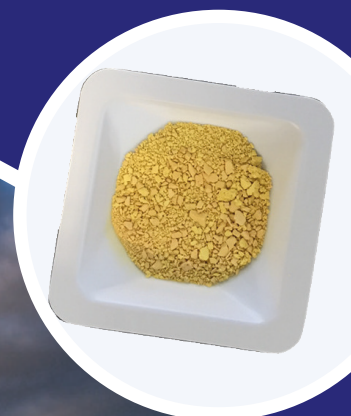
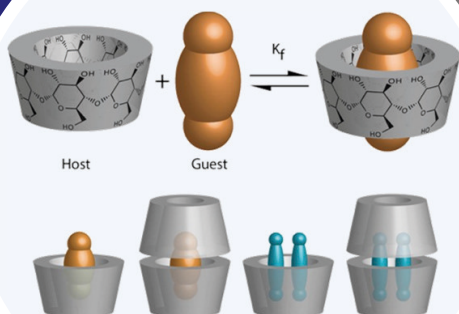


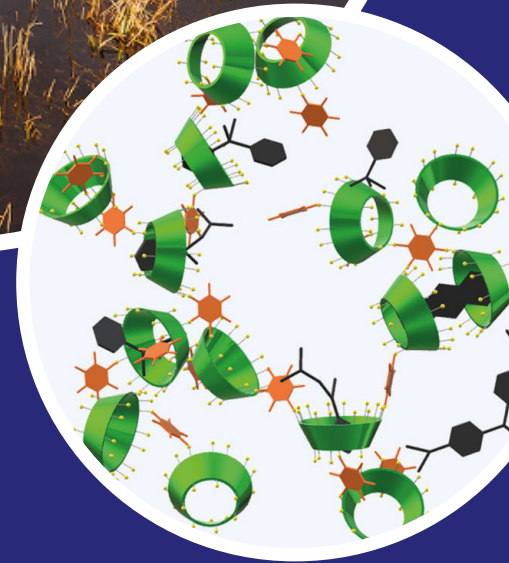


HAALBAARHEIDSSSTUDIE DEXFILTER: INNOVATIE IN ADSORBENTIA



RAPPORT

2021
38



HAALBAARHEIDSSSTUDIE DEXFILTER:
INNOVATIE IN ADSORBENTIA

RAPPORT

2021

38

ISBN 978.90.5773.940.8



COLOFON

UITGAVE Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer
Postbus 2180
3800 CD Amersfoort

AUTEURS Jaïr Dan (Witteveen+Bos)
Coen de Jong (Witteveen+Bos)
Tirza Spit (Witteveen+Bos)
Anna Veldhoen (Witteveen+Bos)
Pui Tan Li (Witteveen+Bos)

BEGELEIDINGSCOMMISSIE

Annemarie Kramer (Waterschap Rijn en IJssel)
Ruud Schemen (Waterschap de Dommel)
Marlies Verhoeven (Hoogheemraadschap de Stichtse Rijnlanden)
Manon Bechger (Waternet)
Roberta Hofman Caris (KWR)
Patricia Clevering-Loeffen (SWECO)
Cora Uijterlinde (STOWA)
Mirabella Mulder (Mirabella Mulder Waste Water Management)
Gerard Rijs (RWS-WVL)
Marijn van Son (Arcadis)
Joost van den Bulk (TAUW)

DRUK Kruyt Grafisch Adviesbureau bv
STOWA STOWA 2021-38
ISBN 978.90.5773.940.8

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

1

TEN GELEIDE

NIEUWE ADSORBENS DEXSORB® VERWIJDERT EEN BREDE GROEP GIDSSTOFFEN TEGEN EEN LAGE CO₂-FOOTPRINT

Het DEXfilter, een op DEXSORB® gebaseerde techniek, kan goed concurreren met PACAS, O₃-zandfiltratie en GAK op geneesmiddelenverwijdering, kosten en duurzaamheid. Een pilotonderzoek in de vervolgfase moet de ontwerpaannames toetsen in de praktijk. Bij een succesvolle pilot is Nederland een techniek voor de verwijdering van microverontreinigingen rijker.

In het kader van het Innovatieprogramma 'Microverontreinigingen uit RWZI-afvalwater', is een haalbaarheidsonderzoek uitgevoerd naar de potentie van het DEXfilter. DEXSORB® is een gepolymeriseerde cyclodextrine. De toepassing van cyclodextrines in waterbehandeling is innovatief: deze adsorbens is afgekeken uit de luchtverfrisser-industrie, waar cyclodextrines worden toegepast om geur te adsorberen in de lucht. DEXSORB® biedt mogelijkheden tot hoge rendementen doordat grotere organische moleculen minder worden ingevangen dan bij actiefkool adsorptie. Daarnaast kan DEXSORB® in-situ geregenereerd worden met methanol, op kamertemperatuur. De CO₂-footprint is daarmee waarschijnlijk lager dan bij GAK. Het DEXfilter kan daarmee bijdragen aan de geneesmiddelenverwijderingsambities van de watersector met een beperkte CO₂-footprint.

Het DEXfilter is een opstroom mengkolom waaraan DEXSORB® korrels worden gedoseerd. Met een dosering van 200 mg DEXSORB®/l verwijderd het DEXfilter 75 tot 80 % van de 7 best verwijderde gidsstoffen. Dat is een verwijdering van 70 tot 75 % over de gehele rwzi bij een behandeling van 80 % van het jaardebiet.

De behandelkosten van het DEXfilter (0,12 - 0,16 EUR/m³) kunnen goed concurreren met de referentie-techniek O₃-zandfiltratie. Ook bij een hogere DEXSORB® dosering blijven de kosten competitief (0,17 - 0,24 EUR/m³). Daarnaast is de CO₂-footprint (23 tot 49 g CO₂/m³) ook zeer gunstig vergeleken met de referentietechnieken. Dat komt onder andere door het feit dat DEXSORB® grotendeels bestaat uit biobased maiszetmeel. Bovendien vindt de regeneratie plaats op kamertemperatuur, in tegenstelling tot GAK.

De haalbaarheidsstudie geeft aanleiding tot een pilotonderzoek in een vervolgfase. Nieuwe ontwikkelingen in granulair DEXSORB® maken het nu mogelijk een vastbedfilter systeem te bedrijven in plaats van in een opstroom mengkolom, zoals in deze studie. Een vastbedfilter kent een aantal voordelen: het verwijderingsrendement is naar verwachting hoger en het procesontwerp wordt eenvoudiger met minder onderdelen en tanks. Het nieuwe vastbedfilterontwerp wordt uitgewerkt in het plan van aanpak van een pilotonderzoek.

Joost Buntsma
Directeur STOWA

2

SAMENVATTING

Adsorptie is één van de mogelijke mechanismen om microverontreinigingen uit (afval)water te verwijderen. Deze haalbaarheidsstudie gaat over een specifiek type adsorbens: cyclodextrine. De toepassing van cyclodextrines als vaste stof met een groot intern oppervlak maakt dit materiaal interessant als adsorptiemiddel in waterbehandeling. Deze toepassing is innovatief: deze adsorbens is afgekeken uit de luchtverfrisser-industrie, waar cyclodextrines worden toegepast om geur te adsorberen in de lucht. Gepolymeriseerde cyclodextrines voor in waterbehandeling worden inmiddels op de markt gebracht door een spin-off van Cornell University, genaamd CycloPure. Het adsorptiemiddel wordt op de markt gezet onder de naam DEXSORB®. DEXSORB® biedt mogelijkheden tot hoge verwijderingsrendementen doordat de competitie van geneesmiddelen met grotere organische moleculen minder is dan bij actief kool adsorptie. Daarnaast kan DEXSORB® in-situ geregenereerd worden met methanol, op kamertemperatuur. Vanwege deze voordelen is in 2016 is een samenwerkingsproject van Waternet, Technische Universiteit Delft (TUD), Witteveen+Bos, en CycloPure gestart onder de STOWA-vlag om te onderzoeken of DEXSORB® een oplossing kan vormen voor het verwijderen van organische microverontreinigingen bij Nederlandse rwzi's. Het project omhelst een ontwikkelingstraject van een DEXfilter tot een 'proven technology'.

Dit rapport gaat in op de systeemkeuze en de praktische mogelijkheden van het *DEXfilter* in een praktijkschaalinstallatie. Het *DEXfilter* is een zuiveringsconcept op basis van DEXSORB®. Het *DEXfilter* is gebaseerd op een opstroomkolom/contacttank concept waarbij DEXSORB® afgescheiden worden van het behandelde water met lamellenscheiding. Regeneratie van verzadigde DEXSORB® vindt ter plekke plaats met methanol op kamertemperatuur. Het methanol wordt meerdere malen gebruikt en wordt vervolgens met organic solvent resistente nanofiltratie geregenereerd. Het geregenereerde DEXSORB wordt weer terug het proces ingebracht in de opstroomkolom om geneesmiddelen te verwijderen.

De haalbaarheidsstudie concludeert dat DEXSORB® goed kan concurreren met de referentietechnieken zoals PACAS, O3-Zand en GAK. De kwantitatieve beoordelingsmatrix is gepresenteerd in tabel 2.1.

TABEL 2.1 RESULTAAT KWANTITATIEVE BEOORDELINGSMATRIX, IN VERGELIJKING MET DE REFERENTIE-TECHNIEKEN

Parameter	Eenheid	PACAS	O3-ZF	GAC	DEXfilter
CO ₂ -footprint	g CO ₂ /m ³ behandeld water	116	119	325	23 - 49
kosten	EUR/m ³ behandeld	0,05	0,17	0,26	0,12 - 0,16
verwijderingsrendement (beste 7 van de 11 gisstoffen)	%	70-75	80-85	80-85	70 - 75

De haalbaarheidsstudie toont aan dat de toepassing van DEXSORB® de volgende voordelen heeft:

1. *Goede verwijdering gidsstoffen.* Labonderzoek heeft aangetoond dat DEXSORB® hoge verwijderings-rendementen kan halen van de gidsstoffen met een hoge adsorptiekinetiek. In het fullscale ontwerp is uitgegaan van een dosering van 200 mg/l met een contacttijd van 15 minuten. Deze configuratie verwijdert naar verwachting ongeveer 75- 80 % van 7 best verwijderde gidsstoffen. Dat is circa 70 - 75 % over de gehele rwzi. Door de dosering te verhogen zijn rendementen tot 95 % haalbaar. De contacttijd is minder van invloed op het rendement: de snelle adsorptiekinetiek van DEXSORB® maakt dat een langere contacttijd minder impact heeft dan de dosering verhogen. Daarnaast adsorbeert DEXSORB® een brede groep gidsstoffen goed tot zeer goed: anionische, kationische, zwitterionische, neutrale en hydrofobe geneesmiddelen. Sterk hydrofiele én kleine gidsstoffen worden minder goed verwijderd;
2. *Bijvangst van PFAS.* Pilotonderzoek in de VS heeft aangetoond dat het cyclodextrine adsorbens zeer goed PFAS kan verwijderen (> 95 %) uit grondwater. Gezien de recente ontwikkelingen en aandacht voor PFAS is dit een gunstige bijvangst. Kanttekening is wel dat in de VS DEXSORB+® wordt gebruikt, dat speciaal is toegespitst is op PFAS verwijdering. DEXSORB® is een mengsel van DEXSORB+®. Uit pilotonderzoek moet de exacte PFAS verwijdering op Nederlands rioolwater blijken;
3. *In-situ regeneratie is mogelijk.* Een belangrijk voordeel van het DEXfilter is dat de adsorbens on-site kan worden geregenereerd met methanol, op kamertemperatuur. Dit scheelt transport- en energiekosten en is daarmee duurzamer dan de regeneratie van actief kool. Dit is terug te zien in de lage CO₂-footprint;
4. *Het DEXfilter is kosteneffectief.* De zuiveringskosten van het DEXfilter zijn 0,12 tot 0,16 EUR/m³, Dat ligt tussen PACAS en O₃-zandfiltratie en is 0,10 tot 0,16 euro lager dan GAK. Ook wanneer een hogere dosering (300 mg DEXSORB®/l) wordt gehanteerd of meer geregenereerd moet worden, blijven de kosten vergelijkbaar met O₃-zandfiltratie of GAC, namelijk 0,17 tot 0,26 EUR/m³;
5. *Het DEXfilter is een duurzaam alternatief.* DEXfilter is een duurzaam alternatief in vergelijking met de referentietechnieken. Het heeft een zeer lage CO₂-footprint van 23 en 49 g CO₂/m³. Dit is twee tot vijf keer lager dan de laagste referentietechniek PACAS met 116 g CO₂/m³. Het grote bereik in de CO₂-footprint komt met name door de onzekere aannames in de methanolregeneratie. Daarom is een range aangegeven. In de bepaling is geen rekening gehouden met de inzet van biobased methanol. In dat geval zou de CO₂-footprint nog lager zijn.

De bevindingen uit de haalbaarheidsstudie geven aanleiding tot een pilotonderzoek in een vervolgfase. Zodoende kunnen de dominante aannames uit de haalbaarheidsstudie worden getoetst aan de praktijk. Door nieuwe ontwikkelingen (sinds het uitvoeren van de studie) in granulair DEXSORB® is het nu mogelijk DEXSORB® in een vastbedfilter systeem te bedrijven met neerwaartse stroom in plaats van in een opstroom mengkolom zoals beschreven in deze haalbaarheidsstudie. Een vastbedfilter kent een aantal voordelen ten opzichte van een opstroomkolom: het verwijderingsrendement is naar verwachting hoger en het procesontwerp wordt eenvoudiger met minder onderdelen en tanks. Dit laatste heeft waarschijnlijk ook lagere kosten tot gevolg. De CO₂-footprint verandert naar verwachting niet, omdat deze grotendeels afhankelijk is van de regeneratie. Aandachtspunten van een vastbedfilter zijn de standtijd en terugspoelfrequentie van het filter. De standtijd bepaalt namelijk de regeneratiefrequentie en daarmee ook operationele lasten en CO₂-footprint. De terugspoelfrequentie heeft impact op de bedrijfsvoering van de rwzi. De frequentie is waarschijnlijk vergelijkbaar met actiefkool vastbedfilters. Het nieuwe vastbedfilterontwerp wordt in detail uitgewerkt in het plan van aanpak van een pilotonderzoek.

DE STOWA IN HET KORT

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

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

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

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

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

De grondbeginselen van STOWA zijn verwoord in onze missie:

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

HAALBAARHEIDSTUDIE DEXFILTER: INNOVATIE IN ADSORBENTIA

INHOUD

1	TEN GELEIDE	
2	SAMENVATTING	
	DE STOWA IN HET KORT	
3	INTRODUCTIE	1
3.1	Doelstelling	1
3.2	Tijddlijn samenwerkingsproject DEXSORB®	2
3.2.1	Extra labonderzoek	2
3.3	Leeswijzer	2
4	DE TECHNIEK	4
4.1	Cyclodextrine, de actieve stof van DEXSORB®	4
4.2	DEXfilter concept	5
4.2.1	Behandeling van de waterlijn met DEXSORB®	6
4.2.2	DEXSORB® regeneratie	7
4.2.3	Verzadigd methanol regeneratie	9
5	TECHNOLOGY READINESS LEVEL	11
6	DIMENSIONERINGSGRONDSLAGEN	13
6.1	Processchema	13
6.2	Behandeling van de waterlijn met DEXSORB®	14
6.3	DEXSORB® regeneratie	14
6.4	Methanol regeneratie	15

7	KWANTITATIEVE BEOORDELING	16
7.1	Resultaat kwantitatieve beoordelingsmatrix	16
7.2	Uitwerking kwantitatieve beoordelingsmatrix	17
7.2.1	Uitgangspunten	17
7.2.2	Verwijderingsrendement per gidsstof	17
7.2.3	Verbruik hulpstoffen en chemicaliën	21
7.2.4	Energieverbruik	23
7.2.5	Slibproductie	23
7.2.6	Spoelwaterverbruik	23
7.2.7	CO ₂ footprint conform model	24
7.2.8	Filtraatkwaliteit en effecten op ecotoxiciteit	25
7.2.9	Kostenberekening	26
7.3	Gevoeligheidsanalyse kostenraming	28
7.3.1	Impact hogere DEXSORB® dosering	28
7.3.2	Impact intensievere regeneratie	29
8	INPASSING IN DE NEDERLANDSE ZUIVERINGSPRAKTIJK	31
8.1	Bedrijfsvoering	31
8.1.1	Effluentkwaliteit	31
8.1.2	Slibproductie	31
8.1.3	Chemicaliën en energiegebruik	31
8.2	Fysieke inpassing	31
8.3	Geschikte rwzi's in Nederland	32
9	DOORKIJK OP PILOTOPSTELLING (VASTBEDFILTER)	33
10	REFERENTIES	35
BIJLAGE 1	GIDSSTOFFEN CONCENTRATIE	37

3

INTRODUCTIE

Adsorptie is één van de mogelijke mechanismen om microverontreinigingen uit (afval)water te verwijderen. Deze haalbaarheidsstudie gaat over een specifiek type adsorbens: cyclodextrine. Dit is geen nieuw product. Al langere tijd worden cyclodextrines in verschillende sectoren toegepast, zoals in de medische industrie en geurbehandeling (Hedges, 1998) (US Patentnr. US5714137A, 1994) (Kurkov & Loftsson, 2012). De toepassing van cyclodextrines als vaste stof met een groot intern oppervlak is een recente ontwikkeling, waardoor deze materialen interessant worden als adsorptiemiddel in waterbehandeling. In 2016 publiceerden onderzoekers aan Cornell University een onderzoek naar de toepassing van cyclodextrines in waterbehandeling voor het verwijderen van microverontreinigingen (Alaaeddin Alsbaiee, 2016). Dit onderzoek concludeerde dat gepolymeriseerde cyclodextrines met een groot intern oppervlak een effectief en duurzaam alternatief kunnen zijn voor bestaande adsorptiemiddelen zoals actiefkool.

Gepolymeriseerde cyclodextrines worden inmiddels op de markt gebracht door een spin-off van Cornell University, genaamd CycloPure. Het adsorptiemiddel wordt op de markt gezet onder de naam DEXSORB®. DEXSORB® biedt mogelijkheden tot hoge verwijderingsrendementen doordat de competitie van geneesmiddelen met grotere organische moleculen minder is dan bij actiefkool adsorptie. Daarnaast is DEXSORB® een potentieel interessant adsorptiemiddel omdat het effectief ter plaatse (*in situ*) op kamertemperatuur geregenereerd kan worden geregenereerd wanneer het verzadigd is. Dit scheelt transport- en energiekosten en is daarmee waarschijnlijk duurzamer dan de regeneratie van actief kool.

3.1 DOELSTELLING

Dit rapport gaat in op de systeemkeuze en de praktische mogelijkheden van het *DEXfilter* in een praktijkschaalinstallatie. Het *DEXfilter* is een zuiveringsconcept op basis van DEXSORB®. De haalbaarheid van het *DEXfilter* wordt beoordeeld op de volgende aspecten:

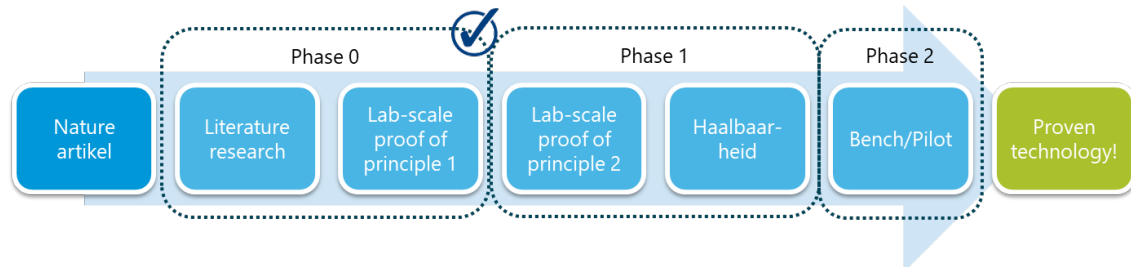
- CO₂-footprint;
- operationele en investeringskosten per m³ behandeld water;
- verwijderingsrendement van microverontreinigingen;
- ecotoxicologische aspecten;
- een TRL-7 moet binnen 7 jaar haalbaar zijn;
- inpasbaarheid in de Nederlandse zuiveringspraktijk.

Ter onderbouwing van de haalbaarheidsbeoordeling is eerst een schetsontwerp gemaakt voor een praktijkschaal *DEXfilter*. Op basis van de uitkomsten van deze studie wordt besloten om te starten met de volgende fase (Fase 2) in het onderzoek naar DEXSORB®: het pilotonderzoek (zie paragraaf 3.2)

3.2 TIJDLIJN SAMENWERKINGSPROJECT DEXSORB®

In 2016 is een samenwerkingsproject van Waternet, Technische Universiteit Delft (TUD), Witteveen+Bos, en CycloPure gestart onder de STOWA-vlag om te onderzoeken of DEXSORB® een oplossing kan vormen voor het verwijderen van microverontreinigingen bij Nederlandse rwzi's. Het project omhelst een ontwikkelingstraject van een DEXfilter tot een 'proven technology'. De fasering van het ontwikkelingstraject is in de afbeelding hieronder weergegeven.

AFBEELDING 3.1 ONTWIKKELINGSTRAJECT VAN HET DEXFILTER TOT EEN PROVEN TECHNOLOGY



Voorafgaand aan deze STOWA haalbaarheidsstudie is in 'Phase 0' een literatuuronderzoek en laboratoriumonderzoek uitgevoerd. Dit onderzoek is als MSc-scriptie uitgevoerd op de TU Delft (Spit, 2019). Hieruit kwam naar voren dat DEXSORB® een hoog verwijderingsrendement had voor positief geladen microverontreinigingen. Daarnaast bleek dat regeneratie voor de gidsstoffen net zo effectief is als in het Amerikaanse onderzoek (Alaaeddin Alsaiee, 2016). Het schoot echter tekort in de verwijdering van negatief geladen microverontreinigingen. Door het polymerisatieproces aan te passen, heeft CycloPure nadien een nieuw materiaal geproduceerd om beter negatief geladen microverontreinigingen te adsorberen. Het TUD stage labonderzoek (Spit, 2019) bij Waternet en Witteveen+Bos in fase 1 heeft aangetoond dat dit nieuwe materiaal ook negatief geladen microverontreinigingen beter adsorbeert. Dit rapport, de haalbaarheidsstudie, is de afronding van fase 1 van het samenwerkingsproject.

3.2.1 EXTRA LABONDERZOEK

In 2021 heeft het projectteam extra labonderzoek naar het verwijderingsrendement van DEXSORB® laten uitvoeren door Het Waterlaboratorium (HWL), met een doseerreeks tot 400 mg/l. Het stageonderzoek werkte met doseringen tot 50 mg/l. Extrapolatie van de resultaten uit het stageonderzoek duidde erop dat de verwijdering bij doseringen hoger dan 50 mg/l de STOWA richtlijn van > 70 % verwijdering zou kunnen halen. HWL heeft dit bevestigd met labresultaten van DEXSORB® doseringen van 50 tot en met 400 mg/l op rwzi Horstermeer effluent. De bevindingen in dit rapport zijn op basis van deze resultaten aangepast.

3.3 LEESWIJZER

Deze haalbaarheidsstudie is geschreven in het kader van het onderzoeksprogramma *microverontreinigingen uit afvalwater*, een programma van STOWA en het Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat. De studie volgt de opzet zoals beschreven in de *STOWA-richtlijnen haalbaarheidsstudie* die in april 2019 door de STOWA verstrekt zijn. In de rest van het document wordt naar deze richtlijnen verwezen als de STOWA-richtlijnen. De haalbaarheid van het DEXfilter is uitgebreid onderbouwd en gerapporteerd. De uitgangspunten voor CO₂-berekeningen en kostenberekeningen zijn, waar mogelijk en van toepassing, overgenomen uit het door STOWA verstrekte CO₂-berekeningsmodel, versie 5.

In hoofdstuk 4 wordt het globale werkingsmechanisme van de techniek beschreven. Hoofdstuk 5 geeft aandacht aan de haalbaarheid van TRL 7 binnen een afzienbare tijd. Hoofdstuk 6 beschrijft de ontwerpgrondslagen van een praktijkschaalinstallatie. Hoofdstuk 7 beoordeelt het DEXfilter op de door STOWA vereiste aspecten: CO₂-footprint, kosten, verwijdering van microverontreinigingen en vermindering van ecotoxicologische risico's. Dit hoofdstuk wordt afgesloten met een gevoeligheidsanalyse voor de dominante aannames die zijn gemaakt in het ontwerp. In de hoofdstuk 8 wordt de inpasbaarheid van DEXfilter binnen de Nederlandse zuiveringspraktijk besproken. Het laatste hoofdstuk (9) geeft een doorkijk op het ontwerp van het eventueel volgende pilotonderzoek (na goedkeuring haalbaarheidsstudie).

4

DE TECHNIEK

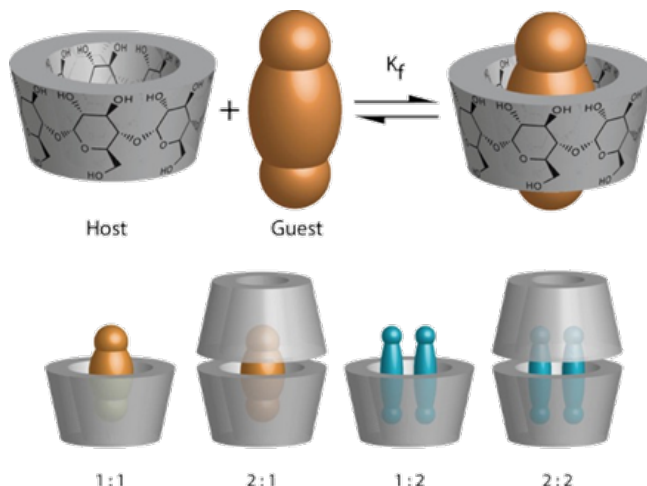
De kern van het DEXfilter is het adsorptiemiddel DEXSORB®. De eigenschappen en ontwikkeling hiervan wordt nader toegelicht in paragraaf 4.1. Uitgebreidere achtergrondinformatie hierover is te lezen in het stagerapport uit fase 0 (Spit, 2019). Het DEXfilter concept wordt beschreven in paragraaf 4.2.

4.1 CYCLODEXTRINE, DE ACTIEVE STOF VAN DEXSORB®

Het onderzoek naar de toepassing van cyclodextrines voor waterbehandeling is gestart aan Cornell University. Het eerste artikel hierover verscheen in 2016 (Alaaeddin Alsbaiee, 2016). Cyclodextrines zijn cyclische verbindingen van glucosemoleculen. Deze worden geproduceerd uit maiszetmeel: een biobased, hernieuwbaar materiaal. Er bestaan meerdere vormen α , β en γ , die uit respectievelijk 6, 7 of 8 glucosemoleculen bestaan. α -cyclodextrine bleek de geschikte vorm voor de verwijdering van microverontreinigingen te zijn. De verbindingen, grafisch weergegeven in afbeelding 4.1, zien eruit als een bekertje (een *cup*) die aan de binnenzijde apolair is en aan de buitenzijde polair. De cup dient als gastheer (*host*) die onder andere apolaire verbindingen (zoals organische microverontreinigingen) in water aan zich kan binden. Deze binding tussen gastheer en gast wordt ook wel een *guest-host complex* genoemd. Organische moleculen die groter zijn dan microverontreinigingen passen fysiek niet in het bekertje, waardoor substantieel minder verstopping/competitie plaatsvindt dan bij actiefkool waar dit uitsluitingsmechanisme op basis van molecuulgrootte geen rol speelt. Dit maakt dat de cyclodextrines minder snel verzadigd raken door andere opgeloste organische stoffen dan bijvoorbeeld actief kool.

Voor de toepassing van cyclodextrines bij waterbehandeling worden polymeren van cyclodextrines gemaakt met behulp van 'crosslinkers'. Door de keuze voor het type crosslinker, kunnen verschillende eigenschappen worden gegeven aan het polymeer. Zo kan gepolymeriseerd cyclodextrine geschikt worden gemaakt voor specifieke toepassingen. In dit geval is de α -cyclodextrine verbonden met stijve groepen, waardoor een poreus cyclodextrine polymeer wordt verkregen. De crosslinkers beslaan maar een zeer klein percentage van het totale adsorbens, waardoor de duurzaamheidsimpact van de productie hiervan met een zekerheid grenzende waarschijnlijkheid meevalt (zie paragraaf 7.2.7). De meest effectieve behandeling zou met de losse moleculen (monomeren) zijn, wat lastig als zuiveringsstap in een praktijk-schaalzuivering te implementeren is. Door het huidige poreuze polymeer ontstaat een vaste stof met een groot oppervlak waardoor zoveel mogelijk reactietijd en efficiëntie behouden blijft van de losse cupjes én een werkbare zuiveringsstap mogelijk is. Dit polymeer wordt in Amerika als veilig genoeg beschouwd voor toepassing in de drinkwaterbehandeling en wordt daarvoor al getest op semi-praktijkschaal.

AFBEELDING 4.1 WERKING CYCLODEXTRINES IN VERWIJDERING MICROVERONTREINIGINGEN (AFBEELDING AFKOMSTIG UIT TU-DELFT PRESENTATIE)



ONTWIKKELING DEXSORB®

Na de eerste onderzoeken aan Cornell University en Northwestern University, is de spin-off CycloPure verder gegaan met ontwikkeling van verschillende polymeren onder de naam DEXSORB®. De toepassing van verschillende varianten van DEXSORB® op rwzi-effluent is in Nederland op labschaal onderzocht door Waternet, Witteveen+Bos en CycloPure aan de TU Delft. De uitgebreide literatuurstudie en labresultaten zijn te lezen in (Schijfsma, 2019), (Spit, 2019) en paragraaf 7.2.2. De resultaten van deze onderzoeken zijn gebruikt als input voor deze haalbaarheidsstudie. Het onderzoek aan Cornell en Northwestern University gaat inmiddels door met fundamenteel onderzoek op het gebied van polymeerchemie naar de stoffe-eigenschappen en verwijderingseigenschappen en hoe deze verbeterd en geoptimaliseerd kunnen worden.

Ook CycloPure is hard aan het ontwikkelen. Zij zijn momenteel de korrelvorming aan het verbeteren waardoor sterke, schuur-resistente korrels beschikbaar komen die een zo hoog mogelijk contactoppervlak behouden. Dit loopt onder andere in samenwerking met een grote Europese polymeerfabrikant die daarna ook de productie kan gaan opschalen. Daarnaast zijn ze bezig om de regeneratie verder te ontwikkelen en te testen. Verder worden nu op verschillende drinkwaterzuiveringen in Amerika (pilot)testen uitgevoerd met het materiaal, met de focus op PFAS-verwijdering. Hier wordt ervaring opgedaan met het toepassen van DEXSORB® in continue vastbedfilters.

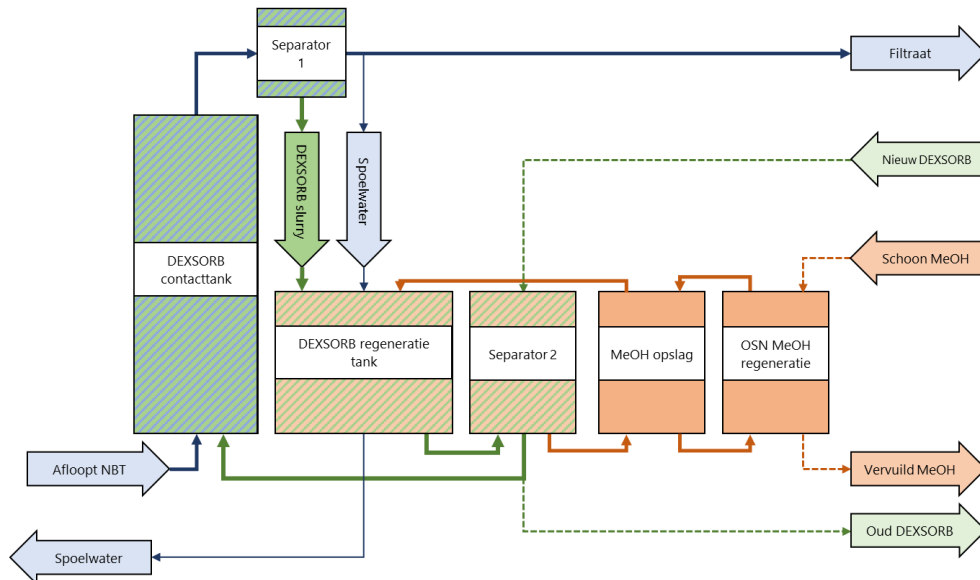
4.2 DEXFILTER CONCEPT

Het filterconcept bestaat uit drie hoofdonderdelen die weergegeven zijn in afbeelding 4.2: behandeling van de waterlijn (blauwe lijn), regeneratie van het DEXSORB® (oranje lijn) en regeneratie van de methanol-oplossing (rode lijn). De uitgebreide uitwerking per stap wordt hieronder nader uitgewerkt:

- het water wordt in een contacttank gemengd met cyclodextrine korrels. Na de contacttijd haalt een afscheider (bijvoorbeeld lamellenscheiding, hieronder weergegeven als 'separator 1', de korrels uit de hoofdstroom (paragraaf 4.2.1);
- de gescheiden korrels worden geregenereerd met een methanol/zoutoplossing. Vervolgens worden de cyclodextrine korrels gescheiden van methanol met een lamellenafscheider (hieronder weergegeven als 'separator 2') waarna ze worden teruggevoerd naar de hoofdstroom (paragraaf 4.2.2);

na verloop van tijd is de methanol-oplossing verzadigd. De verzadigde methanol-oplossing kan ter plaatse opgezuiverd en hergebruikt worden, waardoor maar een kleine hoeveelheid concentraat verwijderd hoeft te worden (paragraaf 4.2.3).

AFBEELDING 4.2 DRIE HOOFDONDERDELEN MET BEHANDELLEN VAN DE WATERLIJN (BLAUW); REGENERATIE VAN DEXSORB® (GROEN); REGENERATIE VAN DE METHANOLOPLOSSING (ORANJE)



4.2.1 BEHANDELING VAN DE WATERLIJN MET DEXSORB®

Er zijn meerdere mogelijkheden om cyclodextrine als adsorbens te gebruiken voor de verwijdering van microverontreinigingen uit rwzi-effluent. Een voorbeeld is een granulair vastbedfilter, zoals bijvoorbeeld het 1-STEP® filter. Dergelijke filters vereisen regelmatige, actieve terugspoeling om opbouw van een filtercake te voorkomen. Door deze opbouw loopt de filtratiecapaciteit terug. Een ander voorbeeld is met opstroom mengkolom/contactator waar deze studie vanuit is gegaan.

De DEXSORB® korrels zijn, zoals genoemd, nog in ontwikkeling, dus de hardheid is niet te garanderen. In een vastbed- of continu filtervorm zijn de korrels in een redelijke hoge dichtheid/concentratie aanwezig, waardoor de korreltjes vaak met elkaar in contact zijn in het filterbed. Dit zorgt voor onderling schuren waardoor het materiaal sneller zou slijten. In een continu filter is deze zogenaamde *shear stress* sterker dan in een vastbedfilter, maar vanwege deze onzekere hardheid is nu gekozen voor nog mildere vorm van menging, in de vorm van een gemengde opstroomkolom/contacttank, waarbij het adsorptiemateriaal met het water mee stroomt (verblijftijd van de korrels is gelijk aan verblijftijd van water). Verdergaand onderzoek met de nieuwe generatie korrels mét verbeterde hardheid moet aantonen of vastbedfiltratie haalbaar is, aangezien ze operationeel simpeler zijn, een compactere footprint opleveren én lagere kosten met zich meebrengen (een vastbedfilter heeft minder volume nodig omdat de korrels dichter op elkaar kunnen blijven én het heeft geen aparte bezinkinrichting nodig heeft). Dit brengt de kosten behoorlijk naar beneden. Optioneel bestaat er een mogelijkheid om DEXSORB® toe te passen in vervangbare kolommen. Wanneer de adsorbent verzadigd is kunnen de kolommen van het rwzi worden afgekoppeld en vervoerd worden naar een andere locatie waar de adsorbent geregenereerd wordt met methanol. Op deze manier kan adsorptie en regeneratie proces gescheiden worden uitgevoerd.

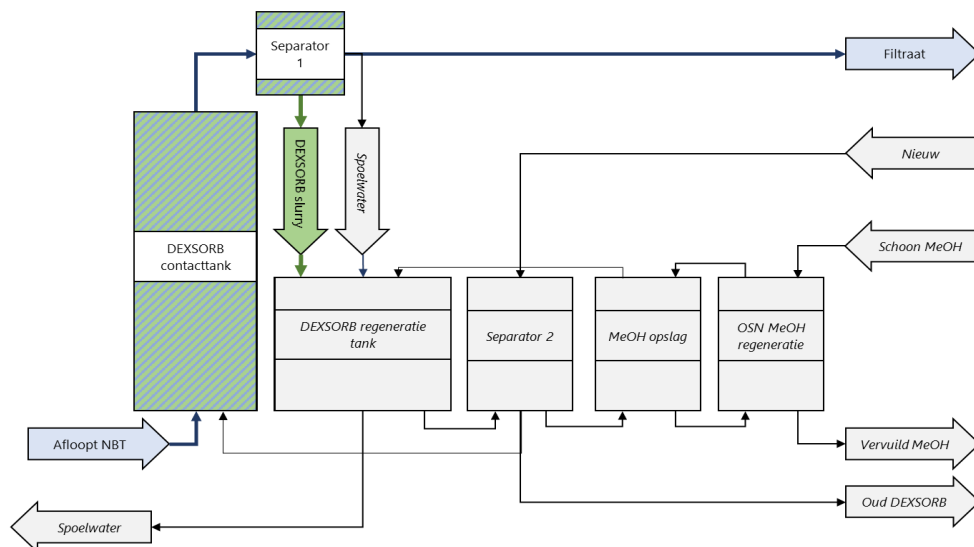
Gebruik van het woord ‘filter’

Ondanks dat, technisch gezien, een contactor met separator geen filter is, wordt in dit rapport bewust het woord filter gebruikt: de gehele installatie is een nageschakeld ‘filter’ voor microverontreinigingen én het ideaalbeeld is dat, op termijn, naar een vastbedopstelling wordt toegewerkt.

In dit ontwerp met opstroomende contacttank is ervan uitgegaan dat de korrels (debietsproportioneel) bij de ingang van de contacttank aan het water worden toegevoegd en daarna met het water worden meegevoerd naar een afscheider (*Separator 1*). Dit wordt nader toegelicht in hoofdstuk 6. In deze haalbaarheidsstudie is uitgegaan van een lamellenafscheider. Doordat in de contactor met ruim voldoende contacttijd en daarmee fysieke ruimte rekening is gehouden zal slijtage/schuren tot een minimum beperkt zijn.

De behandeling van de waterlijn is weergegeven in afbeelding 4.3. Separator 1 scheidt het water en de DEXSORB®-korrels. De korrels worden in het buffervolume van Separator 1 zo goed mogelijk geconcentreerd tot een slurry, die vervolgens wordt geregenereerd (zie paragraaf 4.2.2.). Het filtraat wordt opgemengd met het onbehandelde deel van het ANBT-water, waarna dit gemengde effluent geloosd kan worden. Een klein deel van het schone, niet met microverontreinigingen belaste filtraat wordt hergebruikt als spoelwater (zie paragraaf 4.2.2.).

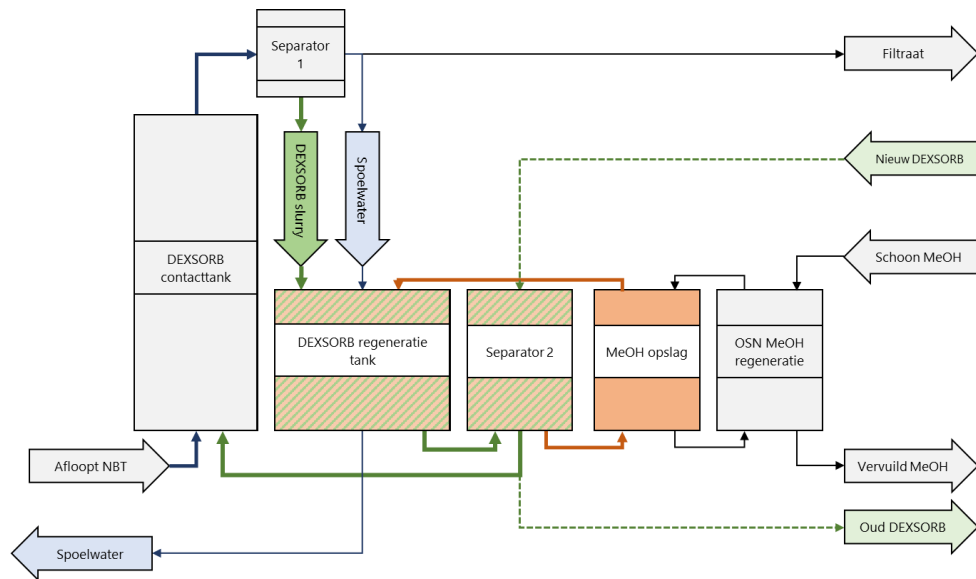
AFBEELDING 4.3 BEHANDELING VAN DE WATERLIJN MET DEXSORB® IS HIER AANGEGEVEN IN KLEUR IN HET BLOKSCHEMA



4.2.2 DEXSORB® REGENERATIE

Door adsorptie van microverontreinigingen raken de korrels verzadigd, dus daarom is regelmatige regeneratie nodig. Er is nu van uitgegaan dat de afgescheiden korrels na elke filtratierun (dus iedere keer dat ze weer uit de contacttank stromen) worden geregenereerd. In praktijk zal dit waarschijnlijk zeer veel minder frequent nodig zijn, maar er is gekozen voor een conservatieve aanpak. Afbeelding 4.4 geeft een overzicht van het DEXSORB® regeneratie lijn. De korrels worden kort opgeslagen in het buffervolume onderin *Separator 1*. Vanuit hier worden de korrels batchgewijs gevoed aan de regeneratie contactor.

AFBEELDING 4.4 DEXSORB® REGENERATIE LIJN IS IN KLEUR AANGEGEVEN IN HET BLOKKENSHEMA



In de regeneratie-contactor wordt DEXSORB® geregenereerd met een methanol-zoutoplossing als extractiemiddel. Een methanol-zoutoplossing is uit Amerikaans onderzoek als meest effectief naar voren gekomen. Het is een mengsel van methanol met zouten, vergelijkbaar met wat er voor regeneratie van sommige ionenwisselaar harsen (IEX)¹ wordt gebruikt. Het is een mengsel dat makkelijk te verkrijgen is en ook weer goed op te zuiveren/zuiveren is (zie hieronder). Nadeel van methanol is dat gebruik ervan risico's met zich meebrengt met betrekking tot explosie- en brandgevaar. Alle onderdelen die met het onverdunde methanol in aanraking komen² bevinden zich in een ATEX-zone. Doordat de DEXSORB®-slurry een hoge regeneratie-frequentie heeft, zijn ook de vereiste contactvolumes beperkt van de regeneratie-tank en de tweede separator.

In de DEXSORB®-regeneratie tank wordt de slurry eerst (gravitair) ontwaterd, waardoor zoveel mogelijk water wegloopt via de spoelwaterleiding, welke terugvoert naar de hoofdzuivering. Vervolgens wordt vanuit de methanolopslag de methanol-zoutoplossing in de regeneratie tank gebracht en gemengd met de korrels. De microverontreinigingen laten los (desorberen) omdat de affiniteit van de meeste microverontreinigingen met DEXSORB® minder sterk is dan voor methanol, waarna ze in de methanol achterblijven. Na regeneratie blijft de verwijderingsefficiëntie van het DEXSORB® vrijwel gelijk (Alaaeddin Alsaiee, 2016). Ondanks dat er weinig tot geen verlies van verwijderingsefficiëntie is, is voorzien in afvoeren van oud DEXSORB® en bijvoegen van schoon adsorbens. De reden hierachter wordt in paragraaf 6.3 nader toegelicht.

Er zijn een aantal methanol opslagtanks voorzien (op het processchema weergegeven als 1 tank) om methanol in aflopende mate van vervuiling te kunnen (her)gebruiken. Er wordt eerst gespoeld met een relatief vervuild methanol, waarna een tweede of derde spoeling met schonere methanol-oplossing gedaan kan worden. Als de methanol-oplossing te vervuild is geworden met microverontreinigingen om nog voldoende regeneratie te realiseren, dan wordt deze in de methanol-regeneratie cyclus schoongemaakt (zie paragraaf 4.2.3). Tussen de spoelcycli wordt het DEXSORB® en het methanol van elkaar gescheiden met een tweede lamellenscheider (*Separator 2*).

- 1 Normaliter gebruikt IEX een zoutoplossing, voor e.g. PFAS-behandeling met regeneereerbaar IEX-hars wordt een mengsel met methanol aangeraden door bijvoorbeeld de Australische leverancier ECT2.
- 2 Regeneratie contactor, separator 2, methanol opslagtanks, methanol-regeneratie (OSN) etc.

Na de regeneratie met methanol wordt het DEXSORB® gespoeld met filtraatwater. Hierdoor worden restanten van het methanol voldoende verdund om de ATEX-omgeving veilig te kunnen verlaten. Dit spoelwater wordt naar de hoofdzuivering teruggebracht, waar het restje methanol in het actiefslibstelsysteem wordt afgebroken. De geregenereerde korrels worden via een tussenbuffer (niet weergegeven) teruggevoerd naar de hoofdstroom-contactator, eventuele aanvulling van vers DEXSORB® vindt ook plaats in deze buffer.

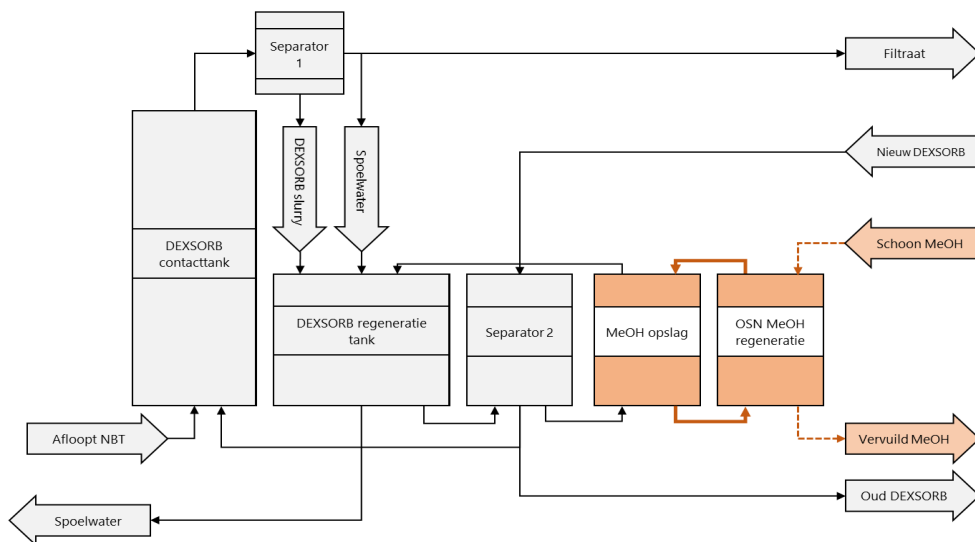
4.2.3 VERZADIGD METHANOL REGENERATIE

Deze haalbaarheidsstudie gaat uit van *liquid-liquid separation* techniek met gebruik van nanofiltratie om het methanol te hergebruiken. Zo kunnen flink kosten en CO₂-footprint bespaard worden in vergelijking met verbranding van verzadigde methanol waarbij semicontinu vers methanol aangevoerd moeten worden. Een ander alternatief voor methanol regeneratie zou destillatie kunnen zijn. Deze is echter energie intensiever dan nanofiltratie.

Nanofiltratie is een scheidingstechniek waar op basis van poriegrootte van het membraan moleculen worden doorgelaten of tegengehouden. Voor verwijdering van microverontreinigingen uit afvalwater wordt dit momenteel in een aantal STOWA projecten uitgewerkt en getest (onder andere Waterfabriek Wilp), met veelbelovende resultaten en hoge verwijderingsrendementen. Daarnaast is reiniging/terugwinning van organische oplosmiddelen met nanofiltratie ook een techniek die in de procestechnologie wordt toegepast onder de naam *Organic Solvent Nanofiltration*, afgekort tot OSN (Evonik, 2020). OSN past dezelfde filtratie-principes van 'normale' nanofiltratie toe, dus op basis van molecuulgrootte worden microverontreinigingen van de drager-vloeistof gescheiden, dit is onder andere aangetoond op basis van standaard 'molecular cut-off testen', zoals gewoon voor nanofiltratie (Davey, Low, Wirawan, & Patterson, 2017) (Marchetti, Solomon, Szekely, & Livingston, 2014). OSN is nog niet expliciet getest op microverontreinigingen, dit is dus een van de openstaande vragen voor in het vervolgtraject.

Afbeelding 4.5 is een weergave van het methanol regeneratie lijn in kleur aangegeven. Het product van nanofiltratie is een schone methanolstroom (het permeaat) en een klein volumestroom met een hoge concentratie microverontreinigingen (het concentraat; weergegeven als 'vervuild MeOH'). Het schone methanol wordt hergebruikt. De concentraatstroom kan worden opgeslagen en uiteindelijk verbrand worden. Methanol heeft een grote impact op de CO₂-footprint. Doordat het hier om een kleiner methanol volume gaat is de negatieve impact op de duurzaamheid en kosten substantieel lager dan het eenmalig gebruik van MeOH, omdat hier met een hoog regeneratie-percentages methanol vaker (her)gebruikt kan worden.

AFBEELDING 4.5 METHANOL REGENERATIE LIJN IS HIER MET KLEUR AANGEGEVEN IN HET BLOKKENSCHAME. OSN STAAT VOOR ORGANIC SOLVENT NANOFILTRATIE. DEZE FILTER IS BESTAND TEGEN METHANOL



5

TECHNOLOGY READINESS LEVEL

Binnen het onderzoeksprogramma is de eis gesteld dat de technologie binnen 7 jaar minimaal op demo-schaal toegepast (TRL 7) kan worden. Het concept van het DEXfilter is gebaseerd op een combinatie van een drietal bekende technieken:

- Adsorbentia in gemengde contacttanks;
- ionenwisselaars met regeneratie (onder andere voor PFAS-verwijdering);
- Organic solvent nanofiltratie.

De TRL van de deelsystemen is onder deze paragraaf uiteengezet. De TRL van de deelsystemen varieert van 6-7 tot 9. De toepassing van regenererbare cyclodextrines in het afvalwaterdomein heeft momenteel een TRL van 4. Het adsorptieproces van DEXSORB[®] is uitgebreider onderzocht dan de regeneratie, maar beiden zijn al op Nederlands afvalwater aangetoond. Hoge efficiëntie regeneratie over een aantal cycli is op labschaal in Nederland aangetoond op communaal afvalwater (Schijfsma, 2019). In Amerika is DEXSORB[®] op synthetisch afvalwater en grondwater uitgebreider getest (kleine pilotschaal) dan in Nederland, met vergelijkbare resultaten. Dit onderzoeksprogramma beoogt een optimalisatie en validatie op pilotschaal, waarna in relatief korte tijd naar demo/praktijkschaal kan worden gegaan binnen 7 jaar.

CONTACTTANK-ADSORBENTIA: TRL 9 OP BASIS VAN:

- op verschillende plaatsen worden fullscale adsorbens-contacttanks gebruikt voor verwijdering van kleur, DOC en organische (micro)verontreinigingen uit verschillende (industriële) waterstromen;
- hiervoor worden zowel actiefkool als ionenwisselaars gebruikt.

IONENWISSELAARS MET REGENERATIE: TRL 9 OP BASIS VAN:

- succesvolle fullscale toepassingen voor regeneratie van IEX in drinkwaterbehandeling;
- succesvolle fullscale toepassing van regeneratie met methanol/zout voor PFAS-verwijderende IEX-filters;
- succesvolle fullscale toepassingen in industriële afvalwaterbehandeling.

ORGANIC SOLVENT NANOFILTRATIE (OSN): TRL 6-7 OP BASIS VAN:

- toepassing van OSN in de biotechnologie voor verwijdering/terugwinning van antibiotica uit organische oplosmiddelen;
- succesvolle toepassing van OSN voor terugwinning/verwijdering van verschillende componenten uit organische oplosmiddelen in industriële context.

NANOFILTRATIE VOOR VERWIJDERING VAN MICROVERONTREINIGINGEN: TRL 7-8 OP BASIS VAN:

succesvolle toepassing van NF op onder andere de Waterfabriek Wilp.

DEXFILTER: TRL 3-5 OP BASIS VAN:

DEXfilter maakt gebruik van een combinatie van de vier bovengenoemde bekende en bewezen technieken, waar alleen het adsorptiemedium nieuw in is. De materiaaleigenschappen van de korrels kunnen nog geoptimaliseerd worden, waardoor vastbedfiltratie ook tot de mogelijkheden behoort. Dit maakt de toepassing mogelijk makkelijker en effectiever en sneller schaalbaar, waarmee TRL 7 waarschijnlijk is op redelijk korte termijn. In Amerika zijn sinds januari 2020 de eerste pilottesten gaande met een vastbedopstelling zonder terugspoeling. Deze worden uitgevoerd op ruwwater van een drinkwaterbedrijf om (organische) microverontreinigingen te verwijderen, met de focus op PFAS-verwijdering.

6

DIMENSIONERINGSGRONDSLAGEN

Dit hoofdstuk beschrijft het ontwerp van het DEXfilter op basis van de uitgangspunten zoals gegeven in tabel 1 in bijlage I van de STOWA-richtlijnen, waar nodig aangevuld met de gegevens uit het door STOWA aangeleverde model voor CO₂ footprint berekening³.

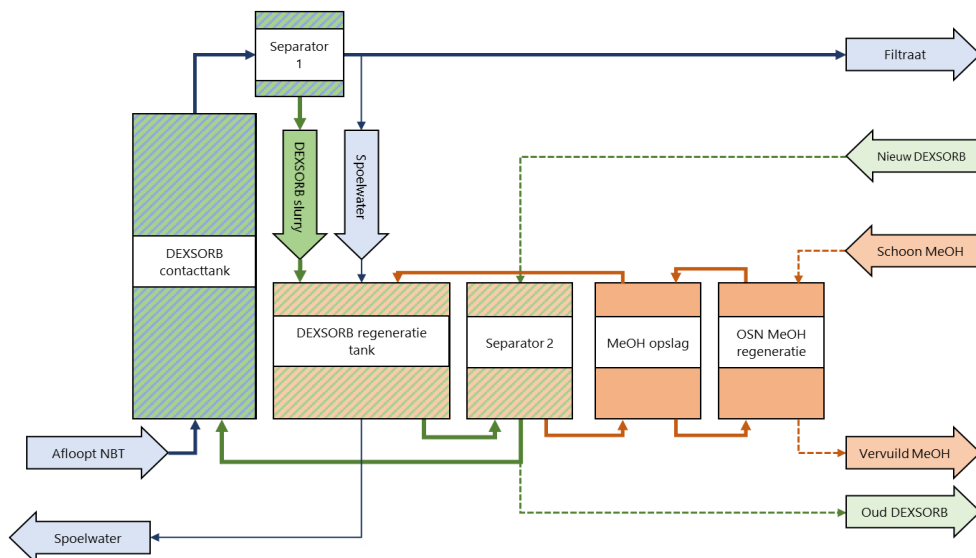
DISCLAIMER

De ontwerpsuitgangspunten en -criteria zijn gebaseerd op resultaten uit de laboratoriumtesten en de kleinschalige testen van de leverancier, gecombineerd met expert judgement. De resultaten van de drinkwater-pilottesten zijn hierin nog niet meegenomen, aangezien deze watermatrix significant verschilt. Gezien de TRL van 3-5 is naar beste vermogen het onderstaande ontwerp en bijbehorende kostenraming opgesteld, maar de grondslagen dienen in een vervolgfase nader uitgewerkt en geverifieerd te worden.

6.1 PROCESSHEMA

Het processchema is weergegeven in afbeelding 6.1. Het proces kan onderscheiden worden in 3 processen, namelijk behandeling van de waterlijn (blauw), regeneratie van DEXSORB® (groen) en terugwinning van de methanol-oplossing (oranje). Dit nageschakelde 'filter' behandelt het water uit de afloop van de nabezinktank (ANBT) en gebruikt DEXSORB® dat in-situ geregenereerd wordt.

AFBEELDING 6.1 BLOKSCHEMA DEXFILTER (IDENTIEK AAN AFBEELDING 2.2)



6.2 BEHANDELING VAN DE WATERLIJN MET DEXSORB®

Op basis van het labonderzoek is het aannemelijk dat een dosering van 200 mg/L (0,2 g/L) DEXSORB® voldoende verwijderingsrendement haalt bij de belangrijkste medicijnresten, bij een ingaande concentratie in de orde grootte van ng/l-µg/l (zie paragraaf 7.2.2). Dit is vertaald naar de praktijkschaal, zodat bij de ingang van de contacttank 0,2 g DEXSORB® gedoseerd wordt per liter aangevoerd water. Het DEXSORB® wordt semi-continu geregenereerd en opnieuw aangevoerd. Op basis van onderzoek met kleinschalige vastbedfilters (Éva Fenyvesia, 2020) en ongepubliceerde resultaten van de leverancier is 5 minuten contacttijd voldoende voor > 90 % verwijdering van diverse organische microverontreinigingen. Omdat in deze haalbaarheidsstudie een contacttank wordt gebruikt, is uitgegaan van 15 minuten contacttijd in de contactor om voldoende ruimte tussen de korrels te creëren om shear stress te voorkomen. Hierdoor gaat het materiaal langer mee en wordt uitspoeling tegengegaan. De bezinksnelheid is relevant voor het ontwerp van de separators. Deze is bepaald tijdens het labonderzoek (Schijfsma, 2019) met korrelgrootte van 425-500 µm, met een vroege, niet ge-optimaliseerde, variant van de korrels. Naar verwachting is de bezinksnelheid aanzienlijk hoger in de praktijk met een nieuw soort korrel en kan dus een effectievere, kleinere bezinker worden toegepast, of een volledige overstap gemaakt naar vastbedfiltratie. Er is in dit ontwerp uitgegaan van lamellenafscidders voor zowel Separator 1 als 2. Separator 1 is momenteel gedimensioneerd zodat een bezinktijd van circa 5 minuten is gerealiseerd.

- Cyclodextrine concentratie in de contactor 0,2 g/l.
- Verblijftijd in contactor 15 min.
- Volume contactor 260 m³.
- Aantal contactoren (staalbouw) 4 x 4,5 m diameter, 4,1 m hoog.
- Cyclodextrine bezinksnelheid 1 m/h.
- Separator 1 dimensies 75 m², á circa 2 m hoogte.
- Retentie separator 1: 100 %.

6.3 DEXSORB® REGENERATIE

In het laboratoriumonderzoek (Schijfsma, 2019) is een overmaat methanol gedoseerd (15 ml voor DEXSORB® dosering tussen de 0,5-50 mg/l), waarmee voldoende regeneratie haalbaar is. De labstudie had niet als doel om de regeneratie te optimaliseren, maar om het proof-of-principle aan te tonen. Daarom is er in deze haalbaarheidsstudie van uitgegaan dat er vanwege de semi-continue regeneratie van zowel het DEXSORB® als het methanol een relatief lagere belasting van het DEXSORB® gehanteerd wordt (het filter is dus nog niet compleet verzadigd voordat het wordt geregenereerd) waardoor ook een lagere regeneratie-verhouding toegepast kan worden. Er is nu aangenomen dat in continue operatie met geoptimaliseerd systeem gewerkt kan worden met een verhouding van 20L MeOH/kg DEXSORB®. Hoe dit in de praktijk werkt en of de gehanteerde verhouding reëel is op een fullscale installatie dient verder onderzocht te worden.

DEXSORB® uit de buffer onderin separator 1 wordt opgevangen in een regeneratie-tank. Hier wordt eerst het water afgelaten, waarna methanol wordt toegevoegd en gemengd. Afhankelijk van de vervuilingsgraad van de methanol-oplossing en de verzadiging van het DEXSORB® kan een tweede of derde contactcyclus met schoner methanol worden toegepast. Het methanol wordt vervolgens afgelaten, waarna het DEXSORB® wordt gespoeld, alvorens het terug te voeren naar de contactor. Het gebruikte methanol wordt een aantal keer hergebruikt voordat het geregenereerd wordt. Het spoelwater wordt teruggevoerd naar de hoofdzuivering.

- Methanol doseerverhouding 20 L meoh/kg DEXSORB®.
- Hoeveelheid methanol per regeneratieronde 1,9 m³.
- Spoelwater 1-3 % van totale waterstroom.
- Totale regeneratie-tijd 80 minuten.

6.4 METHANOL REGENERATIE

De cyclodextrines zijn een selectieve adsorbentia voor (organische)microverontreinigingen. Daarom is het aannemelijk dat na desorptie het methanol vrijwel uitsluitend microverontreinigingen bevat. Dit maakt een hogere recovery van de nanofiltratie mogelijk. Aangenomen is dat ruim 90 % van het methanol per cyclus kan worden teruggewonnen. In het referentie project waterfabriek Wilp wordt nanofiltratie toegepast met een recovery van 70 %. Dit is op basis van een geconcentreerde primaire stroom. Bij terugwinning van methanol via een secundaire stroom is er minder vervuiling dan het primaire stroom, waardoor hier een hogere recovery kan worden aangenomen. Er zijn specifieke nanofiltratie-toepassingen voor organische oplosmiddelen (organic solvent nanofiltration; OSN). Er is momenteel nog niet getest met de werkelijk haalbare filtratie-rendementen, dus dit uitgangspunt dient te worden uitgewerkt in de vervolgstap. Naast (organische)microverontreinigingen kan DEXSORB® ook PFAS te adsorberen. Het is nog niet onderzocht met welk rendement OSN PFAS kan verwijderen uit het methanol. De zeer geconcentreerde reststroom die na de nanofiltratie vrijkomt bevat alle geadsorbeerde microverontreinigingen. Deze kunnen verder nabehandeld worden. De alternatieven voor nabehandeling zijn niet nader beschouwd in deze studie. In de kostenraming van deze studie is er van uitgegaan dat het concentraat met geneesmiddelen wordt verbrand, uitgaande van verbrandingskosten voor PFAS-houdende afvalstromen.

- Nanofiltratie recovery 90 % op jaarbasis.
- Flux 20 l/m²/h.
- Vereist membraanoppervlak 100 m².

7

KWANTITATIEVE BEOORDELING

Dit hoofdstuk beoordeelt het DEXfilter op de door STOWA vereiste aspecten CO₂-footprint, kosten, verwijdering van microverontreinigingen en vermindering van ecotoxicologische risico's. De referentiewaarden voor de eerste 3 aspecten zijn ook kwantitatief weergegeven in de matrix in bijlage 1 van *de richtlijnen*. De berekeningen zijn gebaseerd op de STOWA-richtlijnen en het CO₂-model (versie 5). Deze zijn, waar nodig, aangevuld met eigen ontwerprichtlijnen. Zoals aangegeven in hoofdstuk 6 betreft dit een ontwerp met relatief lage TRL en daarmee gepaard gaande onzekerheden, daarom is in de kwantitatieve beoordeling een range aangegeven.

In hoofdstuk 7.1 is het kwantitatieve beoordelingsmatrix resultaat gepresenteerd. In de vervolgpargraaf 7.2 is de onderbouwing van het beoordelingsmatrix beschreven. In de laatste paragraaf 7.3 is op basis van de aangegeven ranges in de kwantitatieve beoordelingsmatrix (tabel 7.1) nog een extra gevoeligheidsanalyse gemaakt die het effect inzichtelijk maakt van de dominante aannames.

7.1 RESULTAAT KWANTITATIEVE BEOORDELINGSMATRIX

Het resultaat van de kwantitatieve beoordelingsmatrix uit de richtlijnen is hieronder weergegeven voor het DEXfilter en vergelijkende technieken. De door de STOWA aangewezen referentietechniek voor het DEXfilter is ozondosering gevolgd door een zandfilter aangezien het geen optimalisatie van GAC is en ook geen directe toepassing heeft in actiefslib. PACAS en GAC is toch meegenomen in het beoordelingsmatrix (tabel 7.1) om deze technieken te kunnen vergelijken met het DEXfilter. Voor het DEXfilter is steeds een range gegeven voor de reële en conservatieve inschatting gegeven van de resultaten (hoofdstuk 7.2.1).

TABEL 7.1 RESULTAAT KWANTITATIEVE BEOORDELINGSMATRIX

Parameter	Eenheid	PACAS	O3-ZF	GAC	DEXfilter
CO ₂ -footprint	g CO ₂ /m ³ behandeld water	116	119	325	23 - 49
kosten	EUR/m ³ behandeld	0,05	0,17	0,26	0,12 - 0,16
verwijderingsrendement (beste 7 van de 11 gisstoffen)	%	70-75	80-85	80-85	70 - 75

Volgens de STOWA aangewezen techniek moet het DEXfilter vergeleken worden met O3-ZF. De CO₂-footprint van het DEXfilter is substantieel lager dan bij O3-ZF. De kosten zijn 1 tot 5 cent per m³ behandeld goedkoper. Alleen het verwijderingsrendement presteert minder goed dan bij O3-ZF (80-95 %) met 70-75 %, afhankelijk van de gehanteerde dosering. Hoewel DEXfilter op dit punt lager scoort, voldoet hij alsnog aan de STOWA richtlijn waar minimaal 70 % van de gidsstoffen verwijderd moeten worden. Met de flinke verlaging van CO₂-footprint en lagere kosten kan DEXfilter zich zeer goed meten met O3-ZF.

7.2 UITWERKING KWANTITATIEVE BEOORDELINGSMATRIX

7.2.1 UITGANGSPUNTEN

Het DEXfilter kan, afhankelijk van de gewenste behandelingsgraad en lokale omstandigheden uitgelegd worden voor ieder te behandelen debiet. Voor deze haalbaarheidsstudie (resultaten in tabel 7.1) is uitgegaan van een filter uitgelegd op een ontwerpdebiet voldoende voor DWA-piek, en circa 80 % van het jaardebiet, conform de richtlijnen, zoals ook is gedaan bij de haalbaarheidsstudie O3-STEP® filter (d.d. 31 oktober 2019, referentienummer 106381/19-017.597). Dit betekent dat als het aangevoerd debiet hoger is, dit ge-bypassed wordt en dus niet wordt behandeld.

Voor de kwantitatieve beoordelingsmatrix (tabel 7.1) is uitgegaan van een filter met:

- een ontwerpcapaciteit van circa 1.100 m³/h (DWA-piek);
- behandelen van 80% van het jaardebiet, te weten 6.132.000 m³/jaar;
- plaatsing op een Nederlandse zuivering van 100.000 i.e. (à 150 g TZV), conform de richtlijnen.

REËLE EN CONSERVATIEVE RANGE

Vanwege de operationele onzekerheden is voor de berekeningen van kosten en CO₂ footprint een range aangehouden voor het verbruik van DEXSORB® en methanol (tabel 7.2). De range begint bij de 'lagere' reële range. Hier is aangenomen dat 0,5 % van het DEXSORB per regeneratie vervangen moet worden en dat 15 regeneratie cycli per dag plaats vinden. Methanol moet per cyclus 2 % vervangen worden onder de aanname dat organic solvent NF (OSN) niet alle microverontreinigingen tegenhoudt. Verder wordt methanol 0,25 keer per dag (om de vier dagen) geregenereerd. De hoge conservatieve range houdt in dat 1 % van DEXSORB® vervangen wordt per regeneratie en per dag 17 maal wordt geregenereerd. Per cyclus wordt 10 % methanol vervangen en methanol wordt dagelijks geregenereerd.

TABEL 7.2

UITGANGSPUNTEN LAGE EN HOGE RANGE VAN DE KWANTITATIEVE BEOORDELINGSMATRIX

Factor	Laag (reëel)	Hoog (conservatief)
DEXSORB® materiaal vervanging per regeneratie	0,5 % = 1,40 kg	1 % = 2,81 kg
DEXSORB® regeneratie cycli per dag	15	17
methanol vervanging per cyclus	2 % = 0,03 m ³	10 % = 0,17 m ³
aantal methanol regeneratie cyclus per dag	0,25	1

7.2.2 VERWIJDERINGSRENDEMENT PER GIDSSTOF

Het verwijderingsrendement van DEXSORB® is vastgesteld met labonderzoek door HWL, voor een DEXSORB® doseerreeks van 50 mg/l tot en met 400 mg/l. Het labonderzoek is uitgevoerd op rwzi Horstermeer effluent, met een DOC- en TOC-gehalte van respectievelijk 8,44 mg/l en 9,94 mg/l. Dat zijn representatieve organische stofgehalten voor rwzi Horstermeer effluent. Tabel 7.3 geeft een overzicht van de verwijderingsrendement van DEXSORB® per stof per contacttijd en per dosering zoals gemeten door HWL. De metingen zijn uitgevoerd in triplo. De resultaten in tabel 7.3 zijn het gemiddelde van de triplo-meting.

TABEL 7.3 HET VERWIJDERINGSRENDEMENT VAN DEXSORB® BIJ DRIE CONTACTTIJDEN (EEN KWARTIER, 1 UUR EN 2 DAGEN) EN BIJ 4 VERSCHILLENDE DOSERINGEN (50, 100, 200 EN 400 MG/L) VOOR 19 STOFFEN. DE GIDSSTOFFEN ZIJN GEKENMERKT MET EEN ASTERISK. DE OVERIGE STOFFEN ZIJN KANDIDAAT GIDSSTOFFEN. ELKE METING IS IN TRIPLO UITGEVOERD

Uur	Dosering DEXSORB (mg/l)	Benzotriazole*	Tolytriazole*	Gabapentine	Carbamazepine*	Sulfamethoxazoo* ^l	Propranolol*	Metoprolol*	Sotalol*	Venlafaxine	Trimethoprim*
0,25	50	19%	42%	0%	12%	3%	77%	39%	16%	16%	34%
1	50	21%	48%	1%	17%	6%	93%	65%	18%	27%	48%
48	50	21%	47%	0%	15%	4%	99%	82%	16%	28%	53%
0,25	100	31%	60%	-2%	21%	1%	88%	59%	25%	27%	50%
1	100	32%	65%	-3%	27%	4%	96%	82%	30%	41%	66%
48	100	29%	63%	-4%	25%	2%	100%	93%	23%	47%	70%
0,25	200	50%	76%	1%	43%	11%	96%	84%	47%	53%	76%
1	200	47%	78%	-3%	44%	5%	98%	93%	47%	63%	82%
48	200	49%	79%	1%	48%	8%	100%	97%	47%	69%	87%
0,25	400	68%	86%	6%	61%	23%	97%	92%	67%	69%	87%
1	400	67%	89%	4%	65%	19%	99%	97%	69%	80%	92%
48	400	66%	89%	1%	66%	16%	100%	99%	69%	83%	94%

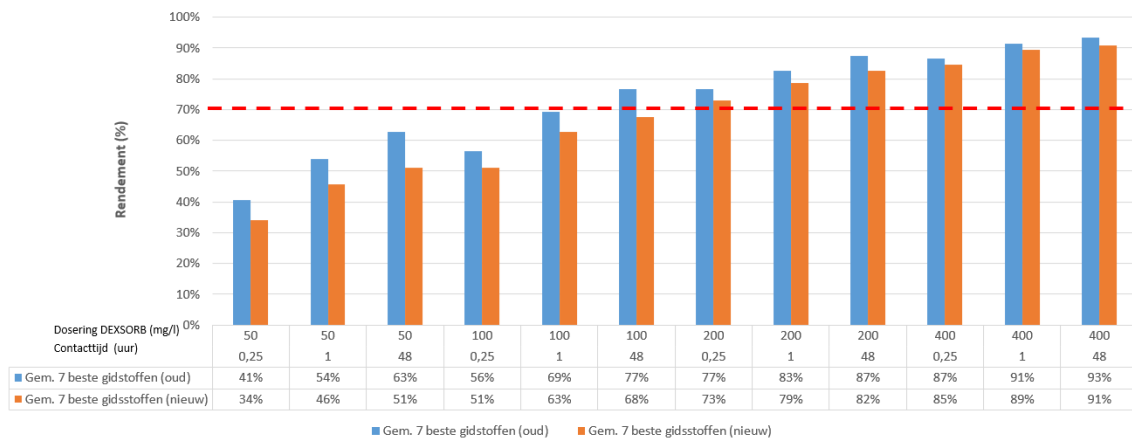
Uur	Dosering DEXSORB (mg/l)	Diclofenac*	Citalopram	Amisulpride	Irbesartan	Candesartan	Clarithromycine*	Azithromycine	Hydrochlorothiazide*	Furosemide
0,25	50	48%	55%	54%	31%	39%	17%	34%	24%	57%
1	50	60%	81%	81%	44%	50%	34%	62%	27%	69%
48	50	63%	97%	97%	58%	55%	68%	91%	27%	68%
0,25	100	68%	73%	73%	51%	62%	29%	49%	39%	75%
1	100	78%	86%	91%	65%	72%	55%	74%	42%	83%
48	100	81%	98%	99%	77%	78%	87%	94%	42%	84%
0,25	200	86%	89%	91%	76%	85%	59%	77%	59%	90%
1	200	89%	94%	96%	83%	90%	77%	89%	61%	92%
48	200	92%	99%	99%	90%	93%	94%	98%	63%	93%
0,25	400	93%	92%	95%	89%	95%	75%	84%	76%	95%
1	400	95%	97%	98%	93%	97%	88%	93%	79%	97%
48	400	96%	99%	99%	96%	98%	97%	96%	79%	97%

DEXSORB® kan de gidsstoffen goed verwijderen, afhankelijk van de gekozen dosering en contacttijd. Uit tabel 7.3 is af te leiden dat DEXSORB® een hoge adsorptiekinetiek heeft. Bij hoge doseringen is de impact van het verlengen van de contacttijd op het verwijderingsrendement nihil. Het verhogen van de dosering heeft een sterkere impact op het verwijderingsrendement dan het verhogen van de dosering.

Voor de vertaling van het labonderzoek naar de praktijk, gaat dit rapport uit van het verwijderingsrendement van de gidsstoffen bij een DEXSORB® dosering van 200 mg/l en een contacttijd van 15 minuten. Met deze dosering, bij een contacttijd van 15 minuten, haalt het DEXfilter de STOWA richtlijn van gemiddeld > 70 % verwijdering voor de 7 best verwijderde gidsstoffen. De gemiddelde verwijdering van de 7 best verwijderde gidsstoffen is 77 % volgens de oude gids-

stoffenlijst (afbeelding 7.1). Met de nieuwe gidsstoffenlijst⁴ die na 2021 geldt, heeft DEXSORB® een rendement van 73 %. In het rapport wordt steeds gewerkt met de oude gidsstoffenlijst tenzij er expliciet aangegeven is dat er gesproken wordt van nieuwe gidsstoffenlijst.

AFBEELDING 7.1 VERWIJDERINGSRENDERMENT GIDSSTOFFEN DEXSORB® SCHUDTESTEN DOOR HWL. N = 3 PER DOSERING EN CONTACTTIJD



Zoals genoemd verwijdert het DEXfilter gemiddeld 77 % van de zeven best verwijderde stoffen in de huidige gidsstoffenlijst bij een dosering van 200 mg DEXSORB®/l. Met 80 % van het rwzi-effluent behandeld komt dit neer op circa 70-75 % verwijdering van de totale binnenkomende vracht geneesmiddelen. De werkelijke verwijdering van de gidsstoffen over de gehele zuivering ligt daarmee dus aannemelijk boven de 70 %.

VERWIJDERINGSMECHANISMES MICROVERONTREINIGINGEN DOOR DEXSORB®

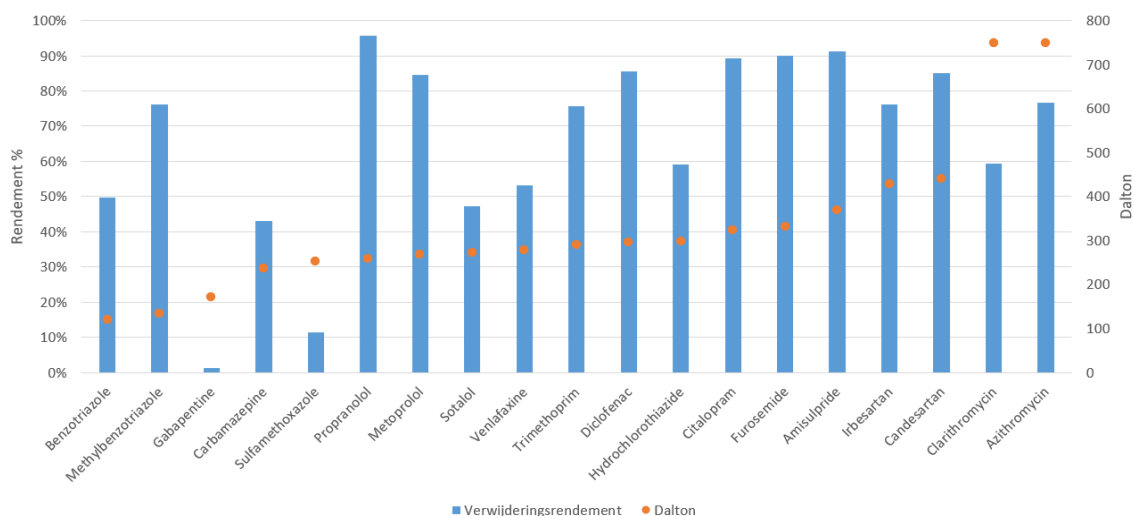
Adsorptie aan DEXSORB® verloopt vooral via hydrofobe interactie (vergelijkbaar met actief kool) en size-fitting. Cyclodextrine-houdend DEXSORB® heeft een bijzondere eigenschap. Het heeft uniforme poriën van 0,78 nanometer voor guest-host complexation (zie nader uitleg in paragraaf 4.1). Hiermee is een snelle kinetiek mogelijk met een hoge capaciteit voor selectief microverontreiniging adsorptie. In de VS is onderzoek gedaan naar de parameters die het meest effect hebben op de verwijdering van een mix van 200 microverontreinigingen door DEXSORB®. Uit het onderzoek blijkt dat moleculaire grootte, polariteit (hydrofobiciteit) en de lading van de stof het meeste impact hebben (in volgorde van belangrijkheid) (Ling, Klemes, Steinschneider, Dichtel, & Helbling, 2019). Hieronder volgt een analyse van de verwijdering gidsstoffen door DEXSORB®, per grootte, polariteit en lading. De analyse is uitgevoerd voor de verwijderingsrendementen gidsstoffen bij 200mg/l DEXSORB® dosering en 15 minuten contacttijd.

GIDSSTOFFENVERWIJDERING OP BASIS VAN MOLECULAIRE GROOTTE

Afbeelding 7.2 presenteert het verwijderingsrendement en de moleculaire gewicht (Dalton, heeft verband met grootte van de molecuul) van alle 19 stoffen (11 gidsstoffen en 8 kandidaat stoffen). Het rendement is met een blauwe kolom weergegeven en de molecuulgrootte is met een oranje stip aangegeven. De stoffen zijn gerangschikt van links de kleinste naar de grootste molecuul rechts.

4 Nieuwe gidsstoffen: gabapentine, venlafaxine, irbesartan; Afgevalen gidsstoffen: Clarithromycine, Propanolol en Sulfamethoxazol (Mulder, 2021)

AFBEELDING 7.2 GEMIDDELTE GIDSSTOFFEN VERWIJDERINGSRENDEMENT BIJ 200 MG/L DEXSORB® DOSERING EN 15 MIN CONTACTTIJD, IN RELATIE TOT DE MOLECUULGROOTTE (DALTON)

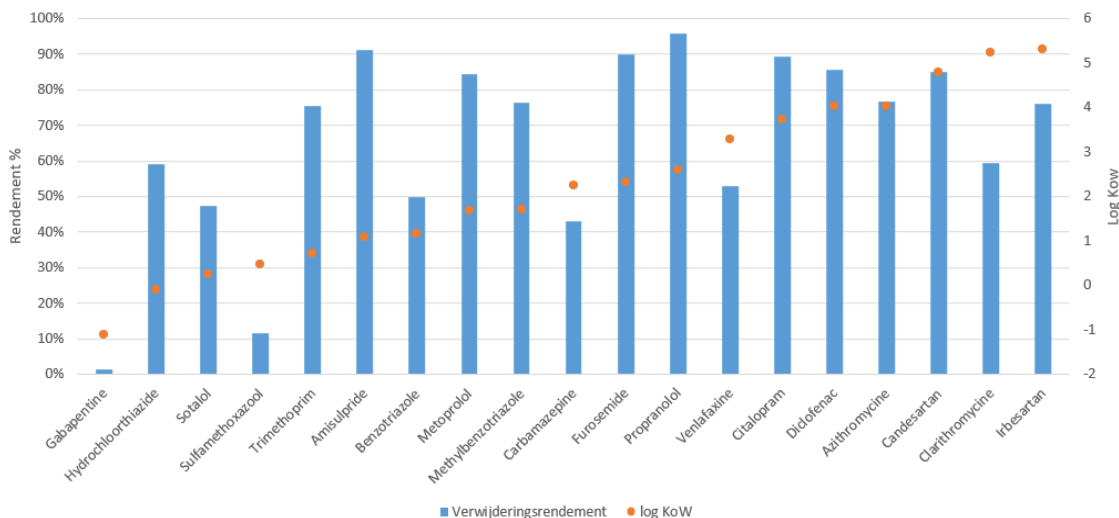


Bijna alle stoffen worden met redelijke mate (> 40 %) verwijderd. Alleen gabapentine en sulfamethoxazole worden slecht verwijderd. In het algemeen lijken de 19 stoffen (11 gidsstoffen en 8 kandidaat stoffen) een moleculaire grootte te hebben dat guest-host complex in de cyclodextrine bevordert. Naast molecuulgrootte is ook de molecuulvorm een belangrijke factor. De grootte van de molecuul in Dalton geeft geen informatie over de vorm. Een (modelmatige) analyse naar de vorm van elke gidsstof in relatie tot het verwijderingsrendement (de adsorptie) valt buiten de projectscope.

MICROVERONTREINIGING VERWIJDERING OP BASIS VAN POLARITEIT

DEXSORB® bindt zich goed aan hydrofobe stoffen. Afbeelding 7.3 visualiseert het verwijderingsrendement in relatie tot de hydrofobiciteit van alle 19 stoffen (11 gidsstoffen en 8 kandidaat stoffen). Het rendement is met blauwe kolommen weergegeven en de hydrofobiciteit (log Kow) is met een oranje stip aangegeven. De stoffen zijn gerangschikt van links het meest hydrofiële stof naar rechts het meest hydrofobe stof.

AFBEELDING 7.3 GEMIDDELTE GIDSSTOFFEN VERWIJDERINGSRENDEMENT BIJ 200 MG/L DEXSORB® DOSERING EN 15 MIN CONTACTTIJD, IN RELATIE TOT DE HYDROFOBICITEIT (LOG KOW)

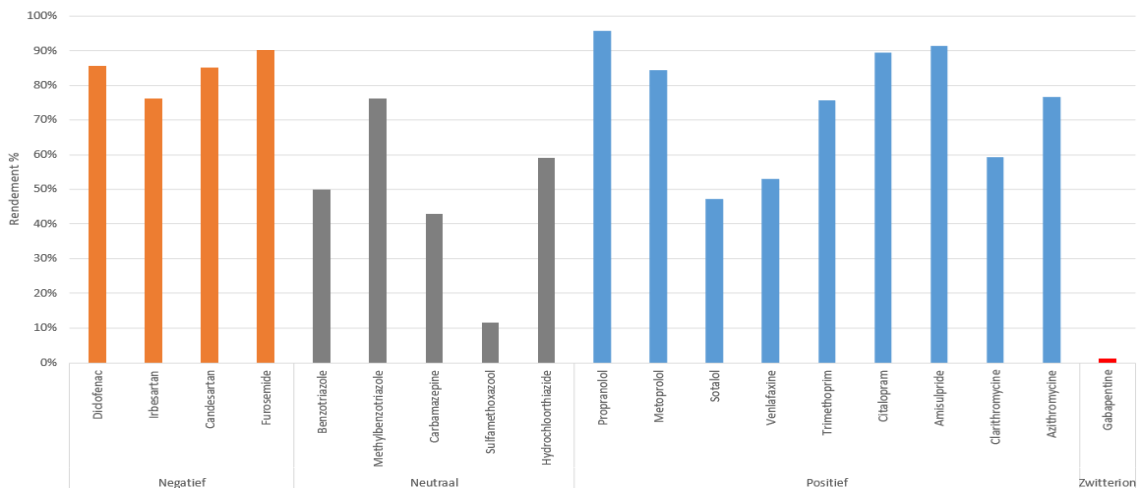


De grafiek laat zien dat er een positieve correlatie is met hydrofobiciteit, met een sterke affiniteit voor hydrofobe microverontreinigingen. Door de waarnemingen van afbeelding 7.2 en afbeelding 7.3 te combineren kan het slechte verwijderingsrendement van gabapentine en sulfamethoxazool verklaart worden. De slechte verwijdering komt door de gecombineerde invloed van een kleine moleculaire grootte en lage hydrofobiciteit.

MICROVERONTREINIGING VERWIJDERING OP BASIS VAN LADING

DEXSORB® kan geladen deeltjes beter adsorberen dan neutrale deeltjes met elektrostatisch verbeterde selectiviteit. Afbeelding 7.4 laat het verwijderingsrendement zien van de 19 stoffen (11 gidsstoffen en 8 kandidaat stoffen). De stoffen zijn gegroepeerd in negatieve- (oranje kolom), neutrale- (grijze kolom), positieve lading (blauwe kolom) en het zwitтерion (rode kolom). Een zwitтерion is een stof die gelijktijdig een positief en een negatief geladen functionele groep heeft.

AFBEELDING 7.4 GEMIDDELTE GIDSSTOFFEN VERWIJDERINGSRENDEMENT BIJ 200 MG/L DEXSORB® DOSERING EN 15 MIN CONTACTTIJD, IN RELATIE TOT DE LADING (POSITIEF, NEUTRAAL, NEGATIEF EN ZWITTERION)



De labresultaten laten zien dat de negatief en positief geladen stoffen goed worden verwijderd. Zwitterionen lijken slecht te worden verwijderd, maar dat komt door een andere oorzaak. Zoals genoemd is gabapentine een klein molecuul is, én hydrofiel. Deze twee factoren tezamen zorgen ervoor dat gabapentine zich graag in het water mengt en slecht verwijderd wordt. Onderzoek heeft aangetoond dat DEXSORB® zwitтерionische PFAS goed kunnen verwijderen (Ching, Klemes, Trang, Dichtel, & Helbling, 2020).

7.2.3 VERBRUIK HULPSTOFFEN EN CHEMICALIËN

Voor het verwijderen van microverontreinigingen in het DEXfilter zijn twee relevante hulpstoffen nodig, te weten cyclodextrine (DEXSORB®) en methanol. Daarnaast moeten de NF-membranen periodiek vervangen worden door eventuele onomkeerbare vervuiling (fouling).

DEXSORB®

Op basis van onderzoek van de leverancier is aangetoond dat cyclodextrine zo goed als volledig te regenereren is (Alaaeddin Alsaiee, 2016). Ook uit het laboratoriumonderzoek (Schijfsma, 2019) blijkt dat regeneratie van DEXSORB® weinig tot geen observeerbare negatieve invloed heeft op het microverontreiniging verwijdering efficiëntie.

Eén enkele vulling bevat circa 280 kg DEXSORB[®], welke semi-continu on-site wordt geregeneerd en rondgepompt in korte cycli van 1-2 uur. Daardoor is de hoeveelheid DEXSORB[®] in het systeem laag. Ondanks dat er tot nu toe nauwelijks waarneembare efficiëntieverliezen zijn, is het reëel aan te nemen dat er op den duur toch een vervanging/suppletie plaats dient te vinden. Daarom is voor deze haalbaarheidsstudie uitgegaan van het vervangen van circa 0,5-1 % van het materiaal per regeneratiecyclus. Er is rekening gehouden met 15-17 cycli per dag, wat neerkomt op een totale vervanging/aanvulling van 7.700 tot 17.400 kg per jaar á EUR 15/kg.

METHANOL

Voor de on-site regeneratie van het DEXSORB[®] wordt methanol gebruikt, hier worden extra zouten aan toegevoegd om de regeneratie te bevorderen. Voor de duurzaamheid- en kostenberekening binnen de haalbaarheidsstudie is uitgegaan van puur methanol (zonder toevoeging van zouten). Dit methanol wordt, nadat het verzadigd is met microverontreinigingen, via een nanofiltratie-unit schoongemaakt en vervolgens hergebruikt. Voor de eerste vulling wordt er uitgegaan van 2 m³ methanol (792 kg/m³) waarvan per methanol regeneratie cyclus tussen 2 %-10 % wordt vervangen. Deze cycli zijn, naar verwachting minder frequent nodig, tussen 1x per vier dagen tot 1 maal per dag. Dit komt dus jaarlijks neer op de 3 tot 60 ton methanol vervangen á EUR 355 per ton. Er is nu, conform de STOWA-richtlijnen, uitgegaan van 'standaard' methanol. Er is ook biobased 'groen' methanol op de markt met een lagere CO₂-footprint, die de footprint gunstiger maakt. Deze is niet meegenomen in de CO₂-footprint berekening.

MEMBRAANMODULES

Voor de regeneratie van het methanol wordt nanofiltratie (organic solvent nanofiltration; OSN) toegepast. De nanofiltratie membranen moeten vervangen worden omdat op den duur onomkeerbare *fouling* kan optreden. Hierdoor neemt de prestatie van de membranen af. Alhoewel de membranen technisch gezien geen chemicaliën/hulpstoffen zijn, zijn deze hier toch genoemd omdat het vervangen van de modules wel een verbruikspost is. Op basis van praktijkgetallen uit onder andere de mestverwerkende industrie blijkt dat NF-membranen gemiddeld eens per 2 jaar vervangen moeten worden, á EUR 2.000-3.000 per 24 m²-module (conservatieve aanname). Aangezien de omstandigheden hier anders zijn (methanol als oplosmiddel) is ervan uitgegaan dat de gehele installatie 1,5 maal zo duur is (dit is terug te zien in de kostenraming), maar ook dat de membranen vaker vervangen moeten worden. Er is dus uitgegaan van 1 maal per jaar alle membranen vervangen. Ondanks dat OSN een redelijk volwassen techniek is voor industriële toepassing ware er ten tijde van deze haalbaarheidsstudie weinig praktijkgegevens openbaar beschikbaar, dus deze aannames moeten nader worden onderzocht in de vervolgfase.

SAMENGEVAT:

- nieuw DEXSORB[®] 7.700 tot 17.400 ton per jaar;
- vers methanol 3 tot 60 ton per jaar;
- membranen 4 membraanmodules per jaar.

7.2.4 ENERGIEVERBRUIK

Het energieverbruik wordt grotendeels bepaald door het verpompen van water over de opvoerhoogte van de filterunits. De nanofiltratie-units zijn de tweede grote verbruiker (in kWh/m³), maar dit is een zodanig klein debiet dat het verbruik van de NF-unit niet is meegenomen in het totale E-verbruik van de installatie. Het totale jaarlijks energieverbruik komt zo op 4.380 kWh, gebaseerd op de energieverbruiksrekening vanuit het CO₂-model (versie 5), waarin uit is gegaan van een opvoerhoogte van 8 m, conform de STOWA-richtlijnen. In het huidige ontwerp ligt deze opvoerhoogte lager, op 3,5 m, dus wellicht dat het energieverbruik in praktijk lager ligt. Er zijn meer energieverbruikers, maar ten opzichte van de opvoerpompen, welke ook de menging verzorgen in de kolom, zijn deze nauwelijks relevant. Er is een kleine pomp welke methanol rondpompt, maar dit is een zeer gering debiet met geen significante opvoerhoogte. Tevens is er de energie voor de nanofiltratie-units. Deze is naar verwachting hoger dan de methanol-pomp, maar omdat dit om een niet-continue klein debiet gaat is ervan uitgegaan dat deze in de afrondingsmarge zit tussen de aangenomen opvoerhoogte en de werkelijk ontworpen opvoerhoogte.

7.2.5 SLIBPRODUCTIE

Het DEXfilter heeft geen noemenswaardig effect op de slibproductie van de zuivering. Er wordt bij het wassen van het DEXSORB[®] een restje methanol naar de hoofdzuivering meegevoerd wat voor slibgroei zorgt. Dit zou zeer gering moeten zijn, immers alle methanol die hier beland is verspilling. Daarom is slibproductie hier niet verder meegenomen.

7.2.6 SPOELWATERVERBRUIK

De geconcentreerde cyclodextrines worden na regeneratie grondig afgespoeld met water zodat eventuele rest-methanol naar de hoofdzuivering teruggaat. De hoeveelheid spoelwater, of waswater, die hiervoor nodig is, is zeer beperkt. Dit komt doordat het technisch gezien geen filter is, maar een contacttank met *taylor-made* bezinking dat geen vaste delen invangt en daarom niet frequent teruggespoeld hoeft te worden. Omwille van consistentie met het STOWA CO₂-footprint model is in dit rapport toch de term spoelwater gebruikt, terwijl het eigenlijk om *waswater* gaat.

Per DEXSORB[®]-regeneratiecyclus wordt 1,5 m³ water gebruikt om 95 kg geregenereerde materiaal na te spoelen. Met 15-17 cycli per dag komt dit neer op ongeveer 25 m³, wat zich vertaalt naar 0,1 tot 0,5 % spoelwater (om methanol van de DEXSORB[®] af te spoelen), wat substantieel lager ligt dan de 10 % die standaard is voor conventionele nageschakelde systemen (voor intensieve backwash programma). Het water wordt uit het filtraat gehaald, dus er hoeft geen separaat spoelwater geproduceerd te worden.

RINSE NA REGENERATIE IONENWISSELAAR

Bovenstaand proces lijkt op het conventionele *rinse* proces na een regeneratie van ionenwisselaars. De doelstelling van de *rinse*, of wassing, is om restregeneraat wat nog in de ketel uit te spoelen voordat het hars weer in bedrijf gaat. Zodoende komt het restregeneraat niet in het effluent terecht, waardoor het effluent ernstig zou vervuilen. Zo is het ook voor het DEXfilter: omdat er na de regeneratie nog restregeneraat (verbruikt methanol) meekomt met de DEXSORB[®] korrels, worden de korrels eerst gewassen met filtraat (hierboven spoelwater genoemd) alvorens het terug de contactor in wordt geleid. Zo wordt uitgesloten dat verbruikt methanol terug het zuiveringsproces in komt en eventueel doorslaat naar het filtraat.

7.2.7 CO₂ FOOTPRINT CONFORM MODEL

De CO₂-footprint van het DEXfilter bestaat uit de impact van het DEXSORB[®] productieproces en de gebruiksfase van het DEXfilter.

HET DEXSORB[®] PRODUCTIEPROCES

De CO₂-footprint van het DEXSORB[®] materiaal is nog niet formeel vastgelegd in een LCA-studie. Op basis van een eerste inschatting in overleg met CycloPure komt DEXSORB[®] op een CO₂ footprint van 1,1 kg CO₂/kg uit. Dit bedraagt circa 10 % van de impact van GAC (á 9,6 kg CO₂/kg). Dat komt doordat het een grotendeels biobased-product is dat relatief lagere temperaturen gebruikt in het productieproces. DEXSORB[®] bestaat namelijk bijna volledig uit het biobased-product maiszetmeel. De crosslinkers zijn niet 100 % biobased, maar beslaan volgens de leverancier een zodanig klein percentage van het geheel dat dit weinig significant effect heeft. Eenzelfde effect is te zien tussen 'normaal' fossiel actiefkool en actiefkool van biologische oorsprong in het CO₂-footprintmodel. Door te wisselen naar een biobased grondstof wordt de CO₂-impact teruggebracht van 9,6 naar 3,9 kg CO₂/kg AC. Daarnaast worden tijdens het DEXSORB[®] productieproces temperaturen gebruikt tot maximaal 70°C. Voor de productie van (fossiel) actiefkool is volgens STOWA 2012-06 circa 30-40 % van de CO₂-impact veroorzaakt door energie voor stoomproductie ten behoeve van activatie (circa 2,9 tot 3,8 kg CO₂ per kg actiefkool). Door de lage temperatuur van DEXSORB[®] productie is dit ook substantieel lager. Ten opzichte van actiefkool, waar de grondstoffen én energie in het productieproces een groot aandeel in het geheel hebben is dit dus gunstiger.

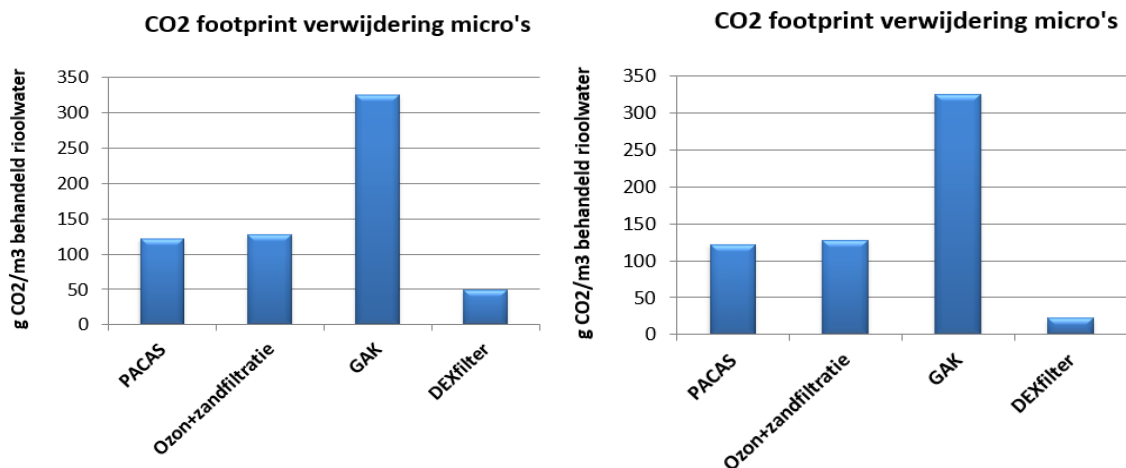
DE GEBRUIKSFASE VAN HET DEXFILTER

De CO₂-footprint van de gebruiksfase wordt met name bepaald door het verbruik van methanol en DEXSORB[®]. De CO₂-footprint is bepaald met het STOWA CO₂-model. Op basis van de spreiding van uitgangspunten over methanol en DEXSORB[®]-verbruik (paragraaf 6.3) is een bereik van de CO₂-footprint bepaald. De CO₂-footprint van methanol-verbranding (dit is het concentraat van OSN met alle microverontreinigingen) is ook meegenomen in de totale footprint. Het STOWA model berekent de CO₂-footprint van de chemicaliën die worden ingekocht, maar kan dat niet bepalen voor het verwerken van verzadigde methanol met micro's. In overleg met STOWA is besloten om verzadigd methanol verwerking door middel van verbranding hetzelfde te behandelen als slibverwerking in het model. Methanol heeft een hoge calorische waarde. Het zou wellicht kunnen dat de vrijgekomen energie bij de verbranding een toepassing kan vinden. Hierdoor kan de totale CO₂-footprint lager zijn.

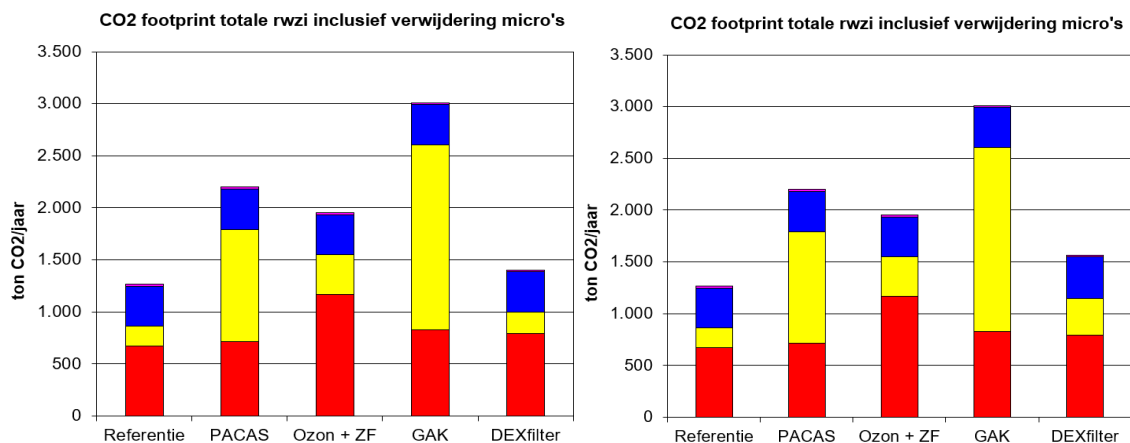
DE TOTALE CO₂-FOOTPRINT

In Afbeelding 7.5 is de berekende CO₂-footprint van het DEXfilter vergeleken met die van de referentie technieken PACAS, Ozon+zandfiltratie en GAK. Afbeelding 7.5 presenteert een vergelijking van de CO₂-footprint over de hele rwzi, met verschillende nabehandelingstechnieken. In beide afbeeldingen is links de reële waarde aangegeven en rechts de conservatieve waarde. De conservatieve range is berekend vanwege de operationele onzekerheden met methanol en DEXSORB[®] verbruik. Meer toelichting over de uitgangspunten is te vinden in paragraaf 7.2.1.

AFBEELDING 7.5 OUTPUT VAN DE CO₂-FOOTPRINTBEREKENING VOOR DE REFERENTIE-TECHNIEKEN VERSUS DEXFILTER. LINKS: LAGE, REËLE RANGE, RECHTS HOGE, CONSERVATIEVE RANGE



AFBEELDING 7.6 OUTPUT VAN DE CO₂-FOOTPRINTBEREKENING VOOR DE GEHELE ZUIVERING, ZONDER ÉN MET EXTRA TECHNIKEN VOOR MICROVERONTREINIGINGEN VERWIJDERING. LINKS: LAGE, REËLE RANGE, RECHTS HOGE, CONSERVATIEVE RANGE



De CO₂-footprint van het DEXfilter is circa 23 - 49 g CO₂/m³ behandeld voor de verwijdering van microverontreinigingen. De CO₂ footprint is sterk afhankelijk van de hoeveelheid regeneratie cyclus per dag (0,25-1 cyclus/dag) samen met de hoeveelheid te verversen methanol per regeneratie (2-10 %). Dat legt de grote range in de CO₂-footprint uit. Met 23-49 g CO₂/m³ ligt de CO₂-impact van het DEXfilter ruim lager dan dat van de referentietechnieken. Door het toepassen van een biobased-materiaal dat onder milde omstandigheden geproduceerd én geregenereerd kan worden met weinig energie is dit proces dus erg aantrekkelijk. Deze positieve impact op de CO₂ footprint is nog niet berekend voor dit rapport.

7.2.8 FILTRAATKWALITEIT EN EFFECTEN OP ECOTOXICITEIT

FILTRAATKWALITEIT

Zoals genoemd in paragraaf 7.2.2 is het gemiddelde verwijderingsrendement van de 7 best verwijderde gidsstoffen 70 - 75 %. Naast de gidsstoffen zijn er een aantal andere stofgroepen die ook goed adsorptief te verwijderen zijn door de cyclodextrines. Een voorbeeld hiervan zijn PFAS, een grote groep persistente, bio-accumulatieve en toxische stoffen, waaronder PFOS, PFOA en de GenX stoffen. De goede verwijdering van PFAS biedt een groot voordeel ten opzichte van andere technieken, aangezien PFAS mogelijk strenger genormeerd zal worden

in de toekomst. Pilotonderzoek van CycloPure op vervuild grondwater in Michigan (de VS) heeft aangetoond dat DEXSORB+® tot 99 % van de PFOA en PFOS kan verwijderen bij een dosering van 200 mg DEXSORB+®/l en een contacttijd van 15 minuten (Cyclopure Inc., 2021). DEXSORB+® is een ander type adsorbens dan DEXSORB®, toegespitst op PFAS verwijdering. De exacte PFAS verwijdering van DEXSORB®, en dus het DEXfilter, moet met additioneel onderzoek worden vastgesteld. De resultaten met DEXSORB+® zijn in ieder geval veelbelovend.

EFFECTEN OP ECOTOXICITEIT

Er is momenteel nog niet expliciet gekeken naar ecotoxiciteit en toxiciteit van effluent. Omdat het om een adsorptie-mechanisme gaat is het niet te verwachten dat er toxische transformatie-producten gevormd worden. Aanvullend wordt DEXSORB® momenteel in Amerika voor drinkwaterzuivering getest (onder andere in Orange County, Californië) en gecertificeerd. Dit geeft een indicatie dat het met een zekerheid grenzende waarschijnlijkheid geen negatieve toxiciteitseffecten heeft en daarmee voldoet aan de STOWA-richtlijnen van >50 % verbetering van de SIMONI-score. Dit dient echter nog in een vervolgonderzoek op Nederlands water te worden geverifieerd.

Bij gebruik van adsorbentia is er altijd een risico op doorslag van poeder (e.g. PAC) of afgesloten stukjes van korrels. Ditzelfde geldt ook voor DEXSORB®, de exacte effecten op de (eco) toxiciteit zijn nog niet in Nederland getest. Volgens de leverancier is het materiaal, net als actief kool, chemisch/biologisch inert en zal het dus niet verder afgebroken worden tot schadelijke stoffen in het milieu. Aanvullend is in Amerika DEXSORB® gecertificeerd voor gebruik in de drinkwaterbereiding, dus op basis daarvan is aangenomen dat eventuele onverwachte doorslag van adsorbens geen kwaad kan. In het vervolgtraject is het echter wenselijk om uitloogstesten en toxiciteitstesten uit te voeren om dit te bevestigen.

7.2.9 KOSTENBEREKENING

STICHTINGSKOSTEN

De kostenopbouw in deze haalbaarheidsstudie is gebaseerd op de STOWA-richtlijnen. De nauwkeurigheidsmarge is ± 40 %. Het ontwerp is uitgelegd voor een zuivering van 100.000 i.e. á 150 g TZV. De directe (kale) bouwkosten zijn geraamd voor de disciplines civiel en werktuigbouwkunde, waarbij rekening is gehouden met ATEX-richtlijnen voor alle onderdelen die met het onverdunde methanol in aanraking komen. Elektrotechniek en procesautomatisering zijn bepaald als opslagpercentage over de werktuigbouwkundige bouwkosten. In de totale directe kosten zijn de volgende opslagfactoren gehanteerd:

- opslag voor een onvolledigheidsfactor van 25 % over de directe kosten;
- opslag voor aannemerskosten van 25 % over de directe kosten plus onvolledigheid;
- opslagfactor van bouw- naar stichtingskosten van 1,8.

Afbeelding 7.7 toont het overzicht van bouw- en stichtingskosten. De kosten voor apparaten zijn aan de relatief lage kant, omdat hier om kleine debieten gaat.

AFBEELDING 7.7 OVERZICHT VAN BOUW- EN STICHTINGSKOSTEN

Civil			
Funderingen, verhardingen, grondwerk	€	142.000	€ 142.000
Werktuigbouw			
DEXfilter incl bezink-inrichting	€	470.000	
gemaal pompen	€	25.700	
regeneratie-systeem	€	230.000	
NF voor MetOH regeneratie	€	123.000	
Overig (o.a container, leidingwerk etc.)	€	272.000	€ 1.120.000,00
Elektro en procesautomatisering			
Opslagpercentage over Werktuigbouw		85%	€ 950.000,00
Kale bouwkosten			€ 2.210.000
<i>onvolledigheidsfactor (25%)</i>			€ 554.000
<i>aannemerskosten (25%)</i>			€ 692.000
subtotaal bouwkosten incl onvolledigheid			€ 3.460.000
<i>Opslag ivm stichtingskosten (factor 1,8)</i>			€ 2.770.000
TOTALE STICHTINGSKOSTEN			€ 6.230.000

De bouwkosten (inclusief onvolledigheidsfactor) voor een DEXfilter met een capaciteit van 6.132.000 m³/jaar zijn EUR 3.460.000,-. De stichtingskosten zijn EUR 6.230.000,-.

JAARLIJKSE LASTEN

De jaarlijkse kosten zijn conform de richtlijnen berekend, met de volgende uitgangspunten:

- lineaire afschrijving van kapitaallasten bij een rente van 4 % en inflatie van 1,5 %:
 - 30 jaar afschrijvingstermijn voor C;
 - 15 jaar afschrijvingstermijn voor W/E/PA;
- onderhoudskosten op basis van 0,5 % van civiele bouwkosten en 3 % over de W/E/PA bouwkosten;
- personeelskosten: EUR 50.000 /fte;
- elektriciteitskosten: EUR 0,10 /kWh;
- Methanol: EUR 355/ton;
- vers DEXSORB[®]: EUR 15/kg;
- vervanging membraan: EUR 3.000 per module, á 4 modules van 24 m²/module;
- spoelwaterverwerking op de rwzi: EUR 0,01/m³;
- verwerking methanol: EUR 1.000/m³;
- verwerking verzadigd DEXSORB[®]: EUR 1.000/m³.

Kosten van DEXSORB[®] zijn opgegeven door de leverancier op basis van eerste testen en gesprekken met de Europese leverancier. De verwachting is dat deze prijzen nog wel zullen gaan veranderen, maar waarschijnlijk alleen maar goedkoper zullen worden naarmate de schaalgrootte toeneemt. De kosten voor verwerking van geconcentreerd methanol en verwerking van verzadigd DEXSORB[®] zijn gebaseerd op de verbrandingsprijzen van PFAS-houdend afval. Dit is een worst-case benadering, waardoor het in praktijk waarschijnlijk lager ligt.

De jaarlijkse lasten zijn gepresenteerd in afbeelding 7.8. De OPEX zijn bepaald voor de lage, reële range en de hoge, conservatieve range. Deze uitgangspunten van deze range zijn in tabel 7.2 weergegeven.

AFBEELDING 7.8 OVERZICHT VAN JAARLIJKSE KOSTEN

Factor	Range	
	Laag	Hoog
kapitaallasten	€ 490.000	€ 490.000
Onderhoud C	€ 890	€ 890
onderhoud W, EPA	€ 78.000	€ 78.000
Energie	€ 440	€ 440
bijvullen dexsorb	€ 115.000	€ 261.000
bijvullen methanol	€ 1.100	€ 21.000
Vervangen membraan	€ 6.000	€ 12.000
afvoeren dexsorb	€ 7.700	€ 17.000
afvoeren methanol	€ 3.000	€ 76.000
personeel	€ 50.000	€ 50.000
Spoelwaterproductie en verwerking	€ -	€ -
Totaal	€ 750.000	€ 1.000.000
Kosten per m3 behandeld	€ 0,12	€ 0,16

De jaarlijkse kosten zijn afgerond EUR 675.000 tot EUR 835.000 exclusief omzetbelasting, wat omgerekend neerkomt op EUR 0,12 en 0,16 per m³ behandeld (á 6.132.000 m³/jaar, 80 % van het totale jaardebiet). Dit zit tussen PACAS en ozon+zandfilter in, en ruim 0,10 - 0,14 EUR/m³ lager dan een conventioneel actiefkoolfilter.

7.3 GEVOELIGHEIDSANALYSE KOSTENRAMING

Voor dit ontwerp met een relatief lage TRL zijn er een aantal aannames gemaakt die effect kunnen hebben op de kostenraming. Paragraaf 7.3.1 behandelt de impact van een hogere DEXSORB[®] dosering (in mg/l) op de kostenraming. Paragraaf 7.3.2 maakt een gevoeligheidsanalyse voor het effect van de dominante aannames van het regeneratieproces op de kostenraming: DEXSORB[®] materiaal vervanging (slijtage) per regeneratie, aantal regeneratie cycli per dag, benodigd methanol vervanging per cyclus en het aantal methanol regeneratie cycli per dag.

7.3.1 IMPACT HOGERE DEXSORB[®] DOSERING

Om de impact van een verhoogde DEXSORB[®]-dosering te bepalen is uitgegaan van een DEXSORB[®] dosering van 300 mg/l in plaats van 200 mg/l. Het is realistischer om uit te gaan van een hogere dosering dan hogere contacttijd bij tegenvallende verwijderingsrendementen gidsstoffen, omdat het verhogen een hogere impact heeft op het verwijderingsrendement dan het verhogen van de contacttijd door de snelle adsorptietechniek van DEXSORB[®] (paragraaf 7.2.2). De bouw- en stichtingskosten van een DEXfilter met een 300 mg DEXSORB[®]/l zijn gepresenteerd in afbeelding 7.9.

AFBEELDING 7.9 OVERZICHT VAN BOUW- EN STICHTINGSKOSTEN BIJ 300 MG/L DEXSORB® DOSERING

Civiel			
Funderingen, verhardingen, grondwerk	€	186.000	€ 186.000
Werktuigbouw			
DEXfilter incl bezink-inrichting	€	470.000	
gemaal pompen	€	25.700	
regeneratie-systeem	€	391.000	
NF voor MetOH regeneratie	€	123.000	
Overig (o.a container, leidingwerk etc.)	€	462.000	€ 1.470.000,00
Elektro en procesautomatisering			
Opslagpercentage over Werktuigbouw		85%	€ 1.250.000,00
Kale bouwkosten			€ 2.910.000
<i>onvolledigheidsfactor (25%)</i>			€ 727.000
<i>aannemerskosten (25%)</i>			€ 909.000
subtotaal bouwkosten incl onvolledigheid			€ 4.540.000
<i>Opslag ivm stichtingskosten (factor 1,8)</i>			€ 3.640.000
TOTALE STICHTINGSKOSTEN			€ 8.180.000

De bouwkosten (inclusief onvolledigheidsfactor) voor een DEXfilter met 300 mg/l DEXSORB® is van EUR 3.460.000,- toegenomen tot EUR 4.540.000,-. De nieuwe stichtingskosten bedragen EUR 8.180.000,- in plaats van EUR 6.230.000,-. De bouw- en investeringskosten zijn beperkt toegenomen, omdat alleen de regeneratie-installaties zijn uitgelegd op de DEXSORB® dosering. De overige installaties (contactor, separators) zijn hydraulisch gedimensioneerd. Daarnaast is een extra ATEX-container ontworpen om de uitbreiding te huisvesten. Afbeelding 7.10 laat de nieuwe (jaarlijkse) kosten per m³ behandeld water zien.

AFBEELDING 7.10 OVERZICHT VAN JAARLIJKSE KOSTEN BIJ 300 MG/L DEXSORB® DOSERING

Factor	Range	
	Laag	Hoog
kapitaallasten	€ 640.000	€ 640.000
Onderhoud C	€ 1.160	€ 1.160
onderhoud W, EPA	€ 102.000	€ 102.000
Energie	€ 440	€ 440
bijvullen dexsorb	€ 197.000	€ 447.000
bijvullen methanol	€ 1.900	€ 38.000
Vervangen membraan	€ 6.000	€ 12.000
afvoeren dexsorb	€ 13.100	€ 30.000
afvoeren methanol	€ 5.400	€ 137.000
personeel	€ 50.000	€ 50.000
Spoelwaterproductie en verwerking	€ -	€ -
Totaal	€ 1.020.000	€ 1.500.000
Kosten per m³ behandeld	€ 0,17	€ 0,24

In de reële (lage) range zijn de kosten 0,17 EUR/m³ behandeld water, dit is 5ct duurder dan bij een dosering van 200 mg/l DEXSORB®. In de conservatieve (hoge) range zijn de kosten 0,24 EUR/m³ behandeld water. Dit ligt 8 ct hoger dan bij 200 mg/l DEXSORB® dosering, zie afbeelding 7.10. Met 300 mg/l DEXSORB® dosering ligt de kosten per m³ behandeld water alsnog tussen de referentietechnieken PACAS en GAC.

7.3.2 IMPACT INTENSIEVERE REGENERATIE

De resultaten van de gevoeligheidsanalyse van het regeneratieproces zijn gepresenteerd in tabel 7.4. De benchmark is 0,16 EUR/m³ op basis van de uitgangspunten in de hoge range (tabel 7.2).

METHODOLOGIE GEVOELIGHEIDSANALYSE

De kosten per m³ behandeld water is in de vorige paragraaf (7.2.9) voor een lage en hoge range bepaald met de uitgangspunten uit Tabel 7.2. De gevoeligheidsanalyse is uitgevoerd op de kostenraming uit de hoge range. De parameters uit de hoge range worden met een factor x 1,5 en x 3 verhoogd om de impact op de kosten per m³ water te bepalen. Zo is bijvoorbeeld 'DEXSORB[®] materiaal vervanging per regeneratie' van 1% (hoge range) vermenigvuldigd met 1,5 wat 1,5 % geeft. Hiermee wordt de nieuwe kosten per m³ behandeld water berekend.

TABEL 7.4

GEVOELIGHEIDSANALYSE VOOR EEN AANTAL OPERATIONELE PARAMETERS OP DE INVLOED VAN KOSTEN PER M3 BEHANDELD WATER

	Hoge range x 1,5	Hoge range x 3
DEXSORB [®] materiaal vervanging per regeneratie	0,19 EUR/m ³	0,26 EUR/m ³
DEXSORB [®] regeneratie cycli per dag	0,19 EUR/m ³	0,26 EUR/m ³
methanol vervanging per cyclus	0,17 EUR/m ³	0,20 EUR/m ³
aantal methanol regeneratie cycli per dag	0,17 EUR/m ³	0,20 EUR/m ³

De behandelkosten van het DEXfilter zijn het meest gevoelig voor het vervanging van nieuw DEXSORB[®] materiaal per jaar en het aantal DEXSORB[®] regeneratie cycli (factor circa 1,6 hoger ten opzichte van 0,16 EUR/m³). De kosten nemen minder hard toe bij een verhoging van methanol vervanging of aantal methanol regeneratie cycli per dag. Ook in de worst-case (hoge range x 3) blijft het DEXfilter in dezelfde kostenrange als GAC filtratie (beide 0,26 EUR/m³ behandeld).

8

INPASSING IN DE NEDERLANDSE ZUIVERINGSPRAKTIJK

Vanuit het STOWA onderzoeksprogramma is het vereist om de inpasbaarheid van de techniek aan te tonen in de Nederlandse zuiveringspraktijk. Daar geeft dit hoofdstuk invulling aan. Paragraaf 8.1 gaat in op de bedrijfsvoering. Het volgende paragraaf 8.2 gaat in op de fysieke inpassing. Paragraaf 8.3 geeft een beschrijving van geschikte rwzi's voor de DEXfilter techniek.

8.1 BEDRIJFSVOERING

Het effect op de bedrijfsvoering wordt besproken aan de hand van respectievelijk de volgende aspecten: effect op effluentkwaliteit, slibproductie, chemicaliën- en energieverbruik van de water- en sliblijn.

8.1.1 EFFLUENTKwaliteit

Het DEXfilter is een nageschakelde techniek en heeft sterk positieve effecten op de effluentkwaliteit. De nageschakelde toepassing van het DEXfilter verlaagt de hoeveelheid microverontreinigingen met 75-95 % over de nabehandeling en met minstens 70-75 % over de gehele zuivering. Daarnaast is het aannemelijk dat de ecotoxiciteit ook substantieel (>50 % verbetering van SIMONI-score) afneemt.

8.1.2 SLIBPRODUCTIE

Zoals aangegeven in paragraaf 7.2.5 produceert het DEXfilter weinig tot geen slib. Het heeft dus geen significant effect op de slibproductie van de gehele zuivering.

8.1.3 CHEMICALIËN EN ENERGIEGEBRUIK

Het chemicaliën- en energiegebruik is beschreven in paragraaf 7.2.3 en 7.2.4. Op jaarbasis wordt er 7.600-17.400 kg nieuw DEXSORB® aangevoerd en 3-60 ton methanol.

8.2 FYSIEKE INPASSING

Het processchema van het DEXfilter is in paragraaf 6.1 weergegeven. Het is een nageschakeld systeem, dus het water is afkomstig uit het (bestaande) effluentgemaal/effluentput, vanwaar het door het filter geleid wordt. Het DEXfilter, inclusief randapparatuur voor bezinking, regeneratie van zowel het cyclodextrine als het methanol en de (ATEX) opslag van methanol, heeft een footprint van ongeveer 250-300 m², uitgaande van efficiënte, compacte bouw. De capaciteit van het DEXfilter is conform aan de richtlijnen voor 100.000 i.e. (à 150 g TZV) en is verder beschreven in 7.2.1.

8.3 GESCHIKTE RWZI'S IN NEDERLAND

Het DEXfilter is geschikt voor alle zuiveringen waar nu losstaande ozon, ozon-zand, of actiefkoolfiltratie worden overwogen voor verwijdering van microverontreinigingen. Met de kleine footprint is het ook op zuiveringen haalbaar waar er ruimte ontbreekt voor een grotere installatie.

9

DOORKIJK OP PILOTOPSTELLING (VASTBEDFILTER)

Door nieuwe ontwikkelingen in granulair DEXSORB® is het nu mogelijk DEXSORB® in een vastbedfilter systeem te bedrijven met neerwaartse stroom in plaats van in een opstroom mengkolom zoals beschreven in deze haalbaarheidsstudie. In een pilotonderzoek bevelen we daarom aan om een vastbedfilter te ontwerpen in plaats van een opstroom kolom. De argumentatie voor een opstroom mengkolom is beschreven in paragraaf 4.2. Dit haalbaarheidsrapport is geschreven in het voorjaar 2020. Door het uitvoeren van extra labonderzoek (paragraaf 3.2.1) is het definitieve rapport in juni 2021 opgeleverd. Sinds het voorjaar 2020 heeft CycloPure nieuwe korrels ontworpen die slijtvast genoeg zijn voor een vastbedfilter. CycloPure voert al een aantal pilotonderzoek uit in de VS met vastbedfilters (op grond- en drinkwater). De voordelen en aandachtspunten van een vastbedfilter zijn hieronder uiteengezet. Het nieuwe vastbedfilter wordt in detail uitgewerkt in het plan van aanpak voor de pilot, na goedkeuring van deze haalbaarheidsstudie.

VOORDELEN VAN EEN VASTBEDFILTER

Een vastbedfilter kent een aantal voordelen ten opzichte van een opstroom mengkolom. Op basis van de verwijderingsrendementen vastgesteld in het extra labonderzoek (tabel 7.3) is het verwijderingsrendement in een vastbedfilter naar verwachting hoger dan in de haalbaarheidsstudie. De 'dosering' in een vastbedfilter is als ware oneindig, waardoor het maximale verwijderingsrendement (het adsorptieplateau) voor de meeste stoffen wordt behaald. De kritieke factor voor het bepalen van een duurzaam verwijderingsrendement van een vastbedfilter is de totale adsorptiecapaciteit van het filterbed. Dit bepaalt het aantal bedvolumes dat kan worden behandeld voordat doorbraak van gidsstoffen plaatsvindt (de standtijd). Als doorbraak plaatsvindt moet het filter geregenereerd worden (on-site). Daarnaast heeft het vastbedfilter ten opzichte van een opstroom mengkolom/contacttank minder componenten, wat de bedrijfsvoering eenvoudiger en robuuster maakt. Twee lamellen separators, de DEXSORB® buffer, regenerator en de contact tanken vallen weg. Door de vermindering van complexiteit is het vastbedfilter ook minder foutgevoelig. Bij de overstap naar een vastbedfilter wordt gestreefd naar lagere kosten. De echte kosten moeten in een studie worden doorgerekend. Bovendien heeft deze haalbaarheidsstudie laten zien dat de CO₂ footprint grotendeels bepaald wordt door materiaalgebruik zoals vers DEXSORB® en methanol. Naar verwachting zal de CO₂-footprint bij een vastbedfilter ongeveer hetzelfde blijven.

AANDACHTSPUNTEN VAN EEN VASTBEDFILTER

De overstap naar een vastbedfilter kent ook een aantal aandachtspunten. De vastbedfilter kolommen moeten niet te klein worden gedimensioneerd. De DEXSORB® korrels in de pilot zijn groter dan wat aangenomen is in de haalbaarheidsstudie. Hiermee kan de activiteit lager zijn omdat het contactoppervlak per gram DEXSORB® lager komt te liggen. De filterkolom

moet dan groter worden. Daarnaast moet de kolom hoog genoeg zijn om DEXSORB® in het systeem vast te houden op het moment dat het vastbedfilter wordt teruggespoeld. Aan de andere kant kan de filterkolom wellicht kleiner worden door een kortere contacttijd dan nu is aangehouden in de haalbaarheidsstudie. De leverancier claimt dat de contacttijd veel korter kan in een vastbedfilter (op basis van testen op grondwater in de VS). Verder moeten waswater en spoelwater geanalyseerd worden op verontreinigingen. Ze gaan namelijk terug naar de voorzuivering. Hier moet onderzocht worden hoeveel het de zuivering gaat belasten. Daarnaast moet de frequentie en hoeveelheid van wassen en spoelen bepaald worden. Dit heeft impact op het spoelwaterverbruik. Mogelijk wordt biofilm groei in het vastbedfilter tegengegaan door methanol. Het DEXfilter wordt met puur methanol geregenereerd. Dit is de zwakste desinfectans van de alcoholen, waardoor biofilm groei mogelijk wordt beperkt. Hier moet nog meer onderzoek naar plaatsvinden.

10

REFERENTIES

1. Alaaeddin Alsbaiee, B.J. (2016). Rapid removal of organic micropollutants from water by a porous β -cyclodextrin polymer. *Nature*, 190-197.
2. Ching, C., Klemes, M., Trang, B., Dichtel, W., & Helbling, D. (2020). β Cyclodextrin Polymers with Different Cross-Linkers and Ion-Exchange Resins Exhibit Variable Adsorption of Anionic, Zwitterionic, and Nonionic PFASs. *Environmental Science & Technology*, 12693-12702.
3. Cyclopure Inc. (2021, Juni 1). CycloPure Supercharges DEXSORB For PFOA And PFOS Removal. Opgehaald van Water Online: <https://www.wateronline.com/doc/cyclopure-supercharges-dexsorb-pfoa-and-pfos-dexsorb-effective-pfas-compounds-0001>.
4. Davey, C., Low, Z.-X., Wirawan, R., & Patterson, D. (2017). Molecular weight cut-off determination of organic solvent nanofiltration membranes using poly(propylene glycol). *Journal of Membrane Science*, 221-228.
5. Éva Fenyvesia, *. K. (2020). Removal of hazardous micropollutants from treated wastewater using cyclodextrin bead polymer – A pilot demonstration case. *Journal of Hazardous Materials*, 121181.
6. Evonik. (2020, 06 19). Superior membrane performance. Opgehaald van Duramem Evonik: <https://duramem.evonik.com/product/duramem-puramem/en/pages/membrane-properties.aspx>
7. Hedges, A. R. (1998). Industrial Application of Cyclodextrins. *Chemical Reviews*, 2035-2044.
8. Kurkov, S., & Loftsson, T. (2012). Cyclodextrins. *International Journal of Pharmaceutics*, 167-180.
9. Ling, Y., Klemes, M., Steinschneider, S., Dichtel, W., & Helbling, D. (2019). QSARs to predict adsorption affinity of organic micropollutants for activated carbon and β -cyclodextrin polymer adsorbents. *Water Research*, 217-226.
10. Luo, Y., Guo, W., Ngo, H., Nghiem, L., Hai, F., Zhang, J., . . . Wang, X. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 473-474.
11. Marchetti, P., Solomon, M., Szekely, G., & Livingston, A. (2014). Molecular Separation with Organic Solvent Nanofiltration: A Critical Review. *Chemical reviews*, 10735-10806.
12. micropoll. (2020, feb 28). Projekte mit Pulveraktivkohle. Opgehaald van VSA: <https://www.micropoll.ch/anlagen-projekte/pak/>.
13. Mulder, M. (2021). *Evaluatie gidsstoffen*. Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat; STOWA.
14. Riegel, M., Egner, S., & Sacher, F. (2020). *Review of water treatment systems for PFAS removal*. Brussels: Concawe.

15. Schijfsma, H. (2019). Porous Cyclodextrin Polymer as Adsorbent for Micropollutants in (Waste) water Treatment. Delft: TU Delft.
16. Spit, T. (2019). The removal of micropollutants using porous cyclodextrin polymers in waste-water effluent. Deventer: Witteveen en Bos.
17. Trinh, T., Cappel, J. P., Philip, G. A., McCarty, M. L., Pilosof, D., & Zwerdling, S. S. (1994). US Patentnr. US5714137A.

BIJLAGE 1

GIDSSTOFFEN CONCENTRATIE

De concentratie van de gidsstoffen en kandidaat stoffen (totaal 19) zijn opgenomen in tabel I.1 en I.2. Tabel I.2 is het vervolg op tabel I.1. Het tabel weergeeft de gemiddelde concentratie van de gemeten triplets en de eenheid is in µg/l uitgedrukt. De gemiddelde concentratie zijn weergegeven per stof, per contacttijd (0, 0,25, 1 en 48 uur) en per DEXSORB® dosering (0, 50, 100, 200 en 400 mg/l).

TABEL I.1

GEMIDDELTE CONCENTRATIE VAN DE TRIPLETS WEERGEGEVEN IN µG/L PER STOF, PER CONTACTTIJD EN PER DEXSORB® DOSERING

Time (hr)	DEXSORB® (mg/l)	Concentratie (µg/l)									
		Benzotriazole	Toly(triazole	Gabapentine	Carbamazepine	Sulfamethoxazool	Propranolol	Metoprolol	Sotalol	Venlafaxine	Trimethoprim
0	0	3,57	1,47	2,52	1,04	0,75	0,50	1,69	1,41	0,81	0,83
0,25	0	3,51	1,45	2,50	1,03	0,73	0,50	1,71	1,41	0,82	0,83
1	0	3,53	1,46	2,50	1,04	0,75	0,50	1,70	1,41	0,81	0,83
48	0	3,49	1,46	2,53	1,04	0,76	0,49	1,67	1,39	0,80	0,81
0	50	3,05	1,29	2,25	0,89	0,65	0,39	1,45	1,29	0,69	0,74
0,25	50	2,47	0,74	2,25	0,79	0,63	0,09	0,88	1,08	0,58	0,48
1	50	2,41	0,67	2,21	0,74	0,62	0,03	0,50	1,06	0,51	0,38
48	50	2,42	0,68	2,26	0,76	0,63	0,00	0,26	1,08	0,50	0,34
0	100	2,67	1,07	1,91	0,81	0,58	0,33	1,25	1,08	0,60	0,63
0,25	100	1,83	0,43	1,95	0,64	0,57	0,04	0,51	0,81	0,44	0,32
1	100	1,82	0,38	1,97	0,59	0,56	0,01	0,22	0,76	0,36	0,22
48	100	1,90	0,40	1,99	0,60	0,57	0,00	0,09	0,84	0,32	0,19
0	200	2,97	1,25	2,19	0,88	0,60	0,40	1,43	1,26	0,68	0,72
0,25	200	1,49	0,30	2,16	0,50	0,53	0,02	0,22	0,66	0,32	0,18
1	200	1,59	0,27	2,26	0,49	0,56	0,01	0,11	0,67	0,25	0,13
48	200	1,51	0,26	2,17	0,46	0,55	0,00	0,04	0,66	0,21	0,10
0	400	2,70	1,11	1,97	0,83	0,57	0,32	1,31	1,15	0,63	0,65
0,25	400	0,87	0,15	1,84	0,32	0,44	0,01	0,11	0,38	0,19	0,08
1	400	0,90	0,12	1,88	0,29	0,46	0,00	0,04	0,35	0,13	0,05
48	400	0,92	0,12	1,94	0,28	0,48	0,00	0,02	0,36	0,11	0,04

TABEL I.2 VERVOLG VAN TABEL I.1: GEMIDDELDE CONCENTRATIE VAN DE TRIPLETS WEERGEGEVEN IN µG/L PER STOF, PER CONTACTTIJD EN PER DEXSORB® DOSERING

Time (hr)	DEXSORB® (mg/L)	Concentratie (µg/l)								
		Didlofenac	Citalopram	Amisulpride	Irbesartan	Candesartan	Clarithromycine	Azithromycine	Hydrochloorthiazide	Furosemeide
0	0	1,13	0,33	0,51	3,22	0,71	0,71	0,80	2,13	1,78
0,25	0	1,12	0,36	0,52	3,19	0,70	0,71	0,81	2,09	1,77
1	0	1,12	0,34	0,51	3,24	0,70	0,69	0,76	2,11	1,78
48	0	1,11	0,32	0,50	2,70	0,69	0,70	0,74	2,03	1,78
0	50	0,98	0,27	0,43	2,74	0,61	0,56	0,57	1,84	1,55
0,25	50	0,51	0,12	0,20	1,88	0,37	0,46	0,38	1,41	0,67
1	50	0,39	0,05	0,08	1,53	0,30	0,36	0,22	1,34	0,47
48	50	0,36	0,01	0,01	1,15	0,27	0,18	0,05	1,35	0,49
0	100	0,86	0,18	0,37	2,28	0,53	0,45	0,46	1,63	1,37
0,25	100	0,28	0,05	0,10	1,13	0,20	0,32	0,24	1,00	0,34
1	100	0,19	0,02	0,03	0,80	0,15	0,20	0,12	0,94	0,23
48	100	0,16	0,00	0,01	0,52	0,11	0,06	0,03	0,95	0,22
0	200	0,97	0,26	0,41	2,68	0,60	0,54	0,56	1,83	1,57
0,25	200	0,14	0,03	0,04	0,64	0,09	0,22	0,13	0,75	0,16
1	200	0,10	0,01	0,02	0,45	0,06	0,13	0,06	0,71	0,12
48	200	0,08	0,00	0,00	0,25	0,04	0,03	0,01	0,68	0,10
0	400	0,88	0,20	0,37	2,37	0,53	0,46	0,51	1,70	1,47
0,25	400	0,06	0,02	0,02	0,26	0,03	0,12	0,08	0,41	0,07
1	400	0,04	0,01	0,01	0,16	0,02	0,05	0,04	0,35	0,05
48	400	0,03	0,00	0,00	0,09	0,01	0,01	0,02	0,36	0,05