

Bedrijfstakonderzoek
BTO 2024.024 | Maart 2024

OMV verwijdering uit RO concentraat

Bedrijfstakonderzoek

KWR

Bridging Science to Practice

Rapport

OMV verwijdering uit RO concentraat

BTO 2024.024 | Maart 2024

Dit onderzoek is onderdeel van het collectieve Bedrijfstakonderzoek van KWR, de waterbedrijven en Vewin.

Opdrachtnummer

402045-344

Projectmanager

Martijn van Veggel

Opdrachtgever

BTO - Bedrijfsonderzoek

Auteur(s)

Luuk de Waal, Wolter Siegers, Tessa Vrijhoeven, Bas Wols

Kwaliteitsborger(s)

Roberta Hofman

Verzonden naar

Dit rapport is verspreid onder BTO-participanten.

Een jaar na publicatie is het openbaar.

Keywords

Omgekeerde osmose, opkomende stoffen, organische microverontreinigingen, concentraatbehandeling

Jaar van publicatie
2024

Meer informatie
L. de Waal, MSc.
T 0306069551
E luuk.de.waal@kwrwater.nl

PO Box 1072
3430 BB Nieuwegein
The Netherlands

T +31 (0)30 60 69 511
E info@kwrwater.nl
I www.kwrwater.nl

KWR

Maart 2024 ©

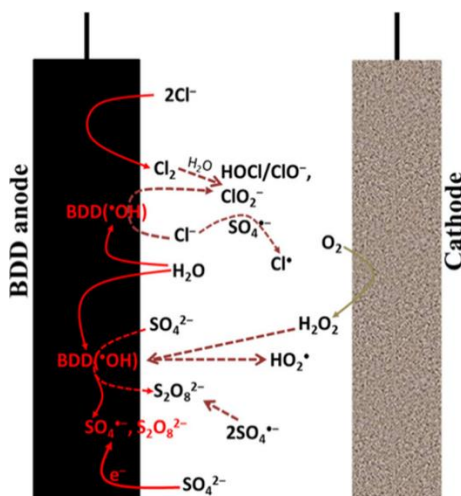
Alle rechten voorbehouden aan KWR. Niets uit deze uitgave mag - zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van KWR - worden vervoelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier.

Managementsamenvatting

Mogelijkheden voor degraderen van organische microverbindingen uit membraanfiltratieconcentraat onderzocht

Auteur(s) Luuk de Waal, Wolter Siegers, Tessa Vrijhoeven, Bas Wols

Toepassing van membraanfiltratie resulteert in één of meer geconcentreerde reststromen waarin organische verontreinigingen (OMV) – typisch met een factor 4-5x – geconcentreerder voorkomen dan in het voedingswater. Een breed scala aan zuiveringstechnieken is experimenteel onderzocht om te bepalen of ze in staat zijn deze verontreinigingen effectief en efficiënt te verwijderen uit concentraat zonder dat ze terugkomen in het milieu. Boron-doped diamond (BDD) elektroden zijn geschikt voor bulk-degradatie van OMV, maar in hoeverre de componenten volledig mineraliseren of reageren tot andere stoffen is nog onduidelijk. Actief-kool-adsorptie komt in de buurt van de BDD-verwijderingspercentages. Ook zijn diverse laagwaardige absorbentia onderzocht, met als idee om deze na adsorptie te verbranden. Aandacht voor een verantwoorde verwijdering van OMV is niet alleen belangrijk voor een robuuste en gewaarborgde continuïteit van het drinkwaterleveringsproces, maar ook voor het verloop van vergunningstrajecten, de toekomstbestendigheid van de natuur zelf en bijbehorende biodiversiteit.



Overzicht van werkingmechanisme(n) van boron-doped-diamond electrode materialen in waterige oplossingen. -De gevormde radicalen aan het anode oppervlakte kunnen OMV in concentraat afbreken.

Belang: OMV verwijderen uit concentraat steeds belangrijker voor zuivering, natuur en vergunning

Organische microverontreinigingen zijn overal en vormen een doorlopende bedreiging voor de algemene volksgezondheid. Membraanfiltratie wordt steeds meer toegepast om onder andere OMV te verwijderen, wat resulteert in één of meer geconcentreerde reststromen waarin OMV – typisch met een factor 4-5x – geconcentreerder voorkomen dan in het voedingswater. Het is belangrijk te weten

hoe OMV effectief en efficiënt te verwijderen zijn uit deze geconcentreerde stromen, bij voorkeur zonder ze terug te brengen in het milieu. Dit is niet alleen cruciaal voor een robuuste en gewaarborgde continuïteit van het drinkwaterleveringsproces, maar ook voor het verloop van vergunningstrajecten, de toekomstbestendigheid van de natuur zelf en de bijbehorende biodiversiteit. Bij watersectorbedrijven is duidelijk een marktprikkel aanwezig voor

behandeling en/of valorisatie van deze geconcentreerde reststromen.

Aanpak: inventarisatie en selectie OMV-verwijderingsmethoden, laboratoriumtesten

Er is een brede inventarisatie uitgevoerd van technieken, inclusief laagwaardige adsorbentia, onder andere ingegeven door de Circulair Water 2050 visie die in 2020 is opgesteld (Roest et al., 2020). In deze rapportage wordt superkritische vergassing genoemd als opkomende mogelijkheid om organische reststoffen te valoriseren. Er is een literatuurstudie gedaan naar beschikbare methoden om OMV uit concentraat te verwijderen. Als verkenning voor verder (praktijk-)onderzoek zijn in het laboratorium diverse zuiveringstechnieken getest op een RO-concentraatmatrix uit de praktijk om in kaart te brengen hoe goed ze OMV verwijderen. Het gaat om adsorptie, oxidatie en reductie technieken.

Resultaten: Elektrochemische en adsorptieve route meest veelbelovend

Bij toepassing van boron-doped diamond (BDD) elektroden voor bulk-degradatie van organische microverontreinigingen blijken significante verwijderingspercentages haalbaar. In hoeverre de componenten afbreken of reageren tot andere stoffen is nog onduidelijk. Actief-kool-adsorptie komt ook in de buurt van de BDD-verwijderingspercentages uit de waterfase. Uit de literatuurstudie blijkt dat OMV die op basis van hun hydrofobe eigenschappen worden verwijderd voor sommige processen met een hogere efficiëntie kunnen worden verwijderd in een RO concentraat-matrix dan

onder de natuurlijke zoutconcentraties in het voedingswater. Meer onderzoek is nodig om de vragen rondom en het fundamentele begrip van het werkingsmechanisme te beantwoorden.

Toepassing: Regenereren of na single-use valoriseren?

Hoogwaardige adsorbentia (zoals actief kool en dextorb) worden bij voorkeur hergebruikt in meerdere regeneraties voor ze worden afgeschreven. Zowel het beladen adsorbens als een eventueel regeneratiemedium zal echter verwerkt moeten worden. Laagwaardige, organische adsorbensstromen (zoals pijnboomspitten) kunnen mogelijk ook na volledige belading met OMV net als anders (direct) verbrand worden of via superkritische vergassing omgezet in synthetisch gas (valorisatie). Een nadeel is dat van laagwaardige adsorbentia veel grotere volumina adsorbentia nodig zullen zijn dan van actief kool, maar het voordeel is dat het beladen materiaal niet geregenereerd hoeft te worden en direct verwerkt kan worden zonder (vloeibaar) afval.

Kandidaten voor beide adsorptie-opties zijn in dit project breed onderzocht, samen met bestaande (geavanceerde oxidatie) en elektrisch-gedreven technieken. De meest veelbelovende zuiveringstechnieken zullen aanvullend moeten worden onderzocht en gevalideerd.

Rapport

Dit onderzoek is beschreven in het rapport *BO OMV verwijdering uit RO concentraat* (BTO-2024.024).

Jaar van publicatie
2024

Meer informatie
L. de Waal, MSc.
T 0306069551
E luuk.de.waal@kwrwater.nl

PO Box 1072
3430 BB Nieuwegein
The Netherlands

T +31 (0)30 60 69 511
E info@kwrwater.nl
I www.kwrwater.nl

KWR

Maart 2024 ©

Alle rechten voorbehouden aan KWR. Niets uit deze uitgave mag - zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van KWR - 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.

Inhoud

Rapport	1
Inhoud	4
1 Inleiding	6
1.1 Inleiding en doel	6
1.2 Aanpak	7
2 Inventarisatie zuiveringstechnieken OMV-verwijdering concentraatstromen	8
2.1 Initiatieven binnen BTO	8
2.1.1 Biologische behandeling van RO concentraat	8
2.1.2 Superkritische vergassing van organisch-houdende reststromen	9
2.1.3 PFAS onderzoeken BTO	10
2.2 Initiatieven buiten het BTO	10
2.3 Wetenschappelijke literatuur	12
2.3.1 Adsorptie	12
2.3.2 Oxidatie/reductie	17
2.3.3 Combinatie van technieken	18
3 Selectie van technieken voor experimenten	19
4 Uitvoering laboratorium experimenten	20
4.1 Omschrijving, aanleiding en doel	20
4.2 Benodigde middelen	20
4.2.1 Adsorptie flesexperimenten	21
4.2.2 Oxidatie experimenten	21
4.3 Uitvoering experimenten	22
4.3.1 Watertype	22
4.3.1 Adsorptie experimenten	22
4.3.2 Oxidatie experimenten	24
4.3.3 Analysemethoden	26
5 Resultaten laboratorium experimenten	28
5.1 Adsorptie experimenten	28
5.2 Oxidatie experimenten	31
5.3 Synthese	36
6 Conclusies en aanbevelingen	38
Referenties	40

I	Afwegingstabel selectie technieken	44
II	Afgifte/opname (zware) metalen	45

1 Inleiding

1.1 Inleiding en doel

Steeds meer drinkwaterbedrijven passen nanofiltratie (NF) of omgekeerde osmose (Reversed Osmosis; RO) toe in hun zuiveringen of doen onderzoek naar de toepasbaarheid van deze technologieën. Aanleiding hiervoor is onder meer: de achteruitgaande kwaliteit van drinkwaterbronnen (Kools et al., 2019), implementatie van bronnen met lagere waterkwaliteit, de aanscherping van het drinkwaterbesluit (bijvoorbeeld 0,10 µg/L som-PFAS norm per 12 januari 2026 (Drinkwaterbesluit - Bijlage A, 2023)), het terugbrengen van het aantal zuiveringsstappen (bijvoorbeeld ontharding) en het chemicaliën-arm en elektriciteit-gedreven produceren van drinkwater. NF en RO zuiveringstechnieken zijn in staat om efficiënt een (groot) deel van de organische microverontreinigingen (OMV) van het water af te scheiden. Deze OMV blijven achter in de concentraatstroom in hogere concentraties dan dat ze in de bron zaten. Deze concentraatstromen worden in Nederland veelal afgevoerd richting het oppervlaktewatersysteem en uiteindelijk naar zee. Dit gebeurt ofwel direct, ofwel indirect via rioolwaterzuiveringsinstallaties (de Waal, 2020).

De verwachting is dat er bij beleidsbepalers en vergunningverleners steeds meer focus komt te liggen op de samenstelling van de waterstromen die naar het oppervlaktewater worden afgevoerd. Vanuit de Kader Richtlijn Water (KRW) doelen voor oppervlaktewater(kwaliteit) en de richtlijn stedelijk afvalwater worden eisen gesteld aan onder andere nutriënt-concentraties (stikstof, fosfaat). Ook zal er (naar verwachting) meer nadruk komen te liggen op de OMV die in het oppervlaktewater terecht komen gezien hun mogelijke effecten op de aquatische ecologie. Voorbeelden zijn geneesmiddelen, industriële stoffen en gewasbeschermingsmiddelen. De potentiële impact op de aquatische ecologie is naar verwachting het grootst voor geneesmiddelen. Dit komt omdat hun werking specifiek gericht is op (het lichaam en/of psyché van) de mens en (micro)organismen op biologisch vlak verwonderlijk verwant zijn. Vanuit het perspectief van bronbescherming is de voorkeur dat er met name minder industriële stoffen en gewasbeschermingsmiddelen in het water zitten. Doordat industriële stoffen en gewasbeschermingsmiddelen niet voor de mens gemaakt zijn, bestaat de kans dat een lage blootstelling reeds resulteert in ongewenste effecten.

Aan de ene kant ervaren drinkwaterbedrijven dus de noodzaak tot het implementeren van geavanceerdere en duurzamere zuiveringstechnieken vanwege respectievelijk de hogere eisen die gesteld worden aan de drinkwaterkwaliteit en de noodzakelijke emissiereductie van broeikasgassen. Wanneer de keuze van de waterbedrijven valt op scheidingstechnieken waar een reststroom overblijft, worden ze echter ook geconfronteerd met kwaliteitseisen van lozen op oppervlaktewater. Voor waterbedrijven is het daarom van belang om te weten hoe OMV uit hun concentraatstromen te verwijderen zijn, om een bijdrage te leveren aan de verbetering van de kwaliteit van het oppervlaktewater en hun reststromen (in)direct te kunnen (blijven) afvoeren naar het oppervlaktewater.

Het doel van dit project is een overzicht te maken van technieken voor verwijdering van OMV uit NF/RO concentraat op basis van beschikbare literatuur en om de meest veelbelovende technieken te testen in het laboratorium.

De doelgroep zijn technologen bij de drinkwaterbedrijven die een beeld willen hebben met welke technieken OMV uit concentraatstromen te halen zijn.

De verwijdering van PFAS-verbindingen uit concentraatstromen heeft in dit onderzoek niet de focus aangezien dat deel al uitgevoerd wordt in een project van de themagroep Zuivering in 2022-2023.

1.2 Aanpak

Dit onderzoek is via de vier onderstaande stappen uitgevoerd:

- 1 Inventarisatie-ronde van zuiveringstechnieken om OMV uit concentraatstromen te verwijderen (beschreven in hoofdstuk 2)
 - i) bij de waterbedrijven intern;
 - ii) bij KWR intern;
 - iii) uit recent afgeronde BTO onderzoeken;
 - iv) uit de wetenschappelijke literatuur.
- 2 Op basis van de inventarisatie zijn er diverse zuiveringstechnieken en adsorbentia geselecteerd (hoofdstuk 3) waarbij het aannemelijk is dat deze enige effectiviteit bezitten. Daarnaast is er afgestemd over de OMV cocktail die gebruikt is tijdens de experimentele fase.
- 3 Uitvoering experimenten van de gekozen zuiveringstechnieken en adsorbentia op de geselecteerde organische microverontreinigingen (beschreven in hoofdstuk 4).
- 4 Uitwerking resultaten (hoofdstuk 5), discussie en conclusie.

Er zijn een drietal bijeenkomsten met de begeleidingsgroep georganiseerd, tijdens activiteit 1 (inventarisatie), activiteit 2 (proefopzet bespreken) en activiteit 4 (bespreken resultaten).

2 Inventarisatie zuiveringstechnieken OMV-verwijdering concentraatstromen

In dit hoofdstuk wordt een niet-uitputtend overzicht gegeven van de initiatieven die lopen rondom verwijdering van OMV uit RO concentraat waar KWR direct- of indirect bij betrokken is.

2.1 Initiatieven binnen BTO

2.1.1 Biologische behandeling van RO concentraat

In twee recente BTO studies (Timmers & de Waal, 2020, 2022) is een overzicht gemaakt van biologische methoden voor behandeling van RO concentraat. Uit dit onderzoek blijkt dat de literatuur over specifieke micro-organismen die bepaalde OMV kunnen verwijderen toeneemt, waarbij sommige organismen in staat zijn om een breed scala aan OMV te verwijderen. In reguliere waterstromen heerst echter grote variabiliteit van gerapporteerde OMV-verwijdering en is informatie soms tegenstrijdig. Dit zal onder andere te maken hebben met de afhankelijkheid van specifieke omstandigheden en procesparameters. Biologische verwijdering van OMV in RO concentraat heeft potentie omdat OMV naast alle andere parameters in hogere concentraties voorkomen hetgeen de groei van OMV-verwijderende micro-organismen kan bevorderen.

OMV kunnen goed verwijderd worden tijdens andere processen waar micro-organismen energie uit halen om op te groeien. Tijdens nitrificatie bijvoorbeeld kunnen veel OMV biologisch omgezet te worden. Er zijn indicaties dat ammoniumoxiderende bacteriën (AOB), en vooral het ammoniamonooxygenase (AMO) enzym, bepaalde OMV met specifieke functionele groepen (alkyl, alifatische hydroxyl, ether, sulfide, aromatische ringen en aromatisch amines) kan omzetten (Su et al., 2021). Ander onderzoek heeft aangetoond dat het AMO-enzym ook ibuprofen kan omzetten, en dat nitrificerende omstandigheden zorgen voor omzetting van naproxen en sulfamethoxazol (Fernandez-Fontaina et al., 2016).

Er is een groot aantal publicaties verschenen waar OMV-verwijdering gerapporteerd wordt tijdens afvalwaterzuivering, in aerob en in anaerob slib (Varjani et al., 2020). Door de complexiteit van afvalwaterzuivering en de lage concentraties van OMV is het vaak niet duidelijk tijdens welke afzonderlijke processen (bijv. fosfaatverwijdering, denitrificatie, etc.) en met toevoeging van welke elektronendonoren (bijv. H₂, methanol, acetaat) OMV-verwijdering optimaal is.

Ook wordt er vaak verwijdering gevonden in membraanbioreactoren, waarin het mogelijk is de retentietijd van de vaste fase (biomassa) los te koppelen van de waterfase (Pathak et al., 2020; Varjani et al., 2020). Hiermee kan de afbraak van OMV door langzaam groeiende bacteriën gestimuleerd worden, wat bijvoorbeeld een positief effect kan hebben op de verwijdering van medicijnresten (Rios-Miguel et al., 2021). Ook hierbij lopen vaak verschillende metabole processen tegelijk en is het niet te zeggen tijdens welke van de hierboven behandelde biologische processen de afbraak van OMV plaatsvindt, maar nitrificatie lijkt voor een groot scala aan OMV een belangrijke rol te spelen.

Snelle zandfiltratie lijkt ook effectief te zijn voor het verwijderen van een breed scala aan OMV (Di Marcantonio et al., 2020). Er zijn indicaties dat medicijnresten en pesticiden biologisch worden omgezet in snelle zandfilters (Wang et al., 2021). Uit ander onderzoek is ook gebleken dat zandfilters in staat zijn om een groot aantal OMV effectief te verwijderen, waarbij metformine en pyrazool zeer goed verwijderd kunnen worden (Di Marcantonio et al., 2020). Daarnaast is gebleken dat het enten van OMV-verwijderend filtermateriaal aan filtermateriaal dat dit niet doet, de verwijdering van OMV stimuleert, een duidelijke aanwijzing dat het hier om een biologisch gedreven proces gaat (van

Bel et al., 2019; Timmers et al., in prep.). Ander onderzoek heeft aangetoond dat cafeïne en atenolol zeer gemakkelijk verwijderd worden in snelle zandfilters, waarbij adsorptie en biologische omzetting beide een rol spelen. De OMV naproxen, carbamazepine, atrazine, trimethoprim, sulfamethoxazol en sulfadiazine werden alleen goed omgezet bij een langere contacttijd (4 uur), wat een aanwijzing is dat biologische omzetting een dominante rol speelt voor de omzetting van deze OMV (J. Zhou et al., 2022). De benodigde langere contacttijd kan te maken hebben met de zeer lage OMV-concentraties in het influent van snelle zandfilters. Het is daarom mogelijk dat de hogere OMV-concentraties in RO concentraat de biologische omzetting ervan zou kunnen stimuleren.

Fototrofe micro-organismen, zoals algen en diatomeeën (zie Tabel 1), zijn in staat gebleken om verschillende OMV te verwijderen. *Pseudostaurosira trainorii* E. Morales PEWL001 verwijderde naast nutriënten ook 12 OMV (o.a. benzotriazole, atenolol, and trimethoprim) binnen vijf dagen in fotobioreactoren (Ikehata et al., 2018). De microalga *Scenedesmus quadricauda* is in staat om stoffen zoals cafeïne, benzafibraat, ibuprofen, diclofenac, en pentoxyfilline gedeeltelijk te verwijderen in fotobioreactoren met dosering van 10% CO₂ (Maeng et al., 2018).

Tabel 1: overzicht fototrofe micro-organismen

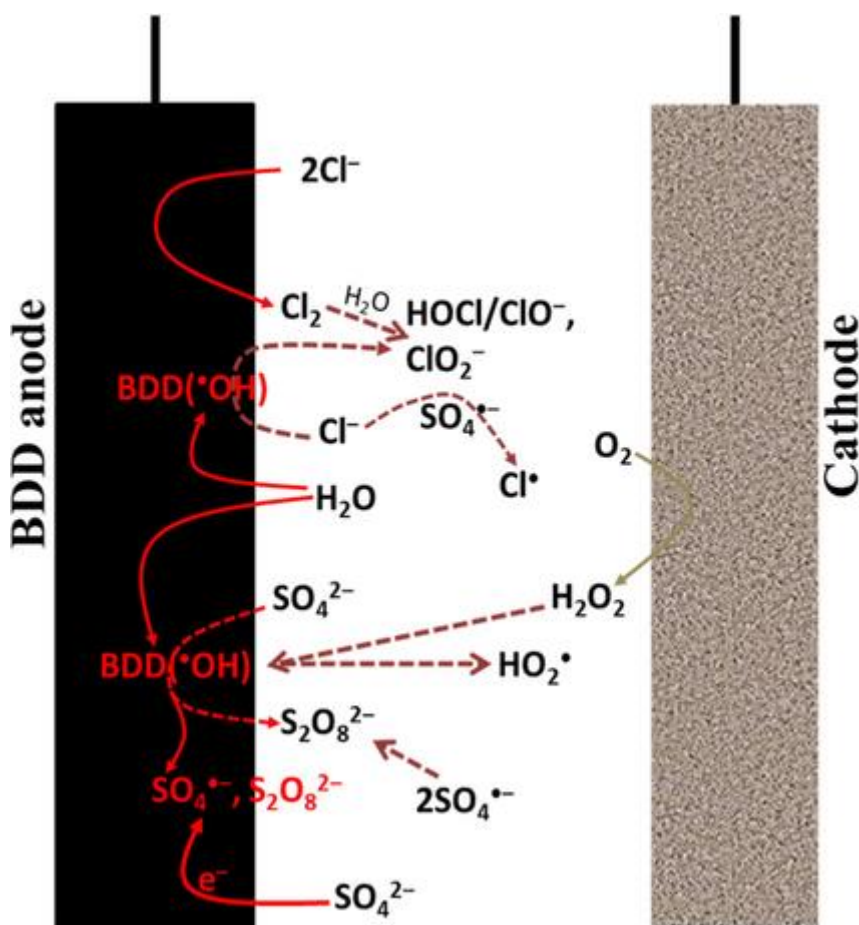
Organisme	Type concentraat	+	-
Diatomeeën (cyanobacteriën)	Fosfor-gelimiteerd water	Verwijdert lage concentraties van meerdere stoffen (N, P, C en Si, OMV), geen koolstof bron nodig, consumeert CO ₂ , produceert O ₂	Hoge lichtintensiteit nodig en groot oppervlak, veel biomassa productie, mogelijk productie cyanotoxines
Algen	Stikstof-gelimiteerd wateren (alle RO concentraatstromen)	Verwijdert lage concentraties van meerdere stoffen (N, P, C, OMV, zware metalen en Si in geval van diatomeeën), geen organische koolstofbron nodig, consumeert CO ₂ , produceert O ₂	Hoge lichtintensiteit nodig en groot oppervlak, veel biomassaproductie

2.1.2 Superkritische vergassing van organisch-houdende reststromen

Binnen het BTO-WiCE onderzoek 'Kansen voor Concentraat' wordt de potentie van superkritische vergassingstechniek onderzocht met betrekking op de verwijdering van organische stoffen waaronder OMV. Bij deze behandelingstechniek wordt vloeibaar water met opgeloste organische componenten in de superkritische fase (221 bar druk, >375 graden Celsius) gebracht in afwezigheid van zuurstof. Onder deze condities worden organische moleculen afgebroken tot een hoog calorisch gas (synthetisch gas, ookwel "syngas") dat grotendeels bestaat uit een mengsel van waterstof en methaan. In het lopende onderzoek wordt gekeken in hoeverre OMV door middel van deze behandeling afgebroken worden, en zo ja in welke mate (fragmentatie of mineralisatie). Aangezien superkritische vergassing een zeer energie-intensief proces is maar er ook hoogcalorisch product gevormd wordt worden mogelijke combinaties tussen hoog-organische reststromen (zoals afvalplastics) en OMV-houdende concentraatstromen van onderzocht.

2.1.3 PFAS onderzoeken BTO

Voor een zeer robuuste groep OMV, zogenaamde PFAS en ook wel “forever chemicals”, worden binnen BTO verschillende technieken onderzocht. Voorbeelden daarvan zijn Foam Fractionation (concentratie, geen degradatie), geavanceerde reductie, elektrochemische oxidatie/reductie middels Boron-Doped-Diamond (BDD) elektroden, adsorptie aan ionenwisselaarshars en regeneratie van beladen actieve koolstof. Binnen het voorliggende onderzoek wordt geen onderzoek gedaan aan PFAS in concentraatstromen, omdat dit al opgepakt wordt in de andere BTO onderzoeken. Naast toepassing voor PFAS-degradatie, is de potentie van BDD elektroden voor brede OMV verwijdering echter ook zeer interessant. Door unieke materiaaleigenschappen kunnen er diverse reactieve species worden gegenereerd die met verontreinigingen in de bulk reageren en deze oxideren (zie Figuur 1 (Ganiyu & Martínez-Huitle, 2019)).



Figuur 1: overzicht van werkingmechanisme(n) van boron-doped-diamond electrode materialen in waterige oplossingen.

2.2 Initiatieven buiten het BTO

Evides voert een experimentele screening uit om de OMV verwijderings-effectiviteit van enkele adsorbentia (actief kool, zeoliet, ionenwisselaarshars) op laboratoriumschaal in kaart te brengen. Deze testen worden uitgevoerd op een concentraatstroom van een nanofiltratie unit.

KWR voert in TKI verband het project PAK-PFAS uit waarbij een combinatie van capillaire nanofiltratie en actief kool wordt toegepast om een specifieke groep OMV (PFAS) af te scheiden naar de concentraatstroom. Dit onderzoek loopt tot in 2024 en maakt gebruik van een synthetische concentraatmatrix.

In het EU project 'Zero Brine' (Europese Unie, 2021) is de NYEX-technologie toegepast voor de verwijdering van organische componenten en OMV uit concentraat matrix. In het NYEX proces vindt simultaan adsorptie en elektrochemische oxidatie van organisch materiaal plaats. De elektrische stroom die door het absorbentia-bed stroomt genereert hydroxyl-radicalen, die vervolgens het geadsorbeerde organische materiaal mineraliseren. Bij de resultaten die tijdens het afsluitende forum van EU Zero Brine zijn gepresenteerd werd de Nyex technologie niet speciaal genoemd. Daarnaast wilde Arvia Technology (leverancier NYEX) niet meewerken aan onderzoek wanneer er geen direct zicht was op afname van een full-scale installatie (persoonlijke communicatie Rhys Davies, 4-10-2022). Dit kunnen aanwijzingen zijn dat deze techniek in mindere mate geschikt is om OMV uit concentraatmatrix te verwijderen.

SWECO voert in STOWA verband testen uit met ozon/ultrasoon behandeling van behandeld rioolwater (geen concentraat van membraanfiltratie). Deze combinatie van techniek lijkt in staat te zijn OMV af te breken waarbij er ook minder bromaat als bijproduct gevormd wordt in vergelijking met ozon-behandeling alleen. Uitdagingen liggen bij de toepassing van deze technieken op grotere schaal samen met een acceptabele kosten- en/of energie-efficiëntie. Ook de mate van afbraak van de OMV (fragmentatie en/of mineralisatie) is een relevante onderzoeksvraag.

Sinds 2010 produceert NieuWater ultrapuur water uit behandeld rioolwater van de RWZI Emmen (geen concentraat van membraanfiltratie). Dit water wordt als proceswater geleverd aan de NAM in Schoonebeek. De biologische actieve koolfiltratie met zuurstofdosing (BODAC), die als voorzuivering gebruikt wordt, lijkt ook een veelbelovende techniek om geneesmiddelen te verwijderen (Boorsma et al., 2020; van der Maas et al., 2020a). De BODAC-installatie bij NieuWater wordt gevoed met, door ultrafiltratie gefiltreerd (dus deeltjesvrij), RWZI-effluent. De BODAC bestaat uit twee filtratiestappen met verblijftijden (empty bed retention times) van 16 minuten (stap 1) en 32 minuten (stap 2). Aan het influent van beide filtratiestappen wordt zuurstof gedoseerd om anaerobe omstandigheden in de BODAC-filters te voorkomen. Om de actieve koolkorrels groeit een biofilm. De verwijdering in het eerste BODAC-filter (contacttijd 16 minuten) is voor veel geneesmiddelen meer dan 70%. Na de tweede BODAC-filtratie (d.w.z. na 16+32=48 minuten contacttijd) wordt vergaande verwijdering (>90%) bereikt voor diclofenac, hydrochloorthiazide, metoprolol, lidocaïne, propanol, sotalol, trimethoprim en claritromycine. De verwijdering van carbamazepine, gabapentine, benzotriazol en irbesartan (40 – 70%) blijft daarbij achter.

2.3 Wetenschappelijke literatuur

In de literatuur zijn verscheidene zuiveringstechnieken te vinden welke organische verontreinigingen uit een oplossing kunnen verwijderen. Tow et al. (Tow et al., 2021) hebben een uitgebreide review geschreven over de technieken die toegepast zouden kunnen worden voor het verwijderen van perfluoralkylstoffen (PFAS) uit RO en NF concentraatstromen. Hierin worden onder andere foamfractioneren, elektrocoagulatie en adsorptie genoemd als technieken om PFAS op te concentreren uit RO/NF concentraat. In foamfractioneren wordt de PFAS geconcentreerd op het water-lucht grensvlak dat wordt gecreëerd door lucht door de oplossing te bubbelen. Het gevormde PFAS-rijke schuim stijgt en kan zo opgevangen en gescheiden worden van de rest van de oplossing. Er wordt gesuggereerd dat het hoge zout gehalte van het RO/NF concentraat zelfs de efficiëntie van de foamfractionering kan vergroten. Ook elektrocoagulatie heeft potentie om toegepast te worden in de verwijdering van PFAS uit concentraat. Gedacht wordt dat PFAS door middel van hydrofobe interacties met de metaalhydroxide vlokken gevangen wordt in deze vlokken en verwijderd worden wanneer deze vlokken bezinken. Naast verscheidene technieken voor het concentreren van PFAS beschrijven Tow et al. (Tow et al., 2021) ook verschillende technieken voor het afbreken van PFAS waaronder geavanceerde oxidatie, fotokatalyse en plasma-based behandeling (Tow et al., 2021). Zie (Tow et al., 2021) voor het overzicht van de technieken die toegepast kunnen worden voor PFAS verwijdering en hun ingeschatte TRL. De gevolgde aanpak van Tow et al. is ook in dit onderzoek toegepast; echter voor een bredere groep organische microverontreinigingen.

In dit onderzoek is gefocust op adsorptie en oxidatie/reductie technieken voor het verwijderen van organische verontreinigingen (breder dan de PFAS groep). Het vervolg van deze sectie geeft een overzicht van de in de literatuur beschreven adsorptiematerialen, oxidatie/reductie technieken en combinaties van technieken voor het verwijderen van organisch materiaal. Voor adsorptie is er een onderscheid gemaakt tussen natuurlijke en synthetische adsorptiemiddelen.

2.3.1 Adsorptie

Wanneer adsorptie wordt toegepast als zuiveringstechniek kan men kiezen voor een hoog- of laagwaardig adsorbens. Een hoogwaardig adsorbens kan na adsorptie in-situ geregenereerd worden. Voordeel hiervan is dat een lange looptijd mogelijk is en dat door regeneratie de hoeveelheid afval beperkt blijft en de financiële kosten geoptimaliseerd worden. Een andere optie is om een laagwaardig (organisch) adsorbens toe te passen welke gevaloriseerd kan worden middels superkritische vergassing. Op deze manier worden de OMV mogelijk geheel afgebroken en is er geen afvalstroom.

Natuurlijke adsorptiematerialen

Het meest bekende en algemeen gebruikte adsorptiemateriaal in de drinkwatersector is **actief kool**. Actief kool wordt gevormd door organisch koolstof afkomstig van steenkool, veen, hout en kokosnoten te verhitten. Dit verkolen resulteert in een materiaal wat zeer poreus is en een groot oppervlak heeft. De surface-to-volume ratio ligt tussen de 500 en 1500 m²/g. Apolaire microverontreinigingen zoals bentazon en atrazine kunnen geadsorbeerd worden door actief kool. Ook natuurlijk organisch materiaal (NOM) kan geadsorbeerd worden door het actieve kool wat zorgt voor de groei van bacteriën en hogere orde organismen. De biologische activiteit die hiermee gepaard gaat, kan de geadsorbeerde microverontreinigingen biologisch afbreken. Wanneer actief kool in granulaire vorm wordt toegepast, zogenaamd **granulair actief kool (GAC)**, heeft het actief kool een diameter tussen de 0,8 en 1,5 mm. De microverontreinigingen adsorberen op het actief kool en de poriestructuur zorgt voor oppervlaktekrachten welke de verontreinigingen transporteren naar de binnenkant van de granulen. Naast de granulaire vorm wordt actief kool ook ingezet in verpoederde vorm in poederkooldosering (PAC) (de Moel et al., 2012). Tow et al. (Tow et al., 2021) beschrijven dat wanneer NF concentraat behandeld wordt met GAC de PFAS verwijderingsefficiëntie verbeterd wordt met een factor 4 ten op zichten van een GAC-behandeling op het ruwe water (Tow et al., 2021).

Pijnboompit schillen en dennenappels kunnen als precursor voor gebruikt worden voor poederkool, **verpoederd actief kool (PAC)**. Onderzoek bij Mestre et al. (Mestre et al., 2022) liet zien dat **PAC gemaakt van pijnboompitschillen** vergelijkbaar kan presteren als de commerciële PAC Pulsorb WP220 (voor de adsorptie van carbamazepine (CBZ) en diclofenac (DCF) uit secundair effluent in een afvalwaterzuivering met een DOC gehalte van 4.36 mg C/L). Voor Sulfamethoxazole (SMX) gaf de PAC op basis van pijnboompitschillen zelfs een hogere adsorptie capaciteit dan de commerciële referentie. Deze experimenten waren op relatief kleine schaal. Slechts 30 g aan pijnboompitschillen werd gebruikt om PACs van te vormen (Mestre et al., 2022). Hoe toepasbaar deze methode op grote schaal is, is dan ook afhankelijk van de beschikbaarheid van de pijnboompitschillen en van de kwaliteit. Ook **bagassemerg**, een bijproduct van de suikerindustrie, kan gebruikt worden als basis voor actief kool. Bagassemerg is de binnenkant van wat overblijft wanneer het sap uit de suikerriet wordt geperst. Amin (Amin, 2008) heeft laten zien dat actief kool (met een gemiddelde grootte van 0,05 mm) gemaakt door bagassemerg te verhitten tot 600°C in de afwezigheid van lucht reactief oranje kan adsorberen uit een waterige oplossing. Bij een belading van 5 g/L, een beginconcentratie van 10 mg/L reactief oranje, en een contacttijd van 2 uur werd een verwijderingspercentage van 90% gehaald. Voor een hogere beginconcentratie, 90 mg/L, kon aanzienlijk minder reactief oranje verwijderd worden, slechts 58% (Amin, 2008). De beschikbaarheid en kwaliteit geven hier mogelijk een probleem in de opschaling.

Biochar is net als actief kool een koolstof-houdende vaste stof welke gebruikt kan worden als adsorbens. Biochar wordt gevormd door pyrolyse van een koolstof-houdende grondstof. Dit kunnen plantenresten en dierlijk mest zijn maar ook bijproducten van de afvalwaterzuivering, zogenoemde “biosolids”. Voor de productie van biochar zijn minder hoge temperaturen nodig dan voor actief kool wat biochar energetisch gezien een gunstiger adsorptiemateriaal maakt. Biochar heeft een amorfe, poreuze structuur. Het oppervlak kan geladen zijn door de aanwezigheid van -OH, -H en -COOH groepen welke kunnen dissociëren. Ook kan biochar aromatisch koolstof bevatten wat bevorderlijk is voor de adsorptie van polaire en geladen organische verbindingen. Lignine is een aromatische verbinding welke veel voorkomt in hout. Wanneer hout als grondstof wordt gebruikt voor biochar kan dit, door het hoge lignine gehalte van hout, resulteren in biochar met een hoge aromaticiteit (Tong et al., 2019). In de review van Yaashikaa et al. (Yaashikaa et al., 2019) worden verscheidene verontreinigingen beschreven welke door adsorptie op biochar verwijderd kunnen worden. Zo kan biochar gemaakt van verschillende lignocellulosehoudende grondstoffen kleurstoffen zoals methyleenblauw en methylviolet adsorberen. Naast kleurstoffen zouden ook pesticiden, hardnekkige organische verontreinigen zoals imidazoline en atrazine en antibiotica adsorberen op biochar. Uiteraard is de adsorptie-efficiëntie afhankelijk van de pyrolysecondities en welke grondstof er gebruikt wordt (Yaashikaa et al., 2019).

Een ander mogelijk natuurlijk adsorbens is **olivijn**. Olivijn bestaat uit magnesiumrijk forsteriet en ijzerrijk fayaliet. Chemisch kan olivijn worden weergegeven als $(Mg, Fe)_2SiO_4$. Dit magnesium-ijzer silicaat mineraal is commercieel verkrijgbaar bij Sibelco welke het winnen in Åheim, Noorwegen (*Olivine*, n.d.). Coviello et al. (Coviello et al., 2021) hebben vulkanisch grond bestaande uit 33,95% pyroxeen, 34,41% olivijn, 21,25% albiet en 10,39 muscoviet getest voor de verwijdering van 2 verschillende antibiotica, sulfamethoxazole (SMX) en trimethoprim (TMP), uit afvalwater. Voorlopige resultaten lieten zien dat de vulkanische grond, voornamelijk bestaande uit olivijn, zeer geschikt was als adsorbens voor TMP. SMX daarentegen werd niet goed geadsorbeerd (Coviello et al., 2021).

Ook **dadelpalm zaden** kunnen gebruikt worden als natuurlijk adsorptiemateriaal. Banat et al. (Banat et al., 2003) vonden een maximale adsorptie capaciteit van 80,3 mg methyleenblauw, een organische kleurstof, per g niet gemodificeerde, gedroogde dadelpalm zaden met een grootte van 0,125-0,212 mm (Banat et al., 2003). Naast organische verontreinigen kunnen niet gemodificeerde dadelpalm zaden ook sulfaat adsorberen (Sadeghalvad et al., 2021).

Een ander natuurlijk adsorbens is **pijnboomschors**. Conde-Cid et al. (Conde-Cid et al., 2021) hebben de adsorptie van drie verschillende soorten sulfanomiden, sulfadiazine (SDZ), sulfamethazine (SMT) en sulfachloropyridazine (SCP), door pijnboomschors onderzocht. Voor alle drie de sulfanomiden kon meer dan 70% van de toegevoegde antibiotica geadsorbeerd worden op het pijnboomschors. Daarnaast was er ook sprake van weinig desorptie, minder dan 11%.

De hoge adsorptie capaciteit en minimale desorptie maakt pijnboomschors geschikt als adsorbens in waterzuiveringsprocessen (Conde-Cid et al., 2021). Voor amoxicillin, een ander antibiotica, bleek pijnboomschors echter geen goed adsorbens. De adsorptiepercentages voor amoxicillin op pijnboomschors kwamen niet boven de 39% uit (Cela-Dablanca et al., 2022). Naast antibiotica kan pijnboomschors ook atrazine adsorberen. Lago et al. (Lago et al., 2021) hebben gekeken naar de adsorptie en desorptie van atrazine op pijnboomschors, welke toegepast zou kunnen worden als het reactieve materiaal in permeabele reactieve barrières (PRB). Pijnboomschors was in staat om 50% van het atrazine te adsorberen bij een loading van 5 g/L en een atrazine beginconcentratie van 2 mg/L. Voor de regeneratie van het pijnboomschors adsorbens werd een 40% acetonitril oplossing gebruikt met welke een 98% recovery behaald kon worden (Lago et al., 2021).

Ook **compost**, het organische materiaal gevormd door het aerobe biologische afbreken van organische afval, kan fungeren als adsorbens. Zowel compost op basis van pijnboomschors als compost op basis van vast stedelijk afval waren in staat om de basische organische kleurstof Violet 10 relatief goed te adsorberen met evenwichtsadsorptiecapaciteiten van 73,4 mg/g en 10,5 mg/g, respectievelijk. Het verhogen van de zoutconcentratie van 0 tot 1,0 M KCl resulteerde in verhoogde adsorptie van Violet 10. Ook de adsorptie van Blue 151, Violet 4 en Red 27 werd positief beïnvloed door toename van het zoutgehalte (Lago et al., 2021).

Organische microverontreinigingen kunnen ook adsorberen op **natuurlijke fosfaatmineralen**. Het hoofdbestanddeel van deze natuurlijke fosfaatmineralen is calciumfosfaat. Es-saidi et al. (Es-saidi et al., 2021) hebben laten zien dat natuurlijke fosfaatmineralen capabel zijn om phenol, pyridine, de organische kleurstoffen methyleenblauw en patentblauw, en vier verschillende antibiotica (ciprofloxacine (CIP), ofloxacine (OFL), sulfamethoxazole (SUL) en amoxicilline (AMO)) te verwijderen uit waterige oplossing. Pyridine werd het beste geadsorbeerd door het natuurlijk fosfaatmineraal met een maximale absorptiecapaciteit >5 mg/g, gevolgd door CIP en OFL met maximale absorptiecapaciteiten van 4.44 mg/g en 4.26 mg/g, respectievelijk. Phenol werd het minst goed geadsorbeerd, de maximale adsorptiecapaciteit bedroeg slechts 1.81 mg/g (Es-saidi et al., 2021).

Ligniet, beter bekend als bruinkool, heeft ook potentie als adsorbens. Dit gesteente, wat voor 60% tot 75% bestaat uit koolstof, wordt gevormd wanneer plantaardig materiaal wordt samengeperst onder matige druk en heeft een hoog gehalte humusstoffen. Uit kolomexperimenten is gebleken dat ligniet in staat is om verscheidene organische microverontreiniging zoals diclofenac, hexachlorobenzeen en trifenylfosfaat uit afvalwater te verwijderen. De verwijderingspercentages voor deze verontreinigingen waren 90%, 100% en 82%, respectievelijk (Gamage, n.d.).

Een ander natuurlijk materiaal wat als adsorbens gebruikt kan worden is **zein**. Zein is een eiwit afkomstig uit maïs welke bestaat uit 18 verschillende aminozuren. Deze aminozuren bevatten functionele groepen, $-NH_2$, $-OH$ en $-COOH$, welke adsorptie kunnen faciliteren. Teng et al. (Teng et al., 2022) hebben laten zien dat vezelmembranen gemaakt van zein Congo red, een organische kleurstof, en de zware metalen Pb^{2+} en Cd^{2+} kunnen adsorberen (Teng et al., 2022).

Ook **kokosnootvezels** kunnen organisch materiaal adsorberen. Dit zijn natuurlijke vezels die in de schil van de kokosnoot zitten. Low et al. hebben onderzoek gedaan naar de verwijdering van organisch materiaal uit water afkomstig uit de Desa Bakti rivier met behulp van drie opeenvolgende kolommen met een diameter van 51 mm gevuld met elk 15 gram kokosnootvezels (Low et al., 2015). Het te behandelen rivier water, met een COD concentratie van 37 mg/L, werd 9 dagen lang gerecirculeerd. Na twee dagen was 73% van het COD verwijderd. Echter, de concentratie COD was op dag drie weer verdrievoudigd ten opzichte van dag twee, wat indiceerde dat de kokosnootvezels COD uitlogen. Dit kan een nadeel zijn wanneer de kokosnootvezels ingezet worden voor de adsorptie van OMV.

Voor biochar, dadelpalm zaden, pijnboomschors, compost, zein en kokosnootvezels wordt potentie gezien wat betreft **superkritische water vergassing (SCWG)**. Tijdens vergassing wordt door middel van een hoge temperatuur en

de aanwezigheid van een oxidatiemiddel syngas, een mengsel voornamelijk bestaande uit H₂, CO, CO₂ en N₂, gevormd van vast of vloeibaar koolstof-houdend materiaal. In SCWG wordt superkritisch water toegepast als oxidatiemiddel. Dit is water boven de kritische temperatuur (>374°C) en druk (221 bar). In deze fase is er geen vloeistof-gas faseovergang en kan water dus gemakkelijk van de vloeistoffase naar de gasfase overgaan. De resulterende superkritische fase heeft een significant lagere diëlektrische constante wat het een niet-polair oplosmiddel maakt. Organische stoffen lossen goed op in superkritisch water, hetgeen ten gunste komt van een goed verloop van het vergassingsproces (Ciuffi et al., 2020).

Synthetische adsorptiematerialen

Naast natuurlijke adsorbens kunnen ook synthetische adsorptiematerialen ingezet worden voor het verwijderen van organische verontreinigen. Zo bevat het biopolymeer **chitosan**, gevormd door de N-deacetylering van chitin, veel hydroxyl- en aminogroepen wat het biopolymeer geschikt maakt als adsorbens. Door chitosan toe te voegen aan een gemodificeerd klei kon de adsorptie van methyleenblauw, een organische kleurstof, door dit klei-chitosan composiet met 159% verhogen (Auta & Hameed, 2014).

Naast de potentie van **bagasse** om als basis voor actief kool te fungeren kan het ook gemodificeerd worden met Meldrum's zuur om zo een geschikt adsorbens te synthetiseren voor het verwijderen van kristalviolet, zoals beschreven door Ferreira et al. (Ferreira et al., 2015). Suikerriet bagasse bevat cellulose, hemicellulose en lignine en bevat dus van nature al OH-groepen (Ferreira et al., 2015). Deze OH-groepen zouden wellicht al kunnen zorgen dat niet gemodificeerd bagasse als natuurlijk adsorptiemateriaal gebruikt kan worden. De modificatie met Meldrum's zuur introduceert carbonzuurgroepen welke kunnen fungeren als adsorptielocatie. Voor een pH hoger dan de point of zero charge (PZC), de pH waarbij het oppervlak een netto lading van 0 heeft, is het oppervlak negatief geladen wat voor elektrostatische attractie kan zorgen tussen het adsorbens en positief geladen verontreinigingen. Het met Meldrum's gemodificeerd bagasse resulteerde in een maximale absorptiecapaciteit van 423,8 mg/g bij een belading van 0.2 g/L, een beginconcentratie van 180 mg/L kristalviolet, een pH van 7,0 en een temperatuur van 25°C. Dit gesynthetiseerde adsorptiemateriaal kon geregenereerd worden met een 0,01 M HCl. Ondanks dat regeneratie met 0,01 M HCl niet in complete desorptie resulteerde kon er wel een re-adsorptie efficiëntie van 100% behaald worden (Ferreira et al., 2015).

Ook adsorbens op basis van **cyclodextrines** (CDs) kunnen gebruikt worden om organische verontreinigingen te verwijderen. CDs zijn non-toxische cyclische oligosacchariden welke holtes bevatten in hun structuur die organische stoffen kunnen afvangen. Vanwege de hoge oplosbaarheid van het CD monomeer in water kan het monomeer zelf niet als adsorbens ingezet worden. Middels cross-linking, immobilisatie op een support en self-assembly kunnen adsorptiematerialen op basis van CDs worden gesynthetiseerd welke zware metalen, kleurstoffen en organische verontreinigingen kunnen verwijderen. Welke organische verontreinigingen door CDs verwijderd kunnen worden is afhankelijk van het volume van de aanwezige holtes. Voorbeelden van organische microverontreinigingen die verwijderd kunnen worden met adsorptiematerialen op basis van CDs zijn bisphenol A en oestrogeen (Liu et al., 2020). Ook voor de adsorptie van perfluoralkylzuren zijn CD polymeren geschikt. Afhankelijk van de gebruikte crosslinker kan het adsorbens zeer geschikt zijn voor het adsorberen van een bepaald perfluoralkylzuur terwijl een ander soort perfluoralkylzuur niet tot nauwelijks geadsorbeerd wordt. Zo hebben Ching et al. (Ching et al., 2022) laten zien dat voor bijvoorbeeld perfluorooctaansulfonzuur (PFOS) CD polymeren gesynthetiseerd met pentafluorobenzonitrile als crosslinker resulteren in een evenwichtsoptname van 412 ± 19 mg/g. CD polymeren gevormd met 2,6-difluoropyridine crosslinker daarentegen konden slechts 29 ± 2 mg/g PFOS adsorberen (Ching et al., 2022). Een commercieel beschikbaar adsorptiemateriaal op basis van CDs is **Dexorb**. De CDs die hiervoor gebruikt worden zijn afkomstig uit maïs, nauwkeuriger gezegd uit maiszetmeel. Ook hier wordt gebruikt gemaakt van een crosslinker om de CDs te polymeriseren (de Jong et al., 2021). Deze crosslinker is niet geheel natuurlijk wat maakt dat dit adsorptiemiddel is ondergebracht bij de synthetische adsorptiematerialen ondanks het hoge gehalte natuurlijk

materiaal (maïzetmeel). Een haalbaarheidsstudie uit 2021 toont de potentie van Dexsorb aan in vergelijking met bijvoorbeeld granulair actief kool (GAK) en een behandeling met ozon gevolgd door zandfiltratie (de Jong et al., 2021). Momenteel worden er pilottesten uitgevoerd in opdracht van STOWA met dit adsorbens (van Hooijdonk, 2023). De leverancier Cyclopure geeft ook aan dat regeneratie van dit adsorbents mogelijk is.

Andere synthetische OMV-adsorbens zijn **micro- en nanoplastics**. Door het hydrofobe karakter van microplastics kunnen deze hydrofobe organische verontreinigingen goed adsorberen. Ook bevatten micro- en nanoplastics poriën die OMV kunnen afvangen. Polystyreen (PS) microplastics leken het meest geschikt voor de adsorptie van OMV. PS bevat een aromatische ring en kan daardoor π - π interacties aangaan wat voor een hogere affiniteit kan zorgen. Een potentieel nadeel van het gebruik van micro- en nanoplastics als adsorbens is dat de organische toevoegingen, die normaliter worden gebruikt om de eigenschappen van het plastic te verbeteren zoals bisphenol A, kunnen uitloggen (Yu et al., 2021). Llorca et al. (Llorca et al., 2018) hebben onderzoek gedaan naar de adsorptie van 18 perfluoralkylstoffen (PFAS) op drie verschillende microplastics, PS, high-density polyethylene (HDPE) en polystyreen carbonzuur (PS-COOH). PS microplastic gaf de hoogste PFAS adsorptie capaciteit. PFAS met een grotere ketenlengte konden door hydrofobe interacties beter geadsorbeerd worden zolang de zogenoemde “critical micelle concentration” (CMC) niet bereikt werd. Een hoger zoutgehalte werkte bevorderlijk voor de adsorptie van de C13 tot C18 PFAS op PS. Dit omdat een hoog zoutgehalte ervoor zorgt dat de hydrofobiciteit van de lange keten PFAS toeneemt (Llorca et al., 2018). Organische microverontreinigingen die op basis van hun hydrofobe pockets/eigenschappen worden verwijderd zouden dus potentieel met een hogere efficiëntie verwijderd kunnen worden in RO concentraat-matrix dan onder natuurlijke zoutconcentraties in het bronwater.

Islam et al. (Islam et al., 2018) hebben een multifunctioneel adsorbens gesynthetiseerd uit **gebruikte autobanden**. Middels een zwavelzuurbehandeling werd het rubber bestaande uit het styreen-butadien polymeer gecarboniseerd tot koolstofrijk materiaal en werden er SO_3H groepen toegevoegd aan het materiaal. Voor de toepasbaarheid van het met zwavelzuur gemodificeerde rubber als adsorptiemateriaal voor organische verontreinigingen werd gekeken naar de adsorptie van de kleurstoffen methyleenblauw en methyloranje en het antibioticum tetracycline uit een MilliQ oplossing. Wanneer een beginconcentratie van 700 ppm methyleenblauw, een adsorbensbelading van 1 g/L en een pH van 7 toegepast werden, kon er een adsorptiecapaciteit van ~550 mg/g behaald worden. De adsorptiecapaciteit van methyloranje was bij een pH van 7.1 ongeveer 70 mg/g gebruikmakende van een beginconcentratie van 100 ppm en een belading van 0,5 g/L. Tetracycline gaf een adsorptiecapaciteit van 175 mg/g wanneer er een beginconcentratie van 200 ppm en een adsorbensbelading van 0,5 g/L gebruikt werd. De drie geteste organische verontreinigingen konden ook uit een kraanwatermatrix geadsorbeerd worden. Dit adsorptiemateriaal op basis van rubber banden kon worden geregenereerd met NaOH/alcohol/water mengsel en een NaOH/aceton/water mengsel voor methyleenblauw en tetracycline, respectievelijk. Opvallend was dat de adsorptiecapaciteit toenam na regeneratie (Islam et al., 2018). Naast dat een adsorptiemateriaal gesynthetiseerd kan worden van gebruikte rubberen banden met behulp van zwavelzuurmodificatie kan dit afvalproduct ook gebruikt worden als basis voor poederkool welke geschikt is voor het verwijderen van bestrijdingsmiddelen uit waterige oplossing. Lago et al. (Lago et al., 2021) rapporteerden dat in hun experimenten 100% van het atrazine, gelijk aan 0,1 mg atrazine, geadsorbeerd werd door 0,05 g rubber kool; een belading van 2 mg/g (Lago et al., 2021).

Voor zowel de micro- en nanoplastics, beladen gebruikte (niet-verkoolde) autobanden als de cyclodextrines wordt de mogelijkheid gezien om deze te valoriseren middels **superkritische vergassing**.

2.3.2 Oxidatie/reductie

Niet alleen adsorptie processen zijn in staat om organische verontreinigingen te verwijderen. Ook oxidatie en reductie processen kunnen toegepast worden voor het verwijderen van organische verontreinigingen. **Ozon** is met een reductie potentiaal van 2.07 V een sterke oxidator welke ingezet kan worden voor het afbreken van organische verontreinigingen. Afbraak van organische verontreinigingen kan plaatsvinden via directe elektrofile aanval door moleculair ozon of een indirecte aanval door OH radicalen. Deze OH radicalen worden gevormd door de decompositie van ozon. Echter, niet alle organische verontreiniging kunnen geheel geoxideerd worden door ozon. Mede daarom wordt ozon vaak gecombineerd met waterstofperoxide, UV-staling, katalysatoren en ultrasoon geluid in geavanceerde oxidatie processen. Naast dat dit resulteert in een hogere oxidatiesnelheid controleert het ook de bromaatvorming, een ongewenst bijproduct (Rekhate & Srivastava, 2020).

Geavanceerde oxidatie processen zoals $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ en $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ kunnen in theorie de organische verontreinigingen geheel mineraliseren tot water en CO_2 . In deze geavanceerde oxidatie processen (AOP's) wordt voornamelijk gebruik gemaakt van het hydroxyl radicaal ($\cdot\text{OH}$) als de reactieve zuurstof verbinding. Met een reductie potentiaal van 2.8 V is het hydroxyl radicaal een zeer sterke oxidator. Daarnaast is het OH radicaal zeer reactief en kan het met bijna alle organische verontreinigingen reageren. In het geavanceerde oxidatie proces wordt de reactieve zuurstof verbinding, de oxidator, gevormd door een oxidatie reactie. Dit kan door chemische reacties maar ook door gebruik te maken van een katalysator of een vorm van energy waarbij men kan denken aan UV-straling, elektrische energie en ultrasoon geluid. Wanneer de reactieve zuurstof verbinding de organische verontreinigingen oxideert worden intermediairs gevormd. Deze intermediairs worden verder geoxideerd tot biodegradeerbare verbindingen en uiteindelijk geheel gemineraliseerd tot water, CO_2 en anorganische zouten. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ is een AOP waarbij het OH radicaal gevormd wordt door een chemisch proces. Door ozon te combineren met waterstofperoxide wordt de ozon decompositie versneld en worden er meer OH radicalen gevormd wat resulteert in een oxidatie proces met een hogere efficiëntie. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ geavanceerde oxidatie is gebaseerd op een fotochemische proces, en meer specifiek op fotodecompositie. In dit proces worden OH radicalen gevormd door de decompositie van waterstofperoxide met behulp van UV-straling. Het adsorberen van de UV-straling door H_2O_2 resulteert in het breken van de binding tussen de twee zuurstofatomen en produceert zo hydroxyl radicalen. Voor dit proces is het voor het energieverbruik van belang dat er een hoge UV transmissie is in de oplossing (Kumari & Kumar, 2023).

Naast dat vulkanische grond, en daarmee waarschijnlijk **olivijn**, goed als adsorbens kan werken, kan het ook als natuurlijke activator werken voor oxidatiemiddelen als kalium peroxymonosulfaat (PMS) wat de effectiviteit van de oxidatie vergroot. De combinatie van vulkanische grond (34,41% olivijn) met PMS resulteerde in een volledige verwijdering van SMX binnen 2 uur (Coviello et al., 2021). Een combinatie van olivijn, hydroxylamine (HA) en waterstofperoxide kan ook succesvol zijn in het verwijderen van organische verontreinigingen. Jung et al. (Jung et al., 2022) hebben gekeken naar de afbraak van methyloranje ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$) gebruikmakende van een HA/olivijn/ H_2O_2 systeem. Dit onderzoek impliceert dat olivijn als Fenton materiaal kan fungeren voor de geavanceerde oxidatie van de organische kleurstof (Jung et al., 2022).

Ook **ferraat** (Fe(VI)) kan gebruikt worden voor geavanceerde oxidatie. Ferraat is gecommmercialiseerd in de vorm van FerSol®. Naast dat ferraat een sterke oxidator is, reageert het ook met opgeloste stoffen wat resulteert in coagulatie. Daarnaast is er ook sprake van desinfectie aangezien het ferraat sommige bacteriën, schimmels en virussen verwijderd (*Ferraat (VI)*, n.d.). Voor SMX, diclofenac (DFC) en carbamazepine (CBZ), allen medicijnen met elektronrijke groepen, hebben Zhou en Jiang (Z. Zhou & Jiang, 2015) laten zien dat bij optimale pH en Fe(VI) concentratie verwijderingspercentages van boven de 80% behaald kunnen worden met Fe(VI), uitgaande van een initiële concentratie van 100 $\mu\text{g/L}$. Een andere targetverbinding in hun onderzoek, bezafibraat (BZF), kon niet goed worden verwijderd met ferraat(VI) met verwijderingspercentages lager dan 25%. BZF bevat een carboxylgroep, een functionele groep die elektronen-zuigend is. Dit suggereert dat ferraat(VI) een selectieve oxidator is welke enkel verontreinigingen met elektronenrijke groepen bevatten (Z. Zhou & Jiang, 2015).

Een andere techniek gebaseerd op oxidatie/reductie is **elektrochemische oxidatie**. Yanagida et al. (Yanagida et al., 2022) hebben op pilotschaal laten zien dat zowel perfluorooctaanzuur (PFOA) en perfluorooctansulfonaat (PFOS) afgebroken kunnen worden door elektrochemische oxidatie gebruikmakende van een setup met 4 boron-doped diamant elektrodes en een 10mM Na₂SO₄ elektrolyt. Voor dit pilotexperiment werd 189 L kraanwater gespiked met ~10 µg/L PFOA en ~10 µg/L PFOS. Deze oplossing werd elke 81 minuten gerecirculeerd. PFOS werd relatief snel omgezet, binnen 200 uur was de concentratie onder de detectie limiet, PFOA daarentegen werd 3 maal langzamer omgezet. Aan het einde van het experiment, na 450 uur, was er nog 0.114 µg/L PFOA aanwezig (Yanagida et al., 2022).

2.3.3 Combinatie van technieken

Het is ook mogelijk verschillende technieken met elkaar te combineren om organische microverontreinigingen te verwijderen. Een voorbeeld hiervan is de commercieel verkrijgbare behandelingsunit **Nyex™**. In deze unit wordt adsorptie gecombineerd met elektrochemische oxidatie. Het Nyex™ adsorptiemateriaal heeft een hoge elektrische geleidbaarheid en is, in tegenstelling tot veel andere adsorbens, niet poreus. De verontreinigen worden eerst geconcentreerd op het adsorbensoppervlak door adsorptie. Vervolgens wordt er een elektrische stroom toegepast. Hierbij worden OH-radicalen gevormd welke de verontreinigen oxideren en mineraliseren tot H₂, CO₂ en H₂O. Doordat het Nyex™ materiaal goed elektrische stroom geleid zijn er relatief lage spanningen nodig. Naast dat de verontreinigingen worden afgebroken wordt het adsorptiemateriaal dus ook direct geregenereerd (Brown & Roberts, 2013; *How Nyex-a System Works*, n.d.). Brown en Roberts (Brown & Roberts, 2013) hebben de opschaling naar pilotinstallatie beschreven waarbij twee grondwateren, afkomstig van een agrochemisch onderzoekscentrum en van een benzine station, werden behandeld. Voor het continue proces met het grondwater van een agrochemisch onderzoekscentrum werd gevonden dat bij hoge stroomsnelheden (>15L/h) de COD verwijdering zeer gering was. Vermoedelijk is het proces dan adsorptie-gelimiteerd. Wanneer deze techniek wordt toegepast moet dus rekening gehouden worden met de loading van het adsorptiemateriaal. Ook had de hoeveelheid regeneratiestroom die wordt toegepast effect heeft op het COD gehalte in het behandelde water. Hoe hoger de stroomdichtheid, hoe lager het COD gehalte in het effluent. Naast het COD gehalte werd gekeken naar de verwijdering van specifieke prioritaire verontreinigingen. Hieronder vielen onder andere dimefox, hempa, schradan en dicamba. Behalve voor dicamba konden alle onderzochte prioritaire verontreinigingen verwijderd worden tot onder de detectielimiet welke op 0.1 of 0.2 µg/L lag (Brown & Roberts, 2013).

Bij de toepassing van **Biological Oxygen Dosed Activated Carbon (BODAC)** wordt biologische actieve koolfiltratie gecombineerd met zuurstofdosering. BODAC wordt door NieuWater ingezet als voorzuiveringsstap om ultrapuur water te maken van RWZI effluent maar bleek ook geschikt om geneesmiddelen te verwijderen. Door twee BODAC filters te combineren kunnen bijvoorbeeld diclofenac en trimethoprim voor 99% verwijderd worden. De BODAC filters zijn niet even effectief voor alle geneesmiddelen. Zo worden carbamazepine en benzotriazol voor slechts 45% en 44% verwijderd, respectievelijk. Het mechanisme achter de geneesmiddelenverwijdering door BODAC is nog onbekend, zowel biodegradatie als adsorptie en de dosering van zuurstof kunnen van belang zijn (van der Maas et al., 2020b).

Een andere vergelijkbare veelbelovende combinatie is die van **ozon en granulair actief kool (GAK)** filtratie, het zo genoemde O3-STEP filter. Met behulp van ozon worden de OMV geoxideerd. Deze oxidatie kan volledig zijn zodat de verontreinigingen gemineraliseerd worden maar ook gedeeltelijk wat voor een betere biologische afbreekbaarheid zorgt. Het GAK kan vervolgens de overgebleven microverontreinigingen adsorberen en biologisch afbreken (de Jong & Bechger, 2020).

3 Selectie van technieken voor experimenten

Elk van de technieken kwalitatief beoordeeld op i) ingeschatte effectiviteit op basis van wetenschappelijke literatuur, ii) opschaalbaarheid, iii) energieverbruik en iv) aanwezigheid van onderzoeksfaciliteiten bij KWR om experimenten uit te voeren (zie Bijlage I). Op basis van dit overzicht is in samenspraak met de projectgroep een selectie gemaakt van experimenten welke praktisch haalbaar en uitvoerbaar waren binnen het gegeven tijdsbestek en budget. Uitgangspunt voor deze keuze was de wens om een brede diversiteit aan zuiveringstechnieken te 'screenen' in plaats van in detail één of enkele potentievolle technieken te onderzoeken op meerdere RO concentraat matrices.

Aanvullend op het overzicht spelen nog enkele overwegingen per zuiveringstechniek.

- Voor absorptie geldt dat een beladen adsorbent nu een afvalstatus heeft waardoor incineratie en/of thermische re-activatie in de praktijk veel toegepast worden.
- Van (geavanceerde) oxidatie is bekend dat er bijproduct formatie optreedt waarbij er nooit zekerheid zal zijn of alle bijproducten minder schadelijk en/of ongewenst zijn in vergelijking met de initiële verontreiniging. Daarnaast daalt de doelmatigheid en kosteneffectiviteit van deze techniek door de aanwezigheid van natuurlijk organisch materiaal (NOM).
- Elektrochemische oxidatieve processen geven vaak uitdagingen bij opschaling vanwege limitatie van massatransport van/naar de electrode. Een mogelijke oplossing hiervoor zijn zogenaamde elektro-actieve membranen waarbij het membraanoppervlak het reactieve oppervlak is. De staat van ontwikkeling van dergelijke membranen is echter dusdanig laag (TRL 2-3, (de Waal & Huiting, 2023)), dat dit nog ver afstaat van praktijk-implementatie.
- Voor biologische behandeling (zonder de combinatie met een adsorptie medium zoals actief kool) zijn al snel grote oppervlakten en/of reactoren nodig aangezien de concentratie voedingsstoffen in concentraatstromen van membraanfiltratie relatief laag zijn en er substantiële volumes continu (dag en nacht, zomer en winter) behandeld dienen te worden. Daarnaast is de omzetting van OMV zeer bacteriepopulatie specifiek, vaak onvolledig en variabel met wisselende omstandigheden.

De overkoepelende gedachte waarmee uiteindelijk de keuze voor onderstaande technieken is onderbouwd is direct gerelateerd aan de praktische en kosteneffectieve implementeerbaarheid van een behandelingstechniek van RO concentraat. Zo kun je een hoogwaardig ("duur") adsorbens inzetten wanneer je middels (in-situ) regeneratie dit adsorbens meerdere keren kun hergebruiken alvorens het materiaal einde levensduur bereikt. Tegenovergesteld is de route waarbij je een laagwaardig ("goedkoop") adsorbens inzet, belaaft met OMV en dit materiaal vervolgens valoriseert (superkritische vergassing), agressief regenereert (geavanceerde oxidatie) of vernietigt (incineratie, superkritische oxidatie).

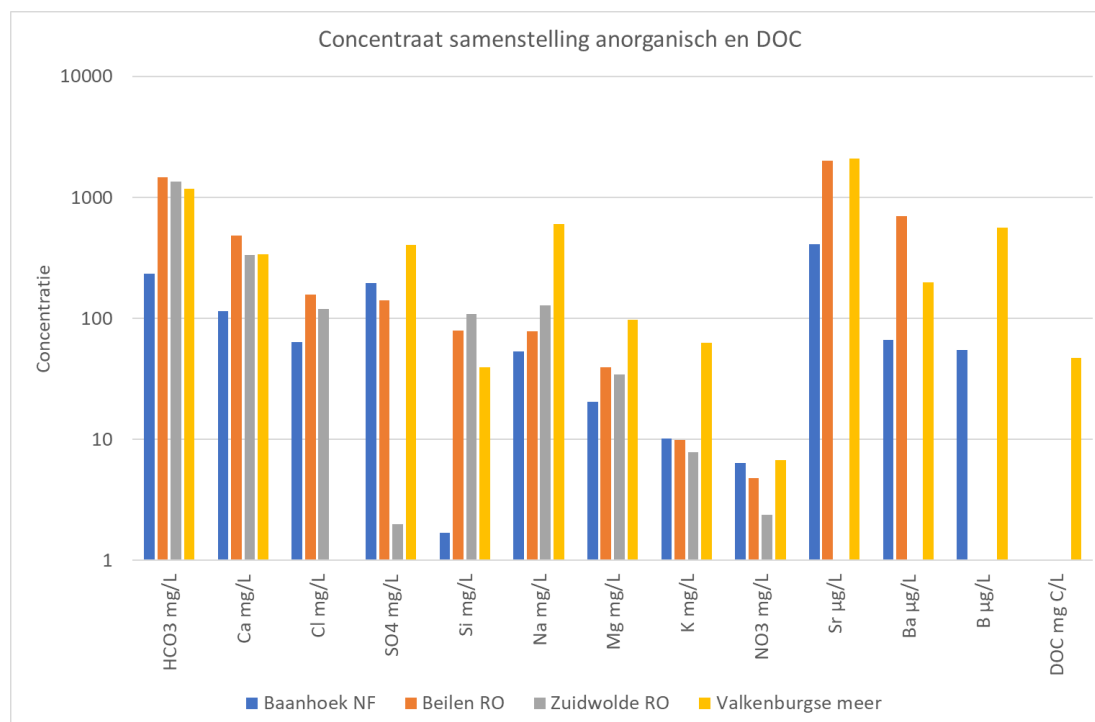
4 Uitvoering laboratorium experimenten

4.1 Omschrijving, aanleiding en doel

Het doel van de experimenten was het verkennen van mogelijk geschikte technologieën voor het verwijderen van organische microverontreinigingen uit aerob omgekeerde osmose concentraat.

4.2 Benodigde middelen

De experimenten waren relatief eenvoudig toepasbaar qua uitvoering, om keuzes te kunnen maken voor bijvoorbeeld onderzoek op grotere schaal maar ook bijvoorbeeld gericht op een mogelijke nabehandeling zoals superkritische vergassing. Er is ook gebruik gemaakt van informatie van onderzoek van derden (Evides, Dunea) om bijvoorbeeld eerder voorgestelde adsorbentia niet te onderzoeken. Hiervoor is een overzicht gemaakt van de anorganische samenstelling van verschillende concentraatstromen, zie Figuur 2. Daarnaast is in het concentraat van Baanhoek en Valkenburgsemeer ook de concentratie van een aantal OMV 's gemeten, zie Tabel 2.



Figuur 2: Samenstelling van de belangrijkste gemeten anorganische parameters in 4 typen concentraat

Het concentraat van Valkenburgsemeer is uiteindelijk gekozen om de experimenten mee uit te voeren. In de onderstaande subparagrafen zijn de met dit concentraat uitgevoerde experimenten uitgelegd.

4.2.1 Adsorptie flesexperimenten

Met betrekking tot de beschikbaarheid van gegevens uit de literatuur en rapporten is er veel beschikbaar over (met name) drinkwater en zijn er ervaringen van Evides met GAC/PAC met NF/RO concentraat.

Bekende adsorbentia

Gebruikte GAC voor deze testen was het type F400 van Chemviron, de PAC was zelf gemaalde F400. De GAC en PAC testen zijn bedoeld als referentie en zijn in duplo uitgevoerd met 1 week contacttijd:

1. Blanco test (alles behalve een adsorbens);
2. PAC vooraf in suspensie, dosering 0,1 g/L;
3. PAC vooraf in suspensie, dosering 1 g/L;
4. GAC vooraf ontluicht, dosering 1 g/L.

Alternatieve adsorbentia

Afhankelijk van de beschikbaarheid zijn de onderstaande adsorbentia in duplo getest, de dosering was 1 g/l en 1 week contacttijd, tenzij anders vermeld. Tussen de haken zijn enkele literatuurreferenties vermeld. Voor Dextorb (0.5-5 g/L) en pijnboomschors (1-10 g/L) zijn aanvullende experimenten (met gelijkblijvende contacttijd) gedaan met een range aan doseringen om de effectiviteit verder te duiden.

- a. Olivijn, in combinatie met O₃ en H₂O₂ [[197.pdf \(cetjournal.it\)](#), <https://www.sibelco.com/materials/olivine/>]; verkregen via BouwstoffenUnie te Andelst (0-1 mm en 0-3 mm).
- b. Chitosan, [[Chitosan-clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue - ScienceDirect](#)]; verkregen via Merck chemicals 417963
- c. Date pits (palmzaden) na drogen en vermalen, [[Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters - ScienceDirect](#)]; verkregen via www.Onszaden.nl.
- d. Natuurlijke fosfaat mineralen na vermalen, [[Characterization and valorization of natural phosphate in removing of heavy metals and toxic organic species from water - ScienceDirect](#)]; verkregen via Fisher Scientific, Apatite, naturally occurring mineral, grains, approximately 0.06-0.19 in
- e. Zein, Cyclopure Dextorb+ en CDP (cyclodextrine polymeren), [[Potential of low-cost bio-adsorbents to retain amoxicillin in contaminated water - ScienceDirect](#), [Identifying the physicochemical properties of β-cyclodextrin polymers that determine the adsorption of perfluoroalkyl acids - ScienceDirect](#), [Novel cyclodextrin-based adsorbents for removing pollutants from wastewater: A critical review - ScienceDirect](#), [Pilot Horstermeer. Toepassing CDP als adsorptiemiddel voor verwijdering microverontreinigingen, IPMV-thema Adsorptie | STOWA](#); [Cyclodextrin Polymers \(CDP\) | \[Synthesis & Materials\]Products | Laboratory Chemicals-FUJIFILM Wako Chemicals U.S.A. Corporation](#); [Sorbents | US Environmental Protection Agency \(epa.gov\)](#); [DEXSORB® | Cyclopure](#)]; Opmerking: niet-gemodificeerd cyclodextrine bleek op te lossen in het concentraat, Dextorb+ en zein bleken wel te gebruiken bij deze testen. Dextorb+ verkregen via Cyclopure, Zein via Merck Z6325-500g.
- f. Pine bark (pijnboomschors), [[Potential of low-cost bio-adsorbents to retain amoxicillin in contaminated water - ScienceDirect](#)]; verkregen via www.junai.nl.
- g. Actieve kool op basis van Lignine of Biochar, [[harris 2022.pdf](#), [Review on biopolymers and composites – Evolving material as adsorbents in removal of environmental pollutants - ScienceDirect](#); [Adsorption of organic micropollutants onto biochar: a review of relevant kinetics, mechanisms and equilibrium - Environmental Science: Water Research & Technology \(RSC Publishing\)](#)], er bleek echter geen commerciële variant beschikbaar; dit is vervangen door bruinkool; verkregen via Merck, ERMEF412-1EA.
- h. Microplastics (standaard PE/PVC materiaal), [[Adsorption behaviour and interaction of organic micropollutants with nano and microplastics – A review - ScienceDirect](#)]; verkregen via Aldrich Chemicals.

4.2.2 Oxidatie experimenten

Van oxidatieve behandelingsmethoden is voldoende literatuur voorhanden, de experimenten vonden plaats op laboratoriumschaal in een reactor en werden uitgevoerd in duplo.

- a. Ozon, eventueel in combinatie met H₂O₂ en olivijn
 - a. O₃, concentratie 0,7 mg O₃/mg DOC/L;
 - b. O₃, concentratie 0,7 mg O₃/mg DOC/L met aanwezigheid olivijn in fles;
 - c. O₃/H₂O₂, concentratie 0,7 mg O₃/mg DOC/L met 20 en 40 mg/L H₂O₂;
 - d. O₃/H₂O₂, concentratie 0,7 mg O₃/mg DOC/L met 20 mg/L H₂O₂ met aanwezigheid olivijn in fles;
- b. UV/ H₂O₂ concentraties 500 mJ/cm² (MP lampen) met 20 en 40 mg/L H₂O₂;
- c. H₂O₂ 20 mg/l met aanwezigheid olivijn, [[The role of Fe dissolution in olivine-hydroxylamine-induced Fenton reaction for enhanced oxidative degradation of organic pollutant - ScienceDirect](#)];
- d. Ferraat, dosering afgestemd met leverancier (0-0,7-1,7-2,7 mg Fe/L). Dosering in bekglasapparaat bekers, gevolgd door coagulatie en sedimentatie [<https://ferr-tech.com/ferraatvi/>];
- e. Elektrochemische oxidatie
 - a. Elektrolyse aan BDD elektrodes [[BDD/Metal \(neocoat.ch\)](#), Water 2022, 14, 2708 of <https://doi.org/10.3390/w14172708>] op basis van artikel, blootstelling aan elektrodes op spanning gebracht. Bij een spanning van 8V zijn verschillende vermogens getest (0.5A & 0.25A bij 180 minuten contacttijd). Vervolgens zijn aanvullend voor 0.25A kortere contacttijden getest (15, 30 en 60 minuten)

4.3 Uitvoering experimenten

4.3.1 Watertype

Als watertype is het RO concentraat uit de pilot van Valkenburgsemeer (Dunea) gebruikt, voor de algemene samenstelling zie Figuur 2. Aan het concentraat is een reeks OMV gedoseerd op een niveau van 500 maal de onderste analysegrens (oag), zie Tabel 2. In deze tabel is voor een aantal stoffen ook een eerder gemeten concentratie in concentraat aan OMV vermeld.

4.3.1 Adsorptie experimenten

De duplo experimenten met 0,5 L concentraat vonden plaats in glazen flessen met roervlo, zie Figuur 3. De flessen werden in een donkere koelbroedstof geplaatst bij een vaste temperatuur (20 °C) met roerders. Na een week standtijd werden de oplossingen gefiltreerd over een 0,45 µm nitrocellulose membraanfilter en werden de monsters bij het laboratorium ingevroren tot aan de analyse. Op deze manier werden ook 2 blanco flessen met concentraat en zonder adsorbens behandeld.



Figuur 3: Uitvoering van de flesexperimenten in beeld

Tabel 2: Te doseren stoffen (500 maal de oog), beschikbare stockoplossing en aanwezigheid in concentraat van Evides en Dunea

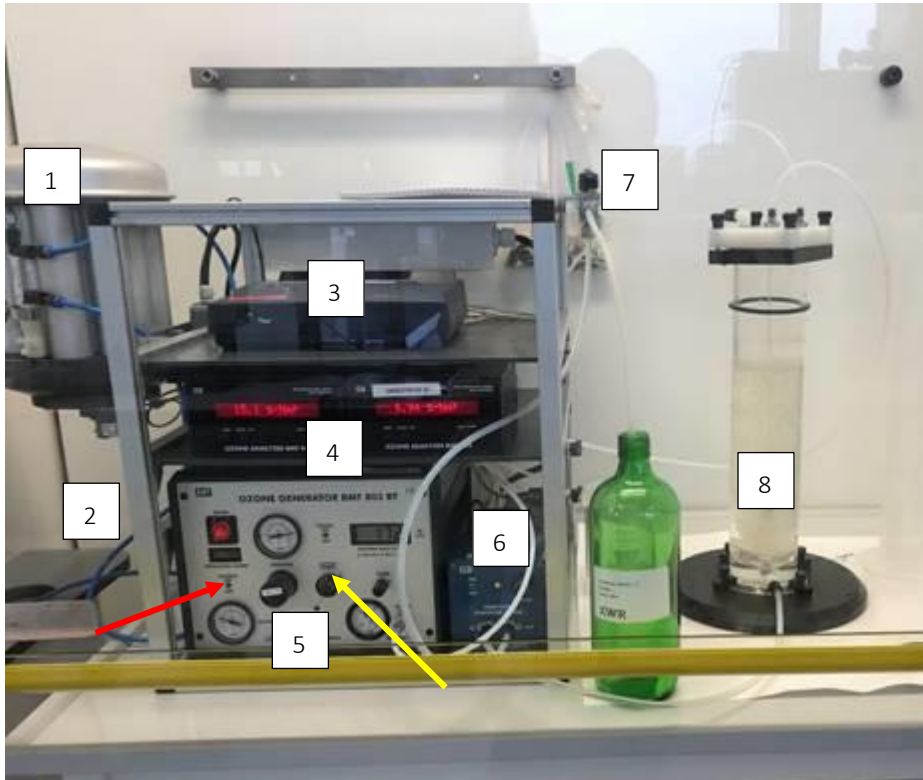
Stoffen die worden gedoseerd, stock van mei 2019	Oag ($\mu\text{g/L}$)	Theoretische concentratie stock (mg/L) ten tijde van bereiden	Gewenste concentratie ($\mu\text{g/L}$)	Evides NF concentraat ($\mu\text{g/L}$)	Dunea RO concentraat ($\mu\text{g/L}$)
2,4,6-Trimethylaniline	0,02	10	10		
3-Hydroxycarbamazepine	0,01	5	5		
Acesulfaam	0,05	25	25		1,72
Azoxystrobin	0,01	5	5		
Benzotriazool	0,01	5	5	0,24	0,59
Bezafibraat	0,02	10	10		0,003
Carbamazepine	0,01	5	5	0,02	0,24
Cortisone	0,02	10	10		
Diatrizoic acid	0,05	25	25		
Dimethylaminoantipyrine	0,01	5	5		
Erythromycine A	0,01	5	5		
Fenazone	0,01	5	5		0,04
Fenoterol	0,01	5	5		
Fosthiazate	0,01	5	5		
Gabapentine	0,05	25	25	0,28	0,09
Iopamidol	0,5	47	50		0,08
PFOA	0,01	5	5	0,02	0,05
Propranolol	0,01	5	5		0,08
Sucralose	1	50	50		21,5
Tetrabutylammonium	0,01	5	5		
Thiacloprid	0,01	5	5		

Vervolg adsorptie experimenten

Omdat de resultaten hiertoe aanleiding gaven, is een aantal vervollexperimenten uitgevoerd met Dexasorb en pijnboomschors. Voor Dexasorb is 0,5 L concentraat (nieuwe batch van oktober 2023) blootgesteld gedurende een week aan 0, 0,5, 1, 2 en 5 g/L. Voor pijnboomschors was dit 0, 1, 2, 5 en 10 g/L.

4.3.2 Oxidatie experimenten

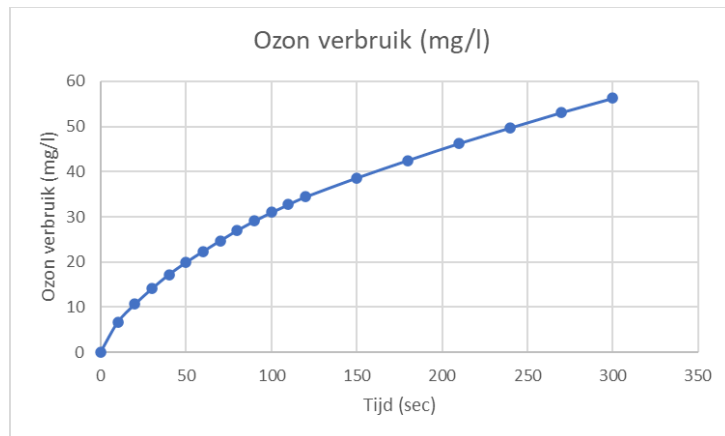
De ozon en elektrochemische oxidatie experimenten vonden plaats in laboratorium reactoren, zie respectievelijk Figuur 4 en Figuur 6. De UV experimenten vonden plaats in de UV collimated beam reactor, zie Figuur 7. Er vonden ook combinatie experimenten plaats met olivijn, waarbij olivijn (10 g/L, 1-3 mm) op de bodem van de ozonreactor of onderin een fles (combinatie met waterstofperoxide) werd gelegd. In de ozonreactor werd het water gerecirculeerd met behulp van een pompje (6), bij de flessen werd dit handmatig gemengd.



Figuur 4: Uitvoering van de ozonexperimenten in beeld, BMT Ozoninstallatie voor lab-experimenten. Rechts de reactor (8) gevuld met het water wat wordt belucht met ozon.

De **ozonexperimenten** zijn uitgevoerd met een BMT-laboratorium opstelling. Deze bestaat uit een zuurstof concentrator (1, Lenntech), een BMT 803 BT ozon generator (5), twee BMT 964 ozon-in-gas analyzers (4, meting ozon van het in- en uitstromend gas van de reactor), een glazen reactor (8, ca 1 l), een recirculatiepomp (6) en een ozon-in-gas destructor (achter 6) (BMT Messtechnik GmbH, Stahnsdorf, Germany).

Voor elk experiment werd de reactor gevuld met 0,5 L watermonster. De ozon werd geproduceerd uit zuurstof, gemaakt met de zuurstofconcentrator. De ozongenerator werd gestart met een continu debiet van 1,5 N-L/min (normaal liter, 1 liter gas onder 1 bar druk bij 20 °C), en het water werd continu gerecirculeerd in de tegengestelde richting van het gas. De ingaande en uitgaande ozonconcentratie in de gasfase werd iedere 10 sec genoteerd. Het verschil tussen ingaande en uitgaande ozonconcentratie in de gasfase is verrekend met het debiet en de beluchtingstijd, dit is de opgenomen hoeveelheid ozon en is dan het ozonverbruik door het watermonster. De reactietijd per experiment was bepaald op 1 min 18 sec, gebaseerd op een eerste test waarbij het geconsumeerde ozon door het water en de tijd is berekend wanneer 0,7 mg O₃ per mg DOC per L werd bereikt. In Figuur 5 is het cumulatieve verbruik van ozon in de tijd door het concentraat weergegeven.



Figuur 5: Ozonverbruik door het concentraat waarmee de gewenste reactietijd is bepaald.

De **elektrochemische experimenten** werden in duplo uitgevoerd in een bekersglas met daarin 4 BDD elektrodes (Neocoat Ch, type BDD/Nb NeoCoat®-Electrodes – Mesh) en een roervlo. De kenmerken van de op niobium gebaseerde BDD-elektroden zijn:

- Ondergrond: Niobium met specifieke voorbehandeling
- BDD-coating: p-gedoteerd, polykristallijn, 5 micrometer dik
- Dopingniveau: 2500 ppm doping met boor
- BDD-coating aan beide zijden
- 50 x 100 x 1,4 mm mazen

Over de elektrodes werd met behulp van een gelijkstroombron (type Aim TTI PL303 Power Supply) 0,25 en 0,5 A spanning aangebracht. Voor elk experiment werd 0,5 L concentraat gebruikt en 3 h standtijd. Tijdens de experimenten werd met behulp van een teflon roerder het concentraat rond de elektrodes continu gemengd. Na elk experiment en de pH en EGV gemeten, bij elk duplo experiment werden de + en – polen gewisseld.



Figuur 6: Uitvoering van de elektrochemische omzetting in beeld

Vervolg elektrochemische experimenten

Omdat de resultaten hiertoe aanleiding gaven is een aantal vervolggexperimenten uitgevoerd, waarbij is gevarieerd in de standtijd. Met dezelfde opzet is 0,5 L concentraat (nieuwe batch van oktober 2023) een stroomsterkte van 0,25 A over de elektrodes aangebracht, met in duplo een standtijd van 0,25, 0,5 en 1 h.

De **UV experimenten** zijn met 150 mL concentraat in duplo uitgevoerd in de UV collimated beam reactor van KWR volgens een standaard procedure voor het meten van watermonsters, beschreven in Harmsen [2004]. De doseringen waren 500 mJ/cm² met 20 en 40 mg/L waterstofperoxide.



Figuur 7: Foto van de UV collimated beam opstelling van KWR

De experimenten met waterstofperoxide (20 mg/L) in combinatie met olivijn (10 g/L) zijn uitgevoerd in een fles, de contacttijd hierbij was 1 dag.

De **ferraat experimenten** zijn uitgevoerd in een standaard bekersglasapparaat, doseringen 0-0,7-1,7-2,7 mg Fe/L aan 1,5 L concentraat in duplo. Tijdens het flocculatieproces werd een anionisch poly-elektrolyt gedoseerd (1 mL 0,5 %) om de vlokvorming te bevorderen. De meng- en oxidatie tijd bedroeg 5 min bij 150 min⁻¹, de coagulatie tijd was 20 min bij 35 min⁻¹ en de sedimentatietijd bedroeg 120 min met de roeders uit de oplossing gehaald. Hierna werden de monsters gefiltreerd met een 0,45 µm nitrocellulosefilter.

4.3.3 Analysemethoden

Na filtratie van de monsters (0,45 µm, m.u.v. pH/EGV) zijn de volgende analysemethoden zijn toegepast:

1. OMV C18 methode, bepaling van specials (o.a. geneesmiddelen, zoetstoffen en industriële stoffen) in water met behulp van UHPLC-MS/MS, KWR methode;
2. Bromaat (alleen bij de ozon experimenten, door methode Aqualab Zuid);
3. pH/EGV met elektrodes, voor en na het experiment (Hach Lange, type Hach Sension MM150);
4. TOC voor de testen met organische adsorbentia, alleen indien visueel een verkleuring is waargenomen (KWR-huisvoorschrift LAM-068: Bepaling van het gehalte aan TOC met behulp van een TOC-VCPH analyzer. Dit voorschrift beschrijft een methode voor de bepaling van het gehalte aan TOC, conform NEN-EN 1484 en ISO 8245);

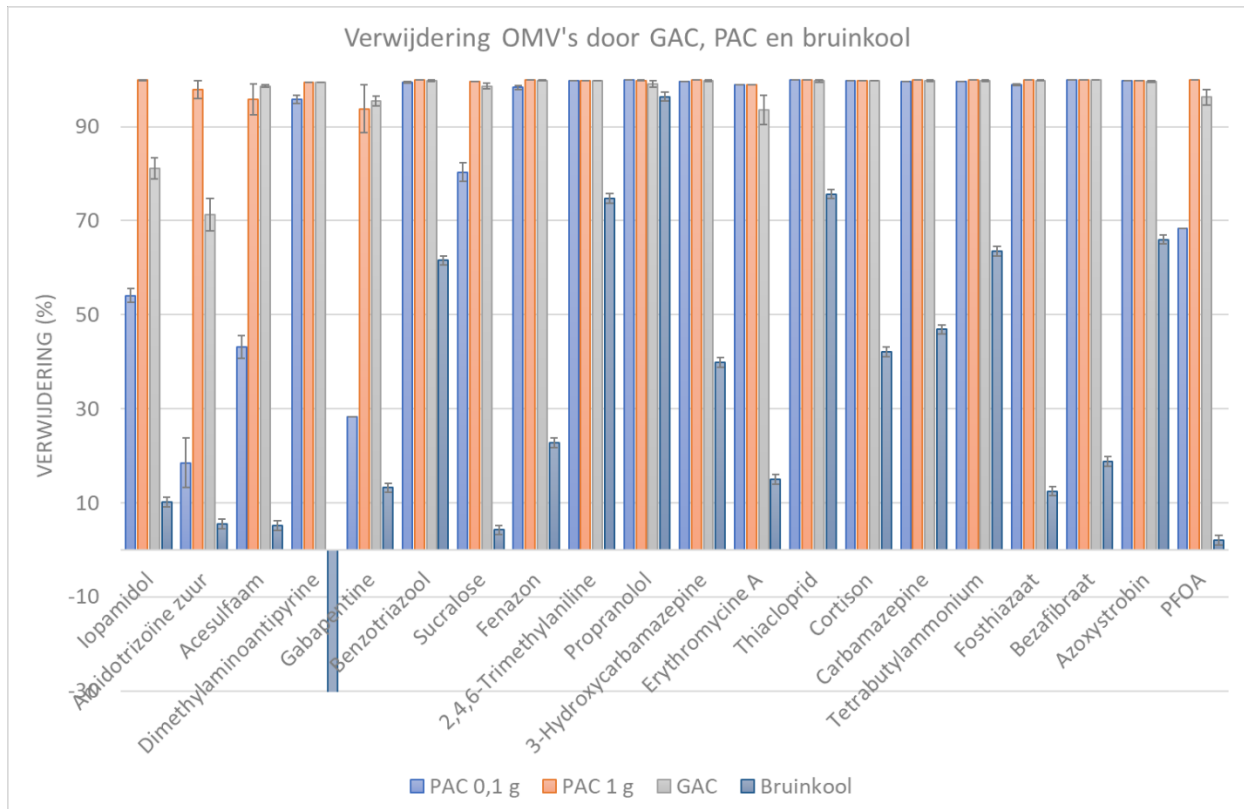
5. Zware metalen, alleen voor de testen met olivijn en fosfaatmineralen (ICP-MS, methode KWR-huisvoorschrift LAM-076: De bepaling van 65 elementen in drinkwater en gedestruerd water met behulp van inductief gekoppeld plasma en massaspectrometrie).

Bij de OMV-analyses van de elektrochemische experimenten bleken de toegevoegde interne standaarden te zijn afgebroken, hierdoor mochten de waarden niet gerapporteerd worden. De monsters hadden een sterke chloorlucht na de uitvoering, mogelijk door gevormd actief chloor. Hiervoor zijn in overleg met het laboratorium de analyses opnieuw uitgevoerd nadat natriumthiosulfaat (0,5 g/l) is toegevoegd om het actieve chloor af te breken en bleken de analyses wel goed uitvoerbaar.

5 Resultaten laboratorium experimenten

5.1 Adsorptie experimenten

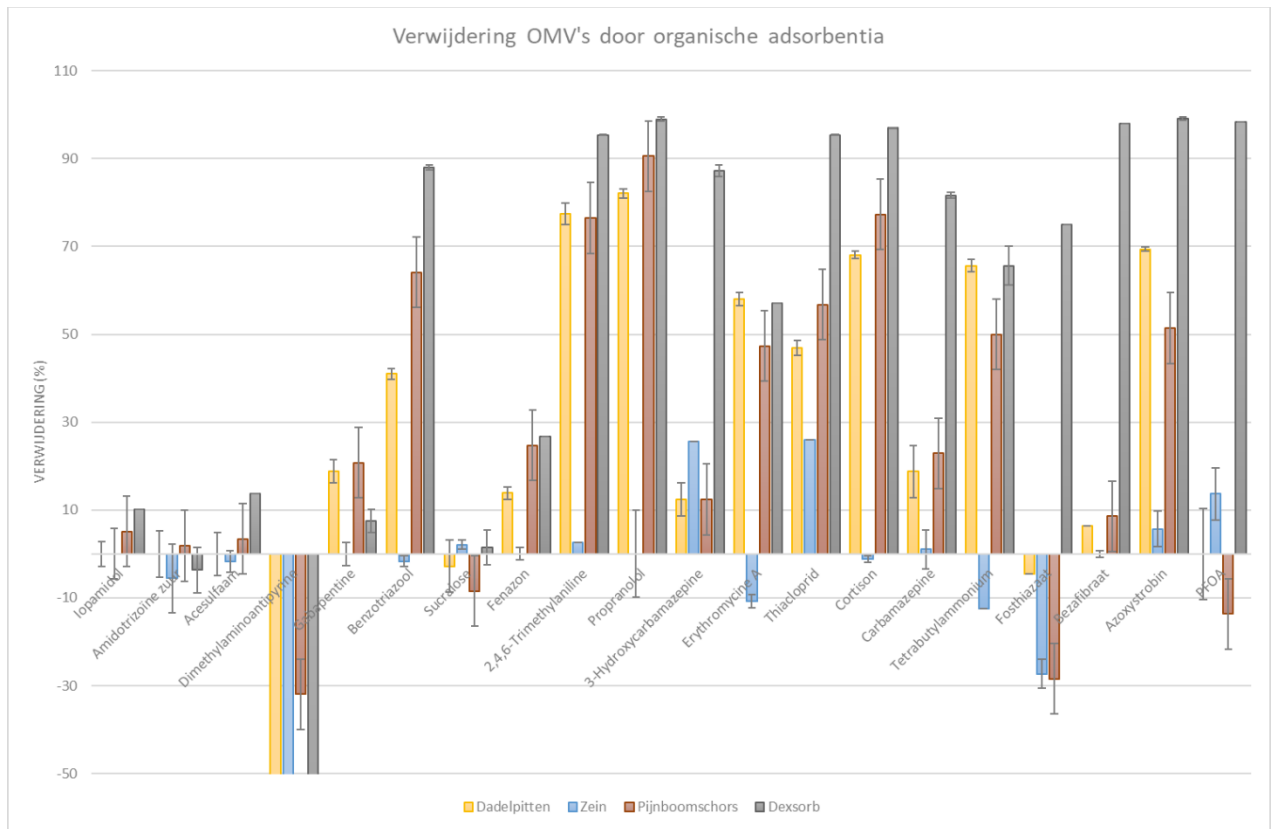
In Figuur 8 zijn de resultaten weergegeven van de adsorptie experimenten met PAC, GAC en bruinkool.



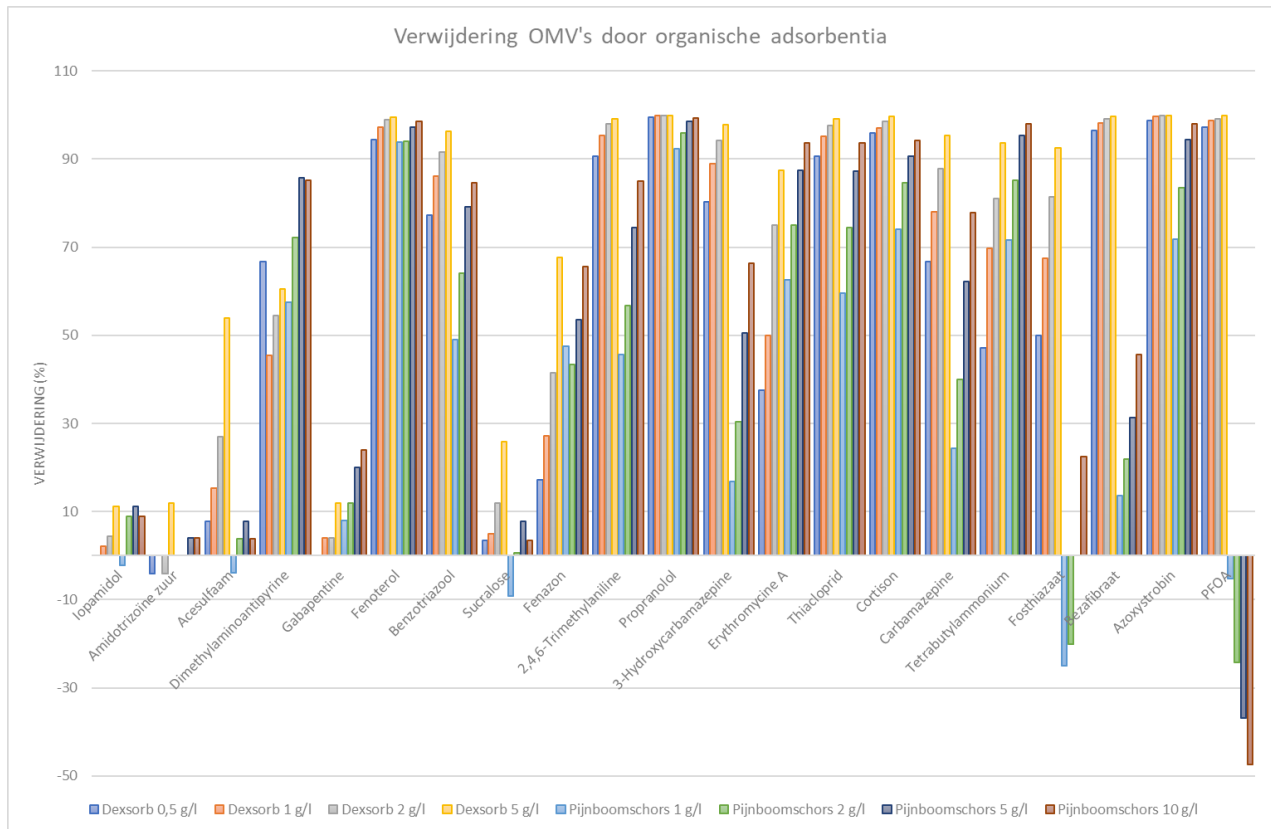
Figuur 8: Resultaten van de OMV-verwijdering (percentage verwijdering) uit RO-contraat door PAC, GAC en bruinkool

Uit Figuur 8 blijkt dat PAC, gedoseerd op 1 g/L in staat is alle OMV meer dan 90 % te verwijderen. En voor een aantal OMV wordt dit ook al bereikt bij een dosering van 100 mg/L PAC. De GAC-dosering van 1 g/L is ook in staat de meeste OMV voor meer dan 90 % te verwijderen, maar niet zo goed als de PAC. Dit wordt mogelijk verklaard doordat de GAC een langere contacttijd nodig heeft en 1 week daarmee niet voldoende was om hetzelfde resultaat te behalen als de PAC. Normaal wordt bij GAC 6 weken gehanteerd om evenwicht te bereiken tussen adsorbens en opgeloste stof voor het bepalen van adsorptie-isothermen, maar omdat met deze testen slechts de potentie voor adsorptie aangetoond hoefde te worden is gekozen voor een kortere standtijd. Stoffen die het met GAC wat minder lijken te doen zijn Iopamidol en Amidotrizoïnezuur. Voor bruinkool variëren de resultaten sterk, alleen Propranolol wordt voor meer dan 90 % verwijderd. Er lijkt desorptie van Dimethylaminoantipyrine plaats te vinden. De stoffen Benzotriazool, 2,4,6-Trimethylaniline, Thiacloprid, Tetrabutylammonium en Azoxystrobin worden tussen 50-90 % verwijderd, alle overige stoffen minder dan 50 %. De resultaten van PAC en GAC worden gebruikt als referentie voor de overige adsorbentia.

In Figuur 9 zijn de resultaten weergegeven van de adsorptie experimenten met de organische adsorbentia dadelpitten, pijnboomschors, zein en Dexsorb (gemodificeerd zein). In Figuur 10 zijn de resultaten weergegeven met verhoogde concentraties van pijnboomschors en dexsorb. In Figuur 11 zijn de resultaten weergegeven van de overige adsorbentia: fosfaatmineraal, microplastics, chitosan en olivijn.

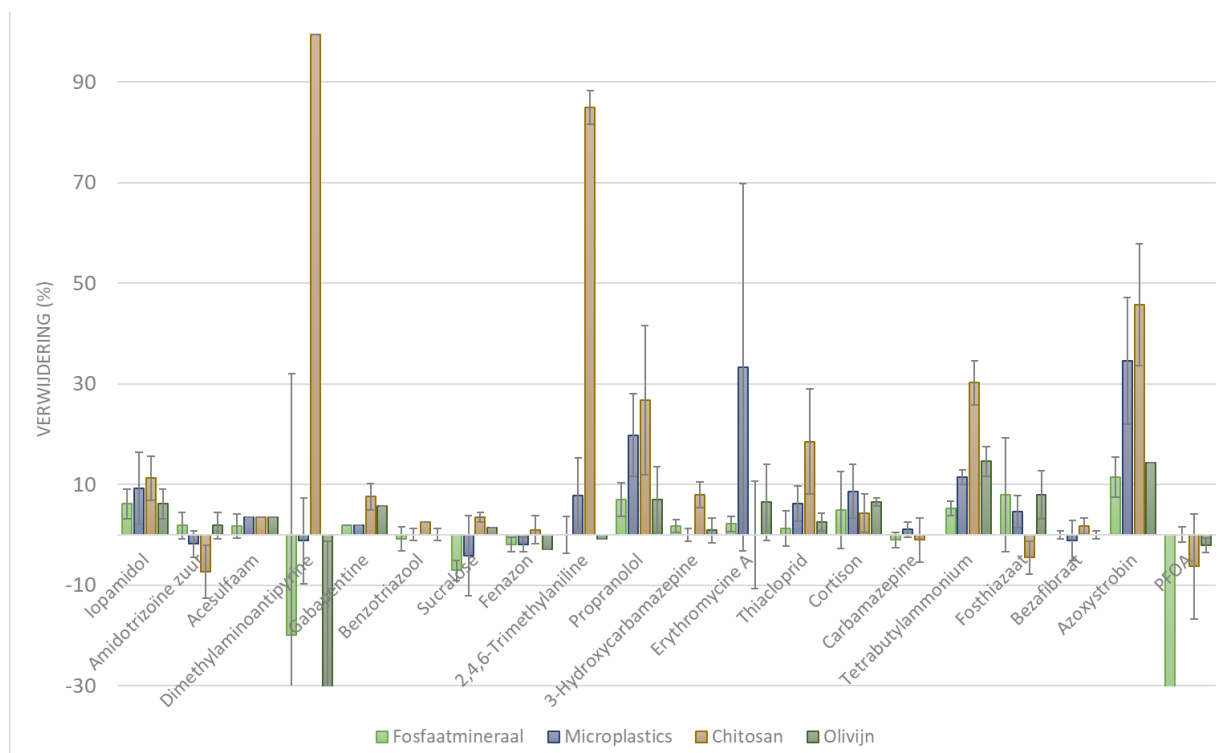


Figuur 9: Resultaten van de OMV-verwijdering (percentage verwijdering) uit RO-contraat door dadelpitten, zein, pijnboomschors en Dexsorb



Figuur 10: Resultaten van OMV-verwijdering (percentage verwijdering) uit RO-contraat door dexsorb en pijnboomschors bij verhoogde concentraties van de adsorbentia.

Uit Figuur 9 blijkt dat van de gekozen organische adsorbentia bij Dexsorb (gemodificeerde zein) veel stoffen meer dan 90 % worden verwijderd bij een dosering van 1 g/L, waaronder PFOA. Opvallend is de afgifte door Dexsorb en de andere geteste organische adsorbentia van Dimethylaminoantipyrine en de afgifte van PFOA door pijnboomschors (tot 1-2 µg/L). De stoffen lopamidol, Amidotrizoïnezuur, Acesulfaam, Gabapentine, Sucralose en Fenazon worden minder dan 50 % verwijderd en 3-Hydroxycarbamazepine, Erythromycine-A, Carbamazepine, Tetrabutylammonium en Fosthiazaat tussen 50 en 90 %. Dadelpitten en pijnboomschors zijn ook in staat een aantal OMV te verwijderen, zij het in mindere mate in vergelijking met Dexsorb, en lijkt zein (dat niet gemodificeerd is) het minst geschikt als adsorbens voor de geteste stoffen. Cyclopure – de producent van Dexsorb – claimt dat Dexsorb >5x geregenereerd kan worden (Cyclopure, 2022), mogelijk middels een mengsel van NaCl, CaCl₂ en een alcohol (MeOH of EtOH) (Helbling & Dichtel, 2022). Uit Figuur 10 blijkt dat bij een hogere Dexsorb- en pijnboomschorsdosering een groot deel van de OMV ook beter wordt verwijderd, dit geldt niet voor lopamidol en Sucralose, en met alleen pijnboomschors ook niet voor Acesulfaam en Fosthiazaat. Het effect van een hogere dosering voor Gabapentine en Dimethylaminoantipyrine is matig te noemen. Voor de overige OMV kan een verwijdering vanaf circa 70 tot > 90% worden gehaald. Opvallend is opnieuw de toename van PFOA bij pijnboomschors wat aangeeft dat deze PFAS door het schors werd afgegeven.



Figuur 11: Resultaten van de OMV-verwijdering (percentage verwijdering) uit RO-concentraat door fosfaatmineraal, microplastics, chitosan en olivijn

Van de overige geteste adsorbentia lijkt alleen Chitosan voor 2 stoffen geschikt, dit zijn Dimethylaminoantipyrine en 2,4,6-Trimethylaniline.

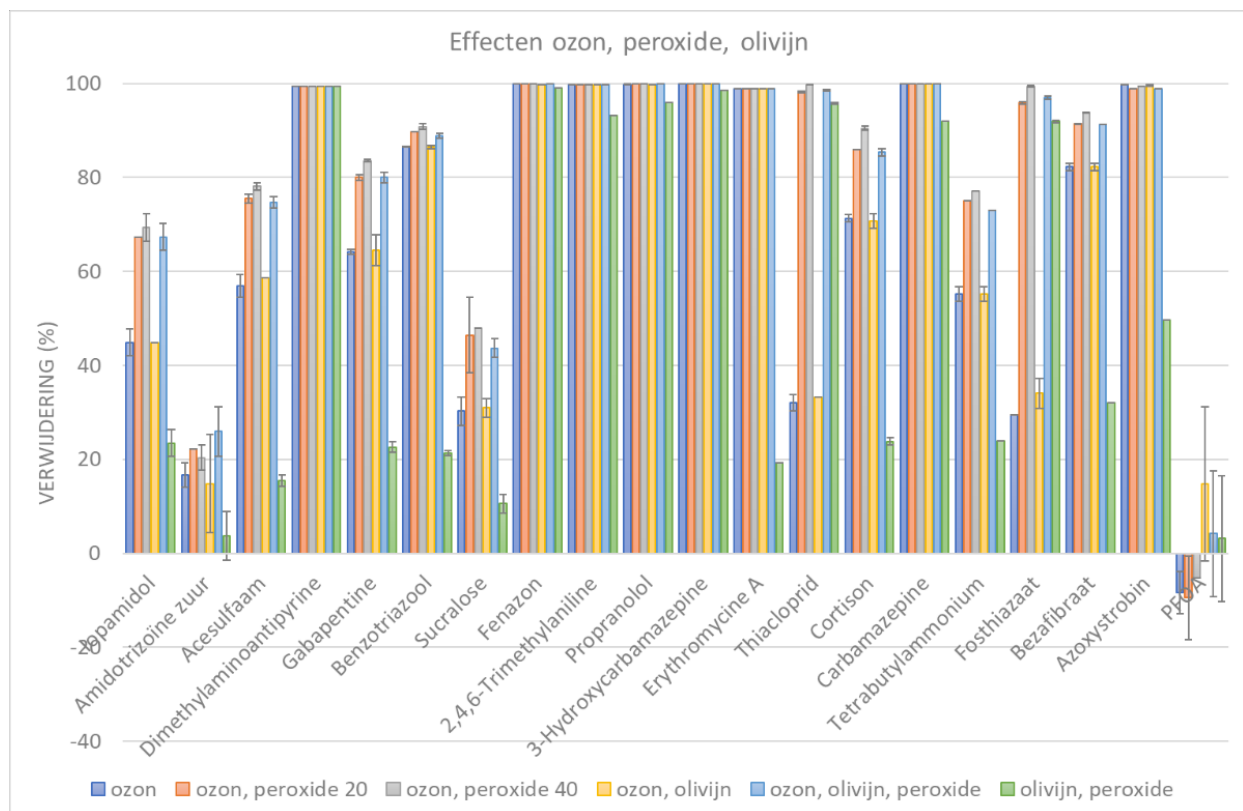
Afgifte metalen en DOC door de adsorbentia

Bij het ontstaan van kleur bij de experimenten is de eventuele afgifte van DOC gemeten, en bij het gebruik van mineralen is de afgifte van (zware) metalen gemeten. Het onbehandelde concentraat bevatte 38 mg C/L DOC, zowel dadelpitten als boomschors gaf circa 10 mg C/L af, dus circa 10 mg C per g adsorbens. Bruinkool gaf geen significante hoeveelheid DOC af.

De afgifte of opname van (zware) metalen (alleen getest voor olivijn en fosfaatmineralen, resultaten in Bijlage II) lijkt beperkt. Qua afgifte door olivijn blijft dit beperkt tot Ni (circa 4 µg/g), en Cr (circa 0,2 µg/g). Olivijn neemt daarentegen beperkt Mn (circa 20 µg/g), Fe (circa 13 µg/g), Ag en Zn (resp. 0,6 en 1 µg/g) op. De fosfaatmineralen geven ca 3 µg/g Zn af, maar nemen daarentegen Ag (0,6 µg/g) en Pb (0,1 µg/g) op.

5.2 Oxidatie experimenten

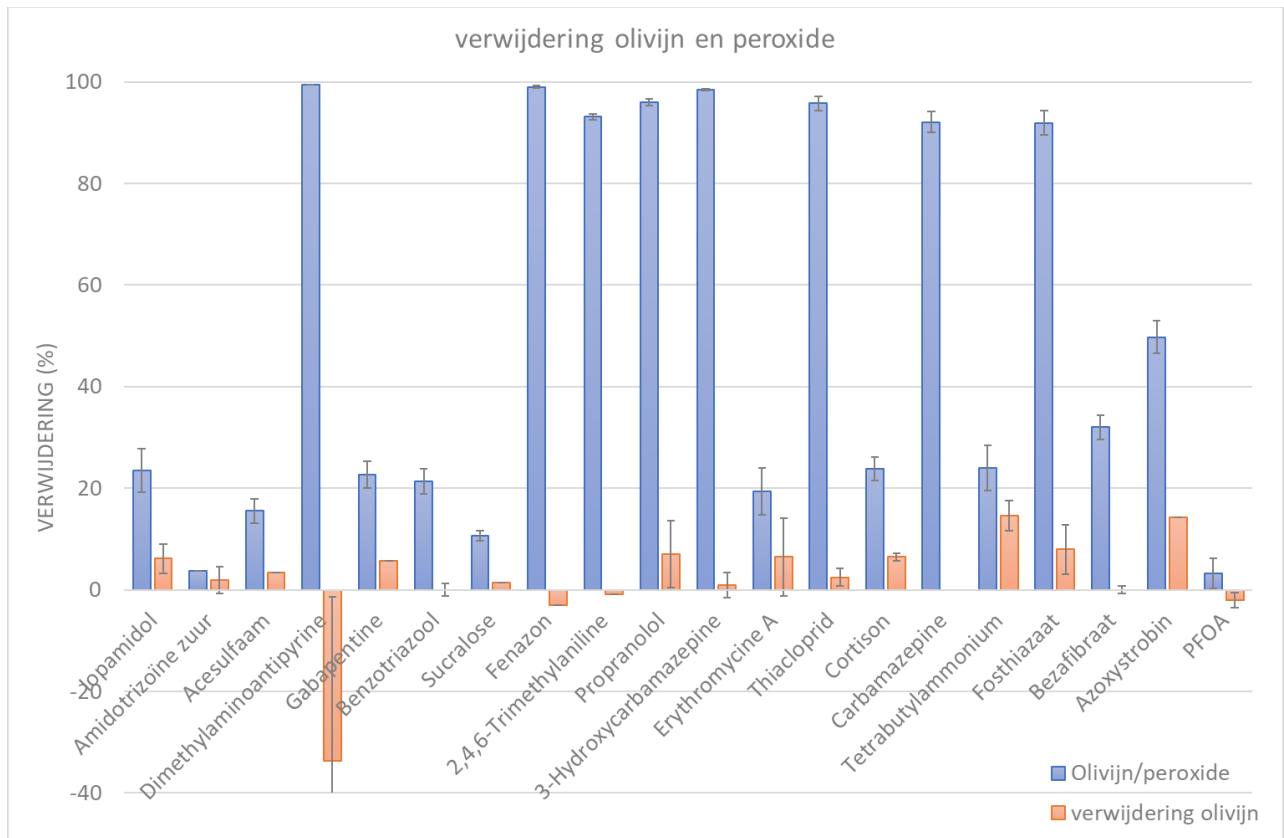
In Figuur 12 zijn de resultaten weergegeven van de oxidatie experimenten met ozon, ook in combinatie met waterstofperoxide en olivijn. In Figuur 14 is de vorming van bromaat bij de ozon experimenten weergegeven. In Figuur 13 zijn de resultaten weergegeven van olivijn zonder en met waterstofperoxide.



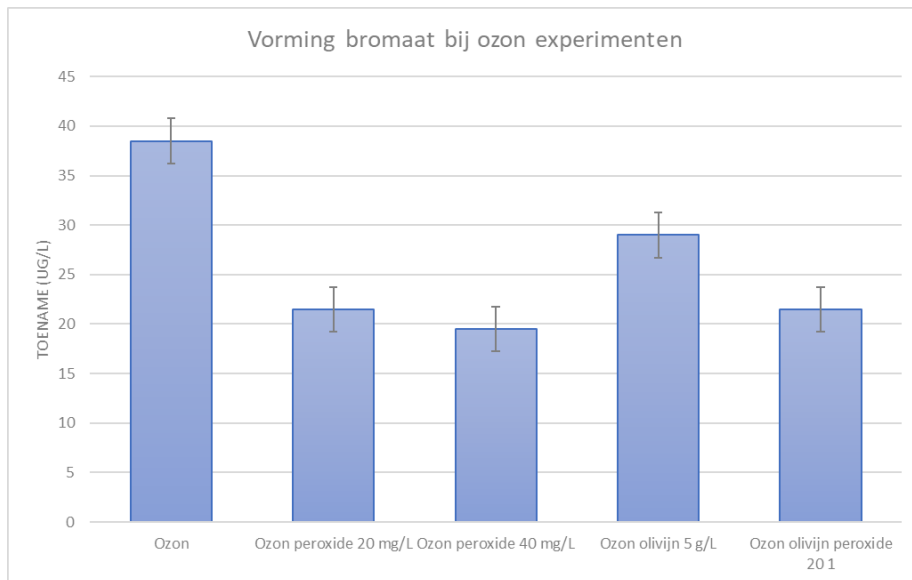
Figuur 12: Resultaten van de oxidatieve OMV-verwijdering uit RO-concentraat door ozon en combinaties met peroxide en olivijn

Uit Figuur 12 blijkt dat, met uitzondering van Amidotrizoïnezuur, Sucralose en PFOA, dat ozon, eventueel in combinatie met waterstofperoxide in staat was om 60-100 % van de onderzochte OMV te verwijderen. De stoffen lopamidol, Acesulfaam en Tetrabutylammonium werden tussen 60 en 80 % verwijderd, de overige stoffen werden tussen 80 en 100 % verwijderd met een ozondosis van 0,7 mg ozon/mg DOC/L en 40 mg/L waterstofperoxide. De toevoeging van olivijn aan ozon lijkt geen extra omzetting te geven. Uit Figuur 14 blijkt er zonder peroxide bijna 40 µg/L en met peroxide circa 20 µg/L bromaat te worden gevormd, wat een ongewenst bijproduct is.

Uit Figuur 13 blijkt dat de combinatie van waterstofperoxide en olivijn voor 8 stoffen een verwijdering gaf van 80-100 %, echter, waarschijnlijk kan dit volledig toegeschreven worden aan een omzetting door waterstofperoxide. Helaas was geen test uitgevoerd met alleen waterstofperoxide om dit te kunnen bewijzen, maar gezien de uitkomst bij uitgevoerde testen met ozon, waterstofperoxide en olivijn, waarbij olivijn niet aan een extra omzetting van OMV leek bij te dragen, lijkt het niet waarschijnlijk dat het olivijn bij deze testen wel een extra (katalytische) bijdrage heeft geleverd. Tevens blijkt uit de blanco experimenten van UV/peroxide dat een aantal stoffen al voor een groot deel zijn weggereageerd na toevoegen van peroxide. Het gebruik van olivijn met ozon leverde wel een lagere bromaatvorming op dan wanneer alleen ozon werd toegepast, deze was circa 30 µg/L.

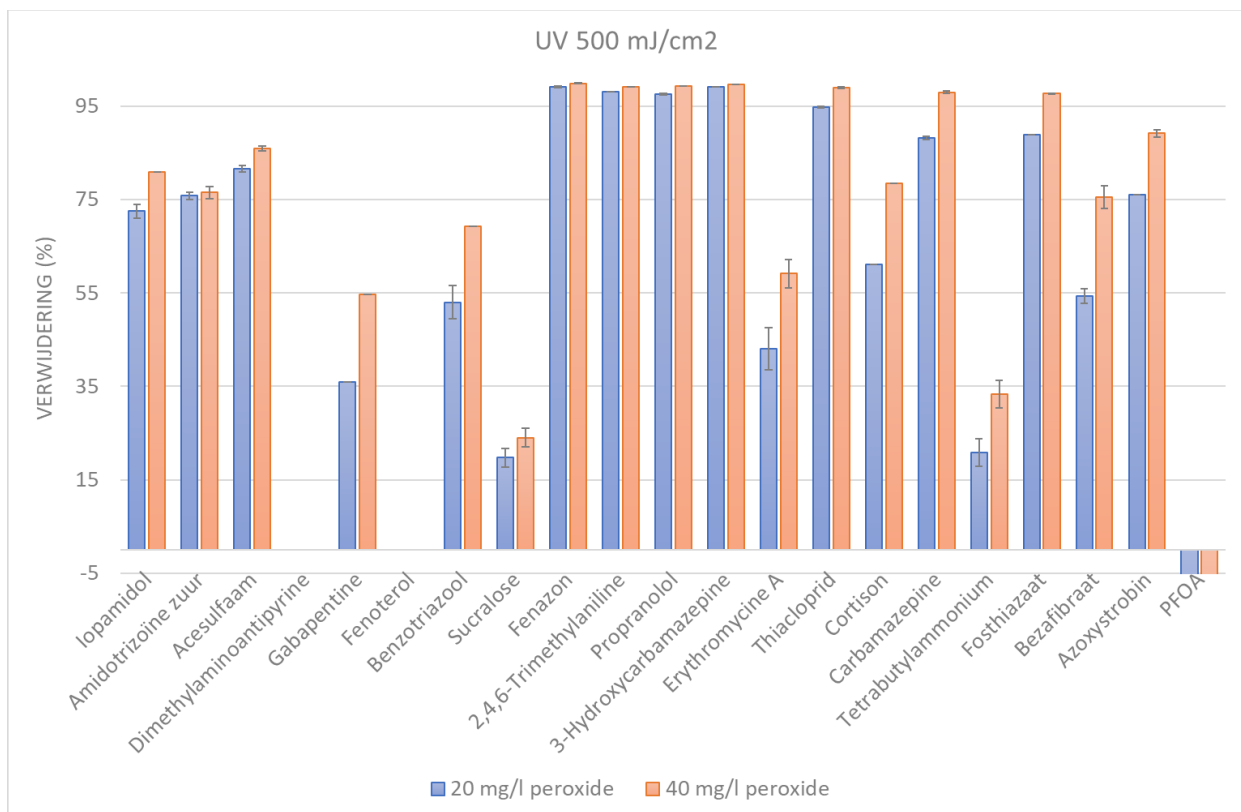


Figuur 13: Resultaten van de oxidatieve OMV-verwijdering uit RO-concentraat door olivijn en olivijn/peroxide



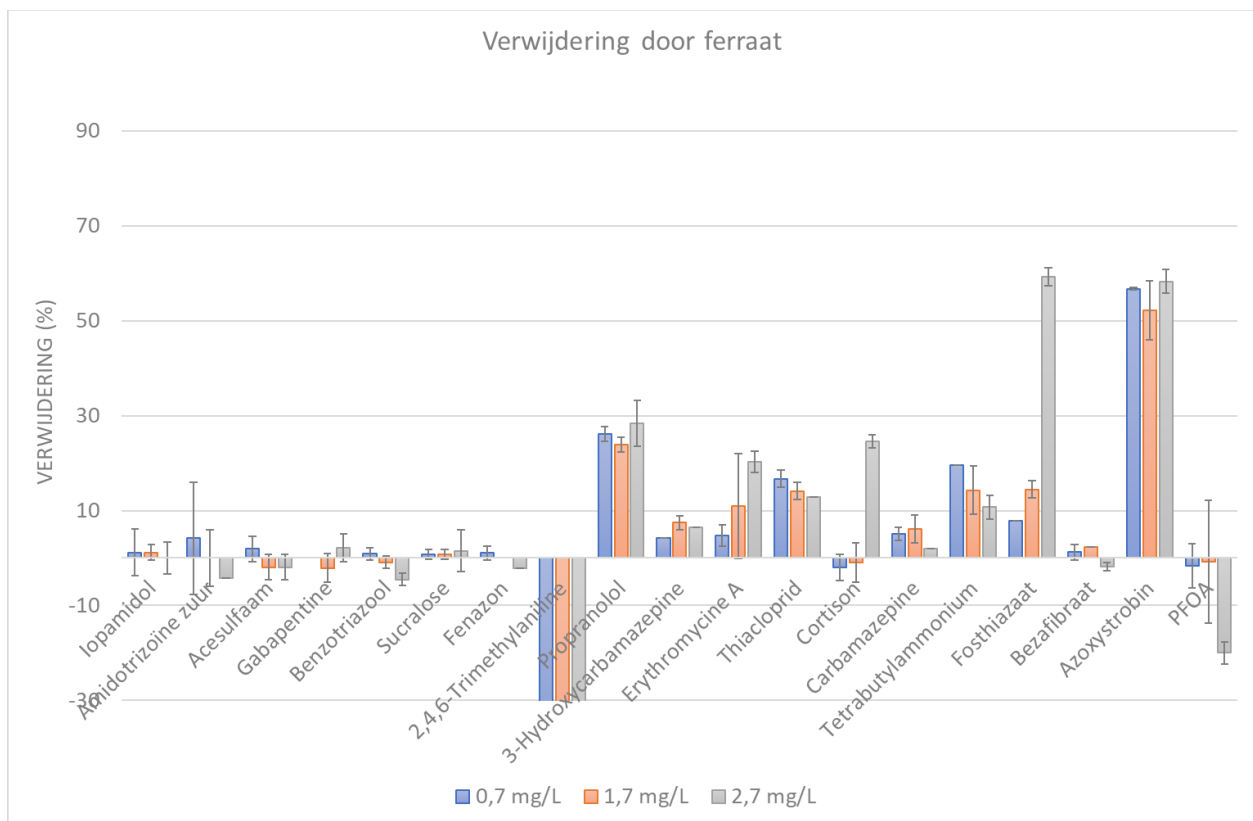
Figuur 14: Vorming van bromaat tijdens de ozon-experimenten

In Figuur 15 zijn de resultaten weergegeven van de oxidatie experimenten met UV en waterstofperoxide. Uit Figuur 15 blijkt dat UV in combinatie met waterstofperoxide in staat is een groot deel van de stoffen meer dan 80 % te verwijderen. De stoffen Gabapentine, Sucralose, Erythromycine-A, tetrabutylammonium en PFOA zijn minder dan 60 % te verwijderen; Benzotriazool, Cortisol en Bezafibraat tussen 60 en 80 %. Opgemerkt dient te worden dat een aantal stoffen al in concentraties afnemen door de reactie met waterstofperoxide. De verwijdering is genomen ten opzichte van een blanco voor het toevoegen van peroxide.



Figuur 15: Resultaten van de oxidatieve OMV-verwijdering uit concentraat door UV in combinatie met peroxide

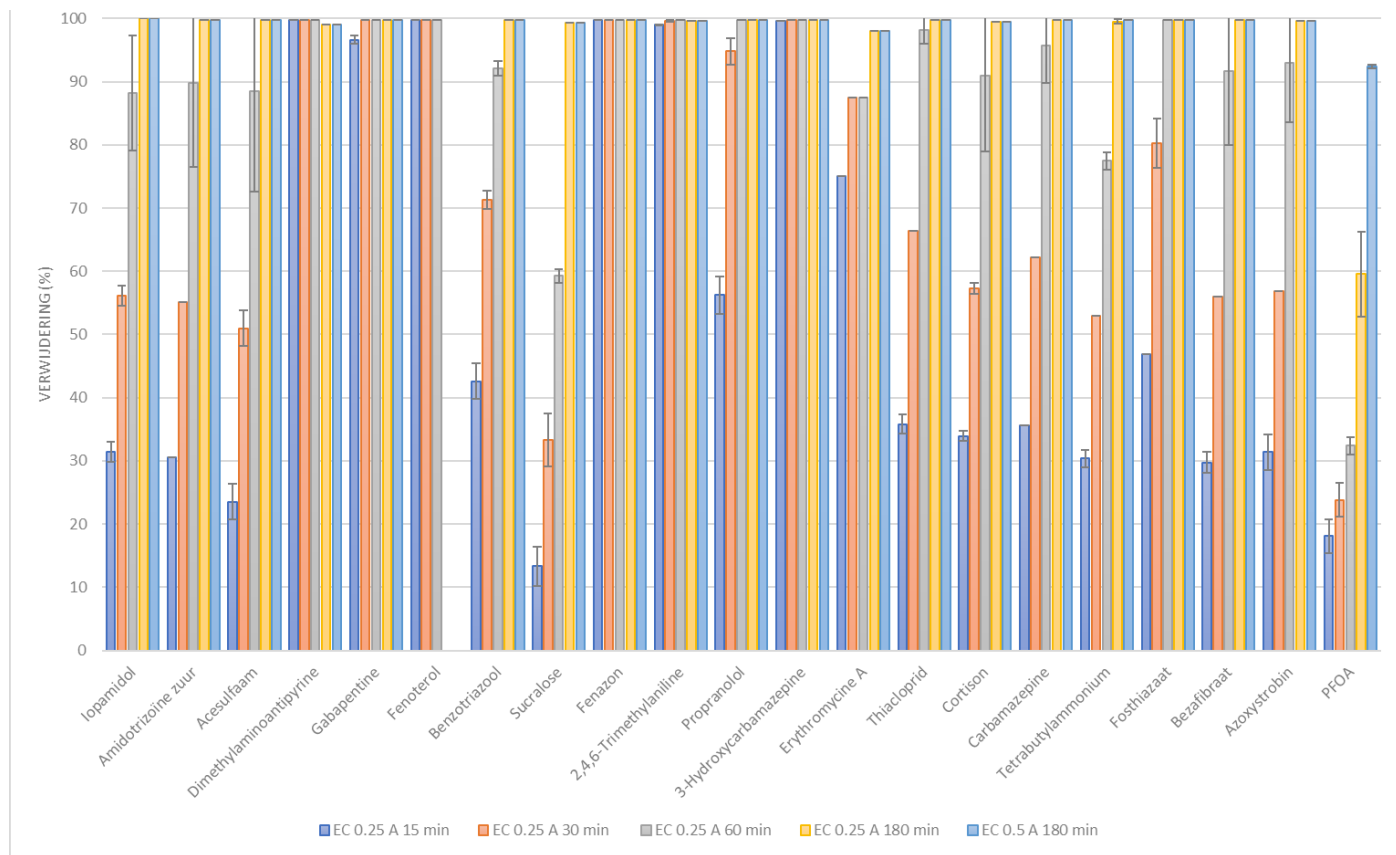
In Figuur 16 zijn de oxidatie/adsorptie experimenten weergegeven met ferraat. Ferraat lijkt alleen in staat Fosthiazaat en Azoxystrobin meer dan 50 % te verwijderen, de overige stoffen werden voor minder dan 30 % of helemaal niet verwijderd. Waarschijnlijk is oxidatie door ferraat de oorzaak van de verwijdering van deze 2 stoffen. Opgemerkt wordt dat de dosering van maximaal 2,7 mg Fe/L aan de lage kant lijkt, mogelijk zal met een hogere dosering (tot bv 10 mg Fe/L) een betere verwijdering worden bewerkstelligd. PFOA werd, ondanks enkele beloftevolle resultaten uit onderzoek van derden, niet verwijderd door ferraat. Ondanks de lagere dosering van ferraat is dit niet onlogisch, omdat ferraat een oxidator is en PFOA niet goed omgezet kan worden door oxidatie.



Figuur 16: Resultaten van de OMV-verwijdering uit concentraat door ferraat

In Figuur 17 zijn de resultaten voor de OMV van de experimenten met de elektrochemische omzetting. Bij een behandeling van 3 uur zijn bijna alle OMV bij beide instellingen (0,25 en 0,5 A) > 98-99 % verwijderd. Alleen bij PFOA is dan de verwijdering niet volledig. DOC wordt bij 3 uur 65% (0,25 A) en 78% (0,5 A) omgezet. Ook bij kortere behandeling (en daarmee minder energieverbruik) is goede verwijdering van veel OMV mogelijk. Het bleek dat er met de elektrochemische testen een extreem oxidatieve matrix (met een sterke chloorlucht, mogelijk omzetting van chloride naar actief chloor) werd gemaakt zodat de interne standaarden die voor de analyse werden gebruikt ook werden afgebroken. Hierdoor bleek een betrouwbare kwantitatieve analyse niet mogelijk. Nadat de monsters werden behandeld met 0,5 g thiosulfaat/L konden de interne standaarden wel goed gemeten worden en konden de analyses worden goedgekeurd. Bij de analyse van het blanco monster zonder elektrochemische behandeling met dosering van thiosulfaat bleek het thiosulfaat geen effect te hebben op de concentratie van de OMV in het blanco monster. Aan één van de elektrodes werd tijdens het proces kalk afgezet (wit neerslag), door het verwisselen van de + en – pool voor het duplo experiment kwam het neerslag van de elektrode af waarna er op de andere elektrode neerslag werd gevormd. Het water bevatte na de experimenten daarom wel een residu dat door 0,45 µm filtratie werd verwijderd voor de analyse.

Uit Figuur 17 en overige resultaten blijkt dat elektrochemische omzetting met de geselecteerde elektrodes goede mogelijkheden biedt voor het omzetten van organische micro's in concentraat van een RO installatie, ook DOC wordt voor een relatief groot deel omgezet. Afhankelijk van de gewenste verwijdering lijkt een optimale behandeling tussen de 60 en 180 minuten te zitten bij een stroomsterkte van 0.25A. In het BTO onderzoek naar de omzetting van PFAS bij de zuivering is de elektrochemische omzetting van PFAS nader bestudeerd. Daarnaast wordt aanbevolen testen te doen met een doorstroomcel omdat, indien dit succesvol kan worden toegepast, behandeling van concentraat hiermee kan worden vereenvoudigd.



Figuur 17: Verwijdering van OMV door de elektrochemische experimenten.

5.3 Synthese

Gezien i) het grote aantal organische microverontreinigingen (OMV) in de gebruikte cocktail, ii) het grote aantal van verwijderingstechnieken die gescreend zijn en iii) het verschil in de typen zuiveringstechnieken die zijn toegepast is voor identificatie van de meest veelbelovende zuiveringstechnieken onderstaand (vereenvoudigd en gecategoriseerd) overzicht opgesteld. De gemiddelde log-verwijdering die behaald is met de testen voor elk van de OMV is per zuiveringstechniek berekend. Daarnaast zijn er voor technieken waar energie wordt toegevoegd aan de te behandelen oplossing inschattingen gemaakt van de hoeveelheid toegevoegde energie op basis van eigen berekeningen (elektrochemisch, UV) en op basis van de literatuur. Voor ozon is een energieverbruik van 22 kWh/kg ozon gebruikt, en voor peroxide 10 kWh/kg (Rosenfeldt et al., 2006). Voor UV is een energieverbruik van 1 kWh/m³ bij een UV dosis van 1000 J/cm² gebruikt (eigen berekening op basis van gemiddelde UV dosis bij UV transmissie van 50% volgens Wols et al., 2015). Voor de elektrochemische processen is gerekend met het energieverbruik ($P=V \cdot I$, met $I=0.25$ of 0.5 A en $V=8V$) per volume (0.5L) per tijdseenheid (0.25, 0.5, 1 of 3 uur). Voor ferraat is uitgegaan van 15 kWh/kg (gemiddelde van de range gegeven in Alsheyab et al., 2010). Op deze manier is voor deze processen het energieverbruik per log-verwijdering in een kubieke meter water bepaald wat een beeld geeft voor de onderlinge energie-efficiëntie tussen de technieken.

De log-verwijdering per stof en gemiddeld over alle stoffen is voor de verschillende technieken weergegeven in Figuur 18. Voor de oxidatieve processen is eveneens het energieverbruik per gemiddelde log-verwijdering (de energie die nodig is om de OMV in 1 m³ water met 1 log af te breken) weergegeven. Hier valt op dat:

- Elektrochemische behandeling middels boron-doped diamond electrodes over de gehele linie tot relatief hoge log-verwijderingen komt en dat er qua energieverbruik nog verdere optimalisatie mogelijk is;
- Olivijn als adsorbent en in combinatie met geavanceerde oxidatoren geen specifieke toegevoegde waarde lijkt te hebben kijkend naar de gemiddeld behaalde log-verwijdering.
- Bij geavanceerde oxidatie blijkt ozon het meest effectief blijkt te zijn, waarbij de log verwijdering verder toeneemt wanneer de combinatie met peroxide gemaakt wordt. Het energieverbruik is hier iets lager dan voor UV/peroxide. Voor het energieverbruik van de UV uitgegaan van een lage UV transmissie (50%), dit kan mogelijk verbeterd worden door het toepassen van een voorbehandeling.
- Ferraat als oxidator blijkt niet/nauwelijks effectief in deze matrix bij de toegepaste doseringen. Het energieverbruik is echter ook laag bij deze doseringen. Daarom wordt aanbevolen om de experimenten te herhalen bij 10x zo hoge doseringen om een goed beeld te krijgen of ferraat in staat is om de OMV in concentraat af te breken.
- Het meest effectieve absorbens is actieve kool in verpoederde vorm. Granulaire kool leek minder effectief dan poederkool, dit werd echter veroorzaakt door de toegepaste standtijd. Granulaire kool heeft als voordeel dat dit thermisch geregenereerd kan worden.
- Dexorb adsorbent valt op vanwege de hoge gemiddelde log verwijdering wanneer je actieve kool buiten beschouwing laat. Interessant detail is dat er een bijzonder hoge verwijdering voor PFOA (één specifiek molecuul dat tot de PFAS-familie behoort) gemeten is.
- Pijnboomschors is een natuurlijk materiaal dat voor enkele OMV absorptiecapaciteit heeft. Hogere doseringen tonen aan dat een betere verwijdering mogelijk is voor een deel van de onderzochte OMV. Opvallend was de afgifte van PFOA door dit natuurlijke adsorbens. Onderzoek loopt of soortgelijke, OMV-houdende natuurlijke en beladen reststromen middels superkritische vergassing gevaloriseerd kunnen worden.

Categorie	Zuiveringstechniek OMV verwijdering uit RO concentraat	Conditie / dosering	Contacttijd	Matrix	Gemiddelde LOG-verwijdering	Geschatte elektrische energie-input kWh/m3	Inschatting energieverbruik realiseren log-verwijdering per kubieke meter behandeld water kWh/m3-log verwijderd	Iopamidol	Amidotrizoïne zuur	Acetylfram	Dimethylaminoantipyrine	Gabapentine	Benzotriazol	Sucralose	Fenazon	2,4,6-Trimethylaniline	Propranolol	3-Hydroxycarbamazepine	Erythromycine A	Thiaclopid	Cortison	Carbamazepine	Tetrabutylammonium	Foshazaat	Bezafibrat	Azoxystrobin	PF0A
Eenheid				Dunea pilot Valkenburgseer RO concentraat	# LOG eenheden	kWh/m3	kWh/m3-log verwijderd																				
Elektrochemisch	Boron-Doped Diamond	0,25A & 8V	15 min	24-10-2023	-0.7	1.0	1.4	-0.2	-0.2	-0.1	-2.5	-1.5	-0.2	-0.1	-2.7	-2.0	-0.4	-2.4	-0.6	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2	-0.3	-0.2	-0.2	-0.1
	Boron-Doped Diamond	0,25A & 8V	30 min	24-10-2023	-1.0	2.0	2.0	-0.4	-0.3	-0.3	-2.5	-2.7	-0.5	-0.2	-2.7	-2.4	-1.3	-2.7	-0.9	-0.5	-0.4	-0.4	-0.3	-0.7	-0.4	-0.4	-0.1
	Boron-Doped Diamond	0,25A & 8V	60 min	24-10-2023	-1.5	4.0	2.6	-0.9	-1.0	-0.9	-2.5	-2.7	-1.1	-0.4	-2.7	-2.5	-2.7	-2.7	-0.9	-1.7	-1.0	-1.4	-0.6	-2.6	-1.1	-1.2	-0.2
	Boron-Doped Diamond	0,25A & 8V	180 min	22-2-2023	-2.4	12.0	4.9	-3.6	-2.7	-2.7	-2.0	-2.7	-2.7	-2.2	-2.7	-2.5	-2.7	-2.7	-1.7	-2.6	-2.3	-2.7	-2.3	-2.7	-2.6	-2.3	-0.4
	Boron-Doped Diamond	0,50A & 8V	180 min	22-2-2023	-2.5	24.0	9.6	-3.6	-2.7	-2.7	-2.0	-2.7	-2.7	-2.2	-2.7	-2.5	-2.7	-2.7	-1.7	-2.6	-2.3	-2.7	-2.7	-2.7	-2.6	-2.3	-1.1
Adsorptie & oxidatie	Olivijn + Ozon	1 g/L + 27 mg O3 /L	<1 uur	22-2-2023	-1.2	0.59	0.47	-0.3	-0.1	-0.4	-2.2	-0.5	-0.9	-0.2	-2.7	-2.8	-2.6	-3.1	-2.0	-0.2	-0.5	-3.0	-0.3	-0.2	-0.8	-2.4	-0.1
	Olivijn + Peroxide	1 g/L + 20 mg H2O2/L	<1 uur	22-2-2023	-0.7	0.2	0.30	-0.1	0.0	-0.1	-2.2	-0.1	-0.1	0.0	-2.0	-1.2	-1.4	-1.8	-0.1	-1.4	-0.1	-1.1	-0.1	-1.1	-0.2	-0.3	0.0
	Olivijn + Peroxide + Ozon	1 g/L + 20 mg H2O2/L + 27 mg O3 /L	<1 uur	22-2-2023	-1.5	0.79	0.53	-0.5	-0.1	-0.6	-2.2	-0.7	-1.0	-0.2	-3.0	-2.8	-2.9	-3.1	-2.0	-1.9	-0.8	-3.0	-0.6	-1.5	-1.1	-1.9	0.0
	Ozon	27 mg O3 /L	<1 uur	22-2-2023	-1.3	0.59	0.46	-0.3	-0.1	-0.4	-2.2	-0.4	-0.9	-0.2	-3.0	-2.8	-2.8	-3.1	-2.0	-0.2	-0.5	-3.0	-0.3	-0.2	-0.8	-2.5	0.0
Geavanceerde oxidatie	Ozon + Peroxide	27 mg O3 /L + 20 mg H2O2/L	<1 uur	22-2-2023	-1.5	0.79	0.53	-0.5	-0.1	-0.6	-2.2	-0.7	-1.0	-0.3	-3.0	-2.8	-2.9	-3.1	-2.0	-1.7	-0.9	-3.0	-0.6	-1.4	-1.1	-1.9	0.0
	Ozon + Peroxide	27 mg O3 /L + 40 mg H2O2/L	<1 uur	22-2-2023	-1.6	0.99	0.61	-0.5	-0.1	-0.7	-2.2	-0.8	-1.0	-0.3	-3.0	-2.8	-2.9	-3.1	-2.0	-2.6	-1.0	-3.0	-0.6	-2.2	-1.2	-2.2	0.0
	Peroxide + UV	20 mg/L + 500 ml/cm2	<1 uur	22-2-2023	-0.8	0.9	1.15	-0.6	-0.6	-0.7		-0.2	-0.3	-0.1	-2.1	-1.7	-1.6	-2.1	-0.2	-1.3	-0.4	-0.9	-0.1	-1.0	-0.3	-0.6	0.0
	Peroxide + UV	40 mg/L + 500 ml/cm2	<1 uur	22-2-2023	-1.1	0.7	0.64	-0.7	-0.6	-0.8		-0.3	-0.5	-0.1	-2.8	-2.1	-2.2	-2.5	-0.4	-2.0	-0.7	-1.7	-0.2	-1.6	-0.6	-1.0	0.0
	Ferraat	2,7 mg Fe / L	<1 uur	22-2-2023	-0.09	0.04	0.45	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	-0.1	-0.1	0.0	0.0	-0.4	0.0	
	Ferraat	0,7 mg Fe / L	<1 uur	22-2-2023	-0.07	0.01	0.15	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	0.0	0.0	-0.1	0.0	0.0	-0.4
	Ferraat	1,7 mg Fe / L	<1 uur	22-2-2023	-0.06	0.025	0.39	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	-0.1	0.0	0.0	-0.1	0.0	-0.3	
	PAC	1 g/L	7 dagen	22-2-2023	-2.6	nvt	nvt	-3.0	-1.7	-1.4	-2.2	-1.2	-3.1	-2.5	-3.0	-2.8	-2.8	-3.1	-2.0	-2.9	-2.6	-3.0	-3.0	-2.9	-2.9	-2.5	-3.0
	GAC	1 g/L	7 dagen	22-2-2023	-2.1	nvt	nvt	-0.7	-0.5	-1.8	-2.2	-1.3	-2.7	-1.8	-2.8	-2.8	-2.0	-2.7	-1.2	-2.5	-2.6	-2.6	-2.6	-2.8	-2.9	-2.4	-1.4
Adsorbentia	PAC	0,1 g/L	7 dagen	22-2-2023	-1.8	nvt	nvt	-0.3	-0.1	-0.2	-1.4	-0.1	-2.2	-0.7	-1.8	-2.8	-2.9	-2.5	-2.0	-2.9	-2.6	-2.4	-2.4	-2.0	-2.9	-2.5	-0.5
	Dexsorb	1 g/L	7 dagen	22-2-2023	-0.8	nvt	nvt	0.0	0.0	-0.1	0.0	0.0	-0.9	0.0	-0.1	-1.3	-2.0	-0.9	-0.4	-1.3	-1.5	-0.7	-0.5	-0.6	-1.7	-2.1	-1.8
	Dexsorb	0.5 g/L	7 dagen	24-10-2023	-0.7	nvt	nvt	0.0	0.0	0.0	-0.5	0.0	-0.6	0.0	-0.1	-1.0	-2.4	-0.7	-0.2	-1.0	-1.4	-0.5	-0.3	-0.3	-1.4	-1.9	-1.6
	Dexsorb	1 g/L	7 dagen	24-10-2023	-0.9	nvt	nvt	0.0	0.0	-0.1	-0.3	0.0	-0.9	0.0	-0.1	-1.3	-3.0	-1.0	-0.3	-1.3	-1.5	-0.7	-0.5	-0.5	-1.8	-2.4	-1.9
	Dexsorb	2 g/L	7 dagen	24-10-2023	-1.1	nvt	nvt	0.0	0.0	-0.1	-0.3	0.0	-1.1	-0.1	-0.2	-1.7	-3.0	-1.2	-0.6	-1.6	-1.8	-0.9	-0.7	-0.7	-2.0	-2.7	-2.1
	Dexsorb	5 g/L	7 dagen	24-10-2023	-1.3	nvt	nvt	-0.1	-0.1	-0.3	-0.4	-0.1	-1.4	-0.1	-0.5	-2.1	-3.0	-1.6	-0.9	-2.1	-2.5	-1.3	-1.2	-1.1	-2.4	-2.7	-2.7
	Pijnboomschors	1 g/L	7 dagen	22-2-2023	-0.2	nvt	nvt	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	-0.4	0.0	-0.1	-0.6	-1.0	-0.1	-0.3	-0.4	-0.6	-0.1	-0.3	0.0	0.0	-0.3	0.0
	Pijnboomschors	1 g/L	7 dagen	24-10-2023	-0.3	nvt	nvt	0.0	0.0	0.0	-0.4	0.0	-0.3	0.0	-0.3	-0.3	-1.1	-0.1	-0.4	-0.4	-0.6	-0.1	-0.5	0.0	-0.1	-0.5	0.0
	Pijnboomschors	2 g/L	7 dagen	24-10-2023	-0.4	nvt	nvt	0.0	0.0	0.0	-0.6	-0.1	-0.4	0.0	-0.2	-0.4	-1.4	-0.2	-0.6	-0.6	-0.8	-0.2	-0.8	0.0	-0.1	-0.8	0.0
	Pijnboomschors	5 g/L	7 dagen	24-10-2023	-0.5	nvt	nvt	-0.1	0.0	0.0	-0.8	-0.1	-0.7	0.0	-0.3	-0.6	-1.8	-0.3	-0.9	-0.9	-1.0	-0.4	-1.3	0.0	-0.2	-1.3	0.0
	Pijnboomschors	10 g/L	7 dagen	24-10-2023	-0.7	nvt	nvt	0.0	0.0	0.0	-0.8	-0.1	-0.8	0.0	-0.5	-0.8	-2.2	-0.5	-1.2	-1.2	-1.2	-0.7	-1.7	-0.1	-0.3	-1.7	0.0
	Bruinkool	1 g/L	7 dagen	22-2-2023	-0.3	nvt	nvt	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	-0.4	0.0	-0.1	-0.6	-1.4	-0.2	-0.1	-0.6	-0.2	-0.3	-0.4	-0.1	-0.1	-0.5	0.0
	Dadelpitten	1 g/L	7 dagen	22-2-2023	-0.2	nvt	nvt	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	-0.2	0.0	-0.1	-0.6	-0.7	-0.1	-0.4	-0.3	-0.5	-0.1	-0.5	0.0	0.0	-0.1	0.0
	Chitosan	1 g/L	7 dagen	22-2-2023	-0.2	nvt	nvt	-0.1	0.0	0.0	-2.2	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.8	-0.1	0.0	0.0	-0.1	0.0	0.0	-0.2	0.0	0.0	-0.3	0.0
	Microplastics	1 g/L	7 dagen	22-2-2023	-0.1	nvt	nvt	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	0.0	-0.2	0.0	0.0	0.0	-0.1	0.0	0.0	-0.2
	Olivijn	1 g/L	7 dagen	22-2-2023	0.0	nvt	nvt	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	0.0	0.0	-0.1
	Fosfaatmineralen	1 g/L	7 dagen	22-2-2023	0.0	nvt	nvt	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Zein	1 g/L	7 dagen	22-2-2023	-0.1	nvt	nvt	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	0.0	-0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1

Figuur 18: Vereenvoudigd overzicht van behaalde (gemiddelde) log-verwijdering per zuiveringstechniek, toegepaste reactie/contacttijden, toegepaste doseringen/reactieomstandigheden, RO concentraat matrix, geschat energieverbruik en specifiek energieverbruik per log-verwijdering per kubieke meter behandeld water. De kleur geeft de mate van log verwijdering aan (rood=geen verwijdering, groen >3 log verwijdering)

6 Conclusies en aanbevelingen

Uit de uitgevoerde korte adsorptie en oxidatie testen kunnen de volgende conclusies worden getrokken:

- Verse PAC en/of GAC zijn in staat om alle gedoseerde OMV uit het RO concentraat van Valkenburgsemeer > 98-99 % te verwijderen, hiervoor is een dosis nodig tussen 100 en 1.000 mg PAC/L. De gebruikte contacttijd was 1 week, maar waarschijnlijk is met PAC een veel kortere contacttijd mogelijk, aanbevolen wordt dit nog vast te stellen. GAC kan beter in een kolom worden toegepast, waarbij de meest geschikte contacttijd nog moet worden vastgesteld.
- Van de overige adsorbentia bieden Dextorb en in mindere mate pijnboomschors en dadelpitten ook mogelijkheden, maar met deze adsorbentia werden niet alle OMV volledig verwijderd. Dextorb, pijnboomschors en dadelpitten bieden wel als voordeel dat deze mogelijk superkritisch vergast kunnen worden waarmee het adsorbens en alle OMV worden omgezet in synthetisch gas (waterstof, methaan, koolzuurgas en mineraalvrij water). Bij hogere doseringen gaven Dextorb en pijnboomschors over het algemeen een hogere verwijdering te zien, met uitzondering van enkele OMV.
- De elektrochemische omzetting methode met de BBD/Nb NeoCoat® elektrodes met 0,25 en 0,5 A met een contacttijd van 3 uur en een oppervlak van circa 32 cm² leverde een verwijdering op van 98-99% voor de meeste OMV, voor PFOA was dit respectievelijk 59 en 89%. DOC werd omgezet voor respectievelijk 65 en 88%. Vervolgexperimenten toonden aan dat een kortere contacttijd een verwijdering op kan leveren tot 90% voor een aantal OMV, voor PFOA (de enige PFAS in de gedoseerde reeks) was dit circa 30% bij een contacttijd van 1 uur.
- Van de oxidatieve methodes biedt ozon in combinatie met peroxide ook goede kansen, al wordt hierbij wel bromaat gevormd. Een uitzondering vormden de stoffen Amidotrizoïnezuur, Sucralose en PFOA, deze werden matig tot niet omgezet. Met UV/peroxide kunnen veel OMV omgezet worden zonder vorming van bromaat, en een aantal OMV wordt direct al omgezet na de toevoeging van peroxide in concentraat.
- Het gebruik van ferraat leverde alleen een omzetting op van Fosthiazaat en Azoxystrobin (50-60 %); dit bleek minder goed te werken dan vooraf werd ingeschat, mogelijk door een te lage dosering van ferraat.

De volgende aanbevelingen worden gedaan:

- Optimaliseren van elektrochemische oxidatie met boron-doped-diamond elektroden voor zowel OMV (lagere doseringen) als voor PFAS. De invloed van proces-parameters en matrix op de eventuele vorming van transformatieproducten is daarbij een belangrijk aandachtspunt. Ook zijn meer praktische zaken als electrode-vervuiling(sopbouw), duurtesten en opschaalbaarheid belangrijke aandachtspunten.
- Ferraat testen bij hogere dosering met vers geproduceerd FerSol. De verhouding Ferraat ten opzichte van de totale hoeveelheid natuurlijk organisch materiaal in oplossing is daarbij een belangrijk aandachtspunt.
- Aanbevolen wordt om de effectiviteit van de veelbelovende technieken ook toe te passen op andere RO concentraten dan van het Valkenburgsemeer, zoals het NF-concentraat van Evides Baanhoek. Matrix-effecten van veelbelovende technieken zijn relevant voor praktijk-implementatie. Synthetische RO concentraat oplossingen met systematische variatie van relevante parameters (denk aan sulfaat, chloride, NOM en pH) kunnen meer fundamentele inzichten opleveren.

- Regeneratie van beladen adsorbentia middels een alcohol-water-zout oplossing lijkt mogelijk voor de adsorbentia actieve kool (Evides testen), Dextorb (literatuur) en mogelijk andere adsorbentia. Door voort te bouwen op bestaande ervaringen/inzichten en koppeling aan het potentieel van superkritische behandeling kan mogelijk een effectieve- en adsorptiemateriaal extensieve OMV verwijdering uit RO concentraat gerealiseerd worden. Aanbevolen wordt om dit middels literatuurstudie nader te onderbouwen en vervolgens uit te testen op diverse praktijkwater-beladen adsorbentia. Inzichten uit intern onderzoek bij Evides (David de Ridder) zouden als een mooi vertrekpunt kunnen dienen. Regeneratie met een mix van ethanol en natronloog wordt door Evides toegepast voor chemische re-activatie van PFAS beladen actieve kool.
- Superkritische vergassing uitvoeren van (beladen) pijnboomschors, (PFAS-specifieke IEX harsen,) dadelpitten en Dextorb adsorptie-materiaal. In hoeverre OMV gefragmenteerd worden en welke voorbehandeling nodig is voor uitvoer van de vergassing zijn belangrijke aandachtspunten voor dit onderzoek.
- Voor de meest veelbelovende technieken die op lab-schaal zijn getest in dit onderzoek wordt aanbevolen om op pilotschaal de werking te testen voor een langere duur. Bij voorkeur wordt de duurzame werkbaarheid op zo onbehandeld mogelijk concentraat aangetoond, aangezien alle OMV die reeds uit de concentraatstroom gehaald zijn niet meer terecht kunnen komen in andere restproducten die potentieel uit RO concentraat behaald kunnen worden. De locatie van plaatsing in combinatie met de effectiviteit van de behandeling zal uiteindelijk doorslaggevend zijn voor de verdere lay-out van de concentraatbehandeling.
- Experimenten met een lange duur of op pilotschaal zijn niet uitgevoerd in dit project. Biologische zuivering gecombineerd met oxidatieve technieken of adsorptietechnieken (zoals bijvoorbeeld BODAC (O₂ dosering met biologische afbraak/adsorptie in combinatie met doseren van cokes of biologische actieve kool verwacht langdurig experiment [[BODAC: promising technique for removing pharmaceuticals – NWTR](#), [Proef met extra zuiveringsstap tegen medicijnresten | Waternet](#)]) en O₃-STEP,), te modificeren adsorbentia en/of specifieke adsorbentia (bijvoorbeeld PFAS-specifieke IEX harsen) zijn daarom interessant om uit te testen voor de verwijdering van OMV in concentraat.
- Gecombineerde toepassing van poederkool (PAC) dosering met (keramische) micro- of ultrafiltratie. [KWR onderzoek PAC-UF [Korteweg 2020 (KWR rapport)], Demeau onderzoek RWZI effluent Almelo [Ahmad, Siegers e.a. 2012]].
- Aanbevolen wordt om de geobserveerde afbraak van OMV door peroxide dosering zonder UV verder te bestuderen. Mogelijk dat middels literatuur- of praktijktesten onderbouwd kan worden in hoeverre deze observatie chemische gronden heeft (bijvoorbeeld invloed DOC) en hoe zich dat zou vertalen naar bijvoorbeeld brak water matrices.

Referenties

- Arslan Ahmad (KWR), Wolter Siegers (KWR), Jan Svojitka (FHNW), Jonas Löwenberg (FHNW) (2015) Demonstration of Hybrid Ceramic Membrane Filtration for the Removal of Organic Micropollutants from Municipal Wastewater Treatment Plant Effluent. Demeau, D22.1
- Alsheyab, M., Jiang, J. Q., & Stanford, C. (2010). Electrochemical generation of ferrate (VI): Determination of optimum conditions. *Desalination*, 254(1–3), 175–178. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.035>
- Amin, N. K. (2008). Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desalination*, 223(1–3), 152–161. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.203>
- Auta, M., & Hameed, B. H. (2014). Chitosan-clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, 237, 352–361. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.066>
- Banat, F., Al-Asheh, S., & Al-Makhadmeh, L. (2003). Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters. *Process Biochemistry*, 39(2), 193–202. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00065-7](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00065-7)
- Boorsma, M., Dost, S., & Prummel, H. (2020). No biofouling on reverse osmosis membranes thanks to pre-treatment with BODAC filtration. *H2O-Online*, 1–6. <https://nwtr.nl/en/geen-biofouling-op-omgekeerde-osmosemembranen-door-voorzuiivering-met-biologische-actiefkoolfiltratie/>
- Brown, N. W., & Roberts, E. P. L. (2013). Combining adsorption with anodic oxidation as an innovative technique for removal and destruction of organics. *Water Science and Technology*, 68(6), 1216–1222. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.297>
- Cela-Dablanca, R., Barreiro, A., López, L. R., Santás-Miguel, V., Arias-Estévez, M., Núñez-Delgado, A., Álvarez-Rodríguez, E., & Fernández-Sanjurjo, M. J. (2022). Potential of low-cost bio-adsorbents to retain amoxicillin in contaminated water. *Environmental Research*, 213. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113621>
- Ching, C., Ling, Y., Trang, B., Klemes, M., Xiao, L., Yang, A., Barin, G., Dichtel, W. R., & Helbling, D. E. (2022). Identifying the physicochemical properties of β -cyclodextrin polymers that determine the adsorption of perfluoroalkyl acids. *Water Research*, 209. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117938>
- Ciuffi, B., Chiaramonti, D., Rizzo, A. M., Frediani, M., & Rosi, L. (2020). A critical review of SCWG in the context of available gasification technologies for plastic waste. In *Applied Sciences (Switzerland)* (Vol. 10, Issue 18). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/APP10186307>
- Conde-Cid, M., Cela-Dablanca, R., Ferreira-Coelho, G., Fernández-Calviño, D., Núñez-Delgado, A., Fernández-Sanjurjo, M. J., Arias-Estévez, M., & Álvarez-Rodríguez, E. (2021). Sulfadiazine, sulfamethazine and sulfachloropyridazine removal using three different porous materials: Pine bark, “oak ash” and mussel shell. *Environmental Research*, 195. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110814>
- Coviello, D., García-Martínez, J. B., Buccione, R., Scrano, L., Barajas-Solano, A. F., & Brienza, M. (2021). Natural Clay-Based Materials for the Removal of Antibiotics from Contaminated Water. *Chemical Engineering Transactions*, 88, 1183–1188. <https://doi.org/10.3303/CET2188197>
- Cyclopure. (2022). *Dexsorb: new technology for PFAS*. https://www.holbrookma.gov/sites/g/files/vyhlif3261/f/news/cyclopure_tech_intro_01.20.2021.pdf
- de Jong, C. Y., & Bechger, M. (2020). HAALBAARHEIDSSTUDIE O3-STEP® FILTER. www.stowa.nl
- de Jong, C. Y., Spit, T. P. M., Veldhoen, A., & Li, P. T. (2021). HAALBAARHEIDSSTUDIE DEXFILTER: INNOVATIE IN ADSORBENTIA. www.stowa.nl
- de Moel, P. J., Verberk, J. Q. J. C., & van Dijk, J. C. (2012). *Drinkwater: Principes en Praktijk* (3rd ed.). Water management Academic Press.

- de Waal, L. (2020). *Huidige en toekomstige praktijk van NF/RO concentraat management (BTO 2020.019)*.
www.kwrwater.nl
- de Waal, L., & Huiting, H. (2023). *Verwijdering van monovalente ionen in reststromen (BTO 2023.032)*.
www.kwrwater.nl
- Di Marcantonio, C., Bertelkamp, C., van Bel, N., Pronk, T. E., Timmers, P. H. A., van der Wielen, P., & Brunner, A. M. (2020). Organic micropollutant removal in full-scale rapid sand filters used for drinking water treatment in The Netherlands and Belgium. *Chemosphere*, 260, 127630.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127630>
- Es-saidi, I., Oulguidoum, A., El Bekkali, C., Bouyarmane, H., Laghzizil, A., & Nunzi, J. M. (2021). Characterization and valorization of natural phosphate in removing of heavy metals and toxic organic species from water. *Journal of African Earth Sciences*, 173. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2020.104022>
- Europese Unie. (2021). *Zero Brine*. <https://zerobrine.eu/>
- Fernandez-Fontaina, E., Gomes, I. B., Aga, D. S., Omil, F., Lema, J. M., & Carballa, M. (2016). Biotransformation of pharmaceuticals under nitrification, nitratation and heterotrophic conditions. *Science of the Total Environment*, 541, 1439–1447. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.010>
- Ferraat (VI). (n.d.). Retrieved October 12, 2023, from <https://ferr-tech.com/ferraatvi/>
- Ferreira, B. C. S., Teodoro, F. S., Mageste, A. B., Gil, L. F., de Freitas, R. P., & Gurgel, L. V. A. (2015). Application of a new carboxylate-functionalized sugarcane bagasse for adsorptive removal of crystal violet from aqueous solution: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Industrial Crops and Products*, 65(1), 521–534.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.10.020>
- Gamage, S. (n.d.). *Reduction of organic micro-pollutants in sewage water-a structure-adsorption relationship study and detailed characterization of natural adsorbent*.
- Ganiyu, S. O., & Martínez-Huitle, C. A. (2019). Nature, Mechanisms and Reactivity of Electrogenerated Reactive Species at Thin-Film Boron-Doped Diamond (BDD) Electrodes During Electrochemical Wastewater Treatment. In *ChemElectroChem* (Vol. 6, Issue 9, pp. 2379–2392). Wiley-VCH Verlag.
<https://doi.org/10.1002/celec.201900159>
- Harmen, D. J. H. (2004). Protocol collimated beam UV. KWR rapport BTO 2004.014
- Helbling, D. E., & Dichtel, W. R. (2022). *Rational Design and Implementation of Novel Polymer Adsorbents for Selective Uptake of PFAS from Groundwater*.
- How Nyex-a system works. (n.d.). Retrieved October 20, 2023, from <https://arviatechnology.com/water-treatment-products/nyex-a/>
- Ikehata, K., Zhao, Y., Ma, J., Komor, A. T., Maleky, N., & Anderson, M. A. (2018). A novel photobiological process for reverse osmosis concentrate treatment using brackish water diatoms. *Water Science and Technology: Water Supply*, 18(2), 594–602. <https://doi.org/10.2166/ws.2017.142>
- Islam, M. T., Saenz-Arana, R., Hernandez, C., Guinto, T., Ahsan, M. A., Bragg, D. T., Wang, H., Alvarado-Tenorio, B., & Noveron, J. C. (2018). Conversion of waste tire rubber into a high-capacity adsorbent for the removal of methylene blue, methyl orange, and tetracycline from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 3070–3082. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.058>
- Jung, J., Kim, J., Yoon, S., Kumar Reddy, P. A., Hwang, Y., & Bae, S. (2022). The role of Fe dissolution in olivine-hydroxylamine-induced Fenton reaction for enhanced oxidative degradation of organic pollutant. *Chemosphere*, 306. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135557>
- Korteweg K. (2020) Invloed van ijzer- en poederkooldosering bij ultrafiltratie voor oppervlaktewaterzuivering. Stageverslag Hogeschool Utrecht
- Kools, S., van Loon, A., Sjerps, R., & Rosenthal, L. (2019). *De kwaliteit van bronnen van drinkwater in Nederland (KWR 2019.072)*.
- Kumari, P., & Kumar, A. (2023). ADVANCED OXIDATION PROCESS: A remediation technique for organic and non-biodegradable pollutant. In *Results in Surfaces and Interfaces* (Vol. 11). Elsevier B.V.
<https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2023.100122>

- Lago, A., Silva, B., & Tavares, T. (2021). Cleaner approach for atrazine removal using recycling biowaste/waste in permeable barriers. *Recycling*, 6(2). <https://doi.org/10.3390/recycling6020041>
- Liu, Q., Zhou, Y., Lu, J., & Zhou, Y. (2020). Novel cyclodextrin-based adsorbents for removing pollutants from wastewater: A critical review. In *Chemosphere* (Vol. 241). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125043>
- Llorca, M., Schirinzi, G., Martínez, M., Barceló, D., & Farré, M. (2018). Adsorption of perfluoroalkyl substances on microplastics under environmental conditions. *Environmental Pollution*, 235, 680–691. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.12.075>
- Low, W. P., Fadhil Md Din, M., Ponraj, M., Ali Fulazzaky, M., Iwao, K., Rahman Songip, A., & Chelliapan, S. (2015). Application of low-cost fabricated column model for the adsorption analysis of pollutants from river water using coconut coir. *Desalination and Water Treatment*, 53(5), 1342–1351. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.853626>
- Maeng, S. K., You, S. H., Nam, J.-Y., Ryu, H., Timmes, T. C., & Kim, H.-C. (2018). The growth of *Scenedesmus quadricauda* in RO concentrate and the impacts on refractory organic matter, *Escherichia coli*, and trace organic compounds. *Water Research*, 134, 292–300. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.029>
- Mestre, A. S., Viegas, R. M. C., Mesquita, E., Rosa, M. J., & Carvalho, A. P. (2022). Engineered pine nut shell derived activated carbons for improved removal of recalcitrant pharmaceuticals in urban wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 437. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129319>
- Drinkwaterbesluit - Bijlage A, (2023). <https://wetten.overheid.nl/BWBR0030111/2018-07-01#BijlageA>
- Olivine. (n.d.). Retrieved October 12, 2023, from <https://www.sibelco.com/en/materials/olivine>
- Pathak, N., Tran, V. H., Merenda, A., Johir 1, M. A. H., Phuntsho, S., & Shon, H. (2020). Removal of organic micro-pollutants by conventional membrane bioreactors and high-retention membrane bioreactors. *Applied Sciences (Switzerland)*, 10(8). <https://doi.org/10.3390/APP10082969>
- Rekhate, C. V., & Srivastava, J. K. (2020). Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater- A review. In *Chemical Engineering Journal Advances* (Vol. 3). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.100031>
- Rios-Miguel, A. B., Jetten, M., & Welte, C. U. (2021). *Effect of concentration and hydraulic reaction time on the removal of pharmaceutical compounds in a membrane bioreactor inoculated with activated sludge*. *Microbial Biotechnology*.
- Rosenfeldt, E. J., Linden, K. G., Canonica, S., & von Gunten, U. (2006). Comparison of the efficiency of {radical dot}OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂. *Water Research*, 40(20), 3695–3704. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.09.008>
- Sadeghalvad, B., Khorshidi, N., Azadmehr, A., & Sillanpää, M. (2021). Sorption, mechanism, and behavior of sulfate on various adsorbents: A critical review. In *Chemosphere* (Vol. 263). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128064>
- Su, Q., Schittich, A. R., Jensen, M. M., Ng, H., & Smets, B. F. (2021). Role of ammonia oxidation in organic micropollutant transformation during wastewater treatment: Insights from molecular, cellular, and community level observations. *Environmental Science and Technology*, 55(4), 2173–2188. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c06466>
- Teng, D., Xu, Y., Zhao, T., Zhang, X., Li, Y., & Zeng, Y. (2022). Zein adsorbents with micro/nanofibrous membrane structure for removal of oils, organic dyes, and heavy metal ions in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 425. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.128004>
- Timmers, P., & de Waal, L. (2020). *Biologische behandeling van omgekeerde osmoseconcentraat (BTO 2020.042)* (Issue September).
- Timmers, P., & de Waal, L. (2022). *Behandeling van RO concentraat: een verkenning van (micro)biologische processen t.o.v. fysisch-chemische technieken (BTO 2202.050)*.
- Tong, Y., McNamara, P. J., & Mayer, B. K. (2019). Adsorption of organic micropollutants onto biochar: A review of relevant kinetics, mechanisms and equilibrium. In *Environmental Science: Water Research and Technology* (Vol. 5, Issue 5, pp. 821–838). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c8ew00938d>

- Tow, E. W., Ersan, M. S., Kum, S., Lee, T., Speth, T. F., Owen, C., Bellona, C., Nadagouda, M. N., Mikelonis, A. M., Westerhoff, P., Mysore, C., Frenkel, V. S., Desilva, V., Walker, W. S., Safulko, A. K., & Ladner, D. A. (2021). Managing and treating per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in membrane concentrates. In *AWWA Water Science* (Vol. 3, Issue 5). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/aws2.1233>
- van der Maas, P., Veenendaal, G., Nonnekens, J., Brink, H., & de Vogel, D. (2020a). Biologische actiefkoolfiltratie met zuurstofdoserings: veelbelovende techniek voor verwijdering geneesmiddelen? *H2O*.
- van der Maas, P., Veenendaal, G., Nonnekens, J., Brink, H., & de Vogel, D. (2020b, February 12). *Biologische actiefkoolfiltratie met zuurstofdoserings: veelbelovende techniek voor verwijdering geneesmiddelen?*
- van Hooijdonk, A. (2023, March 7). *Dexsorb-pilot gestart op awzi Lelystad: verwijdering van medicijnresten en PFAS uit afvalwater*.
- Varjani, S., Pandey, A., Tyagi, R. D., Ngo, H. H., & Larroche, C. (2020). *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Emerging Organic Micro-Pollutants*. Elsevier.
- Wang, J., de Ridder, D., van der Wal, A., & Sutton, N. B. (2021). Harnessing biodegradation potential of rapid sand filtration for organic micropollutant removal from drinking water: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 51(18), 2086–2118. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1771888>
- Wols B.A., Harmsen D.J.H., van Remmen T., Beerendonk E.F., Hofman-Caris C.H.M. (2015), Design aspects of UV/H₂O₂ reactors, *Chemical Engineering Science*, 137, pp. 712 – 721, DOI: 10.1016/j.ces.2015.06.061
- Yaashikaa, P. R., Senthil Kumar, P., Varjani, S. J., & Saravanan, A. (2019). Advances in production and application of biochar from lignocellulosic feedstocks for remediation of environmental pollutants. In *Bioresource Technology* (Vol. 292). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122030>
- Yanagida, A., Webb, E., Harris, C. E., Christenson, M., & Comfort, S. (2022). Using Electrochemical Oxidation to Remove PFAS in Simulated Investigation-Derived Waste (IDW): Laboratory and Pilot-Scale Experiments. *Water (Switzerland)*, 14(17). <https://doi.org/10.3390/w14172708>
- Yu, Y., Mo, W. Y., & Luukkonen, T. (2021). Adsorption behaviour and interaction of organic micropollutants with nano and microplastics – A review. In *Science of the Total Environment* (Vol. 797). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149140>
- Zhou, J., Wang, D., Ju, F., Hu, W., Liang, J., Bai, Y., Liu, H., & Qu, J. (2022). Profiling microbial removal of micropollutants in sand filters: Biotransformation pathways and associated bacteria. *Journal of Hazardous Materials*, 423(PB), 127167. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127167>
- Zhou, Z., & Jiang, J. Q. (2015). Treatment of selected pharmaceuticals by ferrate(VI): Performance, kinetic studies and identification of oxidation products. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 106, 37–45. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2014.06.032>

I Afwegingstabel selectie technieken

Categorie	Techniek	Mechanisme	Totaal-score	Geschatte effectiviteit	Infrastructuur aanwezig bij KWR	Toepasbaar grote schaal	Energie-verbruik
Adsorptie natuurlijk materialen	Actief kool (granulair)	Adsorptie	3,5	1	1	1	0,5
	Actief kool (poederkool)	Adsorptie	3,5	1	1	1	0,5
	Dadelpitten	Adsorptie	3	0,5	1	0,5	1
	Kokosnootvezels	Adsorptie	3	0,5	1	0,5	1
	Natuurlijke fosfaat mineralen	Adsorptie	3	0,5	1	1	0,5
	Pijnboomschors	Adsorptie	3	0,5	1	1	0,5
	Biochar	Adsorptie	2,5	0,5	0,5	1	0,5
	Bruinkool	Adsorptie	2,5	0,5	1	1	0
	Ligniet	Adsorptie	2,5	0,5	1	0,5	0,5
	Zein (eiwit uit maiskolven)	Adsorptie	2,5	0,5	1	0,5	0,5
Olivijn	Adsorptie	2	0,5	1	0,5	0	
Adsorptie organische restproducten	Suikerbiet bagasse	Adsorptie	3,5	0,5	1	1	1
	Compost	Adsorptie	3	0	1	1	1
Adsorptie synthetische materialen	Autobanden (rubber)	Adsorptie	3,5	0,5	1	1	1
	Chitosan / Chintin	Adsorptie	3,5	0,5	1	1	1
	Dexsorb (gemodificeerd maizetmeel)	Adsorptie	3,5	1	1	1	0,5
	Cyclodextrines (zeolieten)	Adsorptie	3	0,5	1	0,5	1
	Micro- en nanoplastics	Adsorptie	2,5	0,5	1	0	1
Combinatie van technieken	Biological Oxygen Dosed Activated Carbon (BODAC)	Adsorptie & omzetting	3,5	1	0,5	1	1
	AOP (O3, O3/H2O2, UV/H2O2) i.c.m. olivijn	Adsorptie & omzetting	3	1	1	1	0
	NYEX - adsorption + elektrochemische oxidatie	Adsorptie & omzetting	2,5	1	0	1	0,5
	Ozon oxidatie + actief kool adsorptie (O3-STEP filter)	Adsorptie & omzetting	2	1	0,5	0,5	0
Elektrochemische oxidatie	Electrochemische oxidatie (Boron-doped-diamond elektroden)	Omzetting	2	0,5	1	0,5	0
Geavanceerde oxidatie	Ferraat (Fe 6)	Adsorptie & omzetting	4	1	1	1	1
	AOP (O3, O3/H2O2, UV/H2O2)	Omzetting	3	1	1	1	0
Overige technieken die tijdens inventarisatie genoemd zijn. Vanwege onvoldoende wetenschappelijke achtergrondinformatie, beperking omvang experimenten en/of connecties met andere onderzoeken zijn deze technieken niet nader beschreven en/of onderzocht in dit project	Bamboe	Adsorptie	3,5	0,5	1	1	1
	Foam Fractionation (adsorptie naar zeep-fase)	Adsorptie	3,5	1	1	0,5	1
	Hooi / stro	Adsorptie	3,5	0,5	1	1	1
	Houtzaagsel	Adsorptie	3,5	0,5	1	1	1
	Matrasvulling / viscose	Adsorptie	3,5	0,5	1	1	1
	Veenmos	Adsorptie	3,5	0,5	1	1	1
	WC-papier (Pulgatoria)	Adsorptie	3,5	0,5	1	1	1
	Snelzand filtratie (denitrificerende bacterien)	Omzetting	3	0	1	1	1
	Filterzand	Adsorptie	2,5	0,5	1	1	0
	MF-GAC (submerged)	Adsorptie & filtratie	2,5	0,5	1	1	0
	Algen	Adsorptie	2	1	0	0	1
	Cyanobacterien	Adsorptie	2	1	0	0	1
	Filterzand + advanced oxidation	Adsorptie & omzetting	2	0	1	1	0
	Glasparels	Adsorptie	2	0,5	1	0,5	0
	Glasparels + advanced oxidation	Adsorptie & omzetting	2	0	1	1	0
	Liquid-liquid extraction	Adsorptie	2	0,5	0	0,5	1
	Olivijn + advanced oxidation	Adsorptie & omzetting	2	0,5	1	0,5	0
	Supercritical water oxidation	Omzetting	2	1	0	1	0
	Zeolieten + advanced oxidation	Adsorptie & omzetting	2	0,5	1	0,5	0
	Zero-valent iron	Omzetting	2	0,5	1	0	0,5
	Ozon / ultrasoon	Omzetting	1,5	1	0,5	0	0
	Electrolyse	Omzetting	1	0	1	0	0
	Electron beam	Omzetting	1	1	0	0	0
	Incarnation	Omzetting	1	1	0	0	0
	Photocatalysis	Omzetting	1	1	0	0	0
	Plasma-based treatment	Omzetting	1	1	0	0	0

II Afgifte/opname (zware) metalen

ICP-MS Scan		Blanco - 1	Fosfin gemiddeld	Toename/afname (%)	Olivijn gemiddeld	Toename/afname (%)
directe injectie						
Natrium	µg/l	338400	331650	2,0	329500	2,6
Calcium	µg/l	240000	239850	0,1	236450	1,5
Magnesium	µg/l	66100	65850	0,4	65850	0,4
Kalium	µg/l	46100	46200	-0,2	46050	0,1
Strontium	µg/l	1300	1300	0,0	1300	0,0
Boor	µg/l	240	240	0,0	235	2,1
Mangaan	µg/l	110	105	4,5	94	15,0
Barium	µg/l	110	110	0,0	110	0,0
IJzer	µg/l	47	45	5,3	33	29,8
Lithium	µg/l	36	35	2,8	35	2,8
Rubidium	µg/l	16	17	-6,3	17	-6,3
Nikkel	µg/l	11	11	0,0	16	-40,9
Vanadium	µg/l	7,70	7,50	2,60	6,70	12,99
Arseen	µg/l	7,00	7,20	-2,86	6,90	1,43
Koper	µg/l	6,30	5,55	11,90	5,60	11,11
Zink	µg/l	5,40	8,05	-49,07	4,40	18,52
Molybdeen	µg/l	4,90	4,95	-1,02	5,00	-2,04
Seleen	µg/l	3,40	3,40	0,00	3,45	-1,47
Aluminium	µg/l	3,10	3,85	-24,19	3,35	-8,06
Uranium	µg/l	2,70	2,65	1,85	2,60	3,70
Antimoon	µg/l	1,40	1,40	0,00	1,40	0,00
Kobalt	µg/l	1,20	1,20	0,00	1,40	-16,67
Palladium	µg/l	1,20	1,10	8,33	1,10	8,33
Titanium	µg/l	0,96	0,91	5,73	0,88	8,33
Chroom	µg/l	0,90	0,86	5,00	1,15	-27,78
Zirkonium	µg/l	0,61	0,64	-4,92	0,55	10,66
Zilver	µg/l	0,59	0,01	98,31	0,01	98,31
Wolfram	µg/l	0,42	0,43	-2,38	0,44	-3,57
Lood	µg/l	0,26	0,15	42,31	0,07	75,00
Gadolinium	µg/l	0,11	0,11	0,00	0,11	0,00
Yttrium	µg/l	0,09	0,12	-33,33	0,08	11,11
Iridium	µg/l	0,08	0,07	18,75	0,05	37,50
Niobium	µg/l	0,06	0,06	0,00	0,05	16,67
Hafnium	µg/l	0,06	0,03	58,33	0,01	83,33
Gallium	µg/l	0,04	0,04	0,00	0,03	37,50
Cadmium	µg/l	0,04	0,03	25,00	0,03	25,00
Germanium	µg/l	0,03	0,04	-16,67	0,03	0,00
Europium	µg/l	0,03	0,03	0,00	0,03	0,00
Cesium	µg/l	0,02	0,02	0,00	0,05	-150,00
Ytterbium	µg/l	0,02	0,02	0,00	0,01	50,00
Renium	µg/l	0,02	0,02	0,00	0,02	0,00
Beryllium	µg/l	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00
Ruthenium	µg/l	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00
Lanthanium	µg/l	0,01	0,06	-450,00	0,04	-250,00
Cerium	µg/l	0,01	0,10	-900,00	0,02	-50,00
Neodymium	µg/l	0,01	0,04	-250,00	0,01	0,00
Samarium	µg/l	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00
Dysprosium	µg/l	0,01	0,02	-50,00	0,01	0,00
Erbium	µg/l	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00