furosemide, diatrizoïnezuur, diclofenac, sulfachloropyridazine en sulfamethoxazool. Het toevoegen van FeO<sub>x</sub> lijkt alleen effect te hebben op geladen medicijnen. Dit wordt mogelijk veroorzaakt door de lading van ijzerhydroxides, die kan variëren (van positief bij lage pH tot negatief bij hoge pH). Voor de positief geladen stoffen geldt dat het doseren van FeO<sub>x</sub> een positief effect heeft op de meer polaire verbindingen (salbutamol met Log D = -1,44 en Lincomycine met Log D = -1,31) en



een negatief effect op de minder polaire verbindingen (clenbuterol met  $\text{Log } D = -0,02$ ). Voor de negatief geladen medicijnen is geen trend vast te stellen.

Het toevoegen van  $\text{MnO}_x$  heeft onder aerobe condities op minder stoffen effect dan het toevoegen van  $\text{FeO}_x$ , en een positief effect (17%) kan alleen worden waargenomen op de verwijdering van naproxen.

Het doseren van GAC heeft een positief effect op de verwijdering van alle medicijnen en pyrazool (totale verwijdering  $\geq 97\%$  voor alle stoffen). Dit was ook te verwachten, omdat in een parallel experiment (Hijnen et al., 2016) de verwijdering van pyrazool met granulair actieve kool ongeveer 75 – 89% was. In ditzelfde experiment is de verwijdering van pyrazool in een biologisch actieve fles vergeleken met een fles waarin de biologie onderdrukt werd. Dit gebeurde door in een autoclaaf het geheel gedurende 15 min. bij  $121^\circ\text{C}$  te verhitten (Hijnen et al., 2016). Door de biologie te onderdrukken, liep de pyrazool verwijdering terug. Dit geeft aan dat de biologische omzetting van pyrazool een grote rol kan spelen naast sorptie bij de verwijdering van deze stof. Het is goed mogelijk dat dit ook geldt voor medicijnen.

### 3.3.3 Effect van redox in zand, zand + $\text{FeO}_x$ en zand + $\text{MnO}_x$

De resultaten van enkele batchtesten zijn weergegeven in Tabel 3-3 en Tabel 3-4. In Tabel 3-3 wordt het effect van het toevoegen van ijzer- of mangaanoxide, of GAC op de verwijdering van verontreinigingen door zand onder aerobe condities weergegeven. In Tabel 3-4 wordt het effect van anaerobiciteit op deze verwijdering weergegeven.

Voor de batchtesten met alleen zand is de verwijdering van salbutamol, clenbuterol, atenolol, metoprolol, paracetamol, furosemide, diclofenac, sulfachloropyridazine, en sulfamethoxazool beter onder aerobe condities dan onder anaerobe condities. Voor carbamazepine en metronidazool geldt het omgekeerde. Voor de overige medicijnen is geen verschil waar te nemen. Er is geen verband gevonden tussen de verbeterde/verslechterde verwijdering van stoffen en hun hydrophobiciteit, lading en molecuulmassa.

De verwijdering van lincomycine, tramadol, atenolol, metoprolol, pentoxifylline, paracetamol, furosemide, naproxen, sulfachloropyridine, en sulfamethoxazool verloopt beter onder aerobe condities dan onder anaerobe condities in het geval van zand met  $\text{FeO}_x$ . Alleen voor metronidazole verloopt de verwijdering beter onder anaerobe condities. Er is geen verband gevonden tussen de verbeterde/verslechterde verwijdering van stoffen en hun stoffeigenschappen (hydrophobiciteit, lading en moleculair gewicht).

In het geval van zand met  $\text{MnO}_x$ , loopt de verwijdering van salbutamol, clenbuterol, tramadol, metoprolol, paracetamol, furosemide, naproxen, diclofenac, sulfachloropyridazine, en sulfamethoxazool beter onder aerobe condities dan anaerobe condities. Trimethoprim, diatrizoïnezuur en metronidazool worden beter verwijderd onder anaerobe condities dan onder aerobe condities. Er is geen verband gevonden tussen de verbeterde/verslechterde verwijdering van stoffen en hun hydrophobiciteit, lading en moleculair gewicht, maar dat wil niet zeggen dat andere eigenschappen, zoals de aanwezigheid van functionele groepen, aromatische ringen, koolstofketens en de mogelijkheid waterstofbruggen te vormen, hier geen belangrijke rol in gespeeld kunnen hebben.

TABEL 3-3: Effect van toevoegen FeO<sub>x</sub>, MnO<sub>x</sub> en GAC ten opzichte van alleen zand op verwijdering geneesmiddelen in aerobe batchproeven

Stof	MW	Log K <sub>ow</sub>	Log D	Lading bij pH 7	pKa	Verwijdering door zand (%)	Effect toevoegen Fe-Ox (%)*	Effect toevoegen Mn-Ox (%)*	Effect toevoegen GAC (%)*
Metformine	129	-0,92	-5,06	2	10,27; 12,33	83	-6	-1	+14
Sotalol	272	-0,4	-2,8	1	9,43; 10,07; 14,10	47	-7	0	+52
Salbutamol	239	0,34	-1,44	1	9,40; 10,12; 14,18; 15,15	29	23	-3	+70
Lincomycine	407	-0,32	-1,31	1	7,97; 12,37; 12,97; 13,56; 14,54; 15,11	19	11	2	+80
Clenbuterol	276	2,33	-0,02	1	1,40; 9,63; 14,06; 17,84	68	-25	-8	+31
Pindolol	248	1,69	-0,56	1	9,67; 14,09; 16,66	98	-2	0	+1
Propranolol	259	2,58	0,34	1	9,67; 14,09	91	0	0	+8
Tramadol	263	2,45	0,35	1	9,23; 13,80	60	5	1	+39
Trimethoprim	290	1,28	0,89	1	7,16; 17,33	81	6	-2	+18
Venlafaxine	277	2,74	0,97	1	8,91; 14,42	97	1	1	+2
Atenolol	266	0,43	-1,85	0	9,67; 14,08; 15,95	63	4	1	+37
Metoprolol	267	1,76	-0,47	0	9,67; 14,09	79	-6	-3	+20
Cyclophosphamide	261	0,1	-0,17	0	0,02; 12,08	5	-5	2	+94
Ifosfamide	261	0,1	-0,16	0	13,94	0	0	0	+99

Pentoxifylline	278	0,23	0,2	0	19,64	90	1	1	+9
Pyrazool	68	0,28	0,3	0	2,17; 14,76	7	-3	-3	+92
Paracetamol	151	0,91	0,87	0	9,46; 16,65	98	-1	0	+1
Fenazon	188	1,22	1,1	0	0,37	2	2	9	+97
Propyfenazon	230	2,35	2,24	0	0,76	0	0	0	+99
Carbamazepine	236	2,77	2,64	0	15,96	12	-6	9	+87
Furosemide	331	1,75	-1,08	-1	4,25; 9,83; 16,96	86	-38	-3	+13
Diatrizoïnezuur	614	2,89	-0,13	-1	2,17; 11,84; 12,51	30	-30	-4	+69
Naproxen	230	2,99	0,32	-1	4,19	0	17	21	+99
Diclofenac	296	4,26	1,65	-1	4,00; 16,40	65	-46	4	+35
Sulfachloropyridazine	285	0,85	0,42	0(28%) en -1(72%)	2,02; 6,60	90	-28	2	+9
Sulfamethoxazool	253	0,79	0,15	0 (13%) en -1 (87%)	0,25; 1,97; 6,16	88	-33	2	+11
Metronidazool	171	-0,46	-0,48	zwitterion	2,57; 15,42	9	-9	-3	+90

\* Dit getal geeft aan hoeveel hoger of lager de verwijdering was in vergelijking met de verwijdering door alleen zand. Voorbeeld: De verwijdering van metformine door zand was 83%, met FeO<sub>x</sub> 77% (-6%), door MnO<sub>x</sub> 82% (-1%), en door GAC +14% (97%). Een positief getal geeft aan dat de verwijdering van deze stof door toevoegen van een adsorbens verbetert, een negatief getal geeft aan dat de verwijdering van deze stof door het toevoegen van een adsorbens verslechtert.

TABEL 3-4: Effect van anaerobiciteit op verwijdering geneesmiddelen in zand, zand + FeO<sub>x</sub>, en zand + MnO<sub>x</sub>. Tussen haakjes is cursief de verandering van aerobe naar anaerobe condities weergegeven.

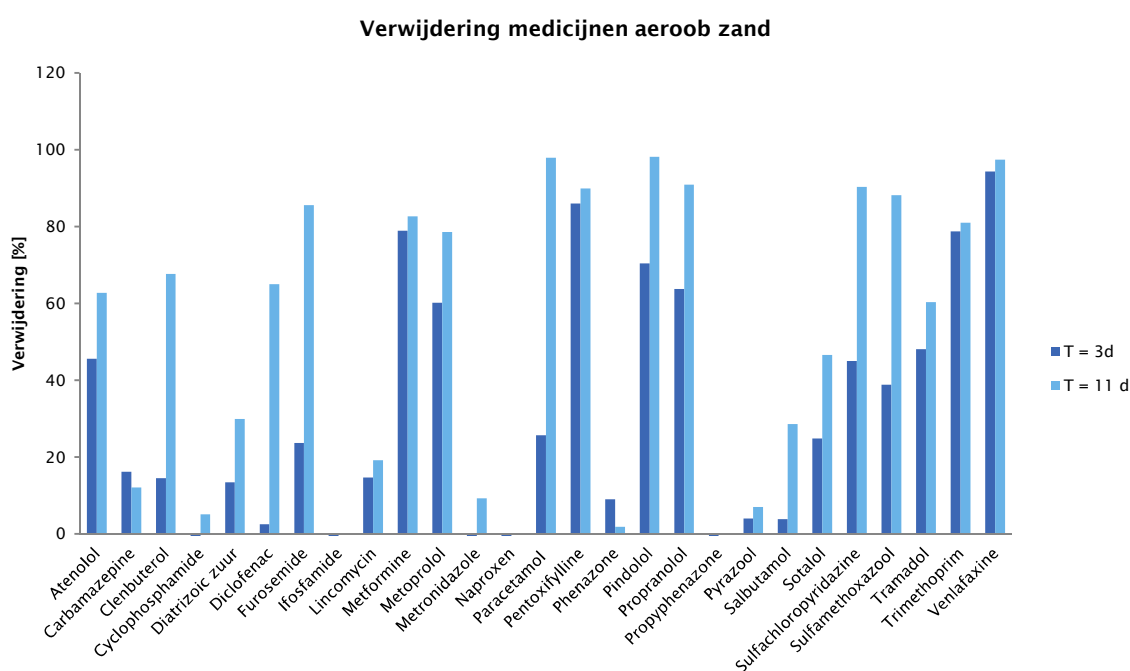
Stof	MW	Log Kow	Log D	Lading @ pH 7	pKa	Van aerob naar anaerob ZAND	Van FeO <sub>x</sub> aerob naar anaerob	Van MnO <sub>x</sub> aerob naar anaerob
Metformine	129	-0,92	-5,06	2	10,27; 12,33	(83 → 84) -1	(77 → 73) 4	(82 → 82) 0
Sotalol	272	-0,4	-2,8	1	9,43; 10,07; 14,10	(47 → 54) -7	(40 → 37) 3	(47 → 38) 9
Salbutamol	239	0,34	-1,44	1	9,40; 10,12; 14,18; 15,15	(29 → 5) 24	(52 → 43) 9	(26 → 4) 22
Lincomycine	407	-0,32	-1,31	1	7,97; 12,37; 12,97; 13,56; 14,54; 15,11	(19 → 13) 6	(30 → 19) 11	(21 → 14) 7
Clenbuterol	276	2,33	-0,02	1	1,40; 9,63; 14,06; 17,84	(68 → 29) 9	(43 → 36) 7	(60 → 34) 26
Pindolol	248	1,69	-0,56	1	9,67; 14,09; 16,66	(98 → 97) 1	(96 → 99) -3	(98 → 91) 7
Propranolol	259	2,58	0,34	1	9,67; 14,09	(91 → 85) 6	(91 → 88) 3	(91 → 85) 6
Tramadol	263	2,45	0,35	1	9,23; 13,80	(60 → 53) 7	(65 → 50) 15	(61 → 50) 11
Trimethoprim	290	1,28	0,89	1	7,16; 17,33	(81 → 88) -7	(87 → 79) 8	(79 → 89) -10
Venlafaxine	277	2,74	0,97	1	8,91; 14,42	(97 → 95) 2	(98 → 94) 4	(98 → 96) 2
Atenolol	266	0,43	-1,85	0	9,67; 14,08; 15,95	(63 → 47) 6	(67 → 54) 13	(64 → 55) 9
Metoprolol	267	1,76	-0,47	0	9,67; 14,09	(79 → 64) 5	(73 → 57) 16	(76 → 63) 13
Cyclophosphamide	261	0,1	-0,17	0	0,02; 12,08	(5 → 8) -3	(0 → 8) -8	(7 → 2) 5
Ifosfamide	261	0,1	-0,16	0	13,94	(0 → 0) 0	(0 → 0) 0	(0 → 0) 0

<b>Pentoxifylline</b>	<b>278</b>	<b>0,23</b>	<b>0,2</b>	<b>0</b>	<b>19,64</b>	<i>(90 → 87)</i>	<b>3</b>	<i>(91 → 81)</i>	<b>10</b>	<i>(91 → 89)</i>	<b>2</b>
Pyrazole	68	0,28	0,3	0	2,17; 14,76	<i>(7 → 5)</i>	<b>2</b>	<i>(4 → 6)</i>	<b>-2</b>	<i>(4 → 0)</i>	<b>4</b>
<b>Paracetamol</b>	<b>151</b>	<b>0,91</b>	<b>0,87</b>	<b>0</b>	<b>9,46; 16,65</b>	<i>(98 → 13)</i>	<b>85</b>	<i>(97 → 61)</i>	<b>36</b>	<i>(98 → 13)</i>	<b>85</b>
Fenazon	188	1,22	1,1	0	0,37	<i>(2 → 7)</i>	<b>-5</b>	<i>(4 → 7)</i>	<b>-3</b>	<i>(11 → 3)</i>	<b>8</b>
Propyfenazon	230	2,35	2,24	0	0,76	<i>(0 → 0)</i>	<b>0</b>	<i>(0 → 0)</i>	<b>0</b>	<i>(0 → 0)</i>	<b>0</b>
<b>Carbamazepine</b>	<b>236</b>	<b>2,77</b>	<b>2,64</b>	<b>0</b>	<b>15,96</b>	<i>(12 → 22)</i>	<b>-10</b>	<i>(6 → 13)</i>	<b>-7</b>	<i>(21 → 16)</i>	<b>5</b>
<b>Furosemide</b>	<b>331</b>	<b>1,75</b>	<b>-1,08</b>	<b>-1</b>	<b>4,25; 9,83; 16,96</b>	<i>(86 → 20)</i>	<b>6</b>	<i>(48 → 23)</i>	<b>25</b>	<i>(83 → 28)</i>	<b>55</b>
<b>Diatrizoïnezuur</b>	<b>614</b>	<b>2,89</b>	<b>-0,13</b>	<b>-1</b>	<b>2,17; 11,84; 12,51</b>	<i>(30 → 25)</i>	<b>5</b>	<i>(0 → 6)</i>	<b>-6</b>	<i>(26 → 39)</i>	<b>-13</b>
<b>Naproxen</b>	<b>230</b>	<b>2,99</b>	<b>0,32</b>	<b>-1</b>	<b>4,19</b>	<i>(0 → 0)</i>	<b>0</b>	<i>(17 → 2)</i>	<b>15</b>	<i>(21 → 0)</i>	<b>21</b>
<b>Diclofenac</b>	<b>296</b>	<b>4,26</b>	<b>1,65</b>	<b>-1</b>	<b>4,00; 16,40</b>	<i>(65 → 4)</i>	<b>61</b>	<i>(19 → 18)</i>	<b>1</b>	<i>(69 → 0)</i>	<b>69</b>
<b>Sulfachloropyridazine</b>	<b>285</b>	<b>0,85</b>	<b>0,42</b>	<b>0(28%) en -1(72%)</b>	<b>2,02; 6,60</b>	<i>(90 → 10)</i>	<b>80</b>	<i>(62 → 11)</i>	<b>51</b>	<i>(92 → 14)</i>	<b>78</b>
<b>Sulfamethoxazool</b>	<b>253</b>	<b>0,79</b>	<b>0,15</b>	<b>0 (13%) en -1 (87%)</b>	<b>0,25; 1,97; 6,16</b>	<i>(88 → 3)</i>	<b>85</b>	<i>(55 → 3)</i>	<b>52</b>	<i>(90 → 11)</i>	<b>79</b>
<b>Metronidazool</b>	<b>171</b>	<b>-0,46</b>	<b>-0,48</b>	<b>zwitterion</b>	<b>2,57; 15,42</b>	<i>(9 → 92)</i>	<b>-83</b>	<i>(0 → 99)</i>	<b>-99</b>	<i>(6 → 99)</i>	<b>-93</b>

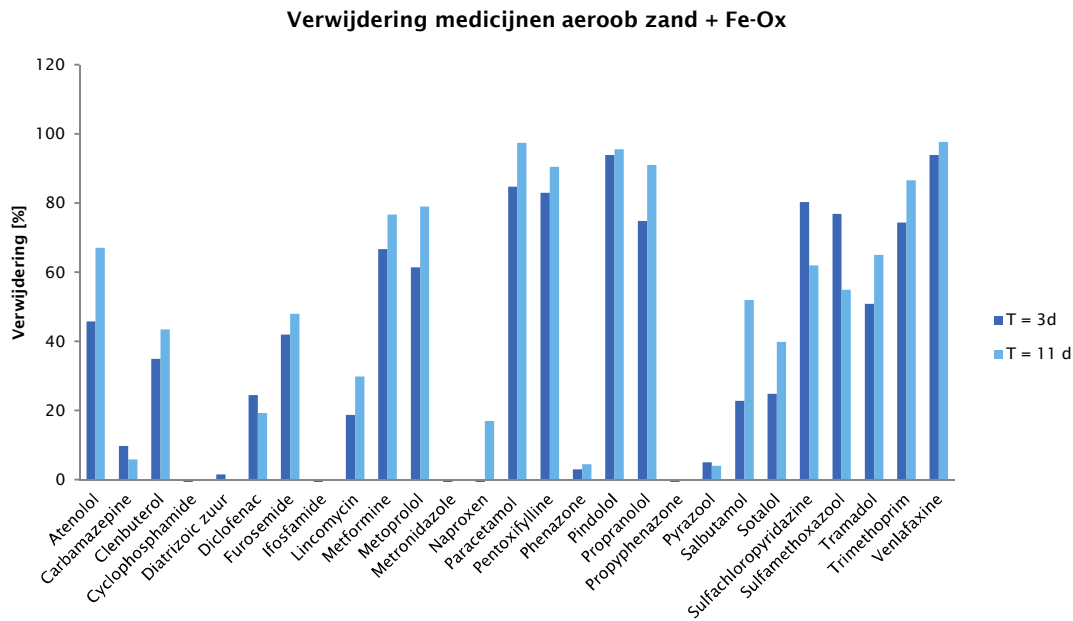
Een positief getal geeft aan dat de verwijdering onder aerobe condities beter is dan onder anaerobe condities, een negatief getal geeft aan dat de verwijdering onder anaerobe condities beter verloopt dan onder aerobe condities.

### 3.3.4 Effect van duur experiment

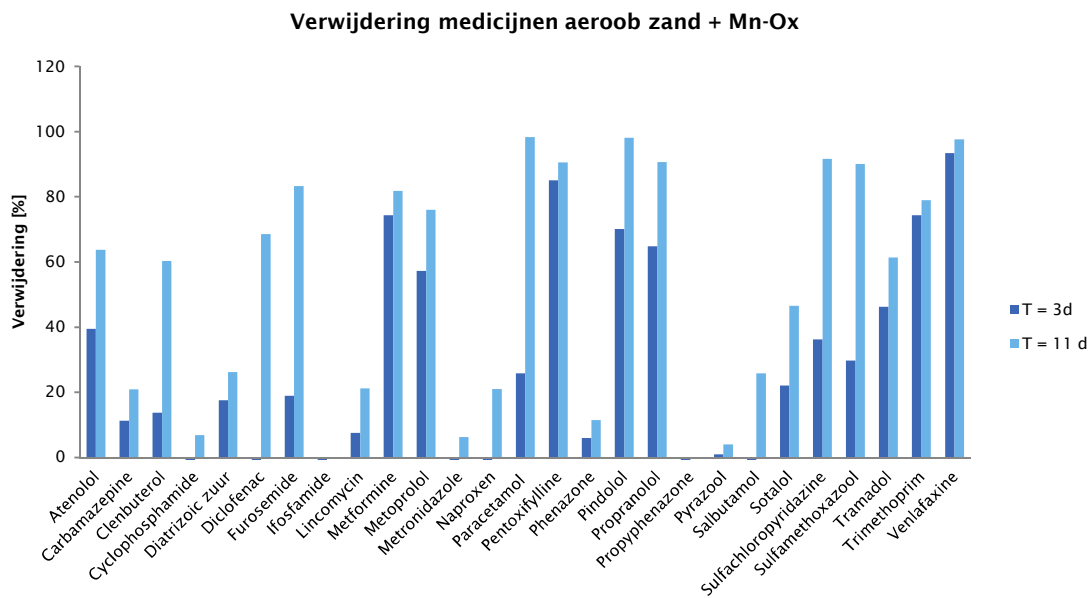
Monsters van de medicijnen zijn geanalyseerd na 3 en na 11 dagen. De grafieken voor de verschillende experimentele omstandigheden zijn hieronder weergegeven. Figuur 3-1 t/m Figuur 3-4 laten zien dat voor de meeste stoffen de verwijdering toenam na drie dagen, en dat er dus nog geen evenwicht was bereikt. In aerob zand met  $\text{FeO}_x$  neemt de verwijdering van sulfamethoxazool en sulfachloropyridazine zelfs af in de tijd. Hetzelfde effect (afnemende verwijdering in de tijd) kan worden waargenomen onder anaerobe condities voor deze twee stoffen voor alle geteste experimentele omstandigheden (alleen zand, zand met  $\text{FeO}_x$  en zand met  $\text{MnO}_x$ ).



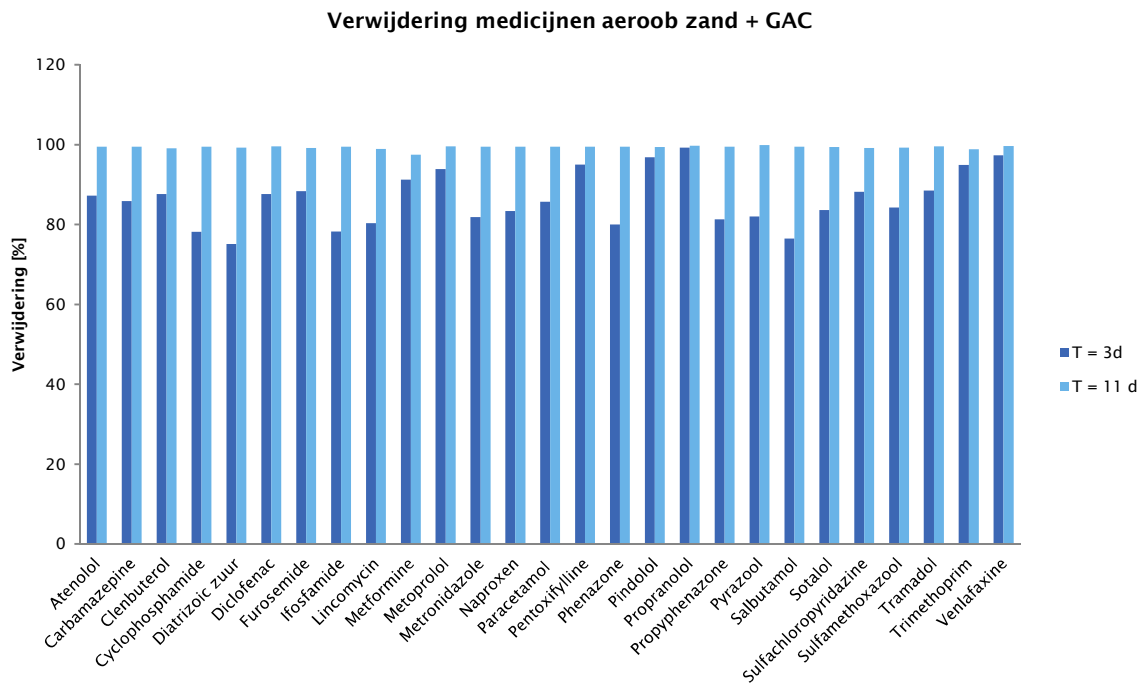
FIGUUR 3-1: VERWIJDERING GENEESMIDDELEN EN PYRAZOOL IN AEROOB ZAND NA 3 EN NA 11 DAGEN



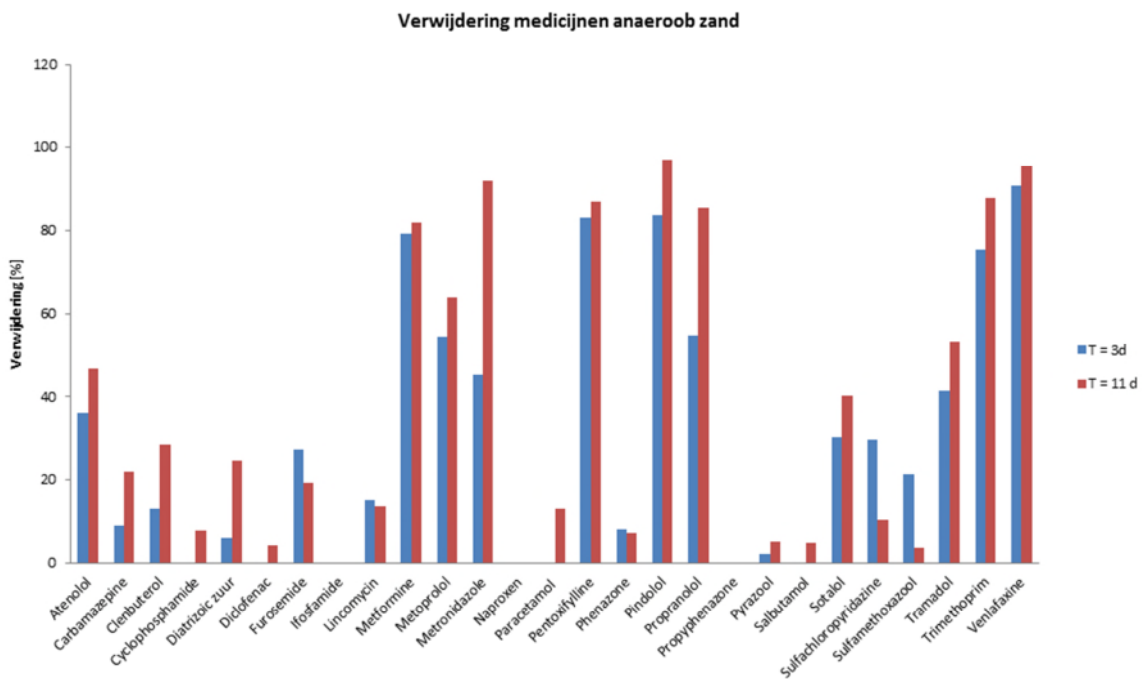
FIGUUR 3-2: VERWIJDERING GENEESMIDDELEN EN PYRAZOOL IN AEROOB ZAND + FeO<sub>x</sub> NA 3 EN NA 11 DAGEN



FIGUUR 3-3: VERWIJDERING GENEESMIDDELEN EN PYRAZOOL IN AEROOB ZAND + MnO<sub>x</sub> NA 3 EN NA 11 DAGEN

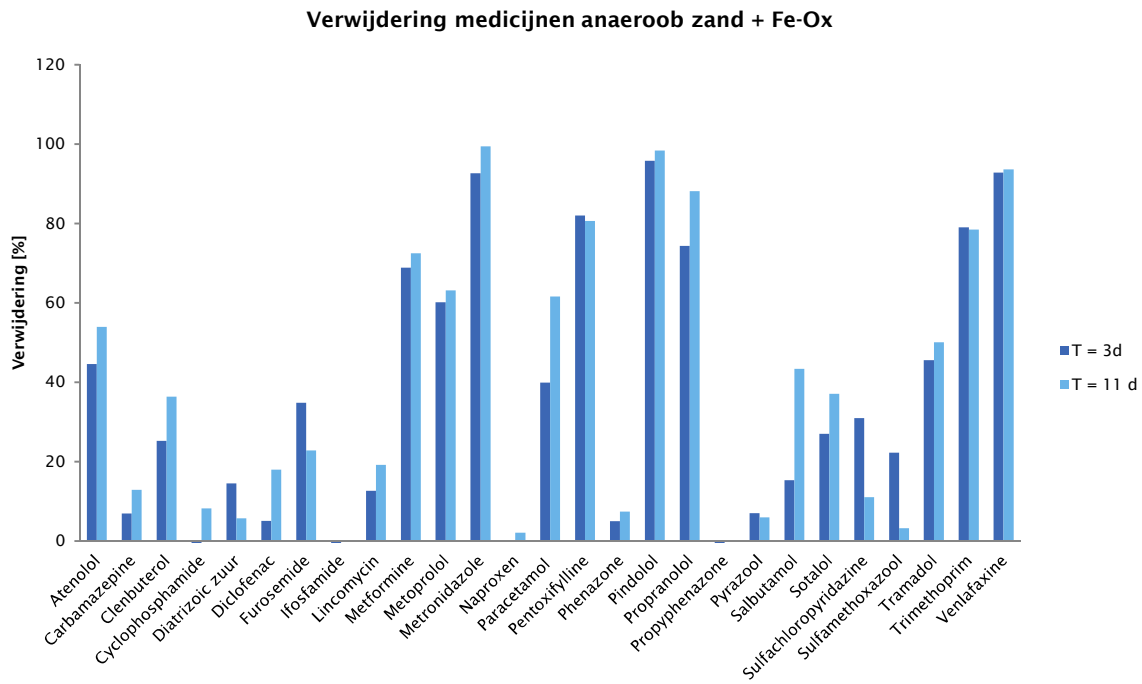


FIGUUR 3-4: VERWIJDERING GENEESMIDDELEN EN PYRAZOOL IN AEROOB ZAND + GAC NA 3 EN NA 11 DAGEN

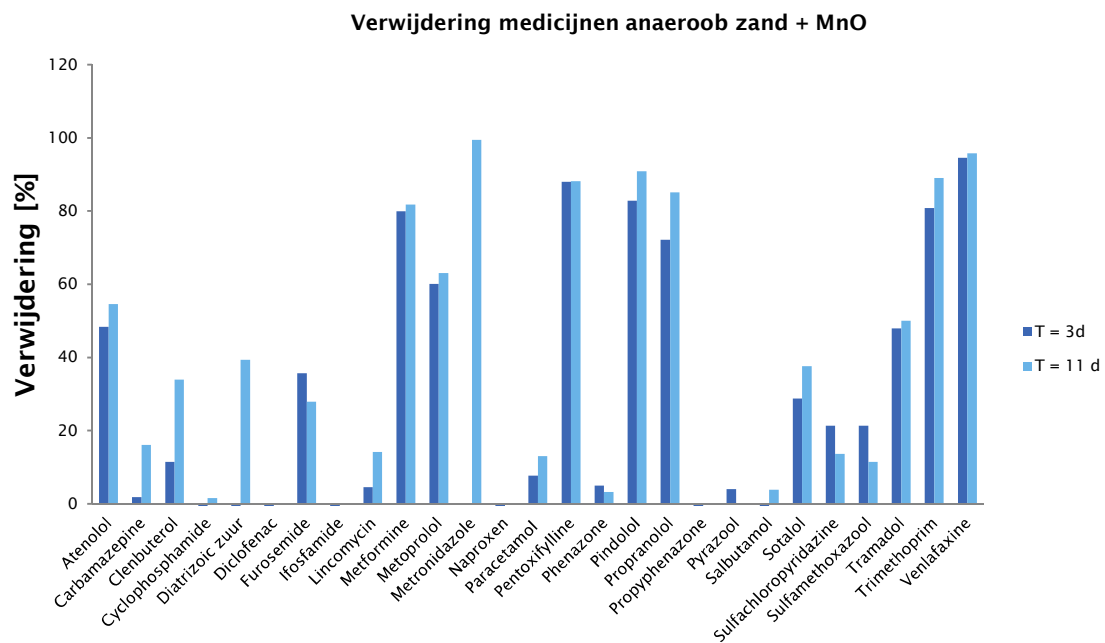


FIGUUR 3-5: VERWIJDERING GENEESMIDDELEN EN PYRAZOOL IN ANAEROOB ZAND NA 3 EN NA 11 DAGEN





FIGUUR 3-6: VERWIJDERING GENEESMIDDELEN EN PYRAZOOOL IN ANAEROOBB ZAND + FeO<sub>x</sub> NA 3 EN NA 11 DAGEN



FIGUUR 3-7: VERWIJDERING GENEESMIDDELEN EN PYRAZOOOL IN ANAEROOBB ZAND + MnO<sub>x</sub> NA 3 EN NA 11 DAGEN

De verwijdering van geneesmiddelen onder verschillende experimentele condities, gemeten na 11 dagen, is weergegeven in Tabel 3-5.

TABEL 3-5: VERWIJDERING VAN GENEESMIDDELEN ONDER VERSCHILLENDE EXPERIMENTELE OMSTANDIGHEDEN, GEMETEN NA 11 DAGEN.

stof	Aerob				Anaerob		
	Verwijdering [%] Zand	Verwijdering [%] Zand + FeO <sub>x</sub>	Verwijdering [%] Zand + MnO <sub>x</sub>	Verwijdering [%] Zand + GAC	Verwijdering [%] Zand	Verwijdering [%] Zand + FeO <sub>x</sub>	Verwijdering [%] Zand + MnO <sub>x</sub>
Concentratie [µg/L]							
Atenolol	63	67	64	>99	47	54	55
Carbamazepine	12	6	21	99	22	13	16
Clenbuterol	68	43	60	99	28	36	34
Cyclophosphamide	5	0	7	99	8	8	2
Diatrizoïnezuur	30	0	26	99	25	6	39
Diclofenac	65	19	69	>99	4	18	0
Furosemide	86	48	83	99	19	23	28
Ifosfamide	0	0	0	>99	0	0	0
Lincomycine	19	30	21	99	14	19	14
Metformine	83	77	82	97	82	72	82
Metoprolol	79	79	76	>99	64	63	63
Metronidazool	9	0	6	99	92	99	99
Naproxen	0	17	21	99	0	2	0
Paracetamol	98	97	98	99	13	62	13
Pentoxifylline	90	91	91	99	87	81	88
Fenazon	2	4	11	99	7	7	3
Pindolol	98	96	98	99	97	98	91
Propranolol	91	91	91	>99	85	88	85
Propyfenazon	0	0	0	>99	0	0	0
Salbutamol	29	52	26	>99	5	43	4
Sotalol	47	40	47	99	40	37	38
Sulfachloropyridazine	90	62	92	99	10	11	14
Sulfamethoxazool	88	55	90	99	4	3	11
Tramadol	60	65	61	>99	53	50	50
Trimethoprim	81	87	79	99	88	78	89
Venlafaxine	97	98	98	>99	95	94	96
Pyrazool	7	4	4	>99	5	6	0

### 3.3.5 Conclusies batchexperimenten

Het toevoegen van actief kool onder aerobe condities had in de batch experimenten een zeer positief effect op de verwijdering van alle medicijnen en pyrazool (onder anaerobe condities is deze toevoeging niet getest). De verwijdering nam na 3 dagen verder toe, wat aangeeft dat er nog geen evenwicht was opgetreden. Het lijkt niet waarschijnlijk dat het een kwestie was van onvolledige bevochtiging van de actieve kool, zoals dat in een filterbed in het begin kan voorkomen, want in batch-omstandigheden speelt dat probleem niet. Bij batchexperimenten wordt de kool immers toegevoegd aan een oplossing in een fles, waarna het geheel gedurende lange tijd (enkele weken) wordt gemengd om evenwicht te bereiken. Onduidelijk is in welke mate hier sprake was van verzadiging van de kool of van biologische omzetting. Tevens was de relatief korte duur van de experimenten onvoldoende om in te schatten hoe de verwijderingscapaciteit van actief kool afneemt in de tijd. Het toevoegen van MnO<sub>x</sub> had onder aerobe condities alleen (een positief) effect op de verwijdering van naproxen. Het doseren van FeO<sub>x</sub> onder aerobe condities had een positief effect op de verwijdering van: salbutamol, lincomycine en naproxen, maar een negatief effect op de verwijdering van clenbuterol, furosemide, diatrizoïnezuur, diclofenac, sulfachloropyridazine en sulfamethoxazool. Extra onderzoek is nodig om te achterhalen waardoor de verwijdering van bepaalde stoffen toeneemt bij de toevoeging van FeO<sub>x</sub>, terwijl voor andere stoffen er geen of zelfs een negatief effect waar te nemen was.

Onder anaerobe condities bleken sommige medicijnen (bv. diatrizoïnezuur, furosemide, salbutamol) een verbeterde verwijdering te laten zien met  $\text{FeO}_x$  of  $\text{MnO}_x$  toevoeging ten opzichte van de anaerobe testen met alleen zand (Tabel 3-5). Er was echter geen verband te vinden met de stoffeigenschappen van deze medicijnen. Mogelijk is het type functionele groepen van invloed omdat deze gevoelig kunnen zijn voor adsorptie aan hydrofiele ijzer en/of mangaan(hydr)oxiden. Dit kan mogelijk ook verklaren waarom de ene stof beter onder aerobe condities wordt afgebroken en de andere stof beter onder anaerobe condities.

Daarnaast is de duur van het experiment belangrijk gebleken, omdat voor de meeste stoffen de maximale verwijdering nog niet was bereikt na 3 dagen. Hoewel de beste verwijderingsmethode voor ondergronds zuiveren af zal hangen van de op de locatie aanwezige microverontreinigingen en ondergrondse condities, is actieve kool duidelijk veel aspecifieker dan de reactie met bijvoorbeeld  $\text{FeO}_x$  (die voornamelijk effect heeft op geladen medicijnen).

## 4 Kolomexperimenten: creatie en verwijdering

### 4.1 Doel van het onderzoek

Bij dit kolomonderzoek is getest of er een reactieve zone gecreëerd kon worden en is vervolgens getest in hoeverre deze tot verwijdering van daarna geïnfiltreerde stoffen leidde. In eerste instantie is er een manier gezocht om kleine deeltjes, actieve kool (PAC) of  $\text{MnO}_2$ , in te brengen in een kolom met bodemmateriaal van een specifieke locatie. PAC is ingebracht in een kolom die onder anaerobe omstandigheden werd bedreven, terwijl  $\text{MnO}_2$  werd ingebracht in een kolom die onder aerobe omstandigheden werd bedreven. Vervolgens is bestudeerd in welke mate deze toevoegingen bijdroegen aan de verwijdering van organische microverontreinigingen als geneesmiddelen uit het water.

### 4.2 Materiaal en methoden

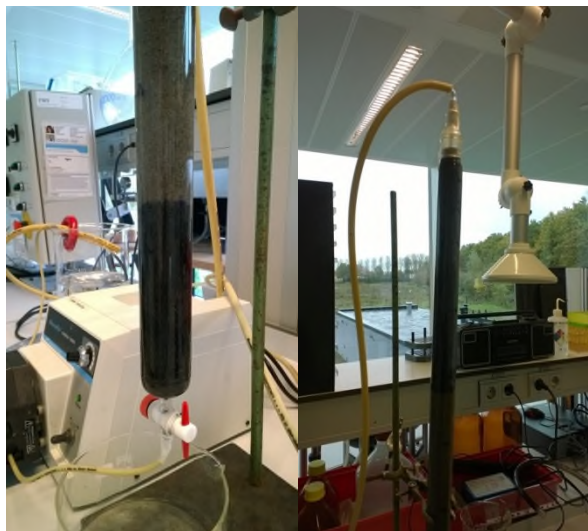
Het zand dat in de kolommen werd gebruikt was afkomstig van WML (Locatie Roosteren, oxisch water) en van Vitens (Locatie Corle, anoxisch water). Actieve kool (PAC) werd toegepast in de kolom met Vitens zand. Hiervoor werd verse Norit SA UF gebruikt. In de kolom met WML zand werd  $\text{MnO}_2$  gebruikt. Dit  $\text{MnO}_2$  was afkomstig van US Research Nanomaterials (diameter 50 nm, CASnr 313-13-9).

TABEL 4-1. OVERZICHT DATA KOLOMEXPERIMENTEN

	Vitens	WML
Start	12/09/2016	05/05/2016
1 <sup>ste</sup> monstername	18/11/2016	18/11/2016
2 <sup>de</sup> monstername	25/11/2016	25/11/2016
3 <sup>de</sup> monstername	02/12/2016	02/12/2016
4 <sup>de</sup> monstername	21/12/2016	23/01/2017
5 <sup>de</sup> monstername	23/01/2017	09/02/2017

#### 4.2.1 Infiltratie van PAC suspensie

In eerste instantie is geprobeerd het materiaal in een kleine kolom gevuld met zand te brengen om een idee te krijgen van de mogelijkheden. Omdat de PAC aanvankelijk te veel klonterde om in te brengen, is in een test 5 g PAC deeltjes gestabiliseerd met 100 mg/l CMC in Milli-Q en daarna op de kolom gebracht. Het inbrengen ging daarna prima, maar de PAC deeltjes bleven niet achter op de kolom (zie Figuur 4-1 links). Een test waarbij de PAC suspensie, in plaats van met een CMC stabilisering, voor dosering gedurende 10 min met ultrasoon geluid werd behandeld zorgde zowel voor een goede infiltratie als voor het feit dat de PAC deeltjes goed achterbleven op de kolom (zie Figuur 4-1 rechts). Bij deze methode viel op dat de voorkant van de door PAC gevormde reactieve zone (zwarte kleur) zich vertraagd verplaatste ten opzichte van de infiltratiesnelheid. Een test met PAC deeltjes in grondwater van Vitens gaf een vergelijkbaar resultaat. Dit betekent dat het niet nodig is zeer zuiver, Milli-Q, water te gebruiken, maar dat het net zo goed kan met ander water. Voor een eventuele toepassing op locatie betekent dit dat waarschijnlijk het daar beschikbare water gebruikt kan worden.



FIGUUR 4-1: LABORATORIUMKOLOM GEVULD MET VITENS ZAND, LINKS) DOSERING MET PAC GESTABILISEERD MET 100 mg/L CMC IN MILLI-Q, PAC BLIJFT NIET ACHTER OP HET ZAND EN SLAAT DOOR; RECHTS) DOSERING MET PAC IN MILLI-Q ZONDER STABILISERING, PAC BLIJFT DUIDELIJK ACHTER OP HET ZAND (IN TOTAAL IS CIRCA 11 G PAC OPGEBRACHT)

Uiteindelijk werd op een grote testkolom gevuld met zand (inhoud 17,7 l) in totaal 105 g PAC in circa 30 uur in 10 L Milli-Q water in 17,67 L zand gebracht (zie Figuur 4-2).

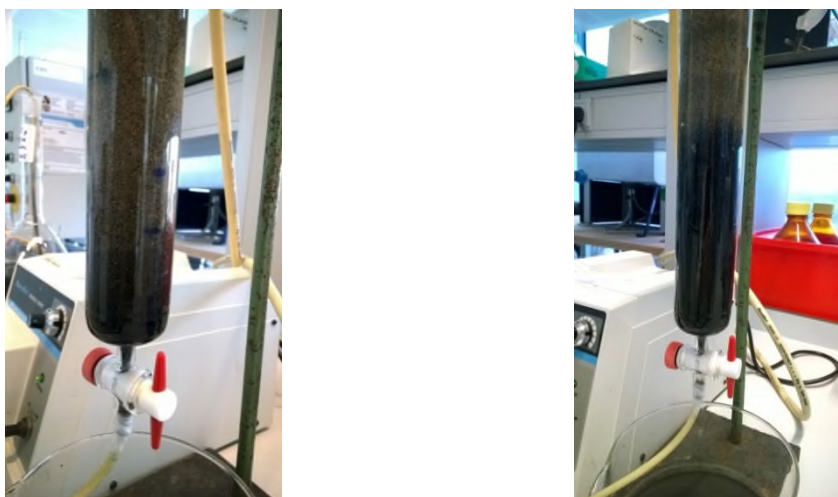


FIGUUR 4-2: DOSERING VAN 105 G PAC IN 10 L MILLI-Q WATER OP DE GROTERE TESTKOLOM, ONDERIN DE KOLOM AANGEBRACHT

#### 4.2.2 Infiltratie van de $MnO_2$ suspensie

Het verkregen  $MnO_2$  poeder is eerst ook met de kleine laboratorium opstelling getest. In afwachting van het nanopoeder is getest of geïnfiltreerd kon worden met een in het lab beschikbare grovere  $MnO_2$  ( $\sim <10\mu m$ ). Deze

bleek direct voor verstopping onder in het filter te zorgen. Met het nanopoeder is daarna in eerste instantie 1 g poeder /L zonder stabilisatie in Milli-Q gesuspenderd (10 min in een ultrasoon bad) en op de kolom gebracht. Hieruit bleek dat de suspensie slechts voor een deel achterbleef op het zand. Hierna is een test uitgevoerd met 5 g  $MnO_2$  poeder gesuspenderd in 1 L drinkwater, met als resultaat dat alle materiaal achterbleef. Zie Figuur 4-3.



FIGUUR 4-3: REPECTIEVELIJK DOSERING VAN  $MnO_2$  POEDER IN MILLI-Q WATER (LINKS) EN IN DRINKWATER (RECHTS) OP EEN LABORATORIUM KOLOM (IN TOTAAL IS 5 g OPGEBRACHT).

Uiteindelijk werd 100 g  $MnO_2$  in 8 l drinkwater (Nieuwegein) op de grotere zandkolom aangebracht (zie Figuur 4-4).



FIGUUR 4-4: HET AANBRENGEN VAN HET  $MnO_2$  POEDER IN DRINKWATER IN EEN KOLOM MET ZAND VAN WML

### 4.3 Testen van verwijdering in de gecreëerde reactieve zones

Met de twee grote kolommen met respectievelijk een gecreëerde reactieve zone van PAC en  $\text{MnO}_2$  zijn experimenten uitgevoerd bij 12 °C in een klimaatkamer, waarbij gebruik werd gemaakt van het “bijbehorende” water van Vitens (van locatie Corle; anoxisch, PAC) of WML (van locatie Roosteren; oxisch,  $\text{MnO}_2$ ). Het anoxische water van Vitens is behandeld door middel van het doseren van stikstof vlak boven het vloeistof oppervlak met als doel het zuurstofgehalte in het water zo laag mogelijk te houden. Voor de experimenten werden organische microverontreinigingen aan het water werden gedoseerd op een niveau van 0,2 µg/l. Er werd niet alleen gekeken naar de eventuele verwijdering van deze gedoseerde verbindingen, maar ook naar enkele niet-gedoseerde verbindingen die al in het water aanwezig waren. In eerste instantie is onderzocht in hoeverre de gedoseerde en al aanwezige verbindingen werden verwijderd zonder dosering (referentie) van respectievelijk PAC (Vitens) en  $\text{MnO}_2$  (WML). Op een later tijdstip is de PAC en  $\text{MnO}_2$  gedoseerd op de hierboven beschreven wijze. De metingen na dosering van PAC en  $\text{MnO}_2$  werden uitgevoerd ca. twee weken nadat PAC of  $\text{MnO}_2$  waren aangebracht in de kolom, de tweede serie vond ongeveer één maand daarna plaats. De verblijftijd of leeg bed contacttijd per kolom bedroeg circa 11 dagen.

## 4.4 Resultaten en discussie

### 4.4.1 Vitens kolom (anaeroob met PAC)

De verwijdering van geneesmiddelen in de Vitens kolom (anaeroob water, kolom gevuld met zand en PAC) is weergegeven in

Figuur 4-5 en Figuur 4-6. Het bleek dat de meeste stoffen ook zonder toevoeging van PAC werden verwijderd. De stoffen waarvoor dit niet het geval was, zijn apart weergegeven in Figuur 4-6. Door het aanbrengen van PAC werden na ongeveer 2 weken looptijd ook die stoffen voor > 80% verwijderd.

Een aantal stoffen, dat niet was gedoseerd, bleek wel aanwezig te zijn in het water, en daarom is ook hiervan de verwijdering gemeten. Zoals verwacht werden deze verbindingen zonder PAC niet of nauwelijks verwijderd (anders zouden ze niet aanwezig zijn geweest in het water). Na aanbrengen van PAC werd echter ook hiervan 55-90% verwijderd. Deze verbindingen werden in het influent van de kolom (dus in het voorraadvat) telkens in dezelfde concentratie aangetroffen.

De tweede monsterneming, na circa zeven weken looptijd, werd uitgevoerd om te bekijken of de PAC al verzadigd was of verzadigd begon te raken. De resultaten na zeven weken waren echter minstens net zo goed als die na twee weken, en in sommige gevallen zelfs beter. Dit zou voor bepaalde stoffen, die niet gedoseerd zijn, deels veroorzaakt kunnen zijn door fluctuaties in de influent-concentraties, maar deze verschillen zijn niet echt groot. Een andere mogelijkheid is dat biologische omzetting een rol speelt, en dat die biodegradatie in de loop van de tijd verbeterd is. Dit zal verder moeten worden uitgezocht, want het is niet duidelijk of dit inderdaad het geval is (daarvoor zijn bv. ATP-metingen nodig en/of vergelijkende metingen met en zonder inactivatie), en bovendien zou moeten worden vastgesteld of er een verschil is in de organismen die groeien op de kool en die van nature in de bodem voorkomen, en of dit verschil dan na verloop van tijd zo blijft.

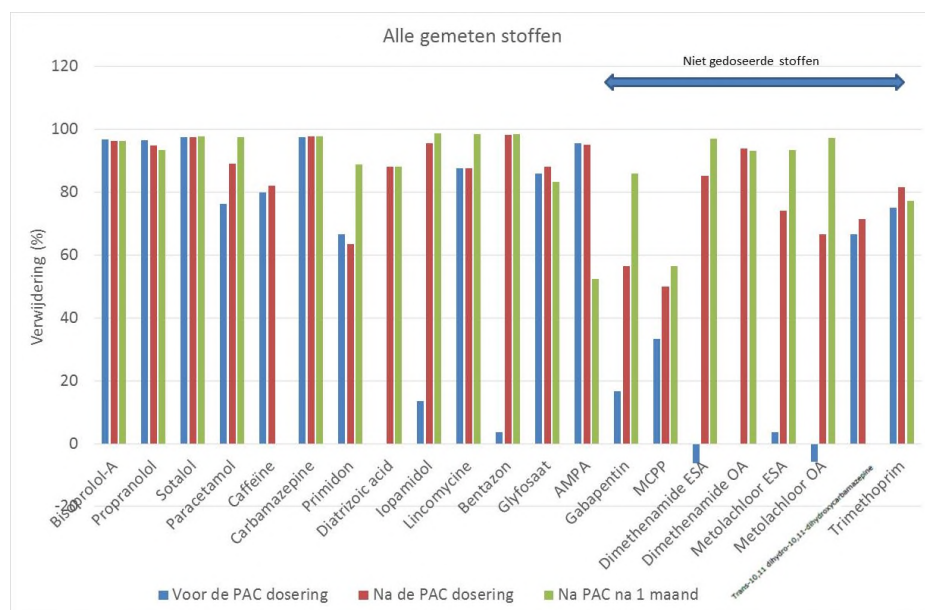
De batchexperimenten hadden laten zien dat na toevoeging van PAC de meeste geneesmiddelen geadsorbeerd kunnen worden. Uit de kolomexperimenten blijkt echter dat het zand zelf ook al in staat is het merendeel van de geneesmiddelen te verwijderen. Voor die geneesmiddelen waarvoor dit niet geldt is toevoeging van PAC echter wel gunstig. De verbindingen die in dit experiment door de PAC werden geadsorbeerd waren allemaal vrij hydrofiel, hoewel de meeste wel een aromatische ring bevatten. In het algemeen worden dergelijke verbindingen niet zo goed door actieve kool geadsorbeerd. Zeker bij filtratie over GAC is dit goed zichtbaar. Soms worden dergelijke verbindingen in eerste instantie nog wel door de kool geadsorbeerd, maar worden ze later verdrongen door andere componenten, die beter adsorberen. In dat geval “slaat de kool door”. Bij PAC wordt vaak wel een goede adsorptie waargenomen, maar dat komt voornamelijk doordat PAC een groot oppervlak heeft en altijd verse kool wordt gebruikt (waardoor er dus geen sprake is van verdringing). In dit experiment werden alle andere componenten in feite al door het zand weggevangen. Dat zou de verklaring



kunnen zijn waarom in dit geval PAC juist wel een goede adsorptie met deze componenten vertoont. Wat de rol van NOM (natuurlijk organisch materiaal) is hierin is nog niet duidelijk. Het is de vraag wat er op langere termijn zou gebeuren: blijft het zand de geneesmiddelen afvangen, wat is de adsorptiecapaciteit van de PAC voor deze stoffen, en treedt op den duur misschien toch desorptie op? Dit hangt ook samen met in hoeverre biodegradatie een rol speelt in het zand of op de kool.

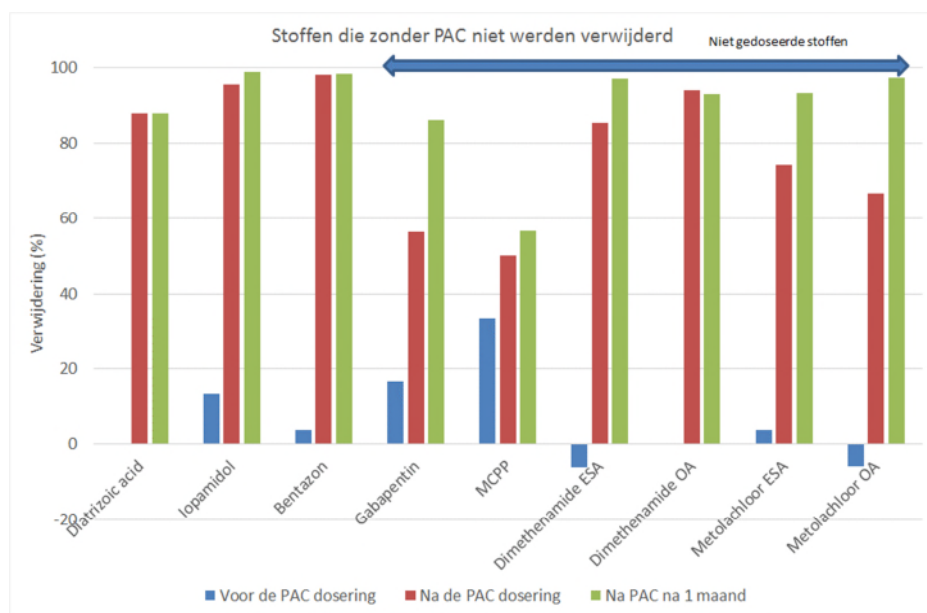
Het effluent (voor de PAC dosering) bevat circa 6 mg/l TOC, 75 mg/l sulfaat, 1 mg/l ijzer, ca. 20 µg/l mangaan, en 2,52 mg nitraat/L. Dit wijst erop dat er wel anoxische condities zijn, waarbij nog een lage concentratie nitraat aanwezig is. Er vindt geen verwijdering plaats van TOC, sulfaat en ijzer, het nitraatgehalte neemt af tot onder de analysegrens, en het mangaan gehalte neemt toe van 20 naar 150 µg/l (twee metingen: influent op 18-11-'16 bevatte 13 µg/l, effluent 155 µg/l; op 3-2-'17 bevatte het influent 29 µg/l en het effluent 140 µg/l). Het feit dat het nitraatgehalte is afgenomen zou erop kunnen wijzen dat er nog steeds micro-organismen actief zijn die nitraat kunnen omzetten. Er is sprake van een sterk reductief milieu, waarbij nitraat verdwijnt en mangaan in oplossing toeneemt.

De pH van het influent is in de tijd gestegen van circa 7,5 naar 8,5 en er is een duidelijke laag met ijzeroxides waarneembaar geworden op de bodem van het vat. Dit geeft aan dat een deel van het in het grondwater aanwezige ijzer(II) is geoxideerd, wat wijst op de diffusie van zuurstof in de oplossing in het vat. Eventueel zou het gevormde ijzeroxide een bijdrage kunnen leveren aan de adsorptie van de geneesmiddelen. De geleidbaarheid van het influent is tijdens de experimenten gedaald van circa 700 naar circa 500 µS/cm.



FIGUUR 4-5: VERWIJDERING VAN ALLE ORGANISCHE MICROVERONTREINIGINGEN VOOR EN NA HET AANBRENGEN VAN 105 G NANO PAC-DEELTJES IN DE VITENS KOLOM (EEN DEEL VAN DE STOFFEN IS NIET GEDOSEERD, MAAR BLEEK WEL IN HET WATER AANWEZIG TE ZIJN).





FIGUUR 4-6: EFFECTEN VAN HET AANBRENGEN VAN 105 G PAC OP DE VITENS-KOLOM OP DE STOFFEN DIE ZONDER PAC NIET WERDEN VERWIJDERD.

#### 4.4.2 WML kolom met MnO<sub>2</sub>

Bij de WML kolom werden minder niet-gedoseerde microverontreinigingen in het grondwater aangetroffen dan bij de Vitens kolom. De eerste maal zijn niet gedoseerde verbindingen aangetroffen die ook in het Vitens water bleken te zitten, maar deze zijn bij de 2<sup>e</sup> monsterneming niet meer aangetroffen. Het is onduidelijk waar deze verbindingen vandaan kwamen.

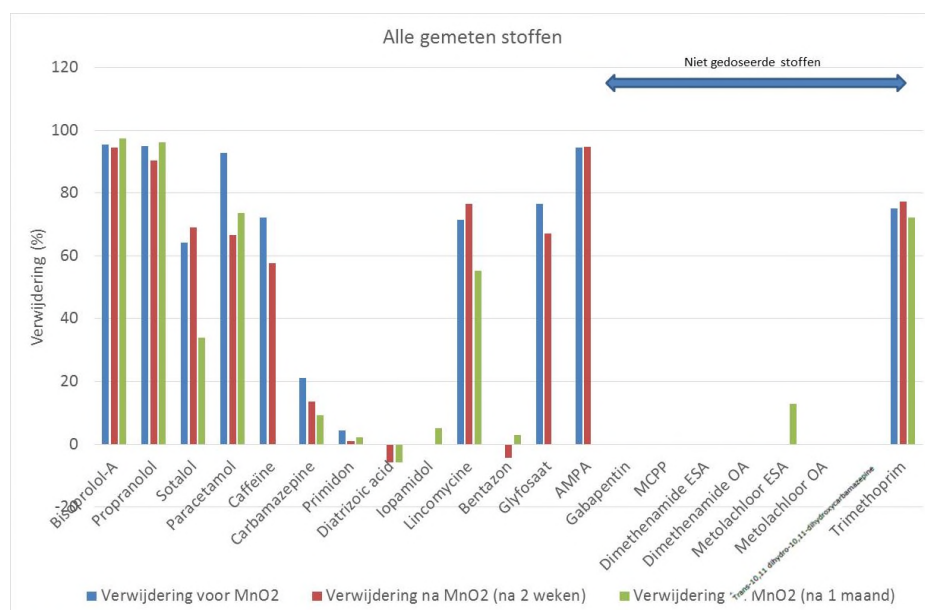
Ook in dit geval bleken de meeste gedoseerde verbindingen 60-95% te worden verwijderd zonder dat MnO<sub>2</sub> was toegevoegd (Figuur 4-7). De aanwezigheid MnO<sub>2</sub> leek echter vrijwel geen invloed te hebben op de verwijdering van de microverontreinigingen. Als er al een verschil te zien is, lijkt het erop dat bij de tweede meting, na ongeveer 7 weken, voor sommige verbindingen als sotalol, carbamazepine en lincomycine de verwijdering slechter is geworden. Het is echter niet duidelijk of dit een significant effect is; het lijkt niet echt waarschijnlijk dat het door verschillen in influent-concentratie wordt veroorzaakt. Desorptie vanuit de kolom zou eventueel kunnen zijn opgetreden. De redoxcondities waren in deze periode niet noemenswaardig veranderd.

Uit de batchexperimenten was gebleken dat onder aerobe omstandigheden toevoeging van MnO<sub>x</sub> gunstig was voor de verwijdering van naproxen, en onder anaerobe omstandigheden voor diatrizoïnezuur, furosemide en salbutamol. Aangezien deze stoffen in deze kolomexperimenten niet zijn gemeten, is daar geen vergelijking mee te maken.

Het effluent bevat circa 2,8 mg/l TOC, 1,4 mg/l sulfaat, 1,4 mg/l ijzer, 4,4 µg/l mangaan, en < 1 mg nitraat. Er vond een beperkte verwijdering plaats van TOC, sulfaat, ijzer en mangaan, en nitraat werd gevormd (6,6 mg/l).

De pH van het influent is in de tijd gestegen van circa 7 naar 8, het water is blijvend troebel. De geleidbaarheid van het influent is contant gebleven op circa 180 µS/cm.

Mangaanoxide komt voor in allerlei vormen, zowel kristallijn als amorf. Bovendien bestaat er verschil tussen biologisch en chemisch gevormd mangaanoxide. Het is mogelijk dat een ander type dan het in dit onderzoek gebruikte type betere resultaten zou hebben gegeven, maar dat is niet getest. In dit onderzoek lag de nadruk meer op het verkrijgen van kleine deeltjes, die in de kolom konden worden ingebracht, en op dat criterium is MnO<sub>2</sub> uitgezocht.



FIGUUR 4-7: VERWIJDERING VAN ALLE GEDOSEERDE EN NIET-GEDOSEERDE VERBINDINGEN VORO EN NA HET AANBRENGEN VAN 100 G NANO MnO<sub>2</sub>-DEELTJES IN DE WML-KOLOM (EEN DEEL VAN DE STOFFEN WAS NIET GEDOSEERD)

#### 4.5 Conclusies kolomexperimenten

De kolomexperimenten hebben aangetoond dat het mogelijk is om door infiltratie van een suspensie van voldoende fijnkorrelig materiaal een reactieve zone te creëren. Dit is zowel voor GAC als voor MnO<sub>2</sub> gelukt door, zonder verdere toevoegingen, met ultrasoonbehandeling klontervorming te voorkomen in de te infiltreren suspensie. De infiltratie van deze suspensie en invang in het zand in de kolom verliep zonder waarneembare drukopbouw. De door invang van de deeltjes uit de suspensie gecreëerde reactieve zones, werden gevormd vanaf het punt van infiltratie, waarbij het front van de reactieve zone zich vertraagd ontwikkelde ten opzichte van de stroomsnelheid.

Wat betreft de verwijdering in de kolomexperimenten kan geconcludeerd worden dat de toevoeging van PAC aan het zand onder anoxische omstandigheden leidt tot een betere verwijdering van organische microverontreinigingen, en dat die verwijdering in de loop van de tijd zelfs nog toe lijkt te nemen. Het is mogelijk dat biodegradatie daarbij een rol speelt. Toevoeging van PAC aan zand onder oxidische omstandigheden is niet getest, maar waarschijnlijk zal ook in dat geval adsorptie (en mogelijk biodegradatie) van microverontreinigingen optreden.

Toevoeging van MnO<sub>2</sub> aan het zand onder oxidische omstandigheden lijkt echter geen positieve invloed op de verwijdering van de geteste organische microverontreinigingen te hebben, en in de loop van de tijd lijkt hierin geen verbetering te komen.



# 5 Verkenning kosten ondergronds zuiveren met actief kool in relatie tot bovengronds zuiveren

## 5.1 Inleiding

Omtrent de kosten van de techniek van ondergrondse zuivering bestaan nog veel vragen. Een deel van de onzekerheden komt tot uitdrukking in de frequentie waarmee kool ondergronds ingebracht wordt en de hoeveelheid die per keer wordt ingebracht. In dit hoofdstuk wordt een eerste kostenvergelijking van de ondergrondse en bovengrondse zuivering gegeven. Deze inschattingen zijn belangrijk in relatie tot de praktische toepassing en kunnen ondersteuning bieden bij de beslissing een verder onderzoekstraject naar ondergrondse zuiveren in te zetten. De kosten voor bovengrondse oplossingen zijn relatief goed in te schatten op basis van de ruime ervaringen bij drinkwaterbedrijven (Kostencalculator RHDHV). Een kosteninschatting voor ondergrondse zuivering is veel onzekerder. Daarom zijn verschillende scenario's doorgerekend.

## 5.2 Methodiek

### 5.2.1 Aanpak kosteninschatting

Voor WML is productielocatie Roosteren als casus doorgerekend. Voor Vitens is de productielocatie Engelse Werk als casus doorgerekend. Voor de kosteninschatting is gefocust op de onderscheidende kosten voor de ondergrondse en bovengrondse oplossing. Dat houdt in dat de berekende kosten in absolute zin niet volledig zullen zijn, wel is de orde grootte juist (met inachtneming van de nauwkeurigheid van +/- 30-40%) en zijn de kosten voor de bovengrondse en ondergrondse oplossing vergelijkbaar.

De investeringskosten (Capex) en exploitatiekosten (Opex) zijn omgerekend naar jaar kosten. De Capex en Opex voor de bovengrondse zuivering zijn voornamelijk ingeschat op basis van de RHDHV Kostencalculator. De standaard kengetallen zijn op een aantal punten aangepast, deze aanpassingen zijn weergegeven in Bijlage I. Conform deze methodiek is Capex omgerekend naar rente en afschrijvingen. Omdat bij ondergronds zuiveren gewerkt wordt met de infrastructuur (putten) die reeds gebruikt wordt voor de productie van ruwwater, is uitgegaan van de afwezigheid van investeringen en zijn slechts exploitatiekosten bepaald. Hiertoe is een zo nauwkeurig mogelijke inschatting gemaakt van de kosten voor het éénmaal inbrengen van actief kool in de ondergrond. Deze kosten zijn vooral opgebouwd uit materiaalkosten (inbreng van actief kool, opgevraagd bij Cabot) en de aannemerskosten voor het inbrengen van de kool. De eerder genoemde onzekerheden t.a.v. de frequentie en massa van de in te brengen kool zijn verwerkt in een aantal scenario's, wat leidt tot een benodigde hoeveelheid in te brengen kool met een bepaalde frequentie. Op basis van de kosten voor het éénmaal inbrengen van een basis hoeveelheid kool zijn de kosten voor alle scenario's bepaald.

De cumulatieve kosten van de bovengrondse en ondergrondse oplossingen zijn uitgezet in de tijd over een periode van 25 jaar. Deze periode is gangbaar voor groot onderhoud aan of vervanging van WTB installaties. Uit deze plots blijkt hoe de kosten van beide oplossingen zich onderling verhouden in de tijd.

De bovengrondse zuivering dient als referentie waarmee de ondergrondse zuivering vergeleken is. Deze kosten voor bovengrondse zuivering zijn ingeschat met behulp van de kostencalculator op basis van aangeleverde input door Vitens en WML. Deze uitgangspunten zijn hierna in Tabel 5-1 en Tabel 5-2 samengevat.

TABEL 5-1 INPUT CASUS VITENS

Parameter	Waarde	Eenheid	Opmerking
Bedrijf	Vitens		
Locatie	Engelse Werk		
Huidige situatie "bovengronds":			
# actief kool filters	10	Stuks	
Volume kool per filter	48	m <sup>3</sup> /filter	
Contacttijd			
- Gemiddeld	23	Min	
- Minimaal	14	Min	
Debiet			
- Gemiddeld	125	m <sup>3</sup> /uur	
- Maximaal	200	m <sup>3</sup> /uur	
Standtijd kool	Momenteel 2 jaar		Naar verwachting is vergaande optimalisatie mogelijk door betere waterkwaliteit en upgrade voorzuivering (verhoging deelstroom RO)
% top-up (nieuw) kool bij reactivatie	2%		
Kosten reactivatie kool	580	€/m <sup>3</sup> kool	Prijs is inclusief top-up kool
Kosten nieuwe kool	-	€/m <sup>3</sup> kool	Al lang geen nieuwe kool meer aangeschaft op Engelse Werk. Uitgegaan van opgave WML (1440 €/m <sup>3</sup> ).
Aantal putten "aangesloten" op actief kool filters	20	stuks	
Aantal putten per actief kool filter	2	-	
Waterkwaliteit ruw water:			
- DOC	1,25	mg/L	
- pH	7,2	-	

TABEL 5-2 INPUT CASUS WML

Parameter	Waarde	Eenheid	Opmerking
Bedrijf	WML		
Locatie	Roosteren		
Huidige situatie "bovengronds":			
# actief kool filters	8	Stuks	
Volume kool per filter	37	m <sup>3</sup> /filter	
Contacttijd			
- Gemiddeld	21 (min) 37 (gem)	Min	
Debiet			
- Gemiddeld	60	m <sup>3</sup> /uur/filter	Opgegeven debiet, EBCT contacttijd en koolvolume zijn niet in overeenstemming. Kostencalculator invullen op basis van koolvolume
Standtijd kool	Momenteel 4 jaar	Jaar	
% top-up (nieuw) kool bij reactivatie	Maximaal 10%		
Kosten reactivatie kool	450	€/m <sup>3</sup> kool	Aanname: prijs inclusief top-up kool
Kosten nieuwe kool	1440	€/m <sup>3</sup> kool	
Aantal putten "aangesloten" op actief kool filters	10	stuks	6 verticale Maaswater putten + 1 horizontale Radiaalput met 4 strengen
Aantal putten per actief kool filter	1,25	-	
Waterkwaliteit ruw water:			
- DOC	0,6	mg/L	DOC filtraat AKF 0,4 mg/L
- pH	6,6	-	

**Geselecteerde kool ondergrondse zuivering** De in de experimentele kolommen gebruikte kool (Norit-E-153) is niet geschikt voor ondergrondse toepassing vanwege het feit dat de prijs zeer hoog is (30 – 40 €/kg) en de benodigde volumes niet geleverd kunnen worden. Enkele eigenschappen van deze kool zijn: Apparent Density = 175 kg/m<sup>3</sup>, en  $d_{50} = 2-3 \mu\text{m}$ . Volgens Cabot is het aan te raden om te werken met SA Super. Deze poederkool heeft een Kiwa ATA, en ook een kleine deeltjesgrootte verdeling. Deze SA Super is niet zo fijn als E-153, maar toch nog behoorlijk fijn met  $d_{50}$  van 8  $\mu\text{m}$  (ter vergelijking: de regulier toegepaste poederkolen in waterzuivering hebben  $d_{50}$  van 30  $\mu\text{m}$ ). De SA Super heeft een goede kinetiek (hoge micro- en mesoporositeit), doet het in de brede omgeving goed (goede adsorptie organische microverontreinigingen, ook bij aanwezigheid van organisch materiaal in de matrix), en heeft een goede fijnheid. De kosten bedragen ca. 4,5 €/kg in bulklevering. Het stortgewicht is minder relevant bij poederkool (want veel lucht), maar de Apparent Density is 350 kg/m<sup>3</sup>. In overleg met koolleveranciers is het goed mogelijk om nog tot alternatieve actief koolsoorten te komen. Een van die alternatieven is de W35 kool, deze wordt ook bij drinkwaterbehandeling toegepast, heeft een Kiwa-ATA. De prijs is iets lager (2-3 €/kg), maar de kool adsorbeert minder breed (benodigde dosering wordt daarmee hoger dan bij SA super).

**Kosten inbrengen poeder kool ondergrond** Deze kosten zijn ingeschat op basis van ervaringen met putregeneratie (bijvoorbeeld jutteren met peroxide) en het ondergronds inbrengen van een verdunde permanganaatoplossing bij een pilot met ondergronds ontijzeren bij Vitens.

### 5.2.2 Scenario's

De gevormde scenario's zijn gebaseerd op onzekerheden t.a.v. de werkzaamheid van de ondergrondse oplossing. De belangrijkste kosten bepalende parameter hierbij is hoeveel kool per keer met welke frequentie moet worden ingebracht.

- Ten aanzien van de levensduur van de ingebrachte kool zijn twee onzekerheden geëvalueerd:
  1. wel of geen biologische afbraak van geadsorbeerde organische microverontreinigingen. De condities voor biologische afbraak zijn mogelijk gunstig bij ondergrondse toepassing van kool: (1) kool fungeert mogelijk ook als drager voor biologie, (2) door adsorptie van stoffen aan kool wordt de reactietijd voor biologische afbraak langer, en (3) door adsorptie op kool is de concentratie van verontreinigingen hoger dan in de omgeving.
  2. mogelijk sterkere affiniteit van DOC voor actief kool onder anoxische (ondergrondse) condities, doordat DOC bovengronds deels mogelijk oxideert, daarmee meer polair wordt en minder hecht aan kool.
- Risico op desorptie. Desorptie/verdringing van bestrijdingsmiddelen is een bekend verschijnsel bij (bovengrondse) actief kool filters. Afhankelijk van of en hoe desorptie ondergronds een rol speelt, kan bij volgende keren een grotere hoeveelheid actief kool moeten worden ingebracht om nieuwe en gedesorbeerde middelen te binden:
  - Door adsorptie accumuleert de hoeveelheid verontreinigingen op de kool. Als de (mogelijke) afbraak kleiner is dan de accumulatiesnelheid, zal de kool op een gegeven moment "vol" raken. Het is dan niet uit te sluiten dat er desorptie optreedt, doordat eerder geadsorbeerd materiaal wordt verdrongen door andere, grotere opgelost organisch koolstof (DOC) moleculen. Hierdoor neemt de concentratie verontreinigingen in het water weer toe, mogelijk zelfs tijdelijk tot boven de oorspronkelijke concentratie.
  - Mocht desorptie een grote rol spelen, dan betekent dit dat als nieuwe kool wordt aangebracht, de hoeveelheid hiervan mogelijk aangepast moet worden vanwege componenten die vrijkomen door desorptie. In de berekeningen is als worst case meegenomen dat hierdoor steeds meer actief kool moet worden ingebracht.
- Uitgangspunt is dat de poederkool die in de ondergrond is aangebracht zich in feite gedraagt als granulaire kool. In bovengrondse toepassingen wordt poederkool continu gedoseerd aan water en afgevoerd, terwijl bij granulaire kool sprake is van een "standtijd" in een filteropstelling. Voor de ondergrondse toepassing is uitgegaan van een hoeveelheid kool (op massabasis) die overeen komt met de hoeveelheid kool die bovengronds wordt gebruikt in de zuivering. Deze hoeveelheid is betrokken op de hoeveelheid water die per put ondergronds behandeld zou moeten worden in relatie tot wat bovengronds wordt gezuiverd.

Op basis van deze uitgangspunten en onzekerheden zijn verschillende scenario's gevormd voor de ondergrondse toepassing (Tabel 5-3 en Tabel 5-4).

TABEL 5-3. SCENARIO'S LEVENSDUUR KOOL ONDERGRONDS VERGELEKEN MET STANDTIJD BOVENGRONDS

Levensduur	Rationaal
Factor 0,5 tot 0,9 x standtijd	Sterkere desorptie van organische microverontreinigingen door voorkeur DOC adsorptie op actief kool
1 x standtijd	Afbraak speelt geen rol. Levensduur kool ondergrondse is even lang als standtijd bovengronds (basis instelling)
Factor 2 (of groter) x standtijd	Afbraak speelt een (zeer sterke) rol, levensduur 2x standtijd, of nog langer.

TABEL 5-4. SCENARIO'S RELEVANTE DESORPTIE.

Jaartal	Hoeveelheid ingebrachte kool t.o.v. equivalent bovengronds	
	Desorptie irrelevant	Desorptie aanzienlijk*
Opnieuw inbrengen kool		
1 (start toepassing)	1	1
2	1	1 + X
3	1	1 + 2X
4	1	1 + 3X
5	1	1 + 4X
6	1	1 + 5X
7	1	1 + 6X
Etc.	Etc.	$1 + (\text{jaartal} - 1) \cdot X$

\* Aanname is dat de hoeveelheid kool elke keer met één eenheid toeneemt om (1) met één eenheid de componenten uit het "nieuwe" water af te vangen en (2) één extra hoeveelheid X om de desorberende middelen vanaf de "vorige" kool af te vangen. Als alle geadsorbeerde middelen ook weer desorberen, dan is X gelijk aan 1, in dat geval moet bij elke injectie steeds een extra hoeveelheid kool t.o.v. de vorige injectie worden ingebracht. Dit is het worst case scenario.

De geïntroduceerde variabelen (factoren standtijd en extra hoeveelheid X) kunnen in het kostenmodel naar wens worden gevarieerd. De exacte waarden van deze variabelen zijn momenteel onbekend, meer duidelijkheid moet blijken aanvullend onderzoek. De waarden zijn nu zo gekozen dat de kosten van bovengrondse en ondergrondse qua orde grootte vergelijkbaar zijn. Geïnteresseerden kunnen met de Excel-tool zelf analyseren bij welke parameter waarden de kosten voor boven- en ondergrondse oplossingen sterk van elkaar beginnen af te wijken.



## 5.3 Resultaten

### 5.3.1 Kosten bovengrondse oplossing

De samenvatting van de kostenberekening voor de bovengrondse situaties van de cases 'Engelse Werk' en 'Roosteren' zijn beschreven in Tabel 5-5 en Tabel 5-6.

TABEL 5-5. SAMENVATTING VAN DE KOSTENBEREKENING VOOR DE BOVENGRONDSE SITUATIE VAN DE CASUS 'ENGELSE WERK' (VITENS)

Casus Engelse Werk	Kosten
Capex (k€)	5581
Opex	
Afschrijving (k€/j)	273
Onderhoud (k€/j)	71
Energie (k€/j)	7
Reactivatie (k€/j)	139
Kosten gehele vervanging (1 maal in de looptijd van 25 jaar)	691
Kosten gehele vervanging verdisconteerd per jaar over hele looptijd (k€/j)	27,6
<b>Opex totaal (k€/j) *</b>	<b>512</b>

\*) De "Opex totaal" is som van afzonderlijke Opex posten, gecorrigeerd voor de vervangingskosten kool. In de jaren dat gehele vervanging nodig is, zijn de kosten voor reactivatie vervallen. De kosten voor totale vervanging zijn uitgesmeerd over de gehele looptijd, naar een bedrag per jaar.

TABEL 5-6. SAMENVATTING VAN DE KOSTENBEREKENING VOOR DE BOVENGRONDSE SITUATIE VAN DE CASUS 'ROOSTEREN' (WML)

Casus Roosteren	Kosten
Capex (k€)	3870
Opex	
Afschrijving (k€/j)	197
Onderhoud (k€/j)	51
Energie (k€/j)	0,5
Reactivatie (k€/j)	33
Kosten gehele vervanging (1 maal in de looptijd van 25 jaar)	426
Kosten gehele vervanging verdisconteerd per jaar over hele looptijd (k€/j)	17
<b>Opex totaal (k€/j) *</b>	<b>297</b>

\*) De "Opex totaal" is som van afzonderlijke Opex posten, gecorrigeerd voor de vervangingskosten kool. In de jaren dat gehele vervanging nodig is, zijn de kosten voor reactivatie vervallen. De kosten voor totale vervanging zijn uitgesmeerd over de gehele looptijd, naar een bedrag per jaar.

### 5.3.2 Kosten ondergrondse oplossing

Op basis van schattingen voor ondergronds zuiveren en putreiniging zijn de basiskosten geraamd op 4 k€ per put per keer, voor de huur en inzet van materiaal. Hier is een factor 2 op gezet omdat de in te brengen massa's kool groter zijn dan de volumes die ingebracht worden bij putregeneratie. Er is geen sprake van investeringskosten. Daarnaast is rekening gehouden met begeleidingskosten vanuit het waterbedrijf à 1 k€ per put per keer.

De hoeveelheid kool die per put per keer wordt ingebracht is in het basisscenario gelijk aan de hoeveelheid kool die bovengronds is toegepast, genormaliseerd naar het aantal putten per actief kool filter. Dit is op massabasis gebeurd, met een storgewicht van 540 ton/m<sup>3</sup> (typische dichtheid voor granulaire kool zoals F400). De geselecteerde kool kost 4500 €/ton.

Voor het basisscenario (d.w.z. inbreng van 1 massa-eenheid kool per put per keer) komt dit neer op de volgende kosten voor de ondergrondse oplossing:

- Voor de Vitens casus (20 putten) ca. 1350 k€ per keer.
- Voor de WML casus (10 putten) ca. 800 k€/keer.

### 5.3.3 Kosten gevoeligheid en vergelijk

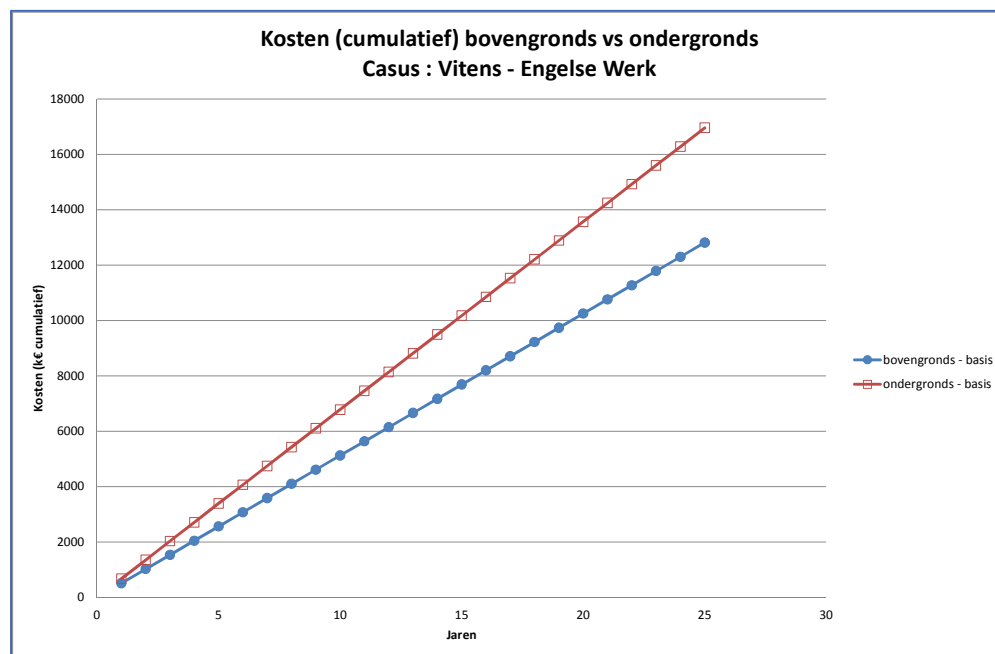
Voor de bovengrondse situatie zijn voor beide casussen de afschrijvingskosten dominant. Bij de Vitens casus is daarnaast de reactivatiekosten een grote post, een factor 2 groter dan de onderhoudskosten. Bij WML zijn de onderhouds- en reactivatie kosten van dezelfde orde grootte. De reactivatiekosten voor de Vitens casus zijn substantieel groter dan de WML casus door de grotere omvang van de installatie en de hogere reactivatiefrequentie. Omdat in het basisscenario voor de ondergrondse situatie is uitgegaan van dezelfde massa kool en dezelfde vervangingsfrequentie als de bovengrondse situatie komen deze belangrijke verschillen ook tot uitdrukking in de vergelijking tussen de Vitens en WML casus.

Hierna wordt het verloop van de cumulatieve kosten over de looptijd van 25 jaar getoond voor beide casussen, in aparte overzichten. De kosten zijn omgerekend en getoond per jaar, ook als de ondergrondse vervangfrequentie kleiner is dan één jaar. Hier is gekozen om de scenario's met biologische afbraak, versterkte DOC adsorptie en desorptie niet met elkaar te combineren. Reden daarvoor is dat deze mechanismen tegengesteld aan elkaar werken en elkaar zouden opheffen. In principe is het ook mogelijk om de kosten van een gecombineerd scenario te bepalen. De grafische weergaven zijn gebaseerd op de volgende parameterwaarden uit Tabel 5-7.

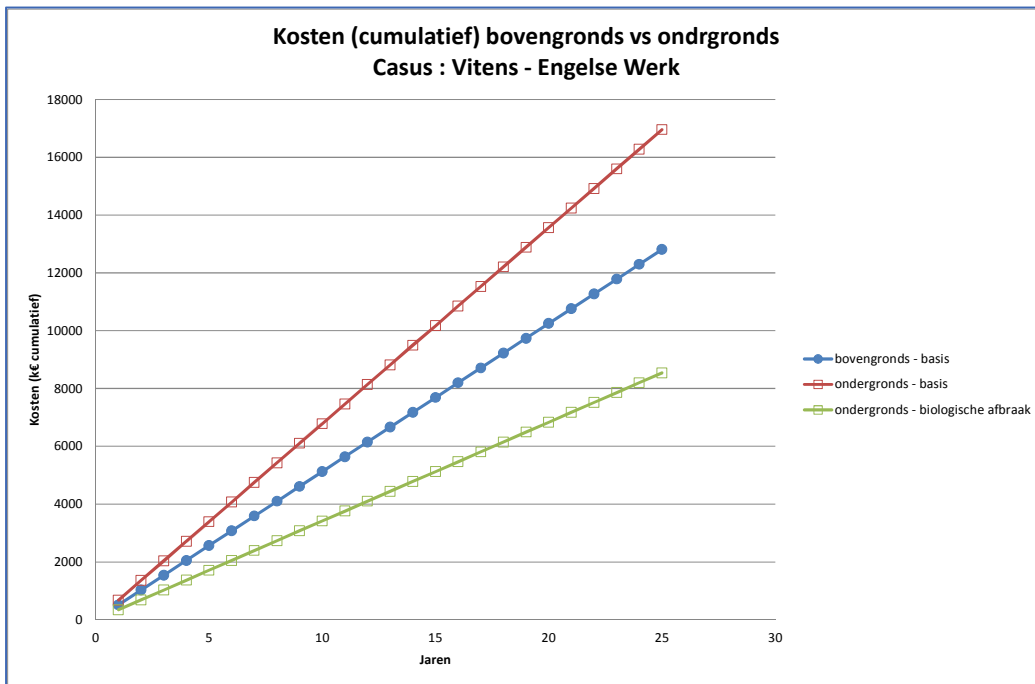
TABEL 5-7. GEBRUIKTE PARAMETERWAARDEN BIJ DE SCENARIO'S VAN ONDERGRONDSE ZUIVERING.

Scenario	Waarden	Vitens, Engelse Werk	WML, Roosteren
Basis	Vervang frequentie (#/jaar) Massa per keer (eenheid/keer)	0,5 1	0,25 1
Met biologische afbraak: Standtijd ondergrondse kool verlengd met factor 2	Vervang frequentie (#/jaar) Massa per keer (eenheid/keer)	0,25 1	0,125 1
Sterke DOC adsorptie: Standtijd ondergrondse kool verkort met 25%	Vervang frequentie (#/jaar) Massa per keer (eenheid/keer)	0,67 1	0,33 1
Desorptie: Hoeveelheid ondergrondse kool neemt bij elke vervanging toe 10%	Vervang frequentie (#/jaar) Massa per keer (eenheid/keer)	0,5 $M_{j+1} = M_j + 1 * 0,1$	0,25 $M_{j+1} = M_j + 1 * 0,1$

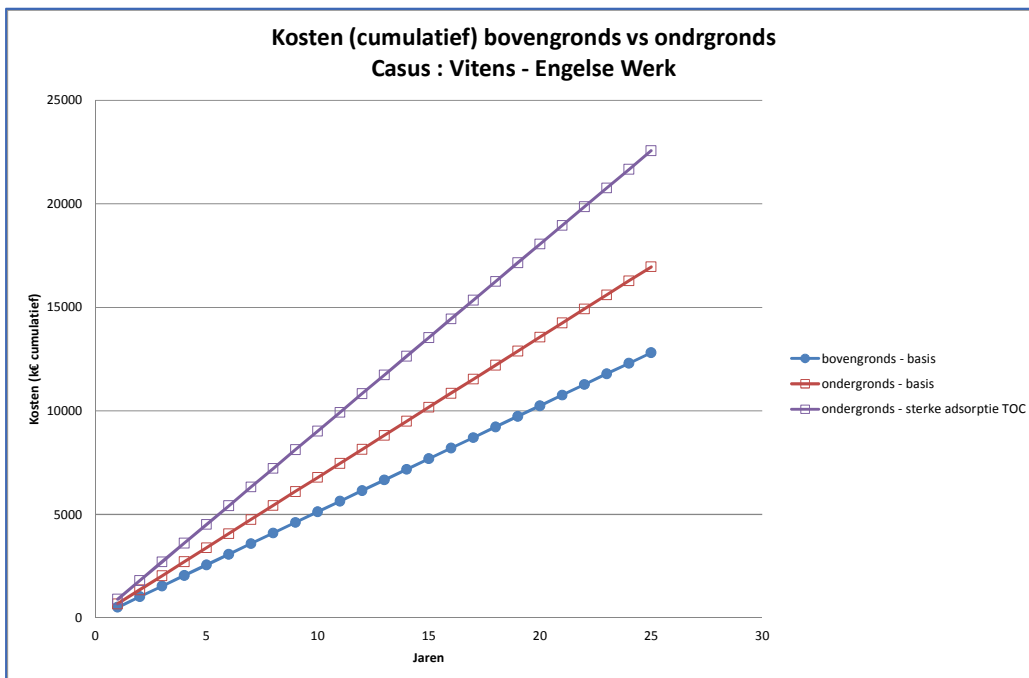
Het kostenverloop is voor elke scenario in een aparte grafiek gepresenteerd (Figuur 5-3 tot en met Figuur 5-10).



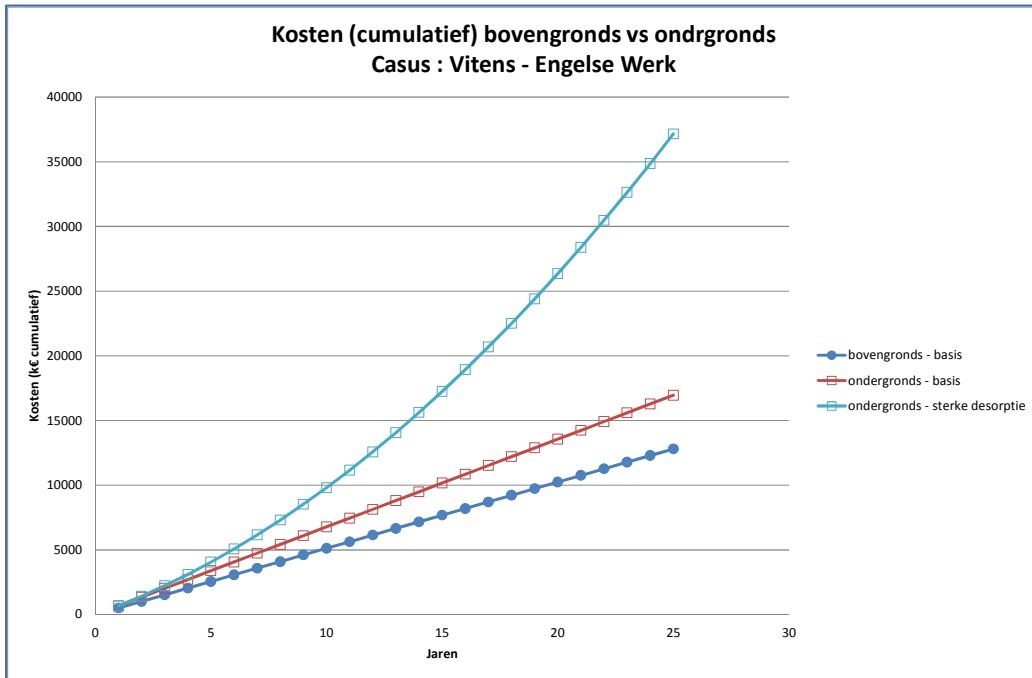
FIGUUR 5-1. CASUS VITENS – BOVENGRONDS VS ONDERGRONDS, BASIS SCENARIO'S



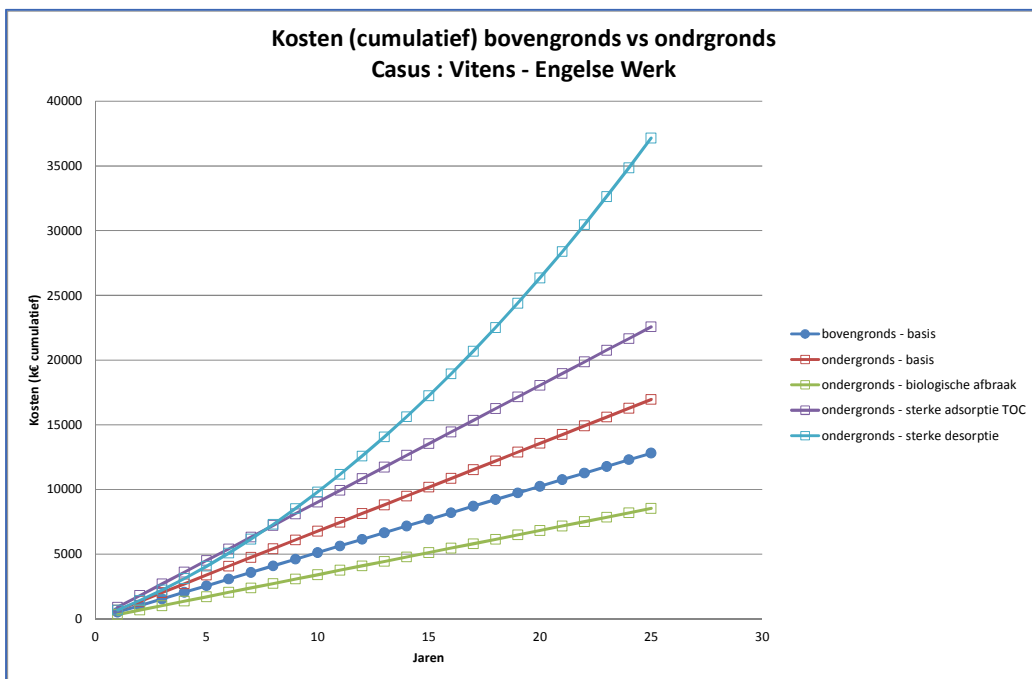
FIGUUR 5-2. CASUS VITENS – BOVENGRONDS VS ONDERGRONDS, BASIS SCENARIO'S + BIOLOGISCHE AFBRAAK



FIGUUR 5-3. CASUS VITENS – BOVENGRONDS VS ONDERGRONDS, BASIS SCENARIO'S + DOC ADSORPTIE

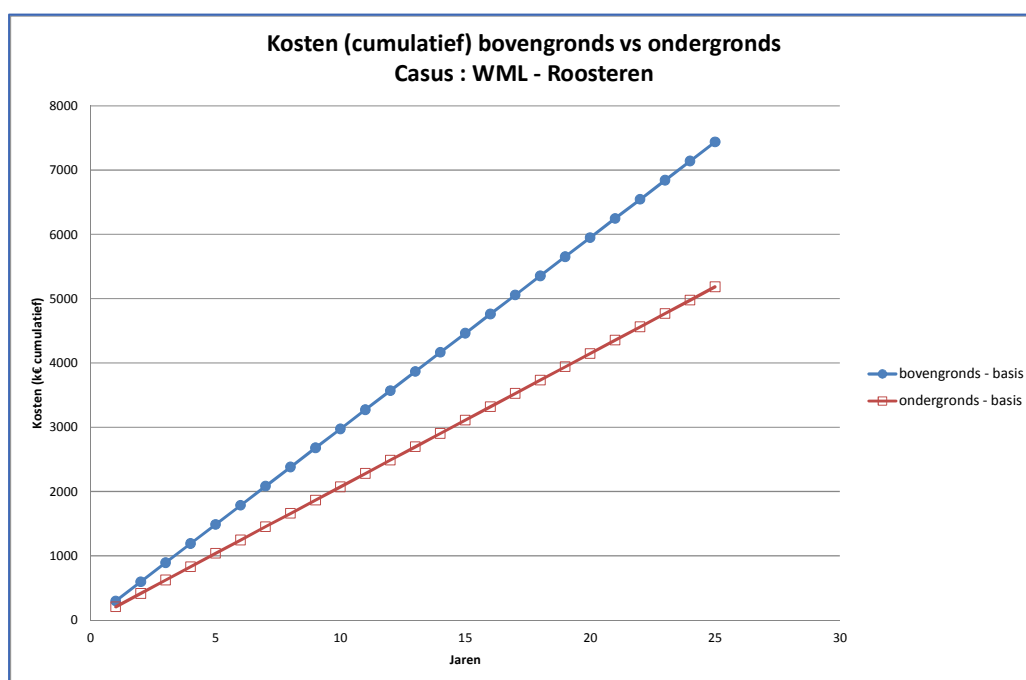


FIGUUR 5-4. CASUS VITENS – BOVENGRONDS VS ONDERGRONDS, BASIS SCENARIO'S + DESORPTIE

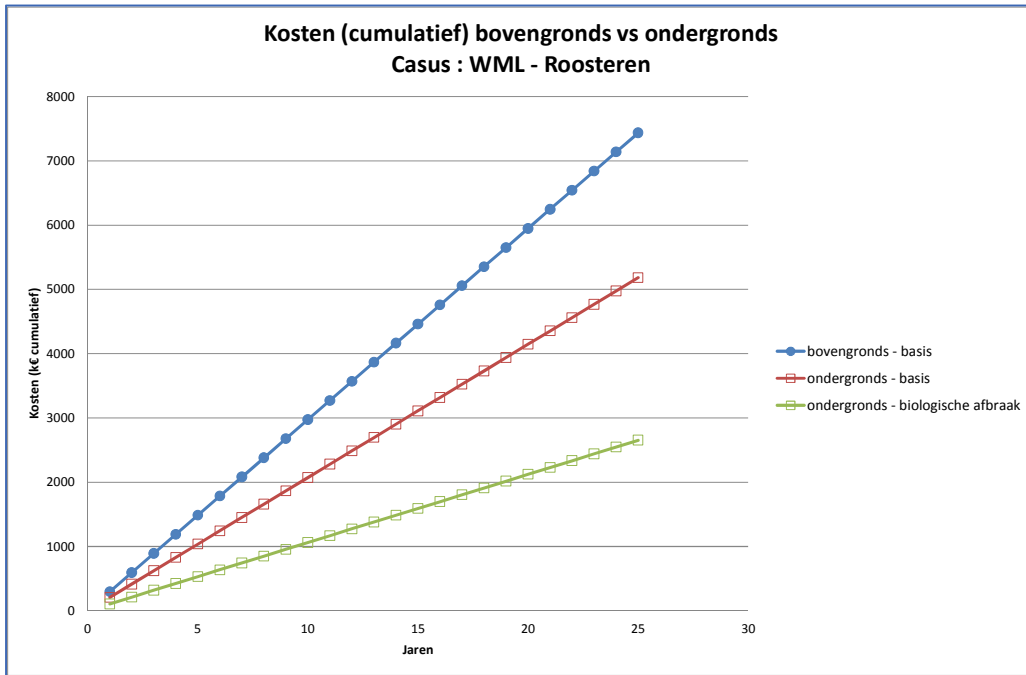


FIGUUR 5-5. CASUS VITENS – BOVENGRONDS VS ONDERGRONDS, ALLE SCENARIO'S

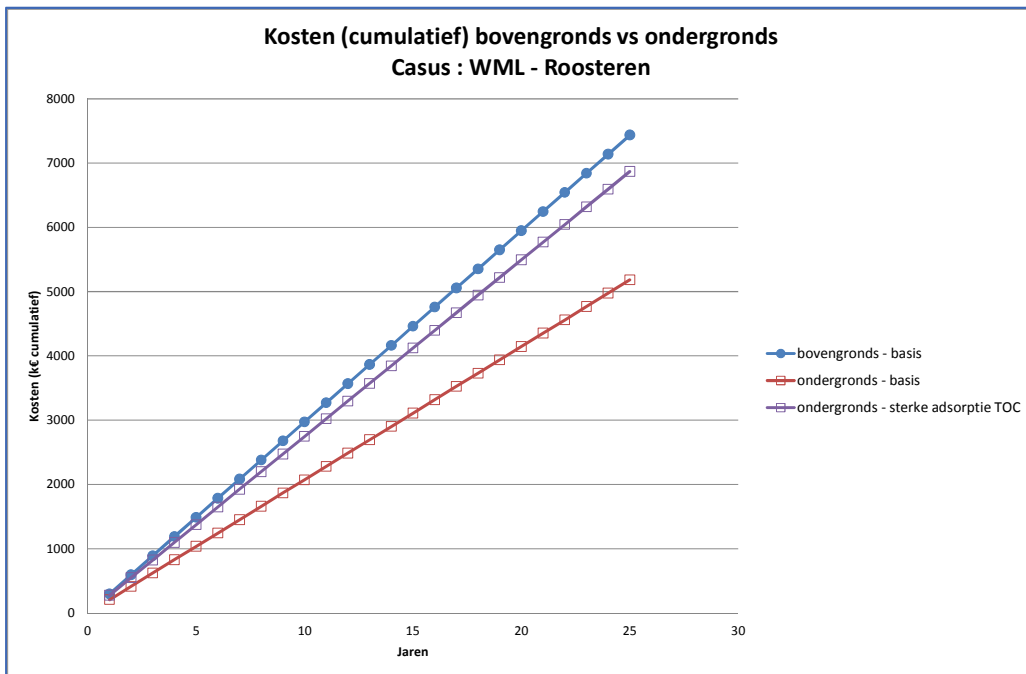
Uit de kosten berekening van de Vitens casus blijkt dat de ondergrondse oplossing in het basis scenario duurder is dan de bovengrondse oplossing. Dat komt door de hoge kosten voor kool aanschaf in de ondergrondse situatie (tamelijk frequent vervangen van grote hoeveelheden kool, steeds tegen de prijs van nieuwe kool), in vergelijking met een relatief efficiënte grootschalige installatie bovengronds. De ondergrondse oplossing wordt snel prijziger indien sprake is van adsorptie van DOC ondergronds (dit leidt tot sneller vervangen van ondergrondse kool) en desorptie van organische microverontreinigingen.



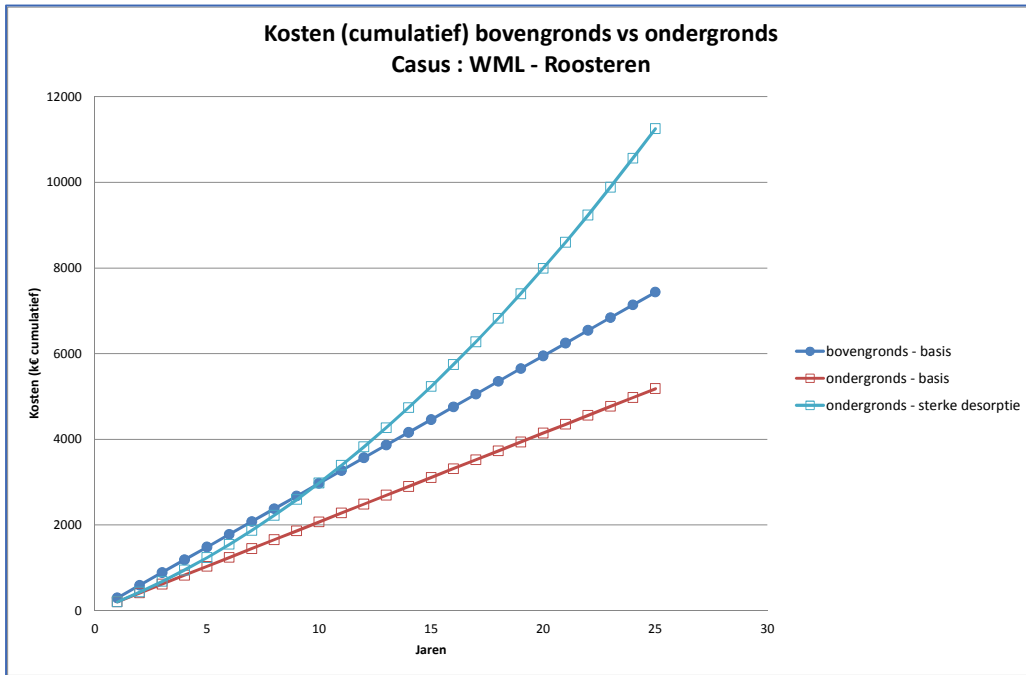
FIGUUR 5-6. CASUS WML – BOVENGRONDS VS ONDERGRONDS, BASIS SCENARIO'S



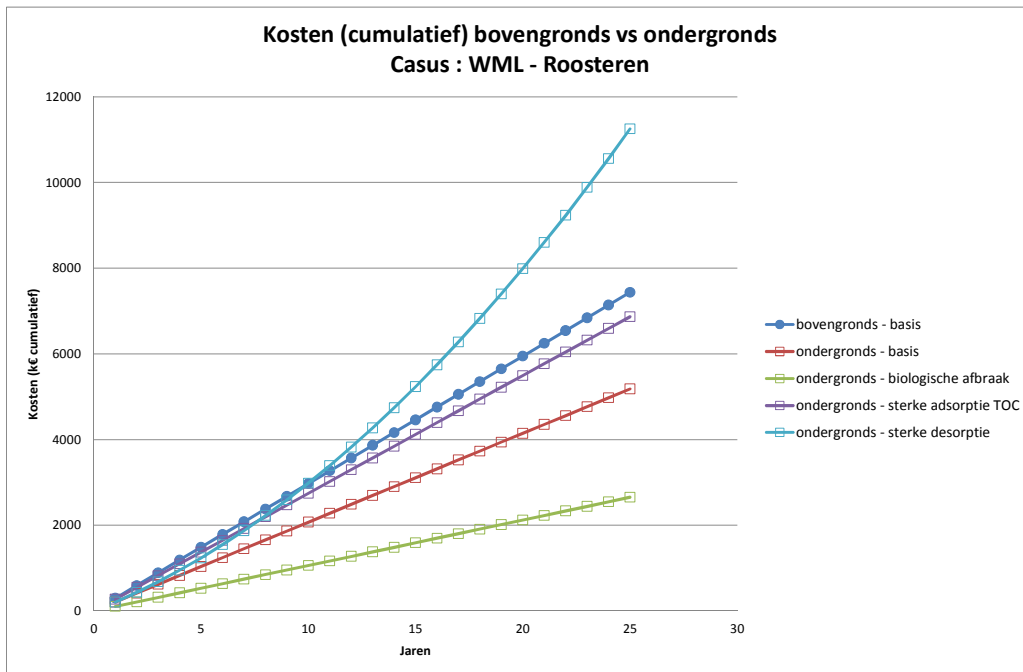
FIGUUR 5-7. CASUS WML – BOVENGRONDS VS ONDERGRONDS, BASIS SCENARIO'S + BIOLOGISCHE AFBRAAK



FIGUUR 5-8. CASUS WML – BOVENGRONDS VS ONDERGRONDS, BASIS SCENARIO'S + DOC ADSORPTIE



FIGUUR 5-9. CASUS WML – BOVENGRONDS VS ONDERGRONDS, BASIS SCENARIO'S + DESORPTIE



FIGUUR 5-10. CASUS WML – BOVENGRONDS VS ONDERGRONDS, ALLE SCENARIO'S



Uit de kosten vergelijkingen voor de WML casus blijkt dat de ondergrondse oplossing voor een groter aantal scenario's gunstiger is dan de bovengrondse oplossing. Dat komt mede doordat de afschrijvingskosten voor de bovengrondse installatie relatief groot zijn vanwege de kleinere schaal van de AKF installatie, in relatie tot de kool kosten in de ondergrondse situatie, die gering zijn door het volume en met name de lage vervangingsfrequentie. Zelfs indien versterkte adsorptie ondergronds een rol zou spelen (resultierend in een afname van de "standtijd" ondergronds met 25%) zou deze oplossing kunnen concurreren met de bovengrondse oplossing. Net als bij de Vitens casus is in geval dat sprake is van desorptie de bovengrondse oplossing voordeliger, in verband met toenemende kosten voor het aanbrengen van nieuwe kool.

#### 5.4 Conclusies kostenvergelijking boven- en ondergronds zuiveren

- Voor de winning Engelse Werk (Vitens) lijkt ondergronds zuiveren financieel niet te kunnen concurreren met bovengrondse verwijdering van bestrijdingsmiddelen. Dat komt door de hoge kosten voor de aanschaf van kool in de ondergrondse situatie (tamelijk frequent vervangen van grote hoeveelheden kool, steeds tegen de prijs van nieuwe kool), in vergelijking met een relatief efficiënte grootschalige installatie bovengronds.
- Voor de winning Roosteren (WML) lijkt ondergronds zuiveren financieel aantrekkelijk te kunnen zijn. De kosten voor ondergronds zuiveren bedragen ca. tweederde tot minder dan de helft van de kosten voor bovengrondse verwijdering, afhankelijk van de mate waarin biologische afbraak optreedt. Alleen als desorptie in sterke mate verstorend werkt, lijkt ondergronds zuiveren op termijn duurder.

## 6 Toepasbaarheidsanalyse ondergronds zuiveren

Het in dit rapport beschreven onderzoek draagt bij aan het in kaart brengen van de mogelijkheid van en wijze waarmee ondergronds zuiveren in de praktijk toepasbaar is. Tegelijk wordt duidelijk welke vragen er nog zijn rondom die toepasbaarheid. Voor de belangrijkste technische aspecten voor deze toepasbaarheid is de stand van zaken geëvalueerd. Op basis van de verkregen inzichten zijn 3 mogelijke insteken voor vervolgonderzoek gedefinieerd, deze zijn opgenomen als Bijlage II.

### 6.1 Het optreden van verwijdering: adsorptie dan wel afbraak

Voor de evaluatie van concepten voor ondergrondse zuivering is de wijze waarop verwijdering van microverontreinigingen plaatsvindt een belangrijk aspect. Als de verwijdering voornamelijk wordt veroorzaakt door adsorptie dan accumuleren de microverontreinigingen ondergronds op het ingebrachte materiaal. Als daarentegen verwijdering vooral door biologische afbraak plaatsvindt, dan vindt deze accumulatie niet plaats en leidt dit waarschijnlijk ook tot een lange levensduur van het ingebrachte materiaal. In hoeverre adsorptie dan wel afbraak plaatsvindt, zal nader moeten worden onderzocht. Voor de twee beschouwde adsorbens in het kolomonderzoek (actief kool en mangaanoxide) is hieronder een eerste afweging gemaakt van de factoren die daarop van invloed zijn.

#### 6.1.1 Adsorptie met behulp van actieve kool

Actieve kool wordt veel toegepast voor de verwijdering van natuurlijk organisch materiaal en organische (micro)verontreinigingen. Er zijn veel verschillende typen kool, elk met zijn eigen karakteristieke eigenschappen, die worden bepaald door fysische en chemische parameters. Voorbeelden van chemische parameters zijn het uitgangsmateriaal, waarvan de kool wordt gemaakt (bv. van kokosnoten, maar ook andere materialen, als suikerriet, mais en stro worden wel gebruikt) en de manier waarop die ge(re)activeerd is. Activatie hangt namelijk af van de toegepaste temperatuur, de tijd waarin de kool behandeld wordt, de atmosfeer waaronder dit plaatsvindt, en stoffen die voor activatie worden toegevoegd, zoals stoom, salpeterzuur, ammonia, peroxide, zwavelzuur, zinkchloride (Xu et al., 2011; Zhang et al., 2010; Malik et al., 2006; Martin et al., 2002). Deze factoren hebben namelijk allemaal invloed op de reactieve groepen die zich op kooloppervlak bevinden, en daarmee op de adsorptie van specifieke stoffen.

Fysische parameters zijn de diameter van de kool, het specifiek oppervlak, en de poriegrootteverdeling.

Over het algemeen kan als stelregel worden aangenomen dat vooral hydrofobe en grote organische moleculen goed geadsorbeerd kunnen worden op actieve kool. Vooral koolstof-koolstof interacties spelen bij adsorptie een belangrijke rol, dus hoe groter (en hydrofober) het molecuul, des te beter het op kool zal adsorberen. Dit is ook de verklaring waarom de aanwezigheid van NOM (natuurlijk organisch materiaal) in grondwater concurrerend werkt bij de toepassing van actieve kool voor de verwijdering van organische microverontreinigingen.

“Bovengronds” worden in de regel twee typen actieve kool toegepast: poederkool (powdered activated carbon, PAC) en granulaire kool (granular activated carbon, GAC). De diameter van PAC is < 0,05 mm. Het poeder wordt in een concentratie van 10-50 g/m<sup>3</sup> aan het water toegevoegd. Aangezien altijd verse kool wordt gebruikt, is de adsorptiesnelheid relatief hoog, waardoor met een contacttijd van 10-15 min. kan worden volstaan. Het op het

oppervlak geadsorbeerde materiaal is dan in evenwicht met de concentratie in het water. Na gebruik wordt de kool door middel van filtratie uit het water verwijderd en afgevoerd als afval. Door sommige drinkwaterbedrijven wordt dit proces nog toegepast. De meeste bedrijven gebruiken echter GAC. Hierbij is de deeltjesgrootte tussen 0,3 en 3 mm, en wordt de kool toegepast in filterbedden. Hierbij wordt meestal een debiet van 50-400 m<sup>3</sup>/uur toegepast, waarbij de kool na 2000-20.000 bedvolumes (BVs; 1 B ≈ 10-50 m<sup>3</sup>) wordt vervangen. Dan is er 50-200 m<sup>3</sup> water per kg kool door gestroomd (Sontheimer et al., 1988). Een groot verschil tussen PAC en GAC vormt de poriestructuur van het GAC. De adsorptiecapaciteit van PAC wordt bepaald door de functionele groepen, die op het oppervlak aanwezig zijn, en het specifiek oppervlak van de kool. In het geval van GAC is dat in principe ook zo, maar niet al het oppervlak kan even actief deelnemen aan het adsorptieproces. GAC bevat namelijk drie typen poriën:

- Microporiën: straal < 1 nm
- Mesoporiën: straal 1 – 25 nm
- Macroporiën: straal > 25 nm

Sommige moleculen kunnen door hun afmetingen niet in alle poriën doordringen. De bijdrage van de verschillende poriën aan het totale oppervlak kan sterk verschillen per type kool, en bijvoorbeeld voor mesoporiën tussen 17 en 70% variëren (Sontheimer et al., 1988). Een ander probleem, dat bij GAC kan voorkomen, is dat NOM op het oppervlak adsorbeert en op die manier de toegang tot de poriën blokkeert ("pore blocking"). Toch wordt GAC in de praktijk veel toegepast, en wel om drie redenen:

1. GAC is eenvoudiger praktisch toepasbaar in filterbedden. De kool hoeft niet te worden gedoseerd en vervolgens weer verwijderd.
2. De GAC kan worden gereactiveerd, waardoor hij veel vaker kan worden toegepast, en het proces uiteindelijk goedkoper is.
3. Zolang de maximale adsorptiecapaciteit niet is benut komt actieve kool in evenwicht met de oplossing. Dat betekent dat een hogere evenwichtsconcentratie in de oplossing leidt tot een hogere evenwichtsconcentratie op de kool. Door het verschil in toepassing is de adsorptiecapaciteit van GAC hoger dan die van PAC. GAC is namelijk altijd in evenwicht met de hogere concentraties in het influent, omdat telkens nieuw influent, met die hoge concentraties wordt aangevoerd. PAC daarentegen raakt altijd in evenwicht met de lagere concentraties in het effluent, want door de adsorptie worden die concentraties verlaagd.

Een extra effect dat bij toepassing van GAC optreedt is biodegradatie. GAC-filters zijn gedurende langere tijd in bedrijf, en in die periode kunnen zich op het oppervlak micro-organismen ontwikkelen, die geadsorbeerde stoffen kunnen afbreken via biodegradatie. Hierdoor nemen de verwijderingscapaciteit en de levensduur van de filters sterk toe.

Voor een toepassing ondergronds komt alleen PAC in aanmerking, omdat de afmetingen van GAC korrels veel te groot zijn daarvoor. Uit de in dit rapport beschreven experimenten blijkt dat het inbrengen van PAC in de ondergrond praktisch mogelijk moet zijn. Vanwege de kortere tijd dat PAC normaal gesproken wordt gebruikt wordt eigenlijk nooit biodegradatie waargenomen op PAC, maar de kolomexperimenten lijken erop te wijzen dat ondergronds ook op PAC biodegradatie kan optreden. Dit zou de levensduur van de ondergrondse PAC kunnen verlengen.

Het is, op basis van de hier beschreven experimenten, moeilijk te zeggen of PAC ondergronds hetzelfde adsorptiegedrag vertoont als bovengronds. De meeste getest stoffen werden eigenlijk al goed verwijderd door het zand zelf. Wel valt op dat stoffen als gabapentine, iopamidol, diatrizoïne zuur en MCPD in dit geval (redelijk)

goed geadsorbeerd lijken te worden door PAC. Aangezien dit vrij polaire verbindingen zijn vertonen zij op GAC in de regel niet zo'n goede adsorptie. Wat de adsorptiecapaciteit betreft geldt eigenlijk bij toepassing van PAC altijd dat heel veel stoffen goed kunnen worden geadsorbeerd. Dit komt voornamelijk doordat altijd verse kool wordt gebruikt, die na belading wordt afgevoerd. Bij ondergrondse toepassing geldt dit natuurlijk niet meer. Het is dan niet ondenkbaar dat relatief kleine, hydrofiele stoffen, die in eerste instantie goed kunnen worden geadsorbeerd op de PAC, later alsnog worden verdrongen door grotere, meer hydrofobe moleculen. Het zal proefondervindelijk moeten worden vastgesteld wat er gebeurt bij langdurig ondergronds gebruik van PAC: in welke mate biodegradatie optreedt, en of verdringing van kleinere moleculen op den duur optreedt. Aangezien reactiveren ("regeneratie") van actieve kool in de praktijk altijd plaatsvindt onder "rigoureuze omstandigheden" (hoge temperatuur en inerte omstandigheden of superkritisch water of CO<sub>2</sub>) lijkt reactivatie van ondergronds aangebrachte PAC praktisch niet echt mogelijk te zijn.

### 6.1.2 Adsorptie met behulp van mangaanoxide

Op het oppervlak van metaaloxiden komen naast lewiszuur groepen, die kunnen reageren met watermoleculen en affiniteit hebben voor anionen, ook hydroxylgroepen voor. De eigenschappen van deze laatste hangen sterk af van de pH van de oplossing, en ze kunnen een belangrijke rol spelen in katalytische oxidatieprocessen. Een bekend voorbeeld hiervan is mangaanoxide in combinatie met ozon (Kasprzyk-Hordern et al., 2003). Aangezien het oxide-oppervlak duidelijk een katalytische werking kan hebben, is het aannemelijk dat adsorptieprocessen hierin een grote rol kunnen spelen. Sommige onderzoekers suggereren dat het oxideoppervlak alleen een rol speelt bij de adsorptie en ontleding van het ozon en de vorming van hydroxylionen, waarna de reactie met de microverontreiniging in de waterfase plaatsvindt. Vaker wordt echter aangenomen dat zowel de microverontreiniging, die moet worden omgezet, als het ozon op het oppervlak adsorberen, waar dan de reactie plaatsvindt. Als adsorptie inderdaad een belangrijke rol speelt, zullen zuur-base-eigenschappen van het oppervlak en van de microverontreinigingen hierop van invloed zijn, en beide worden beïnvloed door de pH. Bij mangaanoxide speelt echter de oppervlaktestructuur ook een rol, en daar bestaan verschillende varianten van. {Ma, 1997 #427} lieten bijvoorbeeld zien dat vers gevormd MnO<sub>2</sub> een heel geschikte katalysator was voor de ozonisatie van atrazine, terwijl commercieel MnO<sub>2</sub> geen enkele activiteit vertoonde. Het is niet duidelijk of dit te maken heeft met de adsorptie van atrazine op het oxide-oppervlak of met de reactie met ozon. Ook Einega et al. (2013) stelden vast dat de structuur van mangaanoxide afhangt van de manier waarop het is gevormd, en de calcinatietemperatuur die werd toegepast. Bij hogere temperaturen wordt meer Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gevormd, dat een kleiner specifiek oppervlak heeft dan MnO<sub>2</sub>. Overigens vonden Chen et al. (2015) dat het calcineren van mangaanoxide bij hogere temperatuur juist tot een groter specifiek oppervlak leidt. Tot slot stelde Bruins et al. (2015) vast dat mangaanoxide, dat tijdens drinkwaterzuivering neerslaat, in eerste instantie biologische wordt gevormd, waarna chemische processen een steeds grotere rol krijgen in het groeien van de oxidedeeltjes. Met behulp van elektronenmicroscopie is duidelijk aangetoond dat beide processen resulteren in een totaal andere oppervlaktestructuur. Afgezien van de pH kan ook de aan- of afwezigheid van zuurstof de oppervlakte groepen, en daarmee het gedrag van het mangaanoxideoppervlak, beïnvloeden. Het is aannemelijk dat dergelijke verschillen ook van invloed zijn op de adsorptie, wat zou kunnen verklaren waarom onder aerobe omstandigheden salbutamol, clenbuterol, tramadol, metoprolol, paracetamol, furosemide, naproxen, diclofenac, sulfochloropyridazine, en sulfamethoxazool beter worden verwijderd dan onder anaerobe omstandigheden, terwijl voor trimethoprim, diatrizoïnezuur en metronidazool juist het omgekeerde werd vastgesteld.

Tijdens de batch-experimenten werd gebruik gemaakt van commercieel MnO<sub>2</sub>, maar voor de kolomproeven werden nanodeeltjes MnO<sub>2</sub> gebruikt. Beide typen MnO<sub>2</sub> hoeven niet dezelfde oppervlaktestructuur en -eigenschappen gehad te hebben, wat een verklaring zou kunnen zijn voor het feit dat in de batchexperimenten wel verwijdering van bepaalde microverontreinigingen werd waargenomen, terwijl dat in de kolomexperimenten niet het geval was. Aanvullend wordt opgemerkt dat de redox-omstandigheden verschilden in de batch- (anoxisch) en kolomexperimenten (oxisch).

## 6.2 Injecteerbaarheid en immobilisatie

Cruciaal voor de toepassing van ondergronds zuiveren is het kunnen vormen van een reactieve zone rondom een grondwaterput door middel van injectie van een adsorbent. Dit onderzoek heeft laten zien dat suspensies van nanodeeltjes konden worden geïnjecteerd op een zandkolom zonder dat dit tot verstopping van het injectiepunt of het aquifermateriaal leidde voor zowel de geteste actieve koolpoeder (PAC) als de mangaanoxide ( $\text{MnO}_2$ ) deeltjes. Deze deeltjes werden geïmmobiliseerd in de zandmatrix, zonder dat er een waarneembare afname van permeabiliteit optrad. Deze goede injecteerbaarheid, gecombineerd met een effectieve immobilisatie in de zandmatrix, vereiste de toepassing van ultrasoonbehandeling om de coagulatie van deeltjes op te heffen.

Door de immobilisatie van de deeltjes verplaatste het front van de reactieve zone zich vertraagd ten opzichte van het geïnjecteerd volume. Dit leidt tot kortere contacttijden voor de reactieve zone dan wanneer er wordt uitgegaan van totaal geïnjecteerd volume, wat van belang is om rekening mee te houden voor verwijderingsprocessen die kinetisch gelimiteerd zijn. Voor het creëren van een ondergrondse reactieve zone bij hoge achtergrondstroming van grondwater ( $>100$  m/jaar) kan hierdoor een groter deel van de geïnjecteerde deeltjes effectief bijdragen aan de ondergrondse zuivering. Voor achtergrondstroming lager dan 100m/jaar heeft deze op basis van de modelresultaten geen negatief effect op de effectiviteit en draagt 100% van de geïnjecteerde deeltjes bij aan de reactieve zone voor ondergronds zuiveren.

Ten behoeve van grondwatersaneringen is er in de afgelopen jaren een sterke toename geweest in de veldtoepassing van de injectie van verschillende soorten fijne deeltjes, zoals nano-ijzer, nano-mangaanoxide en actief kool (1-2 $\mu\text{m}$ , Plumestop, Regensis). Om de injectie van deze deeltjes te faciliteren worden bij deze toepassingen chemische stabilisatoren gebruikt. Deze stabilisatoren werken echter ongunstig op de immobilisatie van deeltjes in de zandmatrix zoals de testen met CMC in dit onderzoek lieten zien. Een belangrijke vraag voor veldtoepassing van ondergronds zuiveren inzake injecteerbaarheid is dan ook in hoeverre de gebruikte ultrasoonbehandeling kan worden toegepast in het veld. Hierbij kan gedacht worden aan een ultrasoonunit waar de suspensie vlak voor injectie door heen geleid wordt. Een mogelijk alternatief is om uit te zoeken of er met een geschikt type en optimale concentratie van stabilisator zowel de injecteerbaarheid als de immobilisatie nabij de put gerealiseerd kunnen worden.

Een mogelijk aandachtspunt bij langjarige toepassing van ondergronds zuiveren is putverstopping. In de kolomexperimenten is er geen indicatie van verstopping opgetreden bij het inbrengen van kooldeeltjes van 2-3  $\mu\text{m}$ . Echter, er is niet onderzocht of dit ook standhoudt als meerdere keren suspensies zijn geïnjecteerd, i.e. als de reactieve zone frequent zou moeten gereactiveerd (zie ook paragraaf 6.4). Deze onderzoeksvraag kan beter in een kolomexperiment dan in een veldexperiment worden beantwoord, aangezien putverstopping in het veld pas in een laat stadium goed gemeten kan worden. Een aansluitende onderzoeksvraag is of putregeneraties, bedoeld om verstopping door toestromende deeltjes, chemische neerslagen en/of biologische verstopping te verhelpen, ook ongewild de met ondergronds zuiveren gecreëerde reactieve zone kunnen aantasten door verwijdering van de ingebrachte adsorbens. In putregeneraties wordt veelvuldig waterstofperoxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) toegepast. Peroxide zal in ieder geval geen negatieve gevolgen hebben voor het actief kool, eerder het omgekeerde: de peroxide zal bij contact met actief kool direct ontleden, terwijl de kool onaangetaast blijft.

## 6.3 Verwijdering van stoffen bij ondergronds zuiveren en de rol van biologie

Of verwijdering van stoffen bij ondergronds zuiveren optreedt, hangt af van de eigenschap van de stoffen, de (redox)condities in de ondergrond en het gebruikte materiaal voor de reactieve zone. Voor de onderzochte stoffen bleek dat bij gebruik van PAC de sterkste en minst stofspecifieke verwijdering optreedt. De verwijdering door mangaan en ijzerhydroxiden is meer stofspecifiek. Voor de stoffen onderzocht in het kolomexperiment

(oxisch) trad bij  $\text{MnO}_2$  en  $\text{FeO}_x$  geen verwijdering op, bij de eerdere batch (anoxisch) onderzoeken voor andere stoffen wel. Op basis van de experimenten is niet te zeggen of en in welke mate dit verschil in verwijdering samenhangt met de aanwezige functionele groepen of heersende redox-condities.

De sterke verwijdering die bij het gebruik van PAC optrad lijkt naast een adsorptieve oorzaak mogelijk deels ook door het optreden van biologische afbraak veroorzaakt te worden. Dit zou namelijk verklaren waardoor de verwijdering van sommige stoffen in de tijd leek toe te nemen. De mate waarin biologische afbraak optreedt voor bepaalde stoffen is een belangrijke factor voor de verwijderingscapaciteit van het ingebrachte reactieve middel van die stoffen.

De verwijderingscapaciteit van de ingebrachte PAC (105g) reactieve zone van het kolomexperiment was niet bereikt na een maand, na ongeveer 10 keer doorspoelen van de kolom. Doordat de duur van de experimenten te kort was om de verwijderingscapaciteit van de ingebrachte PAC te bepalen, zijn vervolggelaxperimenten van voldoende lange duur van belang. Hierbij zal ook gericht de rol van biologische afbraak moeten kunnen worden vastgesteld.

#### 6.4 Noodzaak en wijze van opnieuw activeren van de reactieve zone

Of en hoe vaak een reactieve zone opnieuw geactiveerd moet worden zal, naast de factoren die verwijdering beïnvloeden, afhangen van de hoeveelheid adsorbent dat is ingebracht. Voor de reactieve zone in het kolomexperiment met PAC was de levensduur nog niet bereikt. Het eventueel optreden van biologische afbraak naast adsorptie zou deze levensduur mogelijk sterk kunnen verlengen. De experimenten geven aan dat, indien de levensduur van de reactieve zone bereikt wordt, het waarschijnlijk niet mogelijk zal zijn om de deeltjes weer uit de reactieve zone te spoelen om ze vervolgens te kunnen reactiveren volgens conventionele methoden. Deze methoden lenen zich ook niet voor toepassing ondergronds. Om de verwijderingscapaciteit van de reactieve zone te herstellen kan er aanvullend adsorbent worden ingebracht. Mogelijk zijn er ook alternatieve methoden denkbaar die geschikt zijn voor ondergrondse toepassing. Deze opties kunnen getest worden in toekomstige lab of veldexperimenten, waar de maximale capaciteit van de reactieve zone wel bereikt wordt.

#### 6.5 Risicofactoren veldtest

Op basis van deze studie zijn er een aantal risicofactoren geïdentificeerd waarmee rekening gehouden moet worden bij een veldtest met ondergronds zuiveren. De belangrijkste worden hier genoemd.

Een mogelijk technisch risico is putverstopping. Gezien de resultaten ligt een veldtest met actief poederkool (PAC) het meest voor de hand. Belangrijk aspect bij het voorkomen van het verstopping van de put met de geïnfiltreerde kooldeeltjes is het selecteren van een poederkool met voldoende kleine korrelgrootte. In de kolomexperimenten is er geen indicatie van verstopping opgetreden bij het inbrengen van kooldeeltjes van 2-3  $\mu\text{m}$ , terwijl wel duidelijk verstopping optrad bij deeltjes  $>10\mu\text{m}$ . Gezien de hechte immobilisatie van kooldeeltjes die optrad bij de kolomexperimenten, lijkt in een veldtest het risico op putverstopping door immobilisatie van deeltjes bij onttrekking gering.

De ophoping van geadsorbeerde microverontreinigingen is een milieu-technisch/beleidsmatig risico. Het optreden hiervan is waarschijnlijk ongewenst. De mate waarin ophoping van microverontreiniging op de ingebrachte kooldeeltjes optreedt hangt sterk af van de mate waarin afbraak van geadsorbeerde microverontreinigingen optreedt. Hoewel de resultaten van de kolomexperimenten suggereren dat er biologische afbraak van bepaalde organische microverontreinigingen optreedt is het nog onduidelijk hoe dat in het veld zal zijn en voor de organische microverontreinigingen aanwezig op een specifieke testlocatie. Samen met de mate waarin afbraak optreedt hangt ook het risico van het optreden van najiling of doorslag af. Een

veldtest kan inzicht geven in de mate waarin afbraak in aanvulling op adsorptie van organische microverontreinigingen daadwerkelijk optreedt.

### 6.6 Kostenaspecten

De kosten van toepassing van ondergrondse zuivering hangen vooral af van het mogelijk plaatsvinden van biologische afbraak, oxidatieprocessen en eventuele desorptie van de verontreinigingen. Voor Vitens winning 'Engelse Werk' lijkt ondergrondse zuivering met actieve kool relatief duur ten opzichte van bovengrondse zuivering. Voor de winning Roosteren (WML) zou ondergrondse zuivering de helft goedkoper kunnen zijn. Belangrijkste factor hierbij is de levensduur van het actief kool, zoals beïnvloed door het optreden van afbraak en desorptie. Vervolgonderzoek is nodig om hier een beter inzicht in te verkrijgen.

In de kostenanalyse is een vergelijking gemaakt tussen "volledige" ondergrondse en "volledige" bovengrondse zuivering. Het is belangrijk op te merken dat ondergronds zuiveren ook gericht op een of enkele putten kan worden ingezet, als aanvulling op bovengrondse zuivering. Deze specifieke toepassing is niet nader uitgewerkt in onderhavig rapport, maar voor deze toepassing geldt dat de kosten van toepassing bepaald worden door levensduur van het actief kool.

## 7 Conclusies

1. Uit modelsimulaties kon worden geconcludeerd dat achtergrondstromingssnelheden van grondwater, die gangbaar zijn in Nederland, waarschijnlijk geen problemen opleveren voor de effectiviteit van de ondergrondse zuivering.
2. Het adsorbens kan het beste met in een klein volume een zo hoog mogelijk injectiedebiet periodiek worden geïnjecteerd.
3. Batchexperimenten lieten zien dat actieve kool waarschijnlijk heel geschikt is om geneesmiddelen te verwijderen uit het water. FeOx en MnOx kunnen ook een effectieve verwijdering geven, maar dat is sterk afhankelijk van de omstandigheden (type verontreiniging, oxische of anoxische omstandigheden e.d.).
4. Het bleek goed mogelijk te zijn om zowel MnOx als PAC nanodeeltjes in een ultrasoon bad te dispergeren in bijvoorbeeld drinkwater, en dan in een kolom gevuld met zand in te brengen.
5. Uit de uitgevoerde kolomexperimenten bleek dat MnOx, in elk geval onder aerobe omstandigheden, geen verwijdering van de geselecteerde geneesmiddelen of metabolieten liet zien. Uit de literatuur is echter wel bekend dat mangaanoxides ook onder oxische omstandigheden specifieke stoffen kunnen verwijderen.
6. Actieve kool gaf in kolomexperimenten onder anaerobe condities een goede verwijdering te zien van geneesmiddelen en metabolieten, die door zand zelf niet worden verwijderd. Deze verwijdering verbeterde nog in de tijd, wat mogelijk wijst op biodegradatie.
7. De kosten van toepassing van ondergrondse zuivering met behulp van actieve kool hangen vooral af van het mogelijk plaatsvinden van (biologische) afbraak en eventuele desorptie van de verontreinigingen. Voor Vitens winning 'Engelse Werk' lijkt deze techniek duurder dan bovengrondse zuivering. Voor de winning Roosteren (WML) zou ondergrondse zuivering een financieel aantrekkelijke optie kunnen zijn. Belangrijkste factor hierbij is de levensduur van het actief kool, zoals beïnvloed door het optreden van afbraak en desorptie.

Voor praktijktoepassingen is het belangrijk beter inzicht te krijgen in hoeverre afbraak van organische microverontreinigingen zal optreden bij ondergrondse zuivering. Dit in verband met de levensduur van de geïnjecteerde poederkool en de mogelijke ophoping van organische micro's in de reactieve zone. Dit zijn de belangrijkste onderzoeksvragen voor vervolg. Een eerste beschrijving van hoe vervolgonderzoek in laboratorium of het veld kan worden ingericht is uitgewerkt in Bijlage II.





## 8 Referenties

Bloemendal, M., Zaadnoordijk, W.J., 2016. De interactie tussen grondwaterwinnings en WKO-systemen beter begrepen en gekwantificeerd. KWR, Nieuwegein.

Bruins, J. H., B. Petrusevski, Y. M. Slokar, K. Huysman, K. Joris, J. C. Kruithof, M. D. Kennedy (2015). "Biological and physico-chemical formation of Birnessite during the ripening of manganese removal filters." *Water Research* 69: 154-161.

Chen, C., B. A. Yoza, H. Chen, Q. X. Li and S. Guo (2015). "Manganese sand ore is an economical and effective catalyst for ozonation of organic contaminants in petrochemical wastewater." *Water, Air, and Soil Pollution* 226(6).

Einaga, H., N. Maeda and Y. Teraoka (2013). "Effect of catalyst composition and preparation conditions on catalytic properties of unsupported manganese oxides for benzene oxidation with ozone." *Applied Catalysis B: Environmental* 142-143: 406-413.

Hartog, N en A. Antoniou, 2013. Testing the enhanced removal of 11 organic micropollutants using iron and manganese oxide precipitates. BTO 2013.053, KWR Water Cycle Research Institute, Nieuwegein.

Hartog, N., 2016. Ondergronds Zuiveren. Uitwerking van de toepasbaarheid en verkenning van de mogelijkheden voor drinkwaterproductielocatie Heel (WML). BTO 2016.002, KWR Water Cycle Research Institute, Nieuwegein.

Hijnen, W., C. H. M. Hofman-Caris and C. Bertelkamp (2016). De verwijdering van pyrazool: verkennend experimenteel onderzoek. Nieuwegein, KWR Watercycle Research Institute.

Kasprzyk-Hordern, B., M. Ziółek and J. Nawrocki (2003). "Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment." *Applied Catalysis B: Environmental* 46(4): 639-669.

Malik, R., D. S. Ramteke and S. R. Wate (2006). "Physico-chemical and surface characterization of adsorbent prepared from groundnut shell by ZnCl<sub>2</sub> activation and its ability to adsorb colour." *Indian Journal of Chemical Technology* 13(4): 319-328.

Martin, M. J., A. Artola, M. D. Balaguer and M. Rigola (2002). "Towards waste minimisation in WWTP: Activated carbon from biological sludge and its application in liquid phase adsorption." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 77(7): 825-833.

Sontheimer, H., Crittenden, J.C., Scott Summers, R. (1988). Activated carbon for water treatment, DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte-Institut, Universitat Karlsruhe (TH).

USGS, 2000. Modflow-2000, the u.S. Geological survey modular ground-water model—user guide to modularization concepts and the ground-water flow process in: Harbaugh, A.W., Banta, E.R., Hill, M.C., McDonald, M.G. (Eds.). US Geological Survey, Virginia.

Xu, Z., Y. Zhu, M. Liang, H. Zhang and H. Liu (2011). Optimization of the preparation conditions for activated carbons from sugarcane bagasse - An agricultural waste. Proceedings - International Conference on Computer Distributed Control and Intelligent Environmental Monitoring, CDCIEM 2011.

Zheng, C., Wang, P.P., 1999. MT3DMS: A Modular Three-Dimensional Multispecies Transport Model for Simulation of Advection, Dispersion, and Chemical Reactions of Contaminants in Groundwater Systems; Documentation and User's Guide.

Zhang, X., Y. Zhang, S. Wang, J. Zhang and W. Zhou (2010). "Effect of activation agents on the surface chemical properties and desulphurization performance of activated carbon." Science China Technological Sciences 53(9): 2515-2520.

## Bijlage I Details kostencalculatie

### Uitgangspunten kostenberekening en aanpassingen standaard kengetallen RHDHV Kostencalculator

#### Uitgangspunten Aanpak Kostenvergelijking

#### ALGEMEEN

- Kostenberekening in de basis zoals in het hoofdrapport omschreven.
- Aannames Kostencalculator:
  - Alleen kosten schatten van de actief kool filtratie sectie, dus niet de aanvoer en voorzuivering van water, de opslag en transport.
  - Naast de aanschaf en de bouw van de daadwerkelijke AKF installatie is cf. de Kostencalculator methodiek tevens rekening gehouden met de standaard bijkomende kosten (toeslagen op bouwkosten): Toeslag voor algemene voorzieningen, Inrichtingskosten, Beveiligingskosten , begeleidingskosten zuiveringsprojecten , begeleidingskosten overige projecten, Overige bijkomende kosten, bouwrente. In totaal bedragen deze ca. 40% van de bouwkosten.
  - Input kosten calculator, hierna.
  - Inbegrepen in kosten AKF installatie Kostencalculator :
    - o filters, inclusief regelapparatuur/besturing
    - o leidingwerk en appendages
    - o spoelwaterpompen en (schoon) spoelwaterbuffer
    - o gebouwvolume
    - o energievoorzieningen
    - o algemene voorzieningen (verlichting, verwarming, koeling, ventilatie)
    - o actieve kool

De informatie van de Vitens casus (Tabel 5-1 input casus vitens) is als volgt vertaald en ingevoerd in de kostencalculator.

- Ontwerpdebiet productie: 2000 m<sup>3</sup>/uur
- Dag piekfactor : 1 (van invloed op opslag en distributie, niet meegenomen in deze kostenberekening).
- Installatie wordt gedimensioneerd op max debiet, exploitatie wordt bepaald op basis van gemiddeld debiet.
- Bedhoogte is 1,5 meter. Totaal filter oppervlak volgt uit debiet, contacttijd en bedhoogte. In dit geval 322 m<sup>2</sup> (ca. 32 m<sup>2</sup> per filter). De investeringskosten worden overigens bepaald op basis van het totale kool volume.

- Standaard kengetallen:
  - Rente op basis van annuïteit 4%
  - Levensduur civiel 40 jaar
  - Levensduur WTB 25 jaar
  - Levensduur E 20 jaar
  - Levensduur PA 5 jaar
  - Energie kosten 0,08 €/kWh
  - Onderhoudskosten als % van bouwkosten: gehandhaafd cf standaard (civiel 0,5%, WTB 2%, E 4%, PA 6%, ALG 6%)
- Aanpassingen kengetallen:
  - Contacttijd aangepast naar 14,5 min, zodat totaal koolvolume gelijk wordt aan 480 m<sup>3</sup> (ivm effect op capex).
  - Reservestelling 0% (reserve al aanwezig doordat niet op max gedraaid wordt)
  - Verlies kool: van 0,5% naar 0% aangepast, omdat verlies is inbegrepen bij overall reactivatieprijs. Idem voor uitspoeling kool: aangepast van 5% naar 0% per jaar.
  - Kool: rekenen met gereactiveerde kool (behalve bij eerste vulling)
  - Reactivatie na 2 jaar ipv 1,5 jaar
  - Vervanging nieuwe kool: op 40 jaar gezet ipv 2 jaar (m.a.w. in deze casus geen automatische berekening van kosten voor gehele vervanging door nieuwe kool, deze berekening wordt later "handmatig" in kostenmodel verdisconteerd)
  - Prijs reactivatie kool: aangepast van 400 naar 580 €/m<sup>3</sup>.
  - Prijs nieuwe kool: aangepast van 662 naar 1440 €/m<sup>3</sup> (cf. opgave WML)
  - Kosten beveiliging installatie: 0% (aangezien kosten voor zowel bovengronds als ondergrondse zuivering gelden)
  - Analysekosten: op 0 gezet, al vergt monitoring in geval van ondergrondse toepassing extra aandacht ivm nieuwigheid (deze kosten dienen separaat ingeschat en opgeteld te worden)
  - Personeelskosten: aangepast van 60k€ naar 0, omdat voor beide oplossingen aandacht en bediening nodig is, dus niet onderscheidend
  - Administratieve beheerskosten: van 20% naar 0%, omdat voor beide oplossingen aandacht en bediening nodig is, dus niet onderscheidend

De kostencalculator berekent de volgende kosten voor de casus Vitens (Engelse Werk), voor de gehele installatie (10 filters):

- "kale bouwkosten" AKF installatie op basis van het koolvolume (3,54 M€ )
- Eerste vulling kool (691 k€)
- Investering totaal ("kale" bouwkosten + aanvullende kosten) : 5,5 M€
- Overige kosten zijn in het hoofdrapport gepresenteerd

De informatie van de WML casus () is als volgt vertaald en ingevoerd in de kostencalculator.

Deze info casus Engelse Werk als volgt verwerkt in Kostencalculator:

- Ontwerpdebiet productie: 845 m<sup>3</sup>/uur (gebaseerd op opgegeven EBCT van 21 minuten en opgegeven totaal koolvolume van 296 m<sup>3</sup>)

- Afzet: 3,3 miljoen m<sup>3</sup>/jaar voor een looptijd van 4 jaar, dus 825.000 m<sup>3</sup> per jaar (gebaseerd op opgave WML, dit leidt tot een zeer lage contacttijd, echter dit is niet van invloed op het investeringsbedrag, ook nauwelijks op exploitatiekosten per jaar (285k ipv 284k), enkel op kengetal €/m<sup>3</sup>)
- Dag piekfactor : 1 (van invloed op opslag en distributie, niet meegenomen in deze kostenberekening).
- Installatie wordt gedimensioneerd op genoemd debiet, exploitatie wordt bepaald op basis van gemiddeld debiet.
- Bedhoogte is 3 meter, uit eerdere opgaven komt naar voren dat deze ca. 5 meter is. Totaal filter oppervlak volgt uit debiet, contacttijd en bedhoogte. In dit geval 98 m<sup>2</sup> (ca. 12 m<sup>2</sup> per filter, cf. werkelijkheid, bekend uit eerdere opgaven). Afwijkingen worden veroorzaakt door niet in overeenstemming zijnde opgaven EBCT, volume en debiet. Dit is niet van invloed op de investeringskosten, aangezien deze beïnvloed worden door het totaal koolvolume.
  - o Standaard kengetallen:
    - Rente op basis van annuïteit 4%
    - Levensduur civiel 40 jaar
    - Levensduur WTB 25 jaar
    - Levensduur E 20 jaar
    - Levensduur PA 5 jaar
    - Energie kosten 0,08 €/kWh
    - Onderhoudskosten als % van bouwkosten: gehandhaafd cf standaard (civiel 0,5%, WTB 2%, E 4%, PA 6%, ALG 6%)
  - o Aanpassingen kengetallen:
    - Contacttijd aangepast naar 21 min (cf. opgave), totaal koolvolume gelijk aan 296 m<sup>3</sup> (cf. opgave).
    - Reservestelling 0% (reserve al aanwezig doordat niet op max gedraaid wordt)
    - Verlies kool: van 0,5% naar 0% aangepast, omdat verlies is inbegrepen bij overall reactivatieprijs. Idem voor uitspoeling kool: aangepast van 5% naar 0% per jaar.
    - Kool: rekenen met gereactiveerde kool (behalve bij eerste vulling)
    - Reactivatie na 4 jaar ipv 1,5 jaar
    - Vervanging nieuwe kool: op 40 jaar gezet ipv 2 jaar (m.a.w. in deze casus geen automatische berekening van kosten voor gehele vervanging door nieuwe kool, deze berekening wordt later "handmatig" in kostenmodel verdisconteerd).
    - Prijs reactivatie kool: aangepast van 400 naar 450 €/m<sup>3</sup>.
    - Prijs nieuwe kool: aangepast van 662 naar 1440 €/m<sup>3</sup>.
    - Kosten beveiliging installatie: 0% (aangezien kosten voor zowel bovengronds als ondergrondse zuivering gelden)
    - Analysekosten: op 0 gezet, al vergt monitoring in geval van ondergrondse toepassing extra aandacht ivm nieuwigheid (deze kosten dienen separaat ingeschat en opgeteld te worden)
    - Personeelskosten: aangepast van 60k€ naar 0, omdat voor beide oplossingen aandacht en bediening nodig is, dus niet onderscheidend
    - Administratieve beheerskosten: van 20% naar 0%, omdat voor beide oplossingen aandacht en bediening nodig is, dus niet onderscheidend

De kostencalculator berekent de volgende kosten voor de casus WML (Roosteren), voor de gehele installatie (8 filters):

- "kale bouwkosten" AKF installatie op basis van het koolvolume (2,54 M€ )
- Eerste vulling kool (426 k€)
- Investering totaal ("kale" bouwkosten + aanvullende kosten) : 3,9 M€



## Bijlage II Voorstellen voor vervolgonderzoek

### II.1 Voorbereiding Veldexperiment (30K)

Voor de voorbereiding van een veldexperiment worden de volgende uitgangspunten benoemd:

1. Injectie van nano-PAC, vanwege de gebleken injecteerbaarheid, hoge verwijdering en lage stof specificiteit.
2. Uitvoer op een actieve onttrekkingsput, waarvan de aanwezigheid van verontreinigingen bekend en actueel is. Van tenminste een deel van deze stoffen wordt a priori verwacht dat deze door actief kool wordt geadsorbeerd.
3. De hoeveelheid nano-PAC die op massabasis geïnjecteerd moet (kunnen) worden is qua orde grootte vergelijkbaar met een op putniveau genormaliseerde hoeveelheid GAC in een bovengrondse reactor.

Voor de voorbereiding van het veldexperiment worden de volgende onderdelen voorzien:

1. Selectie van de winning en putlocatie
2. Bepaling van de benodigde hoeveelheid nano-PAC
3. Bepaling doseringstechniek en -condities (ultrasoon, CMC etc)\*
4. Bepaling optimale injectievolume; op basis van dosering en hydrologische condities\*
5. Bepaling kosten materiaal, dosering/injectie\* en benodigde monitoring (baseline en na injectie)
6. Go-No go veldexperiment

\*Mogelijk dat we bij deze stappen ook externen willen betrekken.

### II.2 Vervolg kolomexperimenten in lab of veld

Toevoeging van actieve kool (PAC) aan een kolom met bodemmateriaal van Vitens bleek onder anoxische omstandigheden een goede verwijdering van de voorkomende microverontreinigingen te geven. Er zijn echter nog enkele openstaande vragen, waarvan het goed zou zijn die te beantwoorden voordat op grotere schaal deze techniek wordt ingezet:

Wat gebeurt er bij langduriger toepassing van filtratie:

- In hoeverre speelt biodegradatie een rol in de verwijdering van organische microverontreinigingen?



- Na hoeveel bedvolumes treedt doorbraak op, en van welke verontreinigingen?

Deze vragen kunnen zowel onder anoxische als oxisch omstandigheden relevant zijn.

Om ze te beantwoorden zijn de volgende experimenten nodig:

1. Kolomexperimenten (zowel onder oxische als anoxische omstandigheden) over een langere periode (circa 1 jaar?), waarbij de verwijdering van de volgende stoffen wordt bestudeerd, en mogelijk doorbraak van enkele stoffen wordt gemeten.

Tabel 1: organische microverontreinigingen die worden bestudeerd (deels gedoseerd, deels aanwezig in het water).

Gedoseerd	Niet gedoseerd
Bisoprolol A	Gabapentine
Propranolol	MCP
Sotalol	Dimethenamide ESA
Paracetamol	Dimethenamide OA
Caffeïne	Metolachloor ESA
Carbamazepine	Metolachloor OA
Primidon	Trans-10,11-diol-carbamazepine
Diatrizoïnezuur	trimethoprim
Bisoprolol A	
Propranolol	
Sotalol	
Paracetamol	
Caffeïne	

2. Meting van ATP, DOC, O<sub>2</sub> en NO<sub>3</sub> in zowel influent als effluent, om biodegradatie vast te kunnen stellen.
3. Eventueel meting van verwijdering in een kolom waarin de micro-organismen zijn geïnactiveerd. Informatie over de bijdrage van biologie zou mogelijk ook met flessenexperimenten kunnen worden verkregen.

Deze experimenten kunnen in principe zowel bij KWR als op locatie worden uitgevoerd. De voor- en nadelen zijn weergegeven in tabel 2.

Tabel 2: voor- en nadelen van experimenten bij KWR versus op locatie

Onderzoek op lab KWR		Onderzoek op locatie	
voordelen	nadelen	voordelen	nadelen
Controle opstelling tijdens looptijd experiment en monsternamen bij KWR	Transport en opslag van water	Geen transport en opslag van water	Meer reiskosten voor controle opstelling en monsternamen
Dosering van stoffen geen probleem; vrij constante watermatrix	Anoxische omstandigheden behouden	“realistische” omstandigheden (variatie in samenstelling watermatrix); beter anoxisch milieu te behouden	Dosering stoffen vaak lastiger op locatie



## Bijlage III Tabel analyseresultaten

Stof	WML			Vitens		
	na bodempassage (02/12/16)	Na MnO <sub>2</sub> (23/01/17)	Na MnO <sub>2</sub> (09/02/17)	na bodempassage (02/12/16)	Na PAC (21/12/16)	Na PAC (23/01/17)
Bisoprolol-A	95,5	94,4	97,3	95,5	94,4	97,3
Propranolol	95,0	90,4	96,1	95,0	90,4	96,1
Sotalol	64,3	69,2	34,0	64,3	69,2	34,0
Paracetamol	92,9	66,7	73,7	92,9	66,7	73,7
Caffeïne	72,2	57,6	--	72,2	57,6	--
Carbamazepine	21,1	13,6	9,2	21,1	13,6	9,2
Primidon	4,3	1,0	2,3	4,3	1,0	2,3
Diatrizoic acid	0,0	-5,9	-5,9	0,0	-5,9	-5,9
Iopamidol	0,0	0,0	5,0	0,0	0,0	5,0
Lincomycine	71,4	76,5	55,2	71,4	76,5	55,2
Bentazon	0,0	-4,4	2,8	0,0	-4,4	2,8
Glyfosaat	76,6	67,1	--	76,6	67,1	--
Glufosinaat	--	--	--	--	--	--
AMPA	94,5	94,7	--	94,5	94,7	--
Gabapentin <sup>*)</sup>	--	--	--	--	--	--
MCP <sup>*)</sup>	--	--	--	--	--	--
Dimethenamide ESA <sup>*)</sup>	--	--	--	--	--	--
Dimethenamide OA <sup>*)</sup>	--	--	--	--	--	--
Metolachloor ESA <sup>*)</sup>	--	--	12,8	--	--	12,8
Metolachloor OA <sup>*)</sup>	--	--	--	--	--	--
Trans-10,11-dihydroxycarbamazepine <sup>*)</sup>	--	--	--	--	--	--
Trimethoprim <sup>*)</sup>	75,0	77,3	72,2	75,0	77,3	72,2

Valsartan <sup>*)</sup>	--	--	--	--	--	--
1,3-dicyclohexylurea <sup>*)</sup>	--	--	--	--	--	--
1,3-diphenylguanidine <sup>*)</sup>	--	--	--	--	--	--
1H-benzotriazole <sup>*)</sup>	--	--	58,3	--	--	58,3
Chloridazon-desphenyl <sup>*)</sup>	--	--	30,0	--	--	30,0
Chloridazon-methyl-desphenyl <sup>*)</sup>	--	--	28,6	--	--	28,6