

# Verwijdering van microverontreinigingen met ozon: hoe pilloottesten werden vervangen door computersimulatie

G. Bellandi\*, M. Daza\*, R. Muoio\*, U. Rehman\*, Cilia De Wilde\*, P. van Dijk\*\*, R. Schemen\*\*, T. Weijtmans\*\*, W. Audenaert\*

\* AM-TEAM, Advanced Modelling for Process Optimization, Oktrooiplein 1/601, 9000 Gent, België  
(E-mail: [giacomo.bellandi@am-team.com](mailto:giacomo.bellandi@am-team.com), [Miguel.Daza@am-team.com](mailto:Miguel.Daza@am-team.com), [giacomo.bellandi@am-team.com](mailto:giacomo.bellandi@am-team.com), [Roberta.Muoio@am-team.com](mailto:Roberta.Muoio@am-team.com), [Wim.Audenaert@am-team.com](mailto:Wim.Audenaert@am-team.com), [Usman.Rehman@am-team.com](mailto:Usman.Rehman@am-team.com))

\*\* Waterschap De Dommel, PO Box 10.001, 5280 DA Boxtel, The Netherlands  
(E-mail: [TWeijtmans@dommel.nl](mailto:TWeijtmans@dommel.nl), [RSchemen@dommel.nl](mailto:RSchemen@dommel.nl), [PvDijk@dommel.nl](mailto:PvDijk@dommel.nl))

## Samenvatting

Het nieuwe simulatiemodel AMOZONE werd toegepast om belangrijke vragen te beantwoorden rond de geschiktheid van ozonisatie voor het verwijderen van microverontreinigingen (micropolluenten - MP's) uit het secundair effluent van de RWZI Soerendonk. De simulaties (onmiddellijk volle schaal) werden gebruikt als een alternatief voor dure en lange pilloottesten. Het model werd gekalibreerd en gevalideerd met labo-experimenten en gevoed met sensordata uit het effluent. De verwijdering van MP's (de volledige lijst van 11 gidsstoffen en een uitgebreide set van 19), bromaatvorming ( $\text{BrO}_3$ ) en kosten werden in detail bekeken. Verschillende doseringsstrategieën werden getest. MP's konden met meer dan 70% worden verwijderd terwijl de productie van  $\text{BrO}_3$  beperkt bleef (gemiddelde niveaus varieerden tussen 1 en 3  $\mu\text{g/L}$ ). De totale behandelingskosten voor de (eerder kleine) RWZI varieerde tussen 9,6 en 10,8 cEUR/ $\text{m}^3$ . Er waren geen testen op terrein, noch analyses van MP's nodig.

## Zoekwoorden

Virtual piloting, ozonisatie, microverontreinigingen, bromaat, processimulatie

## Introductie

De technologiekeuzes rond de verwijdering van microverontreinigingen (micropolluenten - MP's) zijn niet makkelijk. In veel gevallen gaat piloting een implementatie op volle schaal vooraf. Piloting kan makkelijk enkele honderd duizenden euro's kosten en meer dan een jaar in beslag nemen. Tegenwoordig kunnen mechanistische modellen belangrijke beslissingen op het gebied van ontwerp, optimalisatie, retrofitting en opschaling ondersteunen. Ze kunnen een krachtig hulpmiddel zijn om tijd en middelen te besparen in vergelijking met de lange en dure pilloottesten. Bovendien bieden mechanistische modellen een diepgaand inzicht in het complexe geheel van reacties die op elk punt van een installatie plaatsvinden en kunnen zaken worden getest die met praktijkproeven niet mogelijk zijn. In dit project werden de verwijdering van MP's, het risico op ongewenste vorming van bromaat ( $\text{BrO}_3$ ) en de kosten van een ozoninstallatie op de RWZI Soerendonk (beheerd door Waterschap De Dommel) in een maand tijd beoordeeld. Dit was mogelijk door het bouwen en opereren van een virtuele volle schaal installatie met het nieuwe AMOZONE-model.

## MATERIALEN EN METHODEN

Het AMOZONE-model (Audenaert et al., 2019) beschrijft de reacties van ozon, de productie van hydroxyl radicalen ( $\text{HO}^*$ ) en de vorming van bromaat. Belangrijke parameters zoals pH, ammonium, nitriet, etc maken eveneens deel uit van het model. Het model kan de verwijdering van een virtueel ongelimiteerd aantal MP's voorspellen, zonder ze te hoeven meten. AMOZONE omvat het geheel van chemische reacties die leiden tot

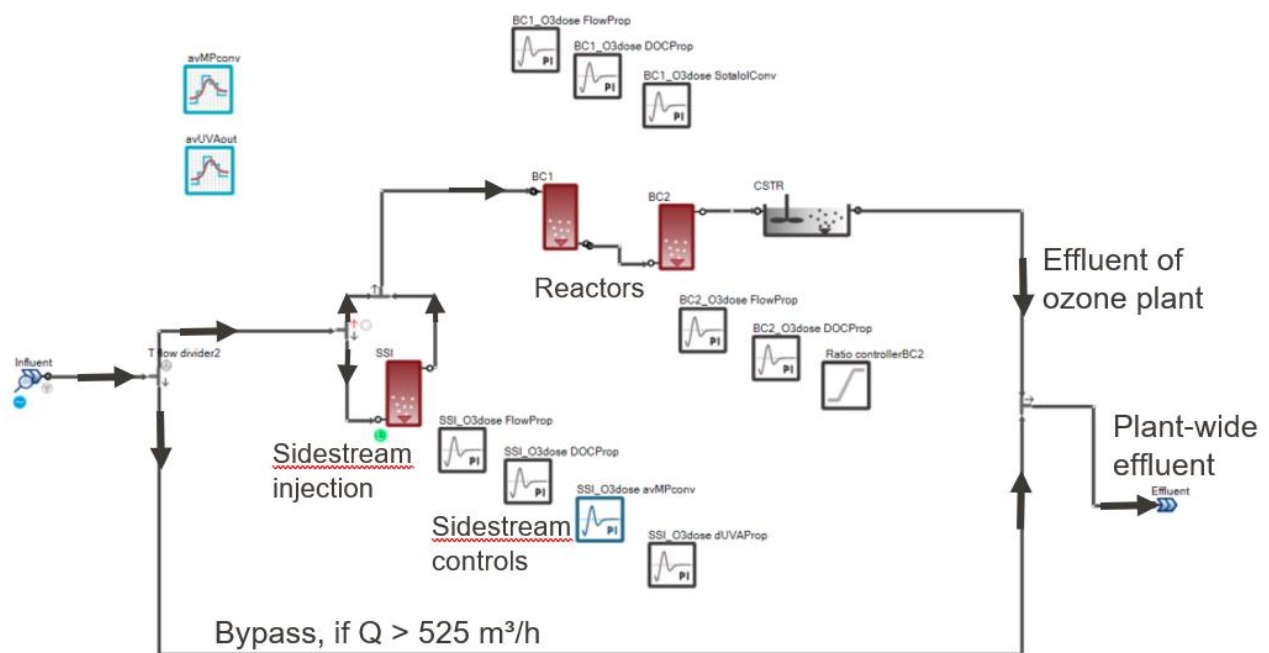
de afbraak van organische stoffen en de vorming van HO\*-radicalen, hetgeen het uiteindelijk mogelijk maakt de blootstelling van MP's aan O<sub>3</sub> en HO\* te berekenen.

### Modelkalibratie en -validatie

Gespreid over een maand werden vier effluentmonsters genomen van de RWZI Soerendonk. Hierop werden ozon batch testen uitgevoerd waarbij telkens 2 verschillende O<sub>3</sub> dosissen werden getest. Tijdens de batchtesten werden diverse parameters gemeten als functie van de tijd. Van de acht labo-experimenten werden er vier gebruikt voor de kalibratie van het AMOZONE model. De resterende vier werden gebruikt om het model te valideren. Daarnaast werd op de RWZI extra sensordata verzameld gedurende minstens 1 maand. De dataset werd aangevuld met labanalyses (vb. CZV, DOC, ...).

### Virtueel testen van verschillende scenario's

De lay-out van de virtuele O<sub>3</sub>-installatie bestond uit een side stream injection (SSI) en een reactorvolume om de nodige retentietijd te garanderen (d.w.z. geen ozonresidu in het finale effluent) (Figuur 1).



**Figuur 1.** De virtuele volle-schaal ozoninstallatie te Soerendonk – bij regenweer wordt een deel van het effluent omgeleid

De volgende doseringsstrategieën voor O<sub>3</sub> werden getest met deze virtuele installatie:

- Debietsproportioneel
- O<sub>3</sub>/DOC proportioneel
- Delta-UVA proportioneel
- Directe sturing op basis van MP-verwijdering (volledig nieuw en enkel te testen met het model)

De resultaten werden vervolgens vergeleken op basis van ozonverbruik, bromaatvorming en kosten. De sturing op basis van MP-verwijdering is een vernieuwende controlestrategie, aangezien hierbij de O<sub>3</sub>-dosis direct wordt gestuurd op een bepaald verwijderingspercentage MP's (vb. 70%). Aangezien MP's niet in real-time kunnen worden

gemeten, is deze strategie enkel haalbaar met het model.

In de simulaties werd ook rekening gehouden met de bijdrage van de biologische behandeling stroomopwaarts: een verwijdering tussen de 10% (worst case) en 30% (best case) werd getest. Tot slot werd een overzicht gegeven van CapEx en OpEx per volume gezuiverd water (cEUR/m<sup>3</sup>) en op jaarbasis (kEUR/j).

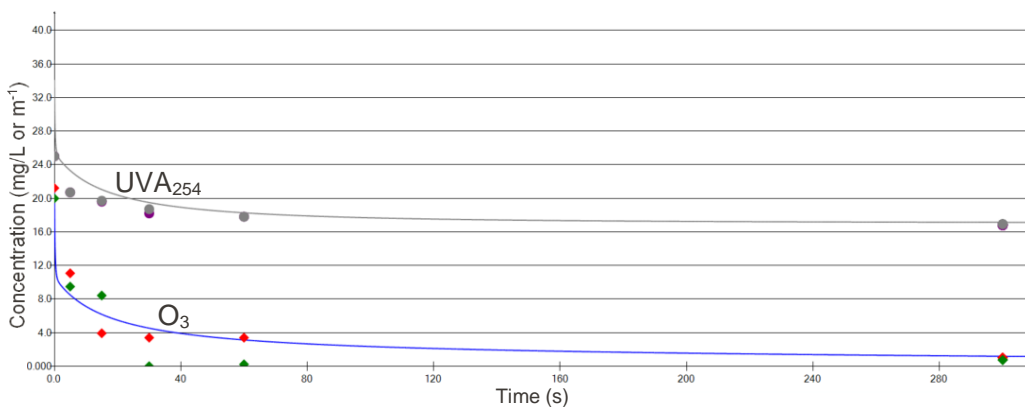
Alle scenario's werden uitgevoerd voor 1 maand werking van de installatie. De online en offline gegevens die door Waterschap De Dommel werden verzameld, werden gebruikt als modelinput om het effect van de echte dynamiek op de verschillende regelscenario's te onderzoeken.

Het bromidegehalte in het Soerendonk effluent varieerde tussen 42 en 480 µg/L. In alle scenario's werd een eerder worst-case conditie van een continue instroom van 400 µg/L bromide gebruikt.

## Resultaten

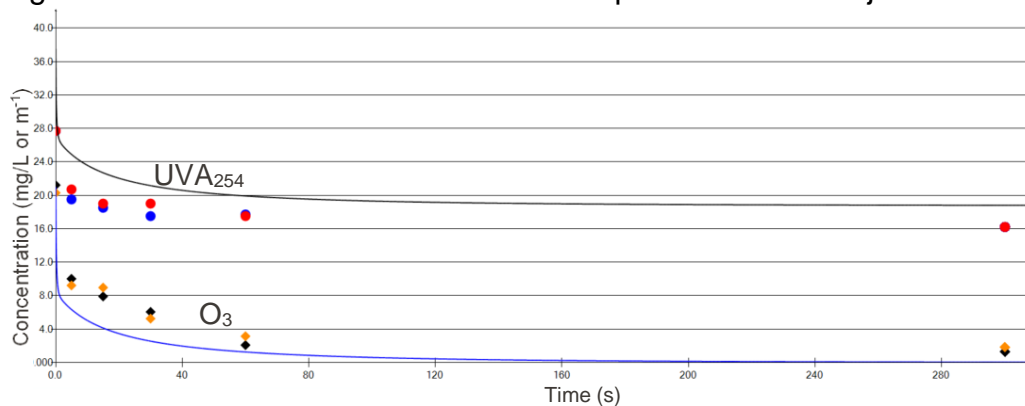
### Modelkalibratie en -validatie

Er werd een uitgebreide kalibratie en validatie uitgevoerd op de resultaten van de batchexperimenten (Figuur 2 en Figuur 3). De grafieken tonen de snelle ozonconsumptie vlak na toevoeging, gevolgd door de tragere afbraak later in het experiment. Dit profiel is zeer kenmerkend voor RWZI effluent.



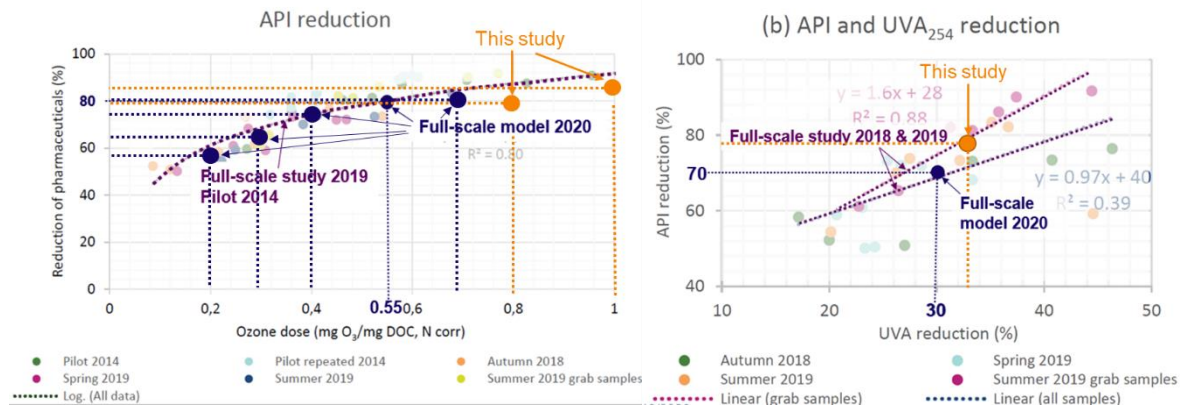
**Figuur 2.** Modelkalibratie bij een hoge O<sub>3</sub> dosis van 20 mg/L. Gemeten (symbolen) en berekende (lijnen) concentraties van O<sub>3</sub> (mg/L) en UVA<sub>254</sub> (1/m)

Figuur 3 toont een van de modelvalidaties op een onafhankelijke dataset



**Figuur 3.** Modelvalidatie bij een O<sub>3</sub> dosis van 16 mg/L. Gemeten (symbolen) en berekende (lijnen) concentraties van O<sub>3</sub> (mg/L) en UVA<sub>254</sub> (1/m)

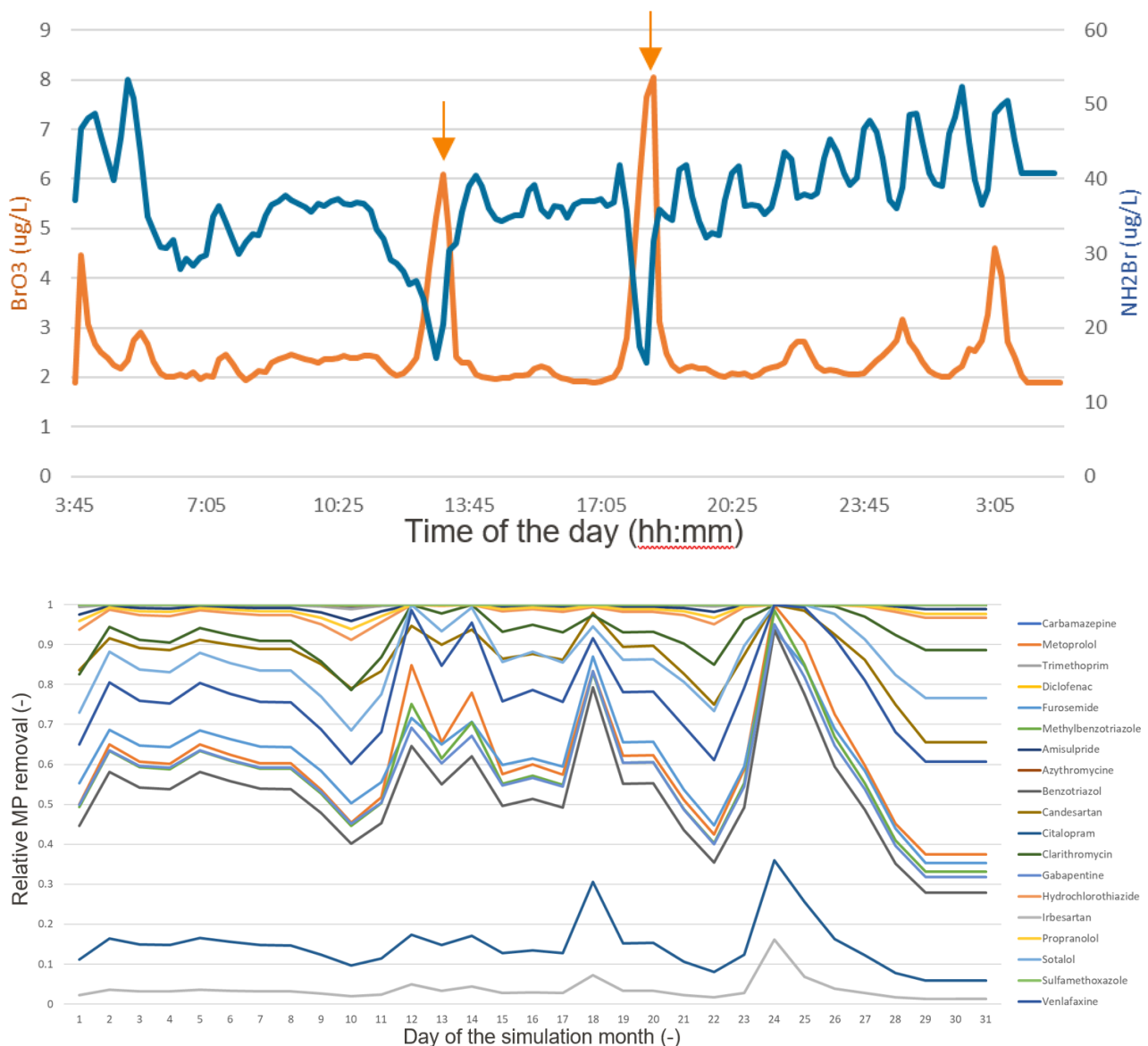
Om het model nog verder te valideren werd vergeleken met projecten op andere RWZI's. Een daarvan was een vergelijking met de resultaten uit het Europese CWPharma-project (Sehlén et al., 2020). In Figuur 4 is te zien hoe de gemeten en gesimuleerde gegevens van de eerste Zweedse volle schaal ozoninstallatie (de Linköping RWZI, geëxploiteerd door Tekniska verken in Linköping) zich verhouden tot de resultaten van de Nederlandse installatie die onderwerp is van deze studie.



**Figuur 4.** validatie van de prestaties van het AMOZONE-model (donkerblauwe stippen) ten opzichte van de Linköping full-scale installatiegegevens op vlak van MP-verwijdering als functie van O<sub>3</sub>-dosis (links) en als functie van UVA-verwijdering (rechts) (aangepast uit Sehlén et al., 2020) - gegevens uit deze studie vielen binnen de verwachte bereiken (oranje stippen).

## Dynamische simulaties

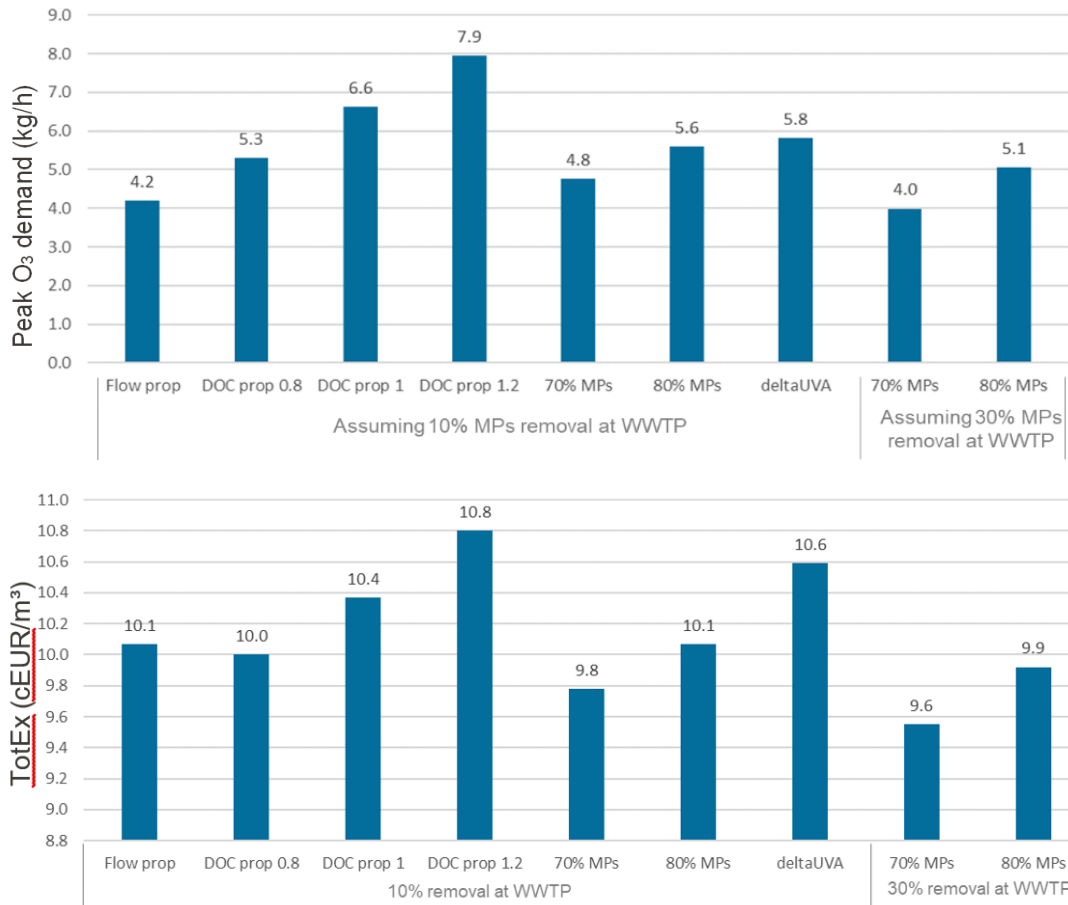
Dynamische simulaties werden uitgevoerd om het model te voeden met online gegevens die ter plaatse werden gemeten. Dynamisch betekent dat het debiet en de watersamenstelling wijzigen door de tijd heen. In de realiteit heeft een echte installatie ook te maken met deze schommelingen. Het kennen van de gedetailleerde dynamiek van de RWZI hielp bij het beoordelen van het potentiële effect op de prestaties van de ozoninstallatie. Met name de fluctuaties in de ammoniumconcentratie, als gevolg van het gecombineerde effect van de influentendynamiek en de zuurstofregeling in de biologie, hadden een relevant effect op de vorming van  $\text{BrO}_3$  (Figuur 5, boven). Aan de andere kant hadden ook regenweer en schommelingen in de effluentkwaliteit (bijv. DOC, UVA) een invloed op de verwijdering van MP's (Figuur 5, onder).



**Figuur 5.** Dynamische simulatie met debietsproportionele regelaar (8 mg/L  $\text{O}_3$  dosering). Links: 24u dynamiek van  $\text{BrO}_3$ ,  $\text{NH}_4$  (linker as) en  $\text{NH}_2\text{Br}$  (rechter as). Rechts: 30 dagen dynamiek van MP verwijdering.

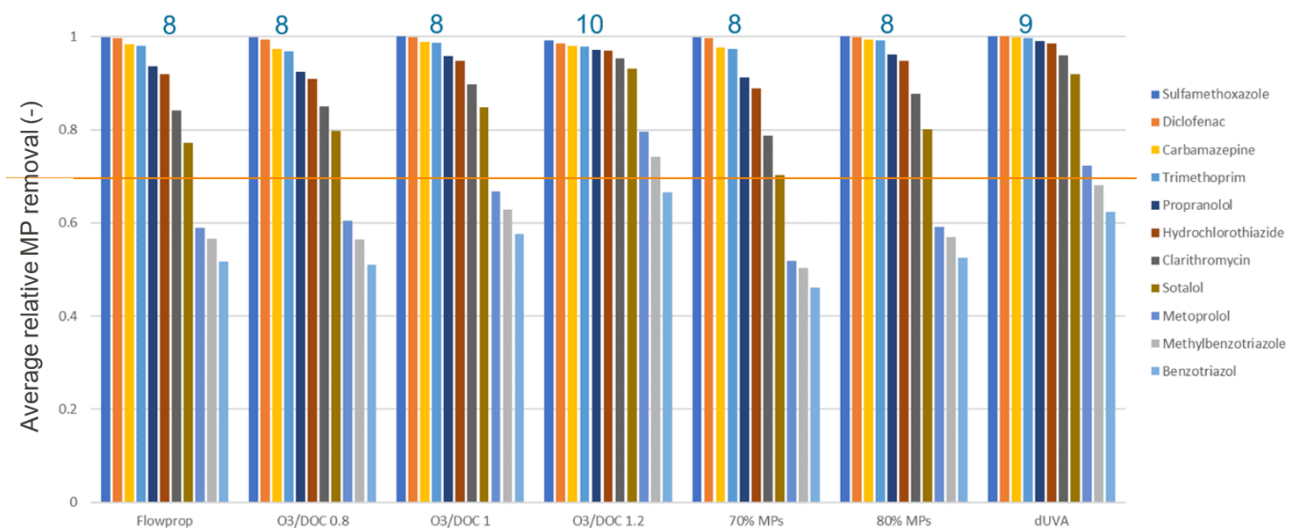
## Scenario-analyse

Alle scenario's werden dynamisch uitgevoerd met behulp van online sensordata. Figuur 6 toont de piekvraag van  $O_3$  voor elk van de scenario's. De hoogste piekvraag werd bereikt bij de regelstrategie op basis van de hoogste 1.2  $O_3/DOC$  ratio.

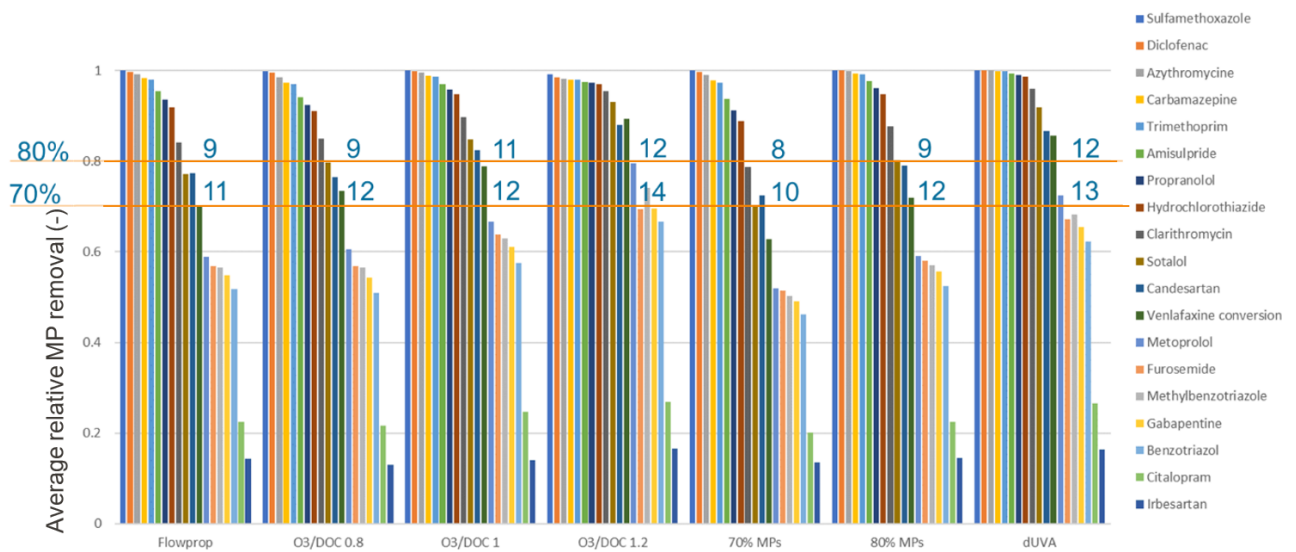


**Figuur 6.** Piek ozonvraag (kg  $O_3$ /h) (boven) en TotEx (OpEx + CapEx) (onder) per operationeel scenario

Voor elk van de scenario's werd de relatieve MP-verwijdering ook beoordeeld met de dynamische simulatie en vergeleken met de huidige wettelijke richtlijnen (Figuur 7). Interessant is dat de hoogste dosis van de  $O_3/DOC$  gebaseerde controller laat zien dat zelfs 10 MP's met meer dan 70% worden verwijderd. De nieuwe '70% of 80% MP' controllers richtten zich direct op naleving van de regelgeving en toonden het potentieel om ten minste 10% operationele kosten (OpEx) te besparen. Ook voor een uitgebreide lijst van 19 mogelijke gidsstoffen werd de analyse uitgevoerd (Figuur 8)



**Figuur 7.** De relatieve MP verwijdering bekomen bij de verschillende regelscenario's voor de 11 gidsstoffen. Getallen boven de grafiek geven aan hoeveel MP's worden verwijderd volgens de 70% wettelijke drempel (oranje lijn)



**Figuur 8.** De relatieve MP verwijdering bekomen bij de verschillende regelscenario's voor de 19 gidsstoffen. Getallen boven de grafiek geven aan hoeveel MP's worden verwijderd volgens een 70% of 80% wettelijke drempel (oranje lijn)



## Conclusies

Voor het eerst werd een ozoninstallatie gemodelleerd voordat er een piloot- of full-scale installatie werd gebouwd. Op basis van literatuurkennis werd een grote hoeveelheid informatie verzameld over de watermatrix op de Soerendonk RWZI, de mogelijke vorming van  $\text{BrO}_3$ , de verwijdering van MP's, en de kosten. De virtuele  $\text{O}_3$ -installatie toonde aan dat het  $\text{BrO}_3$ -vormingsrisico bij Soerendonk laag is. De berekende OpEx varieerde tussen 2,2 en 3,5 cEUR/m<sup>3</sup> behandeld. De totale kosten (OpEx + CapEx) varieerden tussen 9,6 en 10,8 cEUR/m<sup>3</sup>. Een slimme regeling op basis van het verwijderen van specifieke MP's kan potentieel circa 10% OpEx besparen ten opzichte van regelscenario's die conventioneel worden gebruikt.

Het AMOZONE model wordt momenteel ingezet voor virtual piloting op de RWZI Eindhoven. Daarnaast helpt het model bij het verklaren van de uitgevoerde piloottesten bij Waterschap Aa en Maas. Tevens zal het model worden ingezet tijdens de demonstratiestudies bij Hoogheemraadschap Hollands Noorderkwartier.

## Referenties

- Rehman, U., Nopens, I., Wilson, C., Bott, C.B., 2019. A novel kinetic ozonation model for prediction of bromate formation, bromate mitigation and trace organic contaminant removal, in: 24th World Congress of the International Ozone Association.
- Sehlén, R., Nilsson, J., Stapf, M., Schütz, J., Bester, K., Kharel, S., Lukas, M., Bogusz, A., Putna-Nimane, I., 2020. Evaluation and experiences of full-scale ozonation followed by MBBR post-treatment and comparison with previous pilot tests.
- von Gunten, U., 2003a. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Res.* 37, 1443–1467.
- von Gunten, U., 2003b. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. *Water Res.* 37, 1469–1487.  
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00458-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00458-X)