



Ministerie van Infrastructuur
en Waterstaat

stowa

TECHNISCHE HANDREIKING OXIDATIEPRODUCTEN BIJ OZONISATIE

MINIMALISATIE VAN ONGEWENSTE OXIDATIEPRODUCTEN;
INZICHT IN VORMING EN MITIGATIESTRATEGIEËN



RAPPORT

2022
48

TECHNISCHE HANDREIKING OXIDATIEPRODUCTEN BIJ OZONISATIE

MINIMALISATIE VAN ONGEWENSTE OXIDATIEPRODUCTEN;
INZICHT IN VORMING EN MITIGATIESTRATEGIEËN

RAPPORT

2022

48

ISBN 978.90.5773.998.9



stowa@stowa.nl www.stowa.nl

TEL 033 460 32 00

Stationsplein 89 3818 LE Amersfoort

POSTBUS 2180 3800 CD AMERSFOORT

Publicaties van de STOWA kunt u bestellen op www.stowa.nl

COLOFON

UITGAVE Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer
Postbus 2180
3800 CD Amersfoort

AUTEURS Els Schuman – LeAF B.V.
Arnoud de Wilt – Royal HaskoningDHV

BEGELEIDINGSCOMMISSIE

Karin Lekkerkerker-Teunissen – Dunea
Bram Martijn – PWN
Manon Bechger – Waternet
Mariska Ronteltap – Hoogheemraadschap van Delfland
Maaïke Hoekstra – Hoogheemraadschap Hollands Noorderkwartier
Ron van der Oost – Waternet
Mirabella Mulder – Mirabella Mulder Waste Management
Gerard Rijs – Rijkswaterstaat
Maarten Nederlof – Waterschap Rijn en IJssel
Cora Uijterlinde - STOWA

DRUK Kruyt Grafisch Adviesbureau bv
STOWA STOWA 2022-48
ISBN 978.90.5773.998.9

Copyright Teksten en figuren uit dit rapport mogen alleen worden overgenomen met bronvermelding.
Disclaimer Deze uitgave is met de grootst mogelijke zorg samengesteld. Niettemin aanvaarden de auteurs en de uitgever geen enkele aansprakelijkheid voor mogelijke onjuistheden of eventuele gevolgen door toepassing van de inhoud van dit rapport.

TEN GELEIDE

STAPPENPLAN BIJDT ZICHT OP VERANTWOORD TOEPASSEN VAN OZON VOOR VERWIJDERING VAN MICROVERONTREINIGINGEN

Ozonisatie is één van de beschikbare technologieën voor de verwijdering van microverontreinigingen uit afvalwater. Naast een substantiële algehele verbetering van de waterkwaliteit kunnen oxidatieproducten gevormd worden waarvan sommige een mogelijk ongewenst effect hebben op de waterkwaliteit van het ontvangende oppervlaktewater en/of drinkwaterbronnen. Voorliggende handreiking omvat een eenduidig stappenplan welke stappen te nemen alvorens ozonisatie toe te passen op een rwzi.

Binnen het Innovatieprogramma Microverontreinigingen (IPMV) van STOWA en het ministerie van Infrastructuur en Waterstaat worden diverse technologieën onderzocht voor de verwijdering van microverontreinigingen uit afvalwater. Meerdere van deze technieken zijn zogenaamde oxidatieve technieken. Dit betreft met name technieken waarbij ozon toegepast wordt. Ozonisatie is een effectieve manier om microverontreinigingen daadwerkelijk te verwijderen uit afvalwater. Tijdens de ozonisatie worden oxidatieproducten gevormd waarvan enkelen potentieel ongewenst zijn.

Deze technische handreiking heeft als doel om waterschappen te ondersteunen in de afweging over het toepassen van ozonisatie met het oog op de vorming van ongewenste oxidatieproducten. Voorafgaand aan het opstellen van deze handreiking is een literatuuronderzoek naar de vorming van transformatieproducten uitgevoerd. Deze studie vormt de basis voor de handreiking.

Deze handreiking kan zowel zelfstandig gelezen worden als ook als bijlage bij de beleidsmatige handreiking voor het bevoegd gezag en waterschappen bij de overwegingen om ozonisatie als vergaande zuivering op de betreffende rwzi al dan niet te gaan toepassen. Voor elke individuele rwzi is de afweging voor toepassing van ozonisatie anders doordat er grote verschillen zijn in de samenstelling van het afvalwater en de lozingssituatie. Een afweging op generieke kengetallen over ozonisatie en vorming van oxidatieproducten kan daardoor flink afwijken van de lokale praktijk.

De handreiking is hoofdzakelijk opgebouwd uit een stappenplan bestaande uit drie opeenvolgende stappen; 1) een meetcampagne op de rwzi en screening van het innamegebied, 2) lab-testen en 3) pilottesten op locatie. In elke stap wordt nagegaan of er bij toepassing van ozonisatie een potentieel risico ontstaat op de vorming van ongewenste oxidatieproducten. Per stap is omschreven of de uitkomst van de acties behorende bij de stap resulteren in een 'go' of 'no-go' van ozonisatie voor desbetreffende locatie. Ook zijn mogelijke aanvullende maatregelen ter voorkoming van de vorming van oxidatieproducten geïdentificeerd. Voor het opstellen van het stappenplan is gebruik gemaakt van de praktijkkennis die in Nederland is opgedaan met ozonisatie. Daarnaast is inspiratie opgedaan uit een vergelijkbaar stappenplan dat in Zwitserland wordt toegepast.

Joost Buntsma
Directeur STOWA

DE STOWA IN HET KORT

STOWA is het kenniscentrum van de regionale waterbeheerders (veelal de waterschappen) in Nederland. STOWA ontwikkelt, vergaart, verspreidt en implementeert toegepaste kennis die de waterbeheerders nodig hebben om de opgaven waar zij in hun werk voor staan, goed uit te voeren. Deze kennis kan liggen op toegepast technisch, natuurwetenschappelijk, bestuurlijk-juridisch of sociaalwetenschappelijk gebied.

STOWA werkt in hoge mate vraaggestuurd. We inventariseren nauwgezet welke kennisvragen waterschappen hebben en zetten die vragen uit bij de juiste kennisleveranciers. Het initiatief daarvoor ligt veelal bij de kennisvragende waterbeheerders, maar soms ook bij kennisinstellingen en het bedrijfsleven. Dit tweerichtingsverkeer stimuleert vernieuwing en innovatie.

Vraaggestuurd werken betekent ook dat we zelf voortdurend op zoek zijn naar de 'kennisvragen van morgen' – de vragen die we graag op de agenda zetten nog voordat iemand ze gesteld heeft – om optimaal voorbereid te zijn op de toekomst.

STOWA ontzorgt de waterbeheerders. Wij nemen de aanbesteding en begeleiding van de gezamenlijke kennisprojecten op ons. Wij zorgen ervoor dat waterbeheerders verbonden blijven met deze projecten en er ook 'eigenaar' van zijn. Dit om te waarborgen dat de juiste kennisvragen worden beantwoord. De projecten worden begeleid door commissies waar regionale waterbeheerders zelf deel van uitmaken. De grote onderzoekslijnen worden per werkveld uitgezet en verantwoord door speciale programmacommissies. Ook hierin hebben de regionale waterbeheerders zitting.

STOWA verbindt niet alleen kennisvragers en kennisleveranciers, maar ook de regionale waterbeheerders onderling. Door de samenwerking van de waterbeheerders binnen STOWA zijn zij samen verantwoordelijk voor de programmering, zetten zij gezamenlijk de koers uit, worden meerdere waterschappen bij één en het zelfde onderzoek betrokken en komen de resultaten sneller ten goede aan alle waterschappen.

De grondbeginselen van STOWA zijn verwoord in onze missie:

Het samen met regionale waterbeheerders definiëren van hun kennisbehoeften op het gebied van het waterbeheer en het voor én met deze beheerders (laten) ontwikkelen, bijeenbrengen, beschikbaar maken, delen, verankeren en implementeren van de benodigde kennis.

TECHNISCHE HANDREIKING OXIDATIEPRODUCTEN BIJ OZONISATIE

MINIMALISATIE VAN ONGEWENSTE OXIDATIEPRODUCTEN; INZICHT IN VORMING EN MITIGATIESTRATEGIEËN

INHOUD

	TEN GELEIDE	
	DE STOWA IN HET KORT	
1	INLEIDING	1
	1.1 Doel van deze handreiking	1
	1.2 Introductie in oxidatieproducten	2
	1.3 Onderbouwing stappenplan	3
2	STAPPENPLAN	4
	2.1 Stap 1: Meetcampagne op de rwzi en screening innamegebied	4
	2.2 Stap 2: Lab-testen met metingen chemische en biologische waterkwaliteit	7
	2.3 Stap 3: Pilottesten op locatie	12
BIJLAGE 1	POTENTIËLE BROMIDEBRONNEN	16

1

INLEIDING

1.1 DOEL VAN DEZE HANDREIKING

Ozonisatie is één van de beschikbare technologieën voor de verwijdering van microverontreinigingen uit afvalwater. In deze nageschakelde technologie wordt de afloop van de nabezinktank (rwzi-effluent) behandeld met ozon teneinde een kwaliteitsverbetering te bewerkstelligen van het te lozen rwzi-effluent. Tijdens deze behandeling worden microverontreinigingen afgebroken, ze blijven niet intact zoals bij adsorptie- en filtratietechnieken. De afbraak resulteert in de vorming van zogenaamde **oxidatieproducten**. Naast een substantiële algehele verbetering van de waterkwaliteit zijn sommige oxidatieproducten ongewenst omdat ze een negatief effect hebben op de waterkwaliteit van het ontvangende oppervlaktewater en/of drinkwaterbronnen. Voorliggende handreiking gaat enkel in op de oxidatieproducten die kunnen ontstaan bij ozonisatie. De vorming van oxidatieproducten die kunnen ontstaan bij andere oxidatieve technologieën zijn niet beschouwd.

Het doel van voorliggende technische handreiking is om waterschappen te ondersteunen in de afweging over het toepassen van ozonisatie met het oog op de vorming van ongewenste nevenproducten.

Deze handreiking is het resultaat van een STOWA project en kan zowel zelfstandig gelezen worden als ook als bijlage bij de beleidsmatige handreiking voor het bevoegd gezag en waterschappen bij de overwegingen om ozonisatie als vergaande zuivering op de betreffende rwzi al dan niet te gaan toepassen. Niet alleen de samenstelling van het rwzi-effluent en de zuiveringstechnische aspecten spelen daarbij een rol, maar ook lozingsvergunning-aspecten bij de beoordeling van de lozing van het resulterende rwzi-effluent. Verder kan het algemene waterkwaliteitsbeleid, zoals die voor Zeer Zorgwekkende Stoffen (ZZS) geldt, van invloed zijn op de keuze van een vergaande zuiveringstechniek.

Voor elke individuele rwzi is deze afweging anders doordat er grote verschillen zijn in de samenstelling van het afvalwater en de lozings situatie. Een afweging op generieke kengetallen over ozonisatie en vorming van oxidatieproducten kan daardoor flink afwijken van de lokale praktijk.

Omdat de samenstelling van het rwzi-effluent sterk kan verschillen per rwzi en daardoor ook de mogelijke vorming van oxidatieproducten is in deze technische handreiking een stappenplan opgesteld. Dit stappenplan bestaat uit een aantal handelingen die aanbevolen worden om uit te voeren voordat definitief voor realisatie van een (full-scale) ozoninstallatie wordt gekozen. Door het stappenplan te doorlopen wordt inzicht verkregen in de mate van vorming van ongewenste nevenproducten en daarmee of ozonisatie zuiveringstechnisch te overwegen is op de beschouwde rwzi, en of het treffen van aanvullende maatregelen aanbevolen wordt.

1.2 INTRODUCTIE IN OXIDATIEPRODUCTEN

Bij de behandeling van rwzi-effluent met ozon worden organische microverontreinigingen afgebroken via een oxidatie-reactie. Dit levert een sterke kwaliteitsverbetering op van het vergaande gezuiverde rwzi-effluent. Deze afbraak betreft doorgaans geen volledige mineralisatie tot CO₂. Typisch worden de organische microverontreinigingen geoxideerd tot zogenaamde **transformatieproducten**. Deze stoffen zijn in vrijwel alle gevallen niet of minder toxisch dan de microverontreinigingen waaruit ze gevormd zijn. Op een enkele uitzondering na worden transformatieproducten daarom niet geclassificeerd als ongewenst. Naast de afbraak van organische microverontreinigingen reageert ozon ook met andere organische en anorganische constituenten in het rwzi-effluent (de matrix) tot zogenaamde **oxidatie nevenproducten**. De term oxidatieproducten duidt op het totaal van transformatieproducten en oxidatie nevenproducten.

Transformatieproducten = Restanten van microverontreinigingen na oxidatie

Oxidatie Nevenproducten = Restanten van overige constituenten in rwzi-effluent na oxidatie

Oxidatieproducten = Som van Transformatieproducten en Oxidatie Nevenproducten

Theoretisch gezien kunnen duizenden verschillende oxidatieproducten gevormd worden tijdens ozonisatie. Vele daarvan betreffen onbekende stoffen. Deze zijn niet (eenvoudig) analytisch te kwantificeren met gangbare meetmethoden en er zijn geen of nauwelijks (eco) toxicologische gegevens van beschikbaar. Wel kunnen de ecotoxicologische van onbekende oxidatieproducten bepaald worden middels biologische effectmetingen.

Het is daarom van belang om onderscheid te maken tussen bekende en onbekende oxidatieproducten. Voor bekende oxidatieproducten zijn analytische meetmethodes voorhanden. Voor sommige stoffen zijn ook (eco)toxicologische gegevens beschikbaar evenals het effect van de stof op drinkwaterbronnen. Voorbeelden van bekende oxidatieproducten zijn bromaat, nitrosamine en carbonylen. Van de bekende oxidatie nevenproducten zijn er enkele ongewenst. Dit zijn stoffen die potentieel gevormd kunnen worden boven ecotoxicologisch relevante concentraties en/of vanwege risico's voor humane gezondheid een negatieve invloed hebben op drinkwaterbronnen. De meeste ongewenste organische oxidatie nevenproducten zijn biologisch goed afbreekbaar, bijvoorbeeld aldehyden, ketonen en carbonzuren. Enkele ongewenste anorganische nevenproducten zijn moeilijk te verwijderen, bijvoorbeeld bromaat.

Het ministerie van Infrastructuur en Waterstaat heeft een norm vastgesteld voor de concentratie bromaat in oppervlaktewater. Deze norm is vastgesteld op 1 µg/L en is een jaargemiddelde norm (JG-MKN) met een maximum van 250 µg/L (MAC-MKN)¹. Ook is vastgesteld dat bromaat beschouwd moet worden als een ZZS. Hoe vergunningverleners en het bevoegd gezag met de oppervlaktewaternorm en ZZS-status om kunnen gaan is onderwerp van de beleidsmatige handreiking.

¹ Risico's van stoffen – RIVM april 2022

1.3 ONDERBOUWING STAPPENPLAN

Voor het opstellen van het stappenplan is gebruik gemaakt van de praktijkkennis die in Nederland is opgedaan met ozonisatie. Daarnaast is inspiratie opgedaan uit een vergelijkbaar stappenplan dat in Zwitserland wordt toegepast². De inhoudelijke basis van het stappenplan is gebaseerd op de Literatuurstudie Oxidatieproducten (STOWA 2022). De literatuurstudie is opgesteld in samenwerking met binnen- en buitenlandse experts uit de drink- en afvalwatersector. De literatuurstudie beschrijft de vorming van oxidatieproducten, de (eco)toxicologische effecten ervan en mitigatie strategieën.

De praktijkkennis over ozonisatie op rwzi-effluent in Nederland nog gering. Dit betekent dat voorliggende technische handreiking gezien moet worden als richtinggevend. Met name voor de aangetroffen concentraties van de in de handreiking genoemde stoffen (o.a. bromide en bromaat) geldt dat deze nog aan voortschrijdend inzicht onderhevig zijn. Ze geven een richting weer maar bieden geen absolute maatstaven.

Uitgangspunt van de handreiking is dat ozonisatie als nageschakelde technologie wordt toegepast, dus op de afloop van de nabezinktank of voor of na een eventueel aanvullende zuiveringsstap voor vergaande verwijdering van nutriënten zoals een zandfilter.

2 VSA Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung – Empfehlung 28-3-2017

2

STAPPENPLAN

Het stappenplan is opgebouwd uit drie opeenvolgend te doorlopen stappen. Bij elke stap is uitgelegd waarom de stap geadviseerd wordt, wat het doel van de stap is en welke handelingen uitgevoerd kunnen worden om tot dit doel te komen. De benodigde inspanningen en te maken kosten van de handelingen nemen per stap toe. De eerste stap is het meest eenvoudig en laag in kosten, de laatste is veelomvattend en kent een aanzienlijk hoger kostenplaatje. Aanbevolen wordt daarom de stappen opeenvolgend te doorlopen. Het overslaan van een stap wordt afgeraden omdat dit tot onnodige besteding van tijd en financiële middelen kan resulteren. Voorliggend stappenplan is een advies op basis van de kennis van nu, afhankelijk van de lokale situatie en omstandigheden kan hier van afgeweken worden.

2.1 STAP 1: MEETCAMPAGNE OP DE RWZI EN SCREENING INNAMEGEBIED

WAAROM

Wanneer ozonisatie op een locatie overwogen wordt is het te adviseren om een inschatting te maken dat dit niet resulteert in de vorming van een overmatige hoeveelheid ongewenste oxidatieproducten. Een eerste inschatting kan gemaakt worden door inzicht te verkrijgen of en in welke mate er stoffen in het afvalwater aanwezig zijn die potentieel tot de vorming van ongewenste oxidatieproducten kunnen leiden. Bijvoorbeeld de aanwezigheid van bromide in bepaalde concentraties geeft inzicht in de potentiële vorming van bromaat, naast de achtergrondconcentratie bromaat in het ruwe rioolwater en het ontvangende oppervlaktewater. Het herleiden van de herkomst van deze stoffen biedt mogelijk opties om te onderzoeken of de uitstoot van bronnen verminderd kan worden. Hierbij moet opgemerkt worden dat bromide op zich geen schadelijke stof is en het handelingsperspectief om lozingen tegen te gaan dus beperkt is.

DOELEN

- Inzicht verkrijgen in de stoffen die zich in het afvalwater bevinden en van invloed zijn op het ozonisatieproces en de vorming van oxidatieproducten;
- Indien van toepassing, herleiden wat de bron is van deze stoffen.

HANDELING

Voor het verkrijgen van inzicht in de aanwezigheid van relevante stoffen is een *meetcampagne* aanbevolen. Vanwege de variaties in samenstelling van het afvalwater tussen dagen en tussen seizoenen is een periode van ongeveer een jaar aan te raden. Deze meetcampagne vindt plaats op het water waar de ozonisatiestap voorzien is. Voor veel rwzi's zal dit het huidige rwzi-effluent zijn (afloop nabezinktank) waardoor de meetcampagne kan aansluiten op de reeds lopende monsternameactiviteiten. Aanvullend is specifiek voor bromaat ook het meten in het ontvangend oppervlaktewater aanbevolen.

De volgende waterkwaliteitsparameters worden aanbevolen te analyseren in rwzi-effluent:

- **Opgelost organisch koolstof (DOC)**

De DOC-concentratie is doorgaans de parameter waarop in full-scale installaties de ozonosis voornamelijk bepaald wordt (naast gewenst verwijderingsrendement van organische micro's), de zogenaamde 'specifieke ozondosering' uitgedrukt in g O₃/g DOC. Gemiddeld is de DOC-concentratie in Nederlands rwzi-effluent ca. 10-11 mg/L. Wanneer het gemeten rwzi-effluent significant hogere DOC-concentraties bevat zal de absolute ozonosis dus ook navenant hoger worden. Dit verhoogt de kans op de vorming van oxidatieproducten.

- **Bromide**

Bromide is de precursor van bromaat. Zonder bromide kan geen bromaat gevormd worden. Een hoge concentratie bromide verhoogt de kans op bromaatvorming. De concentratie bromide verschilt sterk tussen de Nederlandse rwzi-effluenten. Ook kan de concentratie bromide van een individueel rwzi-effluent aanzienlijk fluctueren over tijd. Pieken met een afwijking van 50% t.o.v. het jaargemiddelde zijn niet ongebruikelijk. Het is dus van groot belang om gedurende een periode van een jaar bromide metingen uit te voeren. Pas dan wordt inzicht verkregen in de concentraties die op de rwzi kunnen voorkomen. Bij een jaargemiddelde concentratie bromide <50 µg/L is de verwachting dat de bromaatvorming zeer klein is (<1 - 5 µg/L). Bij jaargemiddelde concentraties bromide tussen 50 en 400 µg/L ligt de bromaatvorming waarschijnlijk tussen de 1 en 10 µg/L. Met aanvullende maatregelen kan de bromaatvorming geminimaliseerd worden (zie Stap 3). Jaargemiddelde bromide concentraties >400 µg/L resulteren naar verwachting in een bromaatvorming >10 µg/L. De inschatting is dat voor dergelijk hoge bromaatvorming aanvullende maatregelen dermate hoge inspanning vereisen dat dit een *No Go* voor toepassing van ozonisatie is.

- **Bromaat**

Normaliter bevat rwzi-effluent geen bromaat. Om de eventuele bromaatvorming in de ozonisatiestap goed in beeld te krijgen is het goed te weten of er geen achtergrondconcentratie aan bromaat in het rwzi-effluent aanwezig is. Ditzelfde geldt ook voor het oppervlaktewater waar de desbetreffende rwzi op loost.

- **pH**

In de neutrale pH range (pH 6 - 7,5) hebben pH schommelingen weinig invloed op het ozonisatieproces. Voor veruit de meeste rwzi's ligt de pH van het effluent in deze neutrale range. Waarden buiten de neutrale pH range beïnvloeden mogelijk het ozonisatieproces en de bromaatvorming. Welke effecten dit heeft is voor rwzi-effluent is nog niet bekend.

- **Nitriet**

Nitriet vangt ozon af, het reageert relatief snel met ozon. De stoichiometrische verhouding van deze reactie is 3,4 mg ozon consumptie per mg aanwezig nitriet. Dit verhoogt de benodigde ozonosis om microverontreinigingen te verwijderen. Daarnaast kunnen hoge nitrietconcentraties leiden tot de vorming van ongewenste nevenproducten. Omdat nitriet zelf ook een toxische stof is wordt aanbevolen om na te gaan of middels aanpassingen in het actiefslibproces de concentratie nitriet verlaagd kan worden.

- **Ammonium**

Uit kinetische modellen blijkt dat concentraties ammonium <0,5 mg/L mogelijk bromaatvorming bevorderen. Dit mechanisme is op praktijkschaal nog onvoldoende doorgrond. Meerdere parameters waaronder diverse waterkwaliteitsparameters bepalen uiteindelijk de bromaatvorming. In hoeverre een lage concentratie ammonium hier een doorslaggevende rol in speelt moet nog bepaald worden. Wel is het advies om een goed beeld te hebben van de concentratie ammonium in het rwzi-effluent. Deze informatie is naar

alle waarschijnlijkheid al voorhanden vanuit de metingen van ammonium die het waterschap sowieso al uitvoert, waarbij een lage ammoniumconcentratie vanuit waterkwaliteit juist gewenst is.

- **Chromaat**

Chroom (VI) verbindingen (chromaat verbindingen) zijn geclassificeerd als zeer zorgwekkende stof (ZZS). Chromaat kan door ozon gevormd worden vanuit chroom (III). Voor Nederlands afvalwater zijn chroom (III) concentraties niet of nauwelijks bekend. Uit Zwitserland is bekend dat chroom (III) concentraties in het Zwitserse afvalwater over het algemeen <1 µg/L zijn. De verwachting is dat concentraties chroom (III) in Nederlands rwzi-effluent zeer laag zijn en niet resulteren in meetbare chromaatconcentraties. In Nederland bevinden zich naar alle waarschijnlijkheid slechts enkele specifieke (industriële) puntbronnen. Daarbij speelt dat de omzetting tot chromaat zeer langzaam verloopt tijdens ozonisatie. Ook wordt in het actiefslibproces chroom uit de waterfase verwijderd en ingevangen in het slib. Toch is het aan te bevelen om enkele metingen chroom (III) en chromaat in rwzi-effluent uit te voeren.

- **Nitrosamine - NDMA**

Nitrosamines zijn een groep ongewenste stoffen die tijdens ozonisatie gevormd kunnen worden. N-Nitrosodimethylamine (NDMA) is de bekendste stof uit deze groep, NDMA is een ZZS. Veel is nog onbekend over deze stofgroep. In sommige rwzi-effluenten komen hoge achtergrondconcentraties voor. De precursors van nitrosamines zijn niet goed bekend, de vorming van nitrosamines tijdens ozonisatie is daardoor moeilijk te voorspellen. Uit Zwitsers praktijkonderzoek is gebleken dat NDMA een indicator is voor de aanwezigheid van overige potentieel toxische componenten afkomstig uit de industrie die kunnen resulteren in de vorming van ongewenste oxidatieproducten. NDMA-concentraties in het influent van de rwzi >5 ng/l duiden op de instroom van industrieel afvalwater met dergelijke componenten. Vooralsnog blijkt het in Nederland niet mogelijk te zijn een NDMA-meting uit te voeren bij reguliere laboratoria. In landen als bijv. Frankrijk zijn er laboratoria die dit wel kunnen. Praktisch punt is echter dat deze laboratoria aangeven dat het monster binnen 24 uur na monsternamen geanalyseerd dient te worden. Het heeft dus praktisch veel voeten in aarde deze analyse uit te voeren waardoor het meten van NDMA voorlopig als onrealistisch beschouwd dient te worden. Zodra Nederlandse laboratoria deze meting gaan aanbieden verandert dit.

Naast de meetcampagne (voorafgaand, parallel of volgend) is het aanbevolen een **screening** van (indirecte) lozingen uit te voeren in het **innamegebied** van de rwzi. Deze screening is gericht op het identificeren van mogelijk relevante bronnen die kunnen resulteren in oxidatieproducten. Van enkele (industriële) activiteiten is bijvoorbeeld bekend dat er bromide vrijkomt, een voorbeeld hiervan is afvalverbranding. Wanneer dergelijke activiteiten in het innamegebied van de rwzi plaatsvinden en deze aangesloten zijn op het riool geeft dit een indicatie dat mogelijk verhoogde concentraties van een specifieke stof (bromide in dit voorbeeld) op de rwzi binnenkomen. In Bijlage 1 is een indicatief overzicht gegeven van mogelijke bronnen van bromide. Bromide zelf is niet toxisch. In vergunningverlening is er daarom nooit aandacht geweest voor lozing bromide. Het bevoegd gezag moet bij vergunningverlening aandacht besteden aan de doelmatige werking. Ozonisatie met als gevolg lozing van bromaat door de rwzi vormt een nieuw aspect, wat het bevoegd gezag moet bezien bij de regulering van bromidelozingen. Naast de vergunningverlener kan ook door bedrijfscontact / relatiemanagers het gesprek aangegaan worden.

EVALUATIE

Wanneer inzicht is verkregen in de samenstelling van het te ozoniseren afvalwater en verkend is of de emissies uit mogelijke (punt)bronnen verminderd kunnen worden kan afgewogen worden om wel/niet verder te gaan naar stap 2. Op hoofdlijnen zijn de volgende twee mogelijke uitkomsten van deze afweging voorzien:

- *Go* – Geen indicaties dat ozonisatie gaat resulteren in té hoge concentraties ongewenste stoffen.
 - Bromide in het rwzi-effluent is gemiddeld <50 µg/L, of gaat dat worden na identificatie van (punt)bronnen die bromide lozing gaan verminderen.
 - Voor bromide gemiddeld tussen de 50 - 400 µg/L is het lastig te voorspellen of de bromaatconcentratie tussen de 1 en 10 µg/L, of hoger of lager zal uitkomen. In geval van 50 - 400 µg/L kan doorgedaan worden naar stap 2 maar is extra aandacht voor de bromaatvorming geboden en zijn aanvullende maatregelen (zie Stap 3) al te overwegen.
 - Bromaat is niet in significante concentraties aanwezig in het rwzi-effluent
 - Chroom en chromaat zijn niet in significante concentraties aanwezig in het rwzi-effluent
 - NDMA in het influent van de rwzi is <5 ng/l
- *No-Go* – Sterke indicaties dat ozonisatie zonder aanvullende maatregelen (zie Stap 3) gaat resulteren in té hoge concentraties ongewenste stoffen
 - Bromide in het rwzi-effluent is gemiddeld >400 µg/L.
 - Geen zicht op verminderen van bromide concentratie bij (punt)bronnen
 - Chroom en/of chromaat zijn in hoge concentraties aanwezig in het rwzi-effluent
 - NDMA in het influent van de rwzi is >5 ng/l

Bij de uitkomst *Go* wordt geadviseerd om door te gaan met Stap 2. Wanneer de uitkomst *No Go* is wordt aangeraden ozonisatie te heroverwegen. Bij twijfel vanwege concentraties die nét boven de genoemde grenzen liggen kunnen lab-testen uitsluitend geven of ozonisatie daadwerkelijk gaat resulteren in té hoge concentraties ongewenste stoffen.

2.2 STAP 2: LAB-TESTEN MET METINGEN CHEMISCHE EN BIOLOGISCHE WATERKWALITEIT

WAAROM

Om na te gaan of de behandeling met ozon niet resulteert in de vorming van overmatige hoeveelheden ongewenste oxidatieproducten kan met lab-testen een goede eerste indruk worden verkregen. Lab-testen staan nog ver weg van praktijkcondities maar geven inzicht in de haalbaarheid van de toepassing van ozonisatie voor de specifieke locatie met de bijbehorende samenstelling van het afvalwater. Voor enkele belangrijke vraagstukken zoals benodigde ozondosering, vorming van bromaat en effecten op de ecotoxiciteit wordt een eerste indicatie verkregen. Als verdiepende stap kunnen aanvullend op lab-testen ook modelstudies uitgevoerd worden, deze vormen echter geen vervanging van de lab-testen.

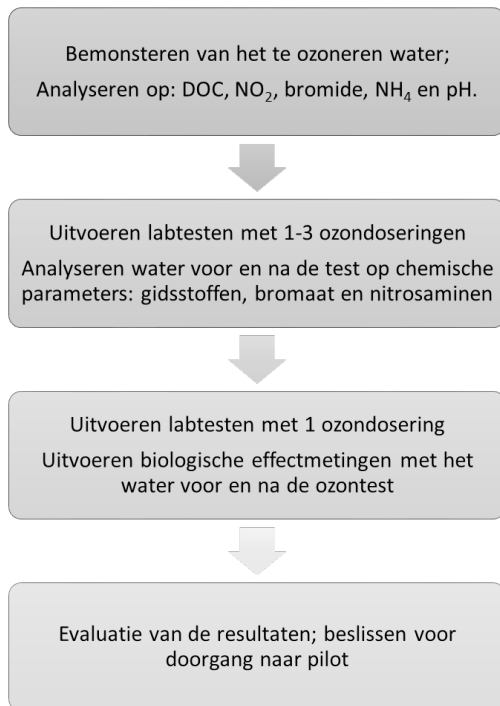
DOELEN

- Bepaling welke ozondosering nodig is om het gewenste verwijderingsrendement te behalen;
- Inzicht verkrijgen in de vorming van oxidatieproducten bij de gewenste ozondosering door middel van chemische analyses en biologische effectmetingen.

HANDELING

Voor een eerste indicatie of het te behandelen water geschikt is voor ozonisatie gelet op de vorming van oxidatieproducten, kunnen **ozontesten** worden uitgevoerd **op laboratorium-schaal**. In deze testen kan worden vastgesteld welke ozondosering nodig is voor het te behalen verwijderingsrendement. Vervolgens kan met deze ozondosering (of met meerdere ozondoseringen) de vorming van oxidatieproducten worden geëvalueerd op basis van chemische analyses en biologische effectmetingen. Lab-testen zijn opgenomen in de handleiding omdat lab-testen eenvoudiger en goedkoper zijn uit te voeren dan pilottesten. Op basis van de lab-resultaten kan worden besloten om wel of niet door te gaan met pilottesten.

FIGUUR 1 SCHEMATISCH OVERZICHT VAN DE ACTIES BINNEN STAP 2 VAN DE HANDLEIING: LAB-TESTEN



Opzet lab-testen

De volgende acties worden voorzien in de lab-testen. Deze zijn ook schematisch weergegeven in Figuur 1.

- Bemonsteren en analyseren van het te ozoniseren water (doorgaans is dit de afloop van de nabezinktank).
 - Deze bemonstering kan worden uitgevoerd volgens de richtlijnen opgesteld binnen het Innovatie Programma Microverontreinigingen uit Afvalwater t.b.v. rendementsbepaling medicijnresten. De huidige richtlijnen schrijven vooralsnog een 48h uursdebietsproportioneel monster voor onder DWA condities³, maar anno 2022 vindt nog nader onderzoek plaats naar de juiste bemonsteringswijze van microverontreinigingen in rwzi-afvalwater. Voor de omgang met specifieke lozingen in het rioleringsstelsel kan besloten worden hiervan af te wijken. Het doel is om een zo representatief mogelijk monster te nemen van het te ozoniseren water. Van groot belang is de bromideconcentratie van het water dat voor de labtesten bemonsterd is. Praktisch gezien is het i.v.m. de wens om de labtesten op een zo vers mogelijk monster uit te voeren vrijwel onmogelijk om de bromideconcentratie te meten van het monster voordat de labtesten plaatsvinden. Het kan dus voorkomen dat er in het genomen monster

³ Bepaling verwijderingsrendement medicijnresten rwzi-afvalwater, STOWA 2021-15

een relatief lage bromideconcentratie zit. Om dit te voorkomen en een 'worst-case' situatie m.b.t. bromaatvorming te simuleren kan besloten worden om het monster te spiken met bromide. Als vuistregel voor de bepaling van de bromidespike kan de (jaar)gemiddelde bromideconcentratie als uitgangspunt gehanteerd worden en daar een hoeveelheid bromide aan toe te voegen zodat de verwachte concentratie de maximaal gemeten bromideconcentratie van het afvalwater benadert. Bijvoorbeeld, (jaar) gemiddelde bromide is 150 µg/L, maximale bromide is 400 µg/L, te spiken hoeveelheid bromide is 250 µg/L. Uiteraard kan naar eigen inzicht ook gekozen worden voor het spiken van bromide op hogere of lagere concentraties en/of voor meerdere parallele labtesten met en zonder bromidespike. Alternatief kan het experiment ook enkele keren herhaald worden (bijvoorbeeld 3 keer).

- Analyse van het bemonsterde afvalwater voorafgaand aan de ozontesten op de parameters die in Stap 1 ook gemeten zijn (DOC, bromide, bromaat, pH, nitriet en ammonium, chromaat en NDMA).
- Uitvoeren van ozonisatietesten.
 - Werkwijze: op dit moment is er geen vast protocol voor het uitvoeren van deze ozontesten op labschaal. Relatief eenvoudige batchtesten tot meer complexe continue-testen kunnen worden uitgevoerd. Er zijn vooralsnog geen routinematige lab-testen voorhanden bij de ILOW-laboratoria. In de Zwitserse handleiding⁴ wordt verwezen naar relatief kleinschalige ozonbatchtesten.
 - Eventueel spiken van bromide voor aanvang van de labtesten, zie enkele bullet-points hierboven.
 - Toe te passen ozondosering:
 - Als de ozondosering die in praktijk zal worden toegepast al vaststaat, kan voor deze ozondosering worden gekozen, eventueel aangevuld met een dosering iets boven en iets onder ($\pm 0,15$ g O₃/g DOC) deze dosering.
 - De keuze voor de ozondoseringen zal afhangen van de specifieke situatie: het gewenste verwijderingsrendement dat met de ozontechnologie moet worden behaald en de eigenschappen van het water.
 - Wanneer alleen ozon wordt toegepast als aanvullende technologie voor de verwijdering van microverontreinigingen zijn doseringen in de range van 0,5 tot 0,8 g O₃/g DOC als uitgangspunt te hanteren.
 - Bij de toepassing van ozon in combinatie met andere technologie voor de verwijdering van microverontreinigingen is waarschijnlijk een lagere ozondosering van 0,2 tot 0,5 g O₃/g DOC relevanter.
 - Tip, kies minimaal drie doseringen, bijvoorbeeld 0,5, 0,65 en 0,8 of 0,2, 0,35 en 0,5 g O₃/g DOC. Minder dan drie doseringen geeft weinig inzicht. Het staat uiteraard iedereen vrij meer doseringen te testen en/of een andere (bredere) range indien gewenst. Op basis van de chemische analyseresultaten kan vervolgens één ozondosering worden geselecteerd waarbij ook de biologische effectmetingen worden uitgevoerd.
 - Voorgesteld wordt om in alle gevallen een dosering van 0,5 g O₃/g mee te nemen, om vergelijking van de resultaten tussen de verschillende rwzi's mogelijk te maken en kennis op te bouwen op dit thema.

- Chemische analyse aan de monsters vóór en ná ozonisatie op (aanvullend op wat al gemeten is vóór ozonisatie):
 - Gidsstoffen;
 - Bromide (alleen vóór ozonisatie)
 - Bromaat;
 - Nitrosaminen. De meest relevante nitrosamine is NDMA (N-Nitrosodimethylamine) maar ook andere nitrosamines kunnen van belang zijn en worden meegenomen.
- Biologische effectmetingen met de monsters voor en na ozonisatie.
 - Aanbevolen wordt om in ieder geval de toxicologische eindpunten mee te nemen zoals opgenomen in de 'Handleiding voor uitvoeren van biologische effectmonitoring bij vergaande zuivering van RWZI-effluënten'⁵ eventueel aangevuld door aanbevolen bioassays uit de basislijst voor afvalwater uit de Kennis Impuls Water Kwaliteit (KIWK). Anno 2022 vindt er een evaluatie en een update van deze handleiding voor biologische effectmonitoring van rwzi-effluënten plaats met de meest actuele inzichten. Specifiek voor gebruik van ozonisatie als vergaande zuiveringstechniek bij rwzi-effluënten is in de handleiding de bioassay P53-Calux (zonder S9-activatie) opgenomen om een breed beeld van eventueel bijkomende mutagene/genotoxische effecten te verkrijgen. In Tabel 1 is een overzicht gegeven van de bioassays die vanuit de KIWK voor verschillende doeleinden voorgeschreven worden.

TABEL 1 OVERZICHT VAN BIOASSAYS VOOR BIOLOGISCHE EFFECTMONITORING ZOALS OPGENOMEN IN DE KIWK

Drinkwater	Oppervlaktewater	Afvalwater
Basis		
ER α CALUX	ER α CALUX	ER α CALUX
Cytotox CALUX	Cytotox CALUX	Cytotox CALUX
PAH CALUX	PAH CALUX	PAH CALUX
Microtox*	Microtox*	Microtox*
Nrf2 CALUX	Nrf2 CALUX	Nrf2 CALUX
Ames test	Algen inhibitie*	Algen inhibitie*
Extra inzicht/bevestiging		
PXR CALUX	PXR CALUX	PXR CALUX
Anti-AR CALUX	Anti-AR CALUX	Anti-AR CALUX
	Daphnia immobilisatie*	Daphnia immobilisatie*
	PPAR γ CALUX	PPAR γ CALUX
		GR CALUX
Experimenteel		
TTR CALUX	TTR CALUX	TTR CALUX
AR CALUX	AR CALUX	AR CALUX
AChE assay	Danio rerio*	Danio rerio*
PR CALUX	PR CALUX	PR CALUX
AREc32 assay	AREc32 assay	AREc32 assay
PPAR γ CALUX		

Hormoon receptor-gemedieerde effecten, adaptieve stress respons, xenobiotisch metabolisme, apicale effecten.
 * in vivo - - - - geen Effect Signaal Waarde (ESW) beschikbaar

5 Handleiding voor uitvoeren van biologische effectmonitoring bij vergaande zuivering van RWZI-effluënten (meest actuele versie)

Tot slot kunnen er tijdens de ozonisatie oxidatieproducten worden gevormd (bijv. NDMA) die in een aerobe biologische nabehandeling weer (deels) kunnen worden afgebroken. Als een dergelijke nabehandeling is voorzien in de praktijk kan ervoor worden gekozen om met het geozoniseerde water in het lab een nabehandeling na te bootsen door een biologische afbreekbaarheidstest uit te voeren en dit water ook te analyseren op de chemische en biologische parameters. In de Zwitserse handleiding wordt verwezen naar een protocol hiervoor waarbij een ent aan het geozoniseerd water wordt toegevoegd en het vervolgens wordt geïncubeerd voor 5 dagen bij 24°C.

Opgemerkt wordt dat in de Zwitserse handleiding ook ozontesten zijn opgenomen waarin de stabiliteit van de ozon en hydroxylradicalen wordt bepaald bij het doseren van ozon aan het rwzi effluent. Het resultaat wordt vervolgens vergeleken met een referentiekader. Als de resultaten buiten dit referentiekader vallen is het een aanwijzing dat het water mogelijk problematische stoffen bevat. Dergelijke testen zouden voor de Nederlandse situatie ook nuttig kunnen zijn. Er zou dan wel eerst bevestigd moeten worden of het Zwitserse referentiekader van toepassing is op de Nederlandse situatie.

EVALUATIE

Zodra alle analyseresultaten beschikbaar zijn kan een evaluatie worden opgemaakt.

- *Gidsstoffen*: met de gidsstoffenresultaten kan het verwijderingsrendement worden berekend dat met de verschillende ozondoseringen kan worden behaald en op basis daarvan kan een indicatie worden verkregen welke dosering in de praktijk nodig zal zijn.
- *Bromaat*: voor de interpretatie van de bromaatresultaten wordt verwezen naar de beleidsmatige handleiding die voor deze stof wordt opgesteld. Bij waarden $>> 1 \mu\text{g/l}$ bromaat is het raadzaam op basis van de beleidsmatige handleiding met het bevoegd gezag contact op te nemen. Hierbij moet worden opgemerkt dat de lab-testen slechts een indicatie geven van wat er in de praktijk verwacht mag worden. Bij bromaatvorming is bekend dat naast de watermatrix namelijk ook de toegepaste procescondities van invloed zijn.
- *Nitrosamines waaronder NDMA*: met de nitrosamineresultaten kan worden bepaald of er sprake is van vorming van deze stoffen. Het is niet volledig bekend in hoeverre de lab-testen een goede indicatie zijn voor de praktijk. Omdat NDMA een ZZS is, zal vanwege de minimalisatieverplichting voor ZZS-stoffen nagegaan moeten worden bepaald of biologische nabehandeling van het geozoniseerde water voor de afbraak van deze stof kostentechnisch mogelijk is.
- *Biologische effectmetingen*: Met de biologische effectmetingen kan worden afgeleid of er een toename of juist een afname / geen effect is van ozonisatie op de geselecteerde toxicologische eindpunten. Voor de interpretatie van de resultaten kan de geupdate handleiding voor uitvoeren van biologische effectmonitoring bij vergaande zuivering van rwzi-effluenten worden geraadpleegd. Deze wordt eind 2022 verwacht.

De resultaten van de lab-testen kunnen op gelijke wijze als uitkomst van Stap 1 geëvalueerd worden. Analooq aan Stap 1 zijn ook hierbij de volgende soorten uitkomsten op hoofdlijnen voorzien

- *Go* - Ozonisatie lijkt zonder (grote) problemen toegepast te kunnen worden, eventueel in combinatie met aanvullende maatregelen (zie Stap 3)
 - Relatief lage ozondosering van $<0,6 \text{ g O}_3/\text{g DOC}$ volstaat voor een $>80\%$ verwijdering van 7 van de 11 best verwijderde gidsstoffen;
 - Nauwelijks of geen bromaat- en NDMA-vorming bij voorziene ozondosering;

- Biologische effectmetingen tonen op (vrijwel) alle toxicologische eindpunten een verbetering door ozonisatie bij voorziene ozondosering, de P53-Calux kan mogelijk een lichte verslechtering tonen.
- *No Go* - Ozonisatie lijkt niet kansrijk. Mogelijk dat in combinatie met aanvullende maatregelen ozonisatie wel haalbaar is. Dit dient in pilottesten onderzocht te worden.
 - Ozondosering van $>0,6$ g O₃/g DOC of >10 mg O₃/L is nodig voor een $>80\%$ verwijdering van 7 van de 11 best verwijderde gidsstoffen;
 - Bromaatvorming >5 µg/L en/of concentratie nitrosamines ná ozonisatie een veelvoud hoger dan concentratie vóór ozonisatie bij voorziene ozondosering;
 - Biologische effectmetingen tonen geen significante afname van de ecotoxiciteit bezien over de breedte van de gehele batterij aan bioassays en/of een significante toename in respons van de P53-Calux bioassay.

Bij de uitkomst *Go* wordt geadviseerd om door te gaan met Stap 3. Wanneer de uitkomst *No Go* is wordt aangeraden ozonisatie te heroverwegen. Indien bij een *No Go* toch besloten wordt door te gaan naar Stap 3 wordt geadviseerd om één of meerdere aanvullende maatregelen te onderzoeken in de pilottesten.

2.3 STAP 3: PILOTTTESTEN OP LOCATIE

WAAROM

De uitkomsten van de lab-testen uit Stap 2 bieden een eerste inzicht in de combinatie van ozonisatie en het betreffende afvalwater. In de praktijk zijn er echter vele parameters die effect hebben op het ozonisatieproces en op de eventuele vorming van ongewenste oxidatieproducten. Dit is naast de samenstelling van het te behandelen water ook de uitvoeringsvorm van de ozonisatiestap (bijv. reactorconfiguratie). In pilottesten kunnen duurproeven uitgevoerd worden waarbij de fluctuaties in afvalwatersamenstelling en de uitvoering van de ozonisatiestap de praktijk beter benaderen dan lab-testen. Hierdoor kan de afweging worden gemaakt of ook buiten een momentopnamen zoals in de lab-testen onderzocht de behandeling met ozon tot de gewenste resultaten leidt zonder ongewenste neveneffecten. Daarnaast kan getest worden of de benodigde aanvullende maatregelen om bromaatvorming te reduceren effectief zijn.

DOELEN

- Vaststellen of onder praktijkrelevante condities ozonisatie een effectieve behandeling is en dit niet resulteert in te grote mate van ongewenste effecten;
- Ontwerpgrondslagen bepalen voor een mogelijke realisatie full-scale ozonisatie.

HANDELING

Het uitvoeren van *praktijkrelevante pilottesten* die streven naar een goede weerspiegeling van de praktijksituatie. De uitvoering hiervan zal per locatie verschillen en altijd een afweging zijn tussen kosten en de hoeveelheid informatie die met de pilot kan worden opgedaan. De uitkomsten van de lab-testen kunnen aangewend worden om de pilottesten zo efficiënt mogelijk in te richten.

Aan te bevelen aspecten voor de pilottesten zijn:

- Een voldoende lange testperiode om het effect van fluctuaties in de afvalwatersamenstelling inzichtelijk te maken, bijvoorbeeld duurproeven van enkele maanden.
- Een configuratie van de pilot ozoninstallatie die een mogelijke full-scale installatie goed nabootst. Hierbij is met name de wijze van ozoninbreng van groot belang. Welk systeem wordt gekozen, bijvoorbeeld diffusors, roturi of venturi, en hoeveel injectiepunten en/of compartimenten kent de installatie. Dit kan een groot effect hebben op met name de bromaatvorming.
- Het toepassen van de ozondosering die uit de lab-testen naar voren is gekomen als gewenste dosering en enkele ozondoseringen daar vlak boven en onder. Bijvoorbeeld de gewenste dosering zelf én doseringen van 0,1 en 0,2 g O₃/g DOC hoger en lager dan de gewenste dosering.
- Middels analyses vaststellen of de samenstelling van het rwzi-effluent dat tijdens de pilottesten gebruikt wordt representatief is. Dus, een vergelijk maken met de analysesresultaten van Stap 1.
- Indien zich tijdens de pilottesten bromide concentraties voordoen die significant lager liggen dan de concentraties die in de meetcampagne van Stap 1 zijn aangetroffen kan overwogen worden om het te ozoniseren afvalwater te spiken met bromide (bijv. natriumbromide).
- Het meten van dezelfde chemische en biologische parameters als in de lab-testen.

AANVULLENDE MAATREGELEN MITIGATIE BROMAATVORMING

Specifiek voor de mitigatie van bromaatvorming zijn diverse maatregelen geïdentificeerd. Deze maatregelen kunnen in de pilottesten ook meegenomen worden. Vooral wanneer uit Stap 2 volgt dat er mogelijk hoge concentraties bromaat gevormd kunnen worden zijn deze maatregelen te overwegen.

De hoeveelheid opgeloste ozon die nog aanwezig is in het water nadat ozon al met de meest reactieve microverontreinigingen gereageerd heeft wordt de rest-ozon concentratie genoemd. De vorming van bromaat is direct afhankelijk van de concentratie rest-ozon. Een hoge concentratie rest-ozon resulteert in meer bromaatvorming. Dit geldt mogelijk ook voor enkele andere oxidatieproducten.

De volgende maatregelen kunnen worden toegepast om de concentratie rest-ozon te verlagen:

1. Ozondosering relateren aan de hoeveelheid organische stof, ofwel het hanteren van een specifieke ozondosering (g O₃/g DOC), ter voorkoming van overdosering. De reden hiervoor is dat DOC veel ozon verbruikt.
2. Lage specifieke ozondosering toepassen. Door weinig ozon te doseren neemt de concentratie rest-ozon af. Het verwijderingsrendement van microverontreinigingen zal ook afnemen. Het behalen van een 70% rendement van (7 van de 11) gidsstoffen over de gehele rwzi zoals door het Ministerie van IenW beoogd, is op basis van Nederlandse onderzoeken ook bij relatief lage specifieke ozondoseringen van circa 0,5 g O₃/g DOC mogelijk. De benodigde ozondosering kan per rwzi verschillen. Hierbij sluiten we echter niet uit dat in de nabije toekomst voor de verwijdering van specifieke recalcitrante stoffen, een hogere ozondosering nodig is.
3. Configureren van de ozonreactor t.b.v. minimalisatie rest-ozon. Voor het verwijderen van microverontreinigingen zijn diverse keuzes in het ontwerp te maken om de concentratie rest-ozon te minimaliseren. Het voorkomen van lokaal hoge ozonconcentraties in de ozonreactor is hierbij het belangrijkste uitgangspunt. Technische mogelijkheden om dit te bewerkstelligen zijn ozoninjectiesystemen met diffuse inbreng, vergroten van het aantal ozoninjec-

tiepunten en de menging van de ozon en afvalwater. Binnen de watertechnologiesector is er al ervaring met dergelijke ontwerpprincipes die direct toegepast kunnen worden.

4. Toevoegen van waterstofperoxide (H_2O_2). In de drinkwatersector is het doseren van H_2O_2 aan het ozonisatieproces bij de bereiding van drinkwater een beproefde methode om rest-ozon te minimaliseren. Bij toepassing op rwzi-effluenten is hier nog nauwelijks ervaring mee. De verwachting op basis van voorlopige testresultaten en expert-judgement is dat rest-ozon ook bij ozonisatie van rwzi-effluent geminimaliseerd kan worden door toevoeging van H_2O_2 aan het proces. Resultaten van pilot-onderzoek op rwzi-effluent zijn nog niet eenduidig. Welke dosering van H_2O_2 er in de praktijk nodig is om bromaatvorming terug te dringen moet in lopende demo-testen nader bepaald worden. De verwachting is dat hier binnen enkele jaren meer duidelijkheid over is verkregen.
5. Voorbehandeling om de DOC-concentratie te verlagen. De DOC-concentratie van rwzi-effluenten is gemiddeld 10 tot 12 mg/l. Er zijn echter uitschieters, met name naar boven. Door afvang van DOC voorafgaand aan ozonisatie kan de absolute ozondosis en mogelijk ook de specifieke ozondosis verlaagd worden. Dit verkleint de kans op rest-ozon. Er zijn enkele bewezen technologieën om de DOC-concentratie te verlagen (bijv. ionenwisseling). Deze worden als niet kosteneffectief voor het beoogde doel beschouwd, bovendien ontstaat bij ionenwisseling een nader te verwerken (zoute) reststroom. Wel wordt binnen het IPMV de haalbaarheid onderzocht van een specifieke biologische behandeling voorafgaand aan ozonisatie. De verwachting is dat met deze techniek een significante reductie in DOC voor aanvaardbare kosten haalbaar is. Bijkomstig worden ook microverontreinigingen al deels verwijderd. Een pilot naar deze technologie waarin ook de mate van reductie in bromaatvorming wordt meegenomen, zal naar verwachting op korte termijn starten.
6. Voor- of nabehandeling om microverontreinigingen te verwijderen. Door het deels verwijderen van microverontreinigingen in een proces voorafgaand aan of volgend op ozonisatie volstaat een verminderde specifieke ozondosis om aan het vereiste zuiveringsrendement te komen. Een lagere specifieke ozondosis verkleint de kans op rest-ozon, zie punt 2. De combinatie van twee technologieën vormt een dubbele barrière voor microverontreinigingen. Bijkomend voordeel hiervan is dat tevens een breder palet aan microverontreinigingen verwijderd zal worden. Binnen lopende IPMV-studies en op geplande demo-installaties zullen zogenaamde dubbele barrière, hybride concepten onderzocht gaan worden.
7. Nabehandeling voor bromaatverwijdering. Er zijn preliminaire bevindingen dat in een anoxische/anaerobe biologische zuiveringsstap (denitrificerend nutriëntenfilter) bromaat omgezet kan worden tot bromide. Dit proces zou nageschakeld aan de ozonisiestap toegepast kunnen worden, specifiek voor de vermindering van de bromaatconcentratie. De verwachting is dat binnen lopend pilotonderzoek hier op de korte termijn meer over bekend wordt.

Het is sterk locatie afhankelijk in welke mate de bovenstaande maatregelen de concentratie rest-ozon minimaliseren. In combinatie met de bromideconcentratie op de desbetreffende locatie volgt hoe een eventuele bromaatvorming zich manifesteert.

EVALUATIE

De resultaten van de pilottesten kunnen op gelijke wijze als de lab-testen geëvalueerd worden. Analoog aan de lab-testen zijn ook hierbij de volgende soorten uitkomsten op hoofdlijnen voorzien:

- *Go* - Ozonisatie lijkt toegepast te kunnen worden zonder overschrijden van normen van ongewenste stoffen.
- *No Go* - Ozonisatie lijkt niet kansrijk. Indien aanvullende maatregelen nog niet onderzocht zijn kunnen deze alsnog onderzocht worden in Stap 2 of Stap 3.

De uitkomst *Go* kan gebruikt worden in de besluitvorming om over te gaan op een full-scale realisatietraject inclusief indien nodig aanvullende maatregelen. Wel wordt nadere afstemming met het bevoegd gezag geadviseerd in een vroeg stadium, mogelijk al vóór Stap 1. Wanneer de uitkomst *No Go* is wordt sterk aanbevolen een andere technologie dan ozonisatie toe te passen en/of indien nog niet gedaan aanvullende maatregelen te onderzoeken in Stap 3 of eventueel in Stap 2.

BIJLAGE 1

POTENTIËLE BROMIDEBRONNEN

In Tabel 2 zijn potentiële bronnen van bromide gegeven. De tabel is gebaseerd op de inventarisatie door het Zwitserse VSA zoals gerapporteerd in *Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung – Empfehlung* op 28-3-2017 en het *Jaarrapport 2019 de Rijn* van RIWA-Rijn uit 2020.

TABEL 2 OVERZICHT VAN POTENTIËLE BROMIDE BRONNEN IN INFLUENT VAN NEDERLANDSE RWZI'S (BRONNEN: VSA 2017 EN RIWA 2020)

Bron	Proces	Continuïteit van de aanvoer	Opmerkingen
Grote bromidebronnen			
Drinkwater	De bromideconcentratie in drinkwater is afhankelijk van de bron (grondwater of oppervlaktewater), ligging van de bron en het seizoen (met name voor oppervlaktewater onttrekking)	Continue aanvoer, fluctuatie in concentratie	
Afvalverbrandingsinstallaties	Broom uit huishoudelijk afval (vooral vlamvertragers in kunststof) komt als bromide terecht in het afvalwater van natte rookgasreiniging, in de vlieg-as en slakken	Continue lozing. Een deel van het afvalwater wordt in batches geloosd	
Afvalstortplaatsen	Percolaat van historische stortplaatsen	Toegenomen lading tijdens neerslaggebeurtenissen	
Kolencentrales	Broom wordt ingezet bij de rookgasreiniging van kolencentrale voor de omzetting van elementair kwik naar geoxideerd kwik om af te kunnen vangen.	Continue lozing. Een deel van het afvalwater wordt in batches geloosd	
Chemische industrie	Broom is een vrijkomende stof in diverse syntheses en wordt ook gebruikt om gebromeerde producten te maken. Chemicaliën voor neutralisatie (bijv. zwavelzuur) kunnen verontreinigd zijn met bromide. Productie en verwerking van vlamvertragers.	Zeer hoge variabiliteit op korte en lange termijn, afhankelijk van de productiebatch	
Chemisch afvalverwerking	Verbranden van chemisch afval met natte rookgasreiniging (verbranding van kunststoffen, gehalogeneerde oplosmiddelen, etc.) en natchemische verwerking van slakken en vloeistoffen die bromide bevatten	Zeer hoge variabiliteit op korte en lange termijn, afhankelijk van de productiebatch	
Neerslag	Bromide uit zeeaerosolen	Afhankelijk van de neerslag en ligging	In gebieden nabij de kust kan bromideconcentratie in neerslag relatief hoog zijn
Intrusie van zeewater	Zeewater bevat veel bromide. In kustgebieden kan dit via intrusie naar het riool in afvalwater terecht komen	Continue aanvoer, sterk afhankelijk van de locatie (nabij de kust of landinwaarts) en het rioleringsstelsel (intrusie)	
Kokos verwerkende industrie	In kokospalmen kunnen hoge concentraties bromide voorkomen. Bij de verwerking hiervan (bijv. tot potgrond) kan dit vrijkomen	Continue en batch lozingen beide mogelijk	
Kleine bromidebronnen			
Papier-, staal-, voedingsindustrie	Desinfectie van halfopen koelcircuits of productieprocessen met broomhoudende biociden (bromide als vertrekende groep)	Continue vracht, het afvalwater komt zelden in batches vrij	Koelwater gaat meestal niet de riolering op, maar wordt direct geloosd op oppervlaktewater

Bron	Proces	Continuïteit van de aanvoer	Opmerkingen
Binnen- en buitenzwembaden	Gebromeerde desinfectiemiddelen worden zelden gebruikt. In zeer zeldzame gevallen wordt hypobroomzuur geproduceerd door middel van de oxidatie van NaBr	De continue belasting (wateruitwisseling) is laag. Bij bassinverversingen kan de belasting kortstondig toenemen	Broomhoudende desinfectiemiddelen worden vooral gebruikt in privébadkamers
Wegenzout en industrieel zout	Gebruik van zout in de industrie of als strooizout	Afhankelijk van het gebruik van het zout	Het bromidegehalte in industrieel zout en strooizout is respectievelijk 20-30 en 30-60 mg bromide/kg zout.
Pekelbaden	Hebben vaak een laag bromidegehalte	De continue belasting (wateruitwisseling) is laag. Bij bassinverversingen kan de belasting kortstondig toenemen.	
Menselijke uitwerpselen	De bromidebelasting wordt geschat op 7-8 mg/inwoner/dag	Continue vracht	
Fabricage en recycling van plastics	Sommige typen plastic bevatten bromide. Bij de productie en recycling kan dit vrijkomen.	Continue en batch lozingen beide mogelijk	
Niet relevante bromidebronnen			
Consumentenproducten (cosmetica, shampoo, wasmiddel, ...)	Sommige producten bevatten gebromeerde additieven (conserveringsmiddelen, biociden) die bromide kunnen afgeven	Continue vracht	
Landbouw	Soms worden gebromeerde bestrijdingsmiddelen en zelden NaBr of KBr als meststof gebruikt	Seizoensvracht	Komt zelden in de rwzi