



Geconcentreerde zoute reststromen

BTO 2012.014
September 2012

KWR

Watercycle Research Institute





Watercycle Research Institute

Geconcentreerde zoute reststromen

BTO 2012.014
September 2012

© 2011 KWR

Alle rechten voorbehouden.

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

Colofon

Titel

Geconcentreerde zoute reststromen

Opdrachtnummer

B111719

Onderzoeksprogramma

Waterbehandeling

Projectmanager

E. Beerendonk

Opdrachtgever

CvO

Kwaliteitsborger

C.H.M. Hofman-Caris

Auteurs

B. Hofs, E.R. Cornelissen, D. Vries, H. Huiting, M.M. Nederlof, J.W. Post

Verzonden aan

Dit rapport is verspreid onder BTO-participanten en is openbaar

Samenvatting

In 1996 verscheen het rapport SWE 96.011 'Membraanconcentraat verwijderingsmogelijkheden: een verkenning' (Sombekke and Kappelhof, 1996). In dit rapport werden mogelijke bestemmingen voor concentraten van productie van water met de verschillende membranen beschreven. Sinds het verschijnen van dat rapport zijn er meerdere installaties met membranen zoals nanofiltratie (NF) en omgekeerde osmose (RO) gebouwd, en heeft de technologieontwikkeling niet stil gestaan. Dit rapport is te beschouwen als een update van SWE 96.011, wat betreft NF/RO concentraten en andere zoute reststromen zoals verbruikt regeneraat van kationenwisseling (CIEX) en anionenwisseling (AIEX).

Allereerst worden in hoofdstuk 1 de aanleiding voor dit rapport en de omvang van de zoute reststromen bij de Nederlandse drinkwaterbedrijven geïnventariseerd. Het gebruik van NF/RO bij de drinkwaterbedrijven zal de komende jaren waarschijnlijk blijven groeien aangezien er meerdere plannen zijn om bestaande zuiveringen met membranen uit te breiden, of nieuwe zuiveringen met membraanfiltratie als behandelingstap te bouwen.

De verschillende zoute reststromen zijn ingedeeld in vijf hoofdstromen; (i) normaal NF/RO concentraat, (ii) verbruikt regeneraat van AIEX en (iii) CIEX, (iv) brak grondwaterconcentraat en (v) High recovery RO (HRRO) concentraat.

Vervolgens worden in hoofdstuk 2 de relevantie van SWE 96.011 en recente ontwikkelingen op het juridisch vlak behandeld. Op het vlak van de wetgeving rond lozingen geldt dat de vergunningsverlenende instantie en regels afhangen van waar precies wordt geloosd. Recent heeft Waterdienst van Rijkswaterstaat (RWS) in opdracht van het Ministerie van Infrastructuur en Milieu het 'Handboek immisietoets: toetsing van lozingen op effecten voor het oppervlaktewater' (Milieu, 2011) uitgebracht, hetgeen een leidraad beschrijft voor lozing in oppervlaktewateren. Voor lozingen in de bodem en het riool ligt de vergunningsverlening afhankelijk van de situatie bij verschillende instanties. Voor injecties in de bodem dieper dan 100 meter ligt het gezag bij het ministerie van EL&I. Een vergunning wordt in principe alleen verleend als er geen nadelige gevolgen zijn van de injectie; dit aantonen is dan ook cruciaal.

In hoofdstuk 3 worden de ervaringen van de bedrijven beschreven. Dit betreft ervaringen bij de bedrijven over het behandelen en lozen van concentraat van NF en RO, en behandeling en afvoer van verbruikt AIEX regeneraat. Algemeen geldt dat de oplossing voor het NF/RO concentraatvraagstuk locatieafhankelijk is. Vaak is echter een simpele behandeling (zandfiltratie) voldoende, waarna het concentraat kan worden geloosd in oppervlaktewater. Verbruikt AIEX regeneraat kan niet worden geloosd, dus wordt door Vitens zoveel mogelijk zout en water hergebruikt door middel van behandeling van het verbruikte AIEX regeneraat met NF (gedeeltelijke splitsing van humuszuren en zouten).

In hoofdstuk 4 worden de verschillende mogelijke strategieën om met zoute reststromen om te gaan besproken. Tot de opties behoren alle mogelijkheden om de compositie en het volume van de zoute reststroom te beïnvloeden, bijvoorbeeld het veranderen van de recovery. Een aantal mogelijk strategieën bevindt zich nog in de onderzoeksfase, zoals brak grondwater en high recovery RO (HRRO). Bij brak grondwater wordt drinkwater met behulp van lage recovery (50%) RO geproduceerd en het concentraat in een diepe aquifer geïnjecteerd, in principe zonder dat deze injectie de waterkwaliteit van de aquifer verslechtert. Bij HRRO is de recovery zo hoog mogelijk waarmee volledige nabehandeling van het concentraat mogelijk haalbaar wordt.

In hoofdstuk 5 worden mogelijke technieken beschreven die zoute reststromen kunnen behandelen. De nadruk ligt hierbij op technieken die de zoute reststroom kunnen indikken, die de componenten van de zoute reststroom kunnen scheiden, of die specifiek een component kunnen verwijderen. De technieken zijn kort beschreven, waarbij de nadruk ligt op de mogelijke toepassing op zoute reststromen. Er zijn veel technieken te vinden, maar een aantal valt al snel af doordat er andere technieken zijn die min of meer hetzelfde doen tegen lagere kosten. De ontwikkelingsfase van de technieken varieert van onderzoek tot commercieel toegepast.

In hoofdstuk 6 worden ten slotte behandelingsschema's gegeven voor de verschillende zoute reststromen. Voor brak grondwaterconcentraat is geen behandeling nodig. Voor normaal NF/RO concentraat volstaat vaak een simpele behandeling, terwijl voor de andere zoute reststromen uitgebreidere behandelingen nodig zijn.

De verschillende zoute reststromen en hun bestemmingen zijn als volgt samen te vatten:

- HRRO zit op dit moment nog in de onderzoeksfase. Voorlopig is er onvoldoende bekend over de haalbaarheid van deze techniek en de verwerking van het concentraat om tot toepassing van HRRO over te gaan.
- Brak grondwater, een concept waarbij met lage recovery (50%) water wordt gewonnen uit een aquifer en het concentraat in een diepere aquifer wordt ingebracht zonder de waterkwaliteit daar te verslechteren, heeft veel potentie. Bij brak grondwater is geen behandeling van het concentraat nodig. Momenteel wordt de voor injectie van concentraat noodzakelijke vergunning voor 4 jaar verleend. Dit is te kort om tot grootschalige toepassing van brak grondwater over te kunnen gaan.
- Op dit moment wordt normaal NF/RO concentraat (80% recovery) veelal zonder of na beperkte nabehandeling geloosd. De nabehandeling is vooral gericht op verwijdering van specifieke componenten zoals ijzer en/of fosfaat. Alternatieven, zoals het verlagen of verhogen van de recovery worden op dit moment in bedrijfstak onderzoek volop onderzocht (in de projecten brak grondwater en HRRO).
- Verbruikt CIEX regeneraat komt in de bedrijfstak niet voor.
- Verbruikt AIEX regeneraat wordt door Vitens behandeld met NF, waardoor ongeveer driekwart van de zouten en het water kan worden hergebruikt. Het NF concentraat wordt afgevoerd, maar Vitens is op zoek naar een techniek om deze stroom te splitsen zodat het zout, de humuszuren en het water kunnen worden hergebruikt (zero liquid discharge, ZLD). Gezien de benodigde inspanning zal het behalen van dit doel waarschijnlijk de inzet van relatief dure techniek vergen.

Inhoud

Samenvatting	1
1 Probleemanalyse	7
1.1 Aanleiding en doel	7
1.2 Aard en omvang van geconcentreerde zoute reststromen	8
1.2.1 In de bedrijfstak	8
1.2.2 Representatieve fictieve samenstellingen en volumina	9
1.3 Onderzoeksvragen en leeswijzer	9
2 Recente ontwikkelingen	11
2.1 15 jaar membaanfiltratie in Nederland: de relevantie van SWE 96.011	11
2.1.1 SWE 96.011 - Verwijderingsmogelijkheden van membraanconcentraat: een verkenning	11
2.1.2 Handreiking lozing membraanconcentraat	13
2.2 Juridische kaders met betrekking tot lozingsmogelijkheden membraanconcentraat	15
2.2.1 Europees juridisch kader	15
2.2.2 Veranderingen als gevolg van de introductie van de KRW	16
2.2.3 Algemeen en aanvullend beleidskader	17
2.2.4 Nederlands juridisch kader	19
2.2.5 Vergunningstrajecten naar compartiment van lozing	21
2.2.6 Samenvatting juridisch kader lozingen	23
2.2.7 Betekenis wet- en regelgeving voor drinkwatersector	23
2.3 Milieu-aspecten	24
2.3.1 Betekenis LCA	24
2.3.2 LCA naar waterzuiveringsproces	24
2.3.3 LCA: bijdrage distributie	25
2.3.4 Ecologische effecten lozingen geconcentreerde zoutstromen	25
2.3.5 Duurzaamheids- en milieu-aspecten van geconcentreerde zoutstromen in Nederland	26
2.3.6 VEWIN standpunten	27
3 Ervaringen in de bedrijfstak	29
3.1 Membraanconcentraat	29
3.1.1 Normale (~80%) recovery	29
3.1.2 Brak grondwater (50% recovery)	30
3.2 Verbruikt AIEX regeneraat	30
4 Strategische keuzes	33
4.1 Bron- of lozingsgericht	33
4.1.1 Bron	33
4.1.2 Lozen	33
4.2 Voor- of nabehandeling	34
4.2.1 Voorbehandeling	34
4.2.2 Tussenbehandeling	34
4.2.3 Nabehandeling	35

4.2.4	Creatieve oplossingen	35
4.3	Recovery verhogen of verlagen	35
4.3.1	HRRO	36
4.3.2	Brak grondwater	36
4.4	Afval of product	36
4.4.1	NF/RO concentraat (80% recovery)	36
4.4.2	NF/RO concentraat (98% recovery)	37
4.4.3	Verbruikt CIEX regeneraat	37
4.4.4	Verbruikt AIEX regeneraat	37
4.5	Synthese	37
5	Overzicht van behandelings-mogelijkheden	39
5.1	Behandeling van verbruikt AIEX regeneraat	39
5.1.1	Tabel 5.1, voorbeeld: toepassing van NF op verbruikt AIEX regeneraat	39
5.1.2	Andere technieken	39
5.2	Behandeling van verbruikt CIEX regeneraat	40
5.3	Behandeling van HRRO concentraat	40
5.4	Behandeling van normaal NF/RO concentraat	40
5.5	Behandeling van brak grondwaterconcentraat	40
6	Integrale zuiveringsschema's	45
6.1	Zuiveringsschema's	45
6.1.1	Verbruikt AIEX regeneraat	45
6.1.2	Verbruikt CIEX regeneraat	45
6.1.3	HRRO concentraat	46
6.1.4	NF/RO concentraat (80% recovery)	46
6.1.5	Brak grondwater	46
6.2	Evaluatie	48
7	Conclusies	49
8	Lijst van afkortingen	51
9	Referenties	53
10	Bijlage I: Technologische bouwstenen	59
10.1	Verdere bulkconcentrerend	59
10.1.1	NF	59
10.1.2	RO	61
10.1.3	FO	62
10.1.4	Elektrodialyse (ED)	64
10.2	Behandeling van geconcentreerde stromen	66
10.2.1	Membraandistillatie	66
10.2.2	Verdamping/Kristallisatie	69
10.2.3	Eutectische vrieskristallisatie (EFC)	69
10.2.4	Superkritische Verwijdering (SCR)	71
10.3	Verwijdering van specifieke componenten	73
10.3.1	Biologisch	73
10.3.2	Adsorptie	73

10.3.3	Precipitatieve demineralisatie	74
10.3.4	Oxidatie	76

1 Probleemanalyse

1.1 Aanleiding en doel

Het inzetten van membraanfiltratie en ionenwisseling (IEX) voor het maken van drinkwater leidt tot een goede kwaliteit water tegen redelijke kosten. Bij toepassen van membraanfiltratie en ionenwisseling op grond- en oppervlaktewater ontstaan echter geconcentreerde reststromen. De geconcentreerde reststroom van nanofiltratie (NF) of omgekeerde osmose (RO) toegepast op zoet water is relatief volumineus (15-25%) en bevat relatief weinig zout (<0,5 gew. %). Voor brak water en zeewater kan deze stroom oplopen tot 50 vol.% van de grondstof en kan de zoutconcentratie oplopen tot enkele malen die van zeewater (die ca. 3,5 gew.% is). NF en RO concentraat bevatten naast zouten vaak relatief hoge concentraties van opgeloste stoffen (natuurlijk organisch materiaal (NOM), zware metalen, microverontreinigingen, eventuele toegevoegde antiscalants). De geconcentreerde reststroom van ionenwisseling (regeneraat) is minder volumineus (0,04-2%) maar bevat erg hoge concentraties van opgeloste stoffen (NaCl tot 10 gew.%, NOM, zware metalen, microverontreinigingen). Het wordt voor de waterleidingbedrijven (en industriële waterproducenten) steeds moeilijker om een vergunning te krijgen om het concentraat te lozen. Voor regeneraat op grote schaal is dit geheel uitgesloten. Bij kleinschalige (industriële) toepassingen is de stroom in volume zo klein dat het regeneraat geloosd kan worden op het riool. Alle goede eigenschappen van membraanfiltratie en ionenwisseling ten spijt, is dit momenteel in systeemkeuzes het 'knock-out criterium' en valt de keuze op alternatieve technologie. Het oplossen van het concentraatprobleem is daarom essentieel voor de verdere toepassing van membraanfiltratie.

KWR heeft al eens onderzoek gedaan naar mogelijkheden voor behandeling en/of afzet van concentraat (Sombekke and Kappelhof, 1996) en regeneraat (Post and Siegers, 2004; Siegers et al., 2004). Intussen zijn er nieuwe technologische ontwikkelingen die gebruikt kunnen worden voor behandeling van concentraten: verbeterde verdampingstechnieken, capacitieve deionisatie, forward osmosis, electro-membraan processen en eutectische vrieskristallisatie (EFC). De afgelopen jaren is EFC sterk ontwikkeld bij de TU Delft (van der Ham, 1999; Genceli, 2008). In plaats van de temperatuur sterk te verhogen zoals bij verdampingstechnieken, maakt deze techniek gebruik van verlaging van de temperatuur totdat specifieke zouten uitkristalliseren. In dit proces wordt ook ijs geproduceerd. Aangezien elk zout bij een specifieke temperatuur kristalliseert (het eutectisch vriespunt), het ijs en de zoutkristallen een verschillende dichtheid hebben, en bij kristallisatieprocessen relatief zuivere producten gevormd worden, is het in principe mogelijk de zouten en het water te scheiden en her te gebruiken. EFC is onderzocht in BTO Vrije Ruimte en lijkt geschikt voor de behandeling van bijvoorbeeld verbruikt anionenwisselaar (AIEX) regeneraat (Hofs and Post, 2011).

Een andere ontwikkeling, in TTI verband, is het High Recovery RO (HRRO) concept. Door de recovery van RO te verhogen wordt de concentraatstroom in volume kleiner, maar worden de zoutconcentraties evenredig hoger. In een dergelijk concept is lozen van het concentraat geen optie en is een behandeling van het resterende concentraat noodzakelijk. Bij kleine zeer geconcentreerde stromen zijn behandelingstechnieken mogelijk economisch haalbaar. Uiteindelijk moet dit onderzoek leiden tot het Zero Liquid Discharge (ZLD) concept, waarin geen vloeistof wordt geloosd. Ook de tegengestelde ontwikkeling van het verlagen van de recovery wordt onderzocht in BTO project brak water. Hierbij wordt het concentraat in een diepere aquifer ingebracht, zonder dat de waterkwaliteit daar veel veranderd (Raaijmakers and Kooiman, 2011).

Naast technologische ontwikkelingen heeft de bedrijfstak sinds 1996 op meerdere plaatsen ervaring opgedaan met het vinden van bestemmingsmogelijkheden voor zoute reststromen en zijn ook de vergunningverlenende instanties er (meer) mee vertrouwd. Op basis van deze ervaringen kunnen de specifieke knelpunten in kaart gebracht worden die om een technologische oplossing vragen.

In dit rapport wordt een overzicht gegeven van:

- in de bedrijfstak voorkomende zoute reststromen,

- ontwikkelingen op juridisch gebied, milieubeleid en in de bedrijfstak,
- de verschillende strategische keuzes die kunnen worden gemaakt,
- technologieën die kunnen worden ingezet voor behandeling van de zoute reststromen,
- integrale behandelingsschema's voor zoute reststromen en onderzoeksbehoeften.

1.2 Aard en omvang van geconcentreerde zoute reststromen

1.2.1 In de bedrijfstak

Diverse bedrijven gebruiken NF/RO membranen en/of ionenwisseling voor de behandeling van water. Tabel 1.2.1 bevat een overzicht van de aard en omvang van de reststromen en de locaties per bedrijf. De verontreinigingen zijn opgesplitst in de gewichtsconcentratie zout en specifieke problematische verontreinigingen (voor lozing). Voorbeelden van behandeling en lozing van concentraat worden hier niet behandeld, zie daarvoor hoofdstuk 3, Ervaringen in de bedrijfstak.

Tabel 1.2.1: Aard en omvang van geconcentreerde zoute reststromen in de bedrijfstak

bedrijf	techniek	locatie	volume reststroom	relatief volume	zouten	aandachtsstoffen
			[m ³ /jaar]	[vol.%]	[gew.%]	soort, [gew.%]
Brabant water	RO	Zevenbergen ¹	220.000	50	0,2	-
Evides	SWRO	Jacobahaven ²	200.000	60	5	-
PWN	RO	Heemskerk	3.500.000	20	0,2	zout, antiscalant
	AIEX	Andijk 3				
Vitens	RO	Engelse Werk 1+2	1.400.000	20	0,2	Fe, antiscalants
		Dinxperlo	560.000	20	0,5	nitraat, mecoprop, antiscalant (P)
		Waddeneilanden	60.000	20	0,2 ³	-
	RO	Noardburgum ¹		50	0,3	-
	NF/RO	Witharen	200.000	15	0,1	Fe, P, Cl
	NF	Diepenveen	420.000	20		Fe, P
		Rodenmors	160.000	20		Fe, P
		Weerseloseweg	260.000	20	0,3	Fe, P, sulfaat, antiscalant
	AIEX	Oldeholtpade	2.000	0,04	4	humuszuren, zout
		Spannenburg	6.000	0,04	6	humuszuren, zout
Sint Jansklooster		2.000	0,04	4	humuszuren, zout	
WMD	NF	Zuidwolde	80.000	25	0,17	Fe, CZV (humuszuren), P, antiscalant
	RO	Emmen ⁴	750.000	25	0,25	P, N, zout
	RO	Klazienaveen ⁵	150.000	25	0,2	P, N, zout

in voorbereiding

pilot

SWRO- zeewaterontzouting met RO

Aandachtsstoffen: Fe - ijzer, P - fosfaat, Cl - chloride, N - stikstof

¹ pilot brak grondwater

² pilot zeewaterontzouting

³ voor NF concentraat op Schiermonnikoog

⁴ productie van ketelvoedingswater door de puurwaterfabriek van NieuWater B.V., waarin WMD 50% van de aandelen bezit

⁵ proceswaterzuivering van BètaWater BV, 100% dochter van WMD

1.2.2 Representatieve fictieve samenstellingen en volumina

Tabel 1.2.2: Representatieve fictieve samenstellingen en volumina van zoute reststromen.

Reststroom	relatief vol.% van de hoofdstroom	monovalente zouten	bivalente zouten	humuszuur
	[vol.%]	[gew.%]	[gew.%]	[gew.%]
Verbruikt AIEX regeneraat	0,04	4	0	1
Verbruikt CIEX regeneraat	1-2	2	1	0,000
HRRO concentraat (98% recovery)	2	1,5	0	0,01
NF/RO concentraat (80% recovery)	20	0,15	0,1	0,001
Brak grondwaterconcentraat (RO, 50% recovery)	50	0,2	0,05	0,001

Voor de behandeling of lozing van concentraat of verbruikt regeneraat zijn het volume en de samenstelling van de zoute reststroom de belangrijkste parameters. Representatieve fictieve samenstellingen voor concentraat en regeneraat zijn gekozen op basis van in de bedrijfstak voorkomende zoute reststromen en lopend onderzoek (tabel 1.2.2). Deze zijn in dit rapport gebruikt voor het evalueren van de geschiktheid van verschillende technieken voor de behandeling van de zoute reststromen. De gegeven waarden (tabel 1.2.2) zijn slechts indicaties van de samenstelling; in werkelijkheid is deze zelfs binnen de gedefinieerde categorieën behoorlijk variabel en kan een factor 2 á 3 afwijken van de gegeven percentages. Het volumepercentage van de zoute reststroom is gegeven ten opzichte van het totaal volume behandeld.

Verbruikt AIEX regeneraat (Vitens) bevat ongeveer 4 gew.% monovalente zouten (voornamelijk Na⁺, Cl⁻) en een hoge concentratie (1 gew.%) humuszuren (Sjoerdsma, 2011). Verbruikt CIEX regeneraat bevat ongeveer 2 gew.% monovalente zouten (voornamelijk Na⁺, Cl⁻) en 1 gew.% bivalente zouten (voornamelijk Ca²⁺, Mg²⁺). Bij PWN is nog niet bekend wat de compositie van het AIEX regeneraat zal zijn. Er worden twee extreme scenario's bekeken; één waarin het AIEX regeneraat zo geconcentreerd mogelijk is, zodat het opgewerkt kan worden en zoveel mogelijk hergebruikt, en één waarin het juist redelijk verdund is, zodat het geloosd kan worden in de Noordzee. In dit rapport werken we alleen de optie uit waarbij het AIEX regeneraat zeer geconcentreerd is.

Voor NF/RO concentraat (80% recovery) bestaan de monovalente zouten voornamelijk uit Na⁺, Cl⁻ en HCO₃⁻ en de bivalente zouten voornamelijk uit Ca²⁺ en SO₄²⁻. Voor HRRO concentraat, verkregen door CIEX+NF (86% recovery)+RO (86% recovery), bevat qua zouten vooral Na⁺, Cl⁻ en HCO₃⁻. Brak grondwaterconcentraat wordt bij lage recovery (50%) gewonnen, en bevat ongeveer evenveel zout als normaal NF/RO concentraat. Dit komt omdat het voedingswater zoeter is in het geval van normale NF/RO, vergeleken met brak grondwater. Brak grondwaterconcentraat wordt in principe in een diepere aquifer ingebracht, zonder de waterkwaliteit daar te verslechteren.

Naast verhoogde concentraties van nature aanwezige stoffen, kan er in de geconcentreerde zoute reststromen van NF/RO ook sprake zijn van verhoogde concentraties van organische microverontreinigingen en antisclerants. Ook de aanwezigheid van deze stoffen kan lozing problematisch maken.

1.3 Onderzoeksvragen en leeswijzer

Het belangrijkste doel van deze studie is een inventarisatie van problemen en oplossingen met betrekking tot zoute reststromen. In dit rapport worden de volgende vragen besproken:

1. Welke zoute reststromen komen in de bedrijfstak voor (hoofdstuk 1)?
2. a) In hoeverre is rapport SWE 96.011, 'Membraanconcentraat, verwijderingsmogelijkheden: een verkenning' nog relevant (hoofdstuk 2)?
b) Waaraan moet worden voldaan op juridisch gebied om te mogen lozen en wat is het milieubeleid (hoofdstuk 2)?
3. Hoe wordt er in de bedrijfstak op dit moment met de zoute reststromen omgegaan (hoofdstuk 3)?
4. Wat zijn de verschillende strategische keuzes die kunnen worden gemaakt om de samenstelling van en/of hoeveelheid zoute reststroom te veranderen (hoofdstuk 4)?
5. Wat zijn en hoe werken de technologieën die kunnen worden ingezet voor behandeling van zoute reststromen (hoofdstuk 5)?

Aangezien de volumina en de samenstellingen van de verschillende zoute reststromen nogal uiteen lopen (tabel 1.2.2), en dus waarschijnlijk per zoute reststroom een andere oplossing de beste is, wordt in dit hoofdstuk de behandeling van elke soort zoute reststroom apart bekeken. De producten die bij de behandeling gevormd worden (bv. geconcentreerder concentraat, zout) zijn omschreven in termen van volume, en hoeveelheden water, zout en humuszuur. Idealiter worden er uit de zoute reststroom zoveel mogelijk producten gewonnen, voor intern of extern (her)gebruik. Zowel het water als de aanwezige zouten en humuszuren kunnen immers worden gezien als product, dat bij voorkeur teruggewonnen dient te worden. Bij het inventariseren van technieken voor de behandeling van zoute reststromen is dan ook gekeken of er oplossingen zijn die dit mogelijk maken.

6. Hoe zijn de zoute reststromen het best integraal te behandelen (hoofdstuk 6)?

Daarnaast zijn in hoofdstuk 7 de conclusies gegeven, en in hoofdstuk 8 een lijst met de gebruikte afkortingen.

2 Recente ontwikkelingen

2.1 15 jaar membraanfiltratie in Nederland: de relevantie van SWE 96.011

2.1.1 SWE 96.011 - Verwijderingsmogelijkheden van membraanconcentraat: een verkenning

In 1996 heeft Kiwa Onderzoek en Advies in het kader van het Vewin Bedrijfstakonderzoek rapport SWE 96.011 uitgebracht: 'Membraanconcentraat. Verwijderingsmogelijkheden: een verkenning' (Sombekke and Kappelhof, 1996). Het rapport is geschreven in een periode dat er weliswaar al wel veel (proefinstallatie-)onderzoek gedaan werd naar de toepassing van membraanfiltratie in de bedrijfstak, maar er nog geen praktijkinstallaties operationeel waren. Op één productielocatie (PWN, Pb. Heemskerck) was de combinatie ultrafiltratie en omgekeerde osmose in de ontwerpfase. Toepassingen die in het rapport in beschouwing werden genomen zijn micro- en ultrafiltratie enerzijds en nanofiltratie en omgekeerde osmose (toen nog hyperfiltratie genoemd) anderzijds, alsmede concentraat van elektrolyse. Het bedrijfstakonderzoek was tot dan toe vooral gericht op verwijdering van bestanddelen (retentie van membranen) en vervuiling van de membranen (performance). Echter, wanneer membraanfiltratie toegepast gaat worden komt onvermijdelijk de vraag naar voren wat er met het membraanconcentraat moet gebeuren. In het onderzoek was daar nog nauwelijks aandacht aan besteed. Vanwege de onbekendheid met dit probleem, zowel voor de waterleidingbedrijven als producent van het concentraat als ook voor waterschappen en andere instanties als ontvanger, is een eerste inventarisatie gemaakt. Aangezien het onderhavige rapport bedoeld is als 'update' van deze inventarisatie, is het goed een samenvatting te geven van de toenmalige inventarisatie. De problematiek is actueler dan ooit en er zijn technologische ontwikkelingen die meer behandelingsmogelijkheden bieden. Toch blijft membraanconcentraat een belangrijk knelpunt bij veel toepassingen van membraanfiltratie.

De eerste en misschien wel belangrijkste conclusie van het rapport SWE 96.011 is dat de producent mogelijkheden heeft, zij het in beperkte mate, om de samenstelling en hoeveelheid van het concentraat te beïnvloeden. Later zal blijken dat dit het verschil kan maken tussen een lozing die acceptabel is en een die niet acceptabel is. Manieren om de samenstelling positief te beïnvloeden zijn de juiste membraankeuze (retentie) in combinatie met een geschikte bronkeuze (samenstelling voedingswater). Verder zijn de recovery en het gebruik van antisclalants of andere additieven (zoals zwavelzuur) mede bepalend voor de samenstelling van het membraanconcentraat. De recovery bepaalt de hoeveelheid concentraat, gegeven een gewenste productiehoeveelheid. In principe wordt de recovery zo hoog mogelijk gekozen (hoogste opbrengst), maar dit heeft wel als consequentie dat concentraties van stoffen in het concentraat stijgen en veelal hulpstoffen nodig zijn die ook in het concentraat belanden. Het concentraat van micro- en ultrafiltratie werd als niet problematisch beschouwd omdat er (conventionele) technieken beschikbaar zijn om die stromen te behandelen. Ook tegenwoordig worden concentraten van dergelijke membranen niet of nauwelijks als probleem ervaren. Het rapport beperkt zich verder dan ook tot de 'zoute afvalstromen'.

Een tweede belangrijke conclusie van het rapport is dat de mogelijkheden voor nuttige inzet, hergebruik en behandeling van het concentraat beperkt zijn en dat lozing op oppervlaktewater in de meeste gevallen de meest voor de hand liggende oplossing is.

Voor hergebruik is membraanconcentraat te laagwaardig (te lage concentraties van bijvoorbeeld nutriënten en zouten) en met behandeling van membraanconcentraat is in de praktijk nog te weinig ervaring opgedaan. Het verder indikken van het concentraat, zodat een vaste stof overblijft, vergt te veel energie om rendabel te zijn.

Voor de verwijdering van reststoffen in het algemeen werd de zogenaamde ladder van Lansink gebruikt, die intussen ook verankerd is in de Wet Milieubeheer. Deze benadering houdt in dat er een voorkeursvolgorde is voor de bestemming van reststoffen en dus ook voor membraanconcentraat:

1. Preventie (voorkomen van het ontstaan van concentraat door een andere techniekeuze of verminderen van de stroom door aanpassing van het proces);
2. Hergebruik, nuttige inzet (dan hoeft de reststroom immers niet geloosd te worden);

3. Directe lozing op oppervlaktewater (meestal het meest eenvoudig);
4. Indirecte lozing op oppervlaktewater (bijvoorbeeld via een RWZI);
5. Lozen op of in de bodem;
6. Behandelen samen met andere afvalwaterstromen (bijvoorbeeld spoelwater);
7. Concentreren (d.m.v. van verdampen of kristallisatie);
8. Gebruik maken van technieken die specifieke componenten verwijderen (bijvoorbeeld nitraat of sulfaat) zodat voor de resterende stroom alsnog een bestemming gevonden kan worden.

Preventie

Zoals gezegd kunnen (naast de keuze voor een alternatieve techniek) de hoeveelheid en samenstelling van het membraanconcentraat in beperkte mate beïnvloed worden door de procesinstellingen. Factoren zijn hierin keuze van de voeding, plaats in de zuivering, keuze van de membranen, de recovery en de keuze van hulpchemicaliën.

Hergebruik en nuttige inzet

Hoewel in het rapport diverse (theoretische) opties worden genoemd, zoals toepassing in de landbouw en toepassing als wegeenzout, is dit in de praktijk nog niet toepasbaar gebleken. Aandachtspunten zijn de samenstelling (naast gewenste stoffen voor een toepassing bevat het concentraat ook ongewenste stoffen), de continuïteit van levering en afzet, en de transportafstand. Al met al worden de kansen voor nuttige inzet laag ingeschat en wordt dit niet als realistische optie gezien.

Directe lozing op oppervlaktewater

Voor de directe lozing op oppervlaktewater is een vergunning nodig op grond van de Wet Verontreiniging Oppervlaktewater (die intussen is vervangen door de Waterwet, zie volgende paragraaf). Lozingen zijn slechts toegestaan indien dit uit waterkwaliteits oogpunt toelaatbaar is en er geen andere mogelijkheden voorhanden zijn om lozingen te voorkomen of te beperken. Of een dergelijke vergunning wordt afgegeven is afhankelijk van de samenstelling en hoeveelheid membraanconcentraat en de samenstelling, grootte en functie van het ontvangende oppervlaktewater. Een vergunning wordt dus per specifiek geval beoordeeld. Bij een aanvraag wordt vooraf door de vergunningverlener nagegaan in hoeverre de lozing de kwaliteit van het oppervlaktewater zal beïnvloeden. Een vergunning kan alleen worden geweigerd als de belangen van de bescherming van het oppervlaktewater een gevraagde lozing niet gedogen.

Later heeft het CIW voor een dergelijke beoordeling de Emissie-Immissie toets ontwikkeld (zie volgende paragraaf). Naast de situatie van 'volledige menging' van concentraat en ontvangend oppervlaktewater wordt hierbij een 'mengzone' beschouwd waar de concentraties hoger zullen zijn. Kritische parameters vormen met name de zwarte lijst stoffen, waaronder zware metalen en bestrijdingsmiddelen.

Voor zwarte lijststoffen geldt dat de verontreiniging in beginsel moet worden beëindigd door toepassing van de 'best bestaande technieken' (BBT). De best bestaande technieken zijn gedefinieerd als 'die technieken waarmee tegen hogere kosten een nog grotere reductie van de verontreiniging wordt verkregen en die in de praktijk kunnen worden toegepast'. Gezien de geringe concentraties aan zware metalen, bestrijdingsmiddelen en overige organische microverontreinigingen in membraanconcentraat lijkt het niet rendabel om met behulp van best bestaande technieken tot nog lagere gehalten van deze verontreinigingen te komen.

Voor niet zwarte lijststoffen, die relatief schadelijk zijn is een saneringsinspanning vereist door toepassing van de 'best uitvoerbare technieken' (BUT). Deze technieken zijn gedefinieerd als die technieken waarmee, rekening houdend met economische aspecten, dat wil zeggen uit kosten oogpunt aanvaardbaar te achten voor een normaal renderend bedrijf, de grootste reductie in verontreiniging wordt verkregen. Met betrekking tot chloride en sulfaat was de inschatting dat met best uitvoerbare technieken, bewezen in de praktijk, tegen redelijke kosten geen redelijk verwijderingsrendement te bereiken was.

In het buitenland (Verenigde Staten, Frankrijk) worden ook toxiciteitstesten uitgevoerd in het kader van het inschatten van de gevolgen van membraanconcentraatlozing. In Nederland wordt wel gebruik gemaakt van dergelijke testen, maar zijn ze niet in de regelgeving opgenomen.

Indirecte lozing (via riolering of samen met effluent RWZI)

Bij lozing op de riolering spelen (naast een norm voor sulfaat in verband met krooncorrosie van rioolbuizen) met name de capaciteit van het riool en de consequenties voor de zuivering van afvalwater in de RWZI een rol. Membraanconcentraat wordt over het algemeen beschouwd als 'dun water' met een te beperkte hoeveelheid biologisch zuurstofverbruik (BZV) om goed behandeld te kunnen worden in een RWZI. Het toevoegen van concentraat leidt tot 'verdunding' van het afvalwater.

Lozing samen met het effluent van de RWZI heeft deze problemen niet. Wel worden door menging de concentraties van stoffen verlaagd. Uiteraard blijft de vracht wel gelijk. Hoewel theoretisch op deze manier het permeaat (via drinkwater en afvalwater) en het concentraat weer bij elkaar komen (met als resultaat de oorspronkelijke zoutgehaltenes van de voeding) beschouwt de wetgever dit als gescheiden afvalstromen.

Lozing in de bodem

Lozing van membraanconcentraat in de bodem wordt geregeld door het Lozingenbesluit bodembescherming. Het rapport concludeert dat de mogelijkheden beperkt zijn omdat het concentraat veelal stoffen bevat die van nature niet in de bodem voorkomen. Recente ontwikkelingen laten zien dat lozen van membraanconcentraat van brak grondwater onder bepaalde omstandigheden wel aanvaardbaar lijkt (zie verder in dit hoofdstuk).

Lozen met andere afvalstromen

Het lozen met andere stromen (zoals spoelwater) heeft hetzelfde effect als een indirecte lozing. De concentraties van componenten worden lager, maar de vracht blijft gelijk.

Concentreren

Het concentraat kan verder geconcentreerd worden met verdamping en kristallisatie. De inschatting is dat de kosten en de milieu-implicaties (met name het energieverbruik, in de orde van 9-16 kWh/m³) te hoog zijn om toepassing rendabel te maken. Naar verwachting zijn enkelvoudige concentratietechnieken niet aantrekkelijk als optie voor het verwerken van membraanconcentraat omdat hierbij niet een eenvoudiger afzetbaar concentraat resteert dan het membraanconcentraat zelf. Slechts wanneer afzetbare restproducten overblijven (bijvoorbeeld precipitatiepellets) worden concentratietechnieken aantrekkelijk, hetgeen slechts met combinaties van technieken is te bereiken. Het is echter zeer de vraag of voor deze reststoffen een afzetmarkt te vinden is. De markt voor strooizout is bijvoorbeeld beperkt, en de vraag is of de kwaliteit voldoende is.

Verwijderen specifieke componenten

In de literatuur zijn mogelijkheden beschreven om sulfaat en/of nitraat op een biologische manier te verwijderen. Deze technieken waren toen nog niet op membraanconcentraat toegepast.

Het rapport pleit ten slotte voor een integrale afweging van alle opties bij de overweging om membraantechnologie toe te passen. Het verdient aanbeveling in een vroeg stadium vooroverleg met de bevoegde instanties te voeren om de verschillende opties inzichtelijk te krijgen.

2.1.2 Handreiking lozing membraanconcentraat

Mede naar aanleiding van de ontwikkelingen in de watersector, waarbij membraanfiltratie steeds meer toegepast wordt binnen de industrie en waterleidingbedrijven, heeft de Commissie Integraal Waterbeheer (CIW) in 1999 een handreiking gepubliceerd: 'Handreiking bij de lozing van membraanconcentraten' (CIW, 1999). Gegeven reden voor de handreiking: '*Vanuit de drinkwaterleidingbedrijven bestond er behoefte aan een uniforme aanpak ten aanzien van de verwerking van membraanconcentraten.*' Kern van de handreiking is een stappenplan om te komen tot de meest passende bestemming van het membraanconcentraat. De gedachtegang lijkt heel erg veel op de 'Ladder van Lansink' zoals die ook in bovengenoemde SWE is gehanteerd en die is vastgelegd in de Wet Milieubeheer. Aangezien afvalwater een afvalstof is, is art. 10.1 van de Wet Milieubeheer van toepassing. Dit artikel geeft een voorkeursvolgorde voor de verwijdering van afvalstoffen:

- a. het ontstaan van afvalstoffen wordt waar mogelijk voorkomen of beperkt;
- b. bij het vervaardigen van stoffen, preparaten of andere producten wordt gebruik gemaakt van stoffen en materialen die na gebruik geen nadelige gevolgen voor het milieu veroorzaken;

- c. in Nederland op de markt te brengen stoffen, preparaten of andere producten worden meer dan eenmaal gebruikt;
- d. als gebruik bedoeld onder c. niet mogelijk is, worden in Nederland op de markt te brengen stoffen, preparaten of andere producten na gebruik op doelmatige wijze bewerkt of verwerkt met het oog op gebruik voor hetzelfde of voor een ander doel dan waarvoor de producten oorspronkelijk waren bestemd;
- e. de verwijdering van stoffen, preparaten of andere producten na gebruik dan wel bewerking of verwerking als bedoeld onder c of d vindt plaats onder omzetting in energie;
- f. de verwijdering van stoffen, preparaten of andere producten na gebruik dan wel bewerking of verwerking als bedoeld onder c of d vindt op andere wijze plaats dan door het op of in de bodem brengen ervan, indien omzetting in energie als bedoeld onder e niet wenselijk is;
- g. de verwijdering van stoffen, preparaten of andere producten na gebruik dan wel bewerking of verwerking als bedoeld onder c of d vindt alleen dan plaats door het op verantwoorde wijze in de bodem brengen ervan indien de wijzen van verwijdering, bedoeld onder e en f niet wenselijk zijn.

Het rapport gaat eveneens in op de mogelijkheden om membraanconcentraat te behandelen (tabel 8, blz. 42 in het rapport). Deze komen grotendeels overeen met de technieken zoals beschreven in SWE 96.011.

Het door de CIW opgestelde stappenplan wordt hieronder nader toegelicht. Puntsgewijs zijn de elementen weergegeven die een rol spelen bij de beoordeling van de afvoermogelijkheden van membraanconcentraat. De verschillende onderdelen zijn in een zodanige volgorde weergegeven dat de aanvrager voor het lozen van het membraanconcentraat samen met het (Wet verontreiniging oppervlaktewateren en Wet milieubeheer – Wvo en Wm) bevoegd gezag de onderdelen als opeenvolgende vragen kan doorlopen:

a. *Is er nagedacht over alternatieve productiewijzen?*

Is er bijvoorbeeld een vergelijking gemaakt tussen waterbereiding met membraantechnologie en andere manieren van waterbereiding inclusief daarbij vrijkomende afval(water)stromen?

b. *Zijn er logische keuzes gemaakt voor grond- en hulpstoffen?*

Van de toegepaste hulpstoffen moeten voldoende gegevens beschikbaar zijn om een beoordeling te kunnen uitvoeren op grond van de Wvo-stofbeoordelingssystematiek. Uit de methodiek volgt de gewenste saneringsinspanning voor de stof of het preparaat.

c. *Duurzame bedrijfsvoering*

Is er gekozen voor een bedrijfsvoering waarbij de milieubelasting zo laag mogelijk is. Te denken valt aan lage-druk membranen met een laag energieverbruik en/of een bedrijfsvoering waarbij het gebruik van hulpstoffen kan worden geminimaliseerd.

d. *Hergebruik*

De volumina aan afvalwaterstromen zijn bij membraanprocessen aanzienlijk. Een logische vraag is dan of er nagedacht is over hergebruik binnen of buiten het proces.

e. *Lozing (end of pipe)*

Als na bovengenoemde overwegingen blijkt dat een hoeveelheid afvalwater resteert, dienen de afvoermogelijkheden onderzocht te worden. De afvoer van het membraanconcentraat naar oppervlaktewater, via het riool naar een RWZI en naar de bodem worden in overweging genomen.

De kritische factoren die bij een mogelijke lozing op oppervlaktewater een rol spelen zijn met name een mogelijke overschrijding van het Maximaal Toelaatbaar Risico (MTR) niveau en het ontstaan van acute toxiciteit in de mengzone. Lozen van het concentraat met het effluent van een RWZI heeft als voordelen dat er geen nadelige invloed is op het zuiveringsproces van de RWZI en dat mogelijke acute toxiciteitsfactoren in de mengzone worden verminderd. Bij afvoer naar het riool is van belang dat het riool voldoende hydraulische capaciteit heeft om de stroom te kunnen verwerken, dat de doelmatige werking van de zuiveringstechnische werken niet verminderd wordt en dat het oppervlaktewater via het effluent van deze werken niet negatief wordt beïnvloed. Bij lozing in de bodem zijn de grondwater- en bodemsamenstelling kritische factoren.

De waterkwaliteitsbeheerder overweegt of een saneringsinspanning op grond van de begrippen BUT en BBT redelijkerwijs kan worden verlangd, effecten naar andere milieucapartimenten meewegende.

Daarna overweegt de waterkwaliteitsbeheerder wat de gevolgen zijn van een (rest) lozing voor het ontvangend watersysteem. De immissietoets die nodig is voor deze afweging en die bij het verschijnen van de Handreiking nog in ontwikkeling was, bevat in ieder geval de volgende elementen (zie voor een uitgebreidere beschrijving de volgende paragraaf);

- geen overschrijding van het MTR niveau in een watersysteem;
- geen acute toxiciteit in een nader te definiëren mengzone in de directe nabijheid van het lozingspunt.

Ten slotte wordt een belangrijke opmerking gemaakt over het proces dat voorafgaat aan een eventuele vergunningverlening:

'Het zal duidelijk zijn dat de uiteindelijke eindafweging weliswaar door het bevoegd gezag wordt gemaakt, maar dat de fasen en beslismomenten die daaraan vooraf gaan nadrukkelijk door het bevoegd gezag en vergunninghouder tezamen worden uitgevoerd. Het is daarbij aan de vergunninghouder om de benodigde informatie hiertoe aan te leveren'.

2.2 Juridische kaders met betrekking tot lozingsmogelijkheden membraanconcentraat

Het juridisch kader voor het verkrijgen van vergunningen en de eisen voor het lozen van concentraat zijn de laatste jaren enkele malen geïnventariseerd. In 2006 is er een KWR-rapport verschenen over de wet- en regelgeving rondom verschillende lozingsmogelijkheden (Bernhardi, 2006). Sinds 2006 hebben veranderingen plaatsgevonden in wet- en regelgeving. In 2010 heeft het drinkwaterbedrijf Oasen advies gevraagd over juridische mogelijkheden van concentraatlozing in de bodem bij het Kennispunt Recht, Economie, Bestuur en Organisatie aan de Universiteit Utrecht (Pelamonia, 2010).

In de volgende paragrafen worden de wetten die relevant zijn met betrekking tot concentraatlozing kort samengevat en wordt getracht de samenhang tussen de verschillende wetten en normen te verduidelijken. Er is daarbij onderscheid gemaakt tussen Europese en nationale regelgeving.

2.2.1 Europees juridisch kader

Europese regelgeving moet door de lidstaten in de nationale wetgeving worden uitgewerkt en gaat boven nationale wetgeving, totdat een lidstaat de nationale wetgeving heeft aangepast. Europese regelgeving met betrekking tot lozingen op (land)oppervlaktewater, overgangswater, kustwater of grondwater is vervat in de Kaderrichtlijn Water (KRW). Deze richtlijn schrijft voor dat de waterkwaliteit van de Europese wateren vanaf 2015 aan bepaalde eisen moet voldoen ([Helpdesk Water \(KRW\)](#)). De KRW is sinds eind 2000 van kracht voor het waterbeheer, dat wil zeggen voor het totaal aan activiteiten die tot doel hebben om het grond- en oppervlaktewater zo goed mogelijk te beheren. De KRW wordt aangevuld met de Kaderrichtlijn Mariene Strategie indien het (lozingen op) Mariene wateren betreft.

Onder zo goed mogelijk beheer van grond- en oppervlaktewater wordt verstaan:

- o Bescherming en verbetering van de kwaliteit van aquatische milieu en ecosystemen aan de hand van maatregelen voor vermindering van lozingen, emissies en verliezen van prioritaire stoffen en door het (geleidelijk) beëindigen van lozingen, emissies of verliezen van prioritaire (gevaarlijke) stoffen. Gestreefd wordt naar *progressieve* vermindering van de verontreiniging van grondwater en preventie van verdere verontreiniging hiervan;
- o Bevordering van duurzaam gebruik van water op lange termijn;
- o Bijdragen aan afzwakking van de gevolgen van overstromingen en perioden van droogte.

De KRW als ook haar dochterrichtlijnen bieden geen concrete toepasselijke regels met betrekking tot voorwaarden en normen ten aanzien van het te lozen concentraat (Pelamonia, 2010). De KRW biedt, *in principe*, wel mogelijkheden om af te wijken van haar doelstellingen indien de lozing van het concentraat noodzakelijk is om drinkwaterproductie te continueren ondanks dat daarbij de realisatie van het waterbeheer ter plaatse bedreigd wordt door toenemende verzilting. Voor permanente concentraatlozing worden de volgende uitzonderingsgronden het meest kansrijk geacht (Pelamonia, 2010):

- *Doelverlaging*. Op grond van de doelverlaging kunnen minder strenge doelstellingseisen worden vastgesteld dan die in art. 4.1 van de KRW zijn voorgeschreven.

- *Nieuwe veranderingen of nieuwe duurzame ontwikkelingen.* Deze uitzonderingsgrond kan bijvoorbeeld gerechtvaardigd zijn in een gebied waar toenemende verzilting voorkomt en een bedreiging vormt voor de continuering van de drinkwatervoorziening. De nieuwe veranderingen kunnen aanleiding zijn voor het niet hoeven voorkomen van (verdere) achteruitgang van de toestand van een oppervlakte- of grondwaterlichaam.
- *Individuele toestemming.* Dit instrument biedt de mogelijkheid om van het verbod op directe lozing van verontreinigde stoffen op grondwater af te wijken, door middel van het verlenen van toestemming voor de inbrenging van verontreinigde stoffen. Indien sprake is van individuele toestemming voor concentraatlozingen, moet Nederland in haar stroomgebiedbeheersplannen een beroep doen op een van de hierboven genoemde uitzonderingsgronden.

In 2000 heeft de Commissie Integraal Waterbeheer (CIW, 2000) de emissie-immissie toets ontwikkeld om afvalwaterlozingen op het oppervlaktewater te beoordelen in het kader van de toenmalige Wvo. Deze methodiek is door een aantal waterleidingbedrijven (waaronder Vitens) gebruikt in de procedure om een lozingsvergunning voor membraanconcentraat te krijgen. Recent heeft de RWS Waterdienst in opdracht van het Ministerie van Infrastructuur en Milieu een nieuwe versie uitgebracht 'Handboek immissietoets: toetsing van lozingen op effecten voor het oppervlaktewater' (Milieu, 2011). Dit was nodig omdat het beleid en het wettelijk kader veranderd zijn. De Wvo is vervangen door de Waterwet (Wtw). De Kader Richtlijn Water (KRW) is op Europees niveau leidend. Tevens is de Europese richtlijn Prioritaire Stoffen van kracht, waarin een lijst met prioritaire stoffen is opgenomen. Uitgangspunt van de nieuwe immissietoets is om de vervuiling bij de bron aan te pakken met de best beschikbare technieken. Zo ontstaat inzicht in het aandeel van een individuele lozing van een probleemstof in het oppervlaktewater. Het handboek gaat over toetsingen van lozingen op KRW-waterlichamen, maar is ook toepasbaar voor de overige waterlichamen in de zin van de Wtw. Het werken met mengzones zoals dat in de eerdere versie van de toets is geïntroduceerd is nu verankerd in Europese technische richtlijnen. Een dergelijke mengzone bevindt zich in de directe omgeving van het lozingspunt waarbinnen de milieukwaliteitsnormen mogen worden overschreden. Toetsing vindt plaats op de rand van de mengzone. Een en ander betekent dat de rekenmethodieken met name ten aanzien van het bepalen van mengzones zijn aangepast.

Het handboek gaat in beginsel over de stoffen die zijn genormeerd in het Besluit Kwaliteitseisen en monitoring water (Bkmw) 2009 (2009) en de onderliggende ministeriële regeling.

Het bevoegd gezag is bij beoordeling van een lozingsaanvraag verplicht om uit te gaan van de systematiek die in het handboek als BBT is beschreven.

2.2.2 Veranderingen als gevolg van de introductie van de KRW

Ter implementatie van de KRW en de Richtlijn Prioritaire stoffen is een aantal veranderingen in de nationale wetgeving doorgevoerd, met name in de Bkmw 2009. Het 'stand still' principe is eveneens aangepast op basis van de KRW. Het principe van 'geen achteruitgang' stelt de eis dat KRW-waterlichamen niet in een lagere toestandsklasse terecht mogen komen door bijvoorbeeld nieuwe lozingen van stoffen, en laat daar slechts beperkt uitzonderingen op toe. Daarom komt er steeds meer aandacht voor de betekenis van de KRW voor de vergunningverlening door de waterkwaliteitsbeheerders op grond van de Wtw.

Daarnaast is ook de normensystematiek veranderd. Voor een aantal stoffen bestaan nog steeds het Maximaal Toelaatbaar Risico (MTR) en het Ernstig Risico (ER) maar voor het merendeel is nu sprake van de Jaargemiddelde Milieukwaliteitsnorm (JG-MKN) en de Maximaal Aanvaardbare Concentratie Milieukwaliteitsnorm (MAC-MKN). Voor enkele stoffen die mede bepalend zijn voor de ecologische toestand van een oppervlaktewaterlichaam geldt bovendien dat sprake is van meer kwaliteitsklassen dan alleen maar goed en slecht, waardoor toepassing van normen in de vorige immissietoets niet eenduidig meer is.

Met de introductie van de KRW is er een onderscheid tussen KRW waterlichamen en niet-KRW waterlichamen ontstaan. Voor deze laatste zijn in het Bkmw 2009 geen milieukwaliteitseisen, indicatoren of monitoringsbepalingen vastgelegd. Echter, bij het verlenen van watervergunningen kunnen de getalswaarden uit het Bkmw 2009 wel gebruikt worden als vertrekpunt voor het maken van afwegingen voor deze overige wateren. Daarmee is er voor de vergunningverlening geen wezenlijk onderscheid meer tussen wel of niet KRW-waterlichamen. In de visie van het IPO (Interprovinciaal

Overleg) en de Unie van Waterschappen betreffen de doelen voor niet-KRW waterlichamen een 'inspanningsverplichting' en de doelen voor wel-KRW waterlichamen een 'resultaatverplichting'.

2.2.3 Algemeen en aanvullend beleidskader

Het algemeen beleidskader van het brongerichte spoor betreft de toepassing van de BBT bij alle bronnen van verontreinigingen teneinde lozingen en emissies terug te dringen. Dit is verplicht gesteld in de Wm en de Wtw en verder uitgewerkt in vergunningen en algemene regels. Onderdeel van het algemene beleidskader vormt voor zowel de KRW-waterlichamen als de overige waterlichamen een beoordeling van de aanvaardbaarheid van de lozingen na toepassing van BBT, en het zo nodig treffen van aanvullende maatregelen.

Het aanvullende beleidskader volgt uit de diverse plannen: het nationale waterplan en de stroomgebiedbeheersplannen (op te stellen door 'onze Ministers'), de regionale waterplannen (op te stellen door Provinciale staten), en de beheerplannen (op te stellen door de waterbeheerders). Het aanvullend beleidskader heeft als doel het realiseren van milieukwaliteitseisen en het waarborgen van 'geen achteruitgang' voor de KRW-waterlichamen in het effectgerichte beleid, voor zover dit niet bereikt kan worden met het algemene beleidskader. De plannen geven specifiek aan welke maatregelen daartoe noodzakelijk zijn. Het maatregelenprogramma bestaat uit een combinatie van brongerichte maatregelen, ter voorkoming van emissies, en inrichtingsmaatregelen van het watersysteem. De inhoud van dergelijke plannen kan van invloed zijn op de beoordeling van emissies, zowel voor puntbronnen als diffuse bronnen.

In het Bkmw is op waterlichaamniveau invulling gegeven aan het begrip 'geen achteruitgang' uit de KRW. Dit leidt tot een gewijzigde beoordeling van emissies t.o.v. de immissietoets uit de CIW-nota van 2000. De getalswaarden van de milieukwaliteitseisen zijn eveneens te vinden in het Bkmw2009 en de onderliggende ministeriële regeling monitoring waterkwaliteit.

2.2.3.1 Aanpak

Om tot een effectieve instandhouding of verdere verbetering van de kwaliteit van het oppervlaktewater te komen is een duidelijke afstemming nodig tussen de waterkwaliteit en de toelaatbaarheid van lozingen: de zogenaamde emissie-immissie benadering. Het emissiebeleid betreft het voorkomen of zoveel mogelijk beperken van de lozing aan de bron, terwijl het immissiebeleid gaat over de invloed van de restlozing op het ontvangende oppervlaktewater. De afstemming tussen beide komt o.a. aan de orde bij het beoordelen van een emissie in het kader van verlening van de watervergunning op grond van de Wtw. Hierbij dient de invloed van de restlozing –de lozing die overblijft na toepassing van BBT – op oppervlaktewater te worden beoordeeld via een zogenaamde immissietoets. De afstemming komt tevens aan de orde bij het beoordelen van een emissie in het kader van het opstellen van maatwerkvoorschriften bij toepassing van algemene regels.

Met de gekozen werkwijze van de gecombineerde aanpak (BBT en immissietoets) wordt invulling gegeven aan een meer op waterlichaamniveau toegespitste uitvoering van het emissiebeleid, waarbij de diverse bronnen zo nodig in hun samenhang worden beoordeeld.

2.2.3.2 Immissietoets

De immissietoets is een instrument op het niveau van de watervergunning en richt zich op de beoordeling van de gevolgen van een specifieke restlozing op de waterkwaliteit na toepassing van BBT. De immissietoets draagt bij aan het verkrijgen van inzicht in het aandeel van een individuele lozing in de totale concentratie van een probleemstof in het betreffende waterlichaam en benedenstreams. Indien toepassing van BBT niet leidt tot het behalen van de milieukwaliteitseisen voor het betreffende waterlichaam en benedenstreams, volgt een analyse van de voorziene maatregelen in combinatie met de verwachte trends in ontwikkeling van de milieukwaliteit voor dat waterlichaam en benedenstreams gelegen waterlichamen. Op basis daarvan kunnen onder voorwaarden aanvullende eisen ten aanzien van de restlozing worden verlangd. De KRW vraagt om te toetsen aan het beginsel van geen achteruitgang. Voor nieuwe lozingen en uitbreidingen van bestaande lozingen wordt gekeken of de waterbeheerder met het toestaan van de lozing hieraan kan voldoen.

In de toets speelt de mengzone een belangrijke rol. De mengzone wordt gedefinieerd als de zone in de directe omgeving van het lozingspunt waarbinnen de milieukwaliteitsnormen (MKN) mogen worden overschreden. Met criteria voor de verhoging van de concentratie van een stof op de rand van de mengzone wordt tevens de verhoging van de concentratie in het watersysteem beperkt. Er is een

mengzone voor de MAC-MKN/ER toetsing en een mengzone voor de JG-MKN/MTR toetsing. In Nederland is al langere tijd de mengzone voor de toetsing aan JG-MKN/MTR bij lineaire systemen gedefinieerd als 10 maal de breedte van het watersysteem met een maximale lengte van 1000 meter. Voor de mengzone voor de toetsing van de MAC-MKN/ER wordt 0,25 maal de breedte van het watersysteem met een maximale lengte van 25 meter aangehouden.

Uit berekeningen blijkt dat als de concentratieverhoging op een afstand van 10 x de breedte minder is dan 10% van de getalswaarde van de gewenste waterkwaliteit, dan alleen op enkele meters van de pijp acuut toxische effecten mogelijk zijn. Daarmee is in die gevallen een expliciete toetsing aan MAC-MKN overbodig.

2.2.3.3 Milieukwaliteitseisen

Het Bkmw geeft getalswaarden voor de volgende stofgroepen:

PS: prioritair stoffen (organische microverontreinigingen, zware metalen)(tabel 1, bijlage I, Bkmw 2009)

PGS: prioritair gevaarlijke stoffen

ORS: overige relevante stoffen

BIO: biologische kwaliteitselementen

FC: fysisch chemische parameters.

De gewenste waterkwaliteitstoestanden worden aangeduid met GCT (goede chemische toestand), GET (goede ecologische toestand) en GEP (goed ecologisch potentieel).

Het Bkmw 2009 bevat getalswaarden voor de GCT voor PS en PGS en is van toepassing op alle KRW waterlichamen.

Het Bkmw 2009 bevat voor de milieukwaliteitseisen met betrekking tot de GET verwijzingen naar de omschrijvingen van bijlage V.1.2. van de KRW. De ministeriële regeling monitoring KRW bevat de getalswaarden voor de ORS. In het Stowa handboek maatlaten en referenties staan specifieke getalswaarden voor de indicatoren van de algemene FC en BIO.

Voor zover gebruik gemaakt is van uitzonderingen van de KRW voor sterk veranderde of kunstmatige wateren, is een goed ecologisch potentieel afgeleid dat af kan wijken van de waarden van de goede toestand. De getalswaarden en klassegrenzen staan voor de BIO en FC per waterlichaam gespecificeerd in het beheerplan rijkswateren en de regionale waterplannen van de betreffende waterbeheerder.

Voor alle andere wateren dan de KRW-waterlichamen kan de waterbeheerder in het waterplan doelstellingen aangeven. Door afstroming en uitwatering naar de grotere wateren en uiteindelijk de KRW-waterlichamen wordt het behalen van de KRW doelstellingen bijna altijd mede beïnvloed door de waterkwaliteit die in deze en andere wateren wordt gerealiseerd. Daarom is in het Nationaal WaterPlan aangegeven dat de getalswaarden van de KRW doelstellingen ook voor deze wateren als vertrekpunt worden genomen.

Naast de basisdoelstellingen vanuit de KRW kunnen in een waterlichaam specifieke beschermde functies aanwezig zijn, waarvoor aanvullende of scherpere doelstellingen kunnen gelden. Dat betreft dan functies die betrekking hebben op drinkwater, zwemwater, schelpdierwater, water voor karperachtigen en Natura 2000 Instandhoudingsdoeleinden. De KRW geeft aan dat, als verschillende doelstellingen van toepassing zijn, dan de strengste geldt. Beschermde gebieden zijn op grond van specifieke richtlijnen aangewezen wateren waarvoor specifieke kwaliteitseisen gelden ter bescherming van de bijzondere functie die deze wateren vervullen.

De vijf stappen van de Immissietoets

De Immissietoets bestaat uit 5 stappen (NWO = Nationaal Water Overleg):

1. Effluent toets (NWO-hoofdlijnen en EU-richtsnoeren voor mengzones)
2. Triviaaltoets (EU richtsnoeren)
3. Significantietoets
4. Kwaliteitstoets (NWO hoofdlijnen en EU richtsnoeren)
5. Plantoets (NWO-hoofdlijnen en EU-richtsnoeren)

Stap 1: Effluenttoets

De eerste stap betreft de toetsing of de lozingsconcentraties lager zijn dan de gewenste milieukwaliteit. Is dit het geval dan kan de waterkwaliteit nooit dusdanig beïnvloed worden dat door de betreffende lozing de gewenste milieukwaliteit niet wordt gehaald.

Stap 2: Triviaaltoets

De tweede stap betreft een screening op het triviaal zijn van de lozing enkel op basis van de hoeveelheid te lozen stoffen in relatie tot de reeds aanwezige concentratie in het ontvangende oppervlaktewater (maximale toename in procenten). De toetsing bestaat uit het bekijken van de concentratieverhoging na volledige menging en toetsing daarvan aan een generieke maximale toelaatbare verhoging. De hoogte van dit maximum is afhankelijk van de grootte en aard van het watersysteem. Voor kleine watersystemen (breedte < 100m) is de triviale concentratieverhoging 1%, voor grote watersystemen (breedte > 400m) is de triviale concentratieverhoging 0,1%, en daartussen 0,75%. Voor het netto afvoerdebiet wordt de Q90 waarde genomen (90% van de tijd is het debiet dan hoger).

Stap 3: Significantietoets

In deze stap wordt getoetst aan een concentratieverhoging op de rand van de mengzone. Voor de Rijkswateren wordt hier standaard 10% van de getalswaarde van de gewenste waterkwaliteit genomen. Bij de regionale, veelal kleinere, wateren kan hier lang niet altijd aan worden voldaan (bij de gegeven definitie van de omvang van de mengzone). Bij een bestaande lozing is dit de laatste stap. Bij een nieuwe lozing moet, wanneer voldaan wordt aan het <10% criterium ook stap 4 uitgevoerd worden.

Stap 4: Kwaliteitstoets

In deze stap wordt nagegaan of de concentratieverhoging opgeteld bij het achtergrondgehalte niet leidt tot overschrijding van de gewenste waterkwaliteit. Voor prioritare stoffen uit de KRW wordt getoetst op de rand van de mengzone, voor de overige stoffen kan hiervan worden afgeweken, wat in de praktijk neerkomt op toetsing na volledige menging. RWS heeft in tegenstelling tot de waterschappen nadrukkelijk de voorkeur om ook voor de niet prioritare stoffen te toetsen op de rand van de mengzone.

Stap 5: Plantoets

In de vijfde stap wordt nagegaan of er maatregelen worden verwacht die een bijdrage leveren aan de verbetering van de waterkwaliteit in een dusdanige omvang dat er op termijn gebruiksruimte ontstaat die het mogelijk kan maken de lozing alsnog te accepteren. Deze maatregelen betreffen dan bijvoorbeeld reeds geplande aanscherpingen van wet- en regelgeving, het op termijn verdwijnen van emissies door opheffing van bepaalde lozingen of bijvoorbeeld reeds bekende door innovatie verkregen verbetering van de stand der techniek.

2.2.3.4 Aanvullend

De mogelijkheid wordt geboden om in complexe situaties meer in detail een beoordeling te maken met betrekking tot het voldoen aan de criteria uit de stappen drie en vier. Deze mogelijkheid wordt gebruikt wanneer de initiatiefnemer of het bevoegd gezag dieper en nauwkeuriger de lozingssituatie willen kunnen inschatten. Veelal worden daarvoor uitgebreidere computermodellen gebruikt, waarin vooral de hydrologische omstandigheden en mengberekeningen meer naar de werkelijke omstandigheden gemodelleerd kunnen worden. Ook allerlei verdwijningmechanismen, zoals afbraak of vervluchtiging, kunnen dan gemodelleerd worden.

2.2.4 Nederlands juridisch kader

Voor lozing in oppervlaktewater, in riolering en in de bodem zijn verschillende wetten van toepassing en kunnen verschillende vergunningen vereist zijn. Bij alle lozingen geldt dat de kwaliteit van het ontvangende water niet mag verslechteren; het zogenoemde 'stand-still' principe. De criteria die hiervoor gehanteerd worden zijn samengevat in: (a) de samenstelling en (b) de hoeveelheid van het concentraat.

Sinds de verkenning van het juridische kader in 2006 (Bernhardi, 2006) zijn er enkele veranderingen gekomen in Nederlandse regelgeving (HelpdeskWater) en vergunningenbeleid (Infomil). De volgende veranderingen zijn met betrekking tot de juridische aspecten van concentraatlozingen van belang:

- De samenvoeging van 8 wetten die verband houden met de waterketen, waterbeheer, de interactie tussen water (beheer) en ruimtelijke ordening en regelgeving rondom waterwerken in één wet: de Wtw. Op 22 december 2009 is deze Wtw van kracht geworden.
- Concrete regelgeving met betrekking tot lozingen. Specifiek is de afvalwaterregelgeving vernieuwd, waarbij uitvoeringsbesluiten (zogenaamde 'amvb's') zijn geordend naar de doelgroep en niet meer naar compartiment waar de lozing plaatsvindt (zoals de bodem). De nieuwe besluiten zijn gebaseerd op de verschillende relevante wetten, namelijk de Wm, de Wtw en de Wet bodembescherming (Wbb) en de Wabo (Wet algemene bepalingen omgevingsrecht).
- Het samenvoegen van oorspronkelijk 6 vergunningenstelsels in één watervergunning. Een watervergunning is een vergunning voor alle handelingen in het watersysteem. Hiervoor is één overheidsloket ingericht, het 'omgevingsloket'. Naast de watervergunning kan ook een omgevingsvergunning aan dit loket worden aangevraagd. Voor het bevoegde gezag betekent het dat de vergunning aan alle aspecten van het waterbeheer moet worden getoetst.

Naast de Wtw, speelt voor drinkwaterbedrijven ook de drinkwaterwet een rol. Bovendien is er specifieke regelgeving omtrent lozingen vastgelegd in besluiten die gebaseerd zijn op de verschillende relevante wetten, namelijk de Wm, de Wtw, de Wbb en de Wabo. De volgende besluiten zijn daarbij relevant:

- het *Activiteitenbesluit* is van toepassing op inrichtingen in de zin van de WM,
- het *Besluit lozen buiten inrichtingen* richt zich op het overige lozen, en is dus zeer divers.

Ten behoeve van een overzicht van de Nederlandse wet- en regelgeving die verband (kunnen) hebben met concentraatlozingen, wordt in Tabel 2.1 deze wet- en regelgeving samengevat.

Tabel 2.1: Overzicht van wet- en regelgeving in Nederland met betrekking tot (grond)wateronttrekking en lozingen.

Wetten	
Drinkwaterwet	In de drinkwaterwet (DW) is het openbaar belang van drinkwatervoorziening vastgelegd. Op grond van art. 2 DW zijn bestuursorganen belast met de zorg voor de duurzame veiligstelling van de openbare drinkwatervoorziening. Daarnaast dient een drinkwaterbedrijf de levering van deugdelijk drinkwater aan consumenten en andere afnemers te waarborgen in een zodanige hoeveelheid en onder zodanige druk als vereist voor de volksgezondheid. Daartoe dient het waterleidingbedrijf over een leveringsplan te beschikken met daarin bepalingen over huidige en toekomstige leveringszekerheid, en de levering van noodwater en nooddrinkwater te kunnen garanderen. Gelet op het hogere, wettelijk vastgestelde openbare belang van de activiteit van een drinkwatervoorziening, kan een uitzonderingsgrond op basis van dit belang bij lozing van concentraat uitkomst bieden (Pelamonia, 2010).
Waterwet (Wtw)	De Waterwet regelt het beheer van oppervlaktewater en grondwater, en beoogt ook de verbetering in de samenhang tussen bijvoorbeeld het waterbeheer en de ruimtelijke ordening. Ook nieuwe drinkwaterwinningen worden gereguleerd door middel van een watervergunning op grond van de Waterwet. Het wetsvoorstel Waterwet regelt niet alles. De Waterwet is in tegenstelling tot een van de 8 voorgangers, de Wet verontreiniging oppervlaktewateren, niet van toepassing op indirecte lozingen. De indirecte lozingen vallen nu uitsluitend onder de WM. Bepaalde onderwerpen zijn nader uitgewerkt in onderliggende regelgeving: het Waterbesluit (een algemene maatregel van bestuur), de Waterregeling (een ministeriële regeling) of in verordeningen van waterschappen en provincies.
Wet milieubeheer (Wm)	In beginsel vallen alle milieuaspecten onder de Wet milieubeheer (Wm). De Wm treedt echter terug als een andere wet bepaalde milieuaspecten regelt, zoals het geval is met de Waterwet, die het overgrote deel van de watergerelateerde milieuaspecten regelt. De waterwet ziet met name toe op het watersysteem terwijl de Wm de waterketen regelt. Lozingen op rioolstelsel vallen

	bijvoorbeeld onder de Wm, evenals de gemeentelijke zorgplicht voor de inzameling van stedelijk afvalwater en de daaraan gekoppelde verplichting tot het opstellen van een gemeentelijk rioleringsplan (GRP).
Wet bodembescherming (Wbb)	De Wet bodembescherming (Wbb) stelt regels om de bodem te beschermen en zegt ook dat grondwater een onderdeel van de bodem is. Daarnaast wordt de sanering van verontreinigde bodem en grondwater door middel van de Wbb geregeld. Ook lozingen in of op de bodem kunnen op grond van de Wbb geregeld worden (Helpdesk Water (Wet Bodembescherming)).
Waterschapswet	De wet regelt de taken en inrichting van een waterschap en samenstelling van het bestuur als ook de opheffing van een waterschap. De taken zijn verder uitgewerkt in de Wtw.
Wabo	De Wet algemene bepalingen omgevingsrecht (Wabo) regelt de omgevingsvergunning. Zie hieronder.
Vergunningen m.b.t. lozingen	
Omgevingsvergunning	De omgevingsvergunning is de geïntegreerde vergunning voor bouwen, wonen, monumenten, ruimte, natuur en milieu. De Wabo regelt de procedures voor onder andere de Wm-vergunningverlening.
Watervergunning	Vergunning voor alle handelingen in het watersysteem. De vergunningplicht voor de Wtw zal steeds meer worden vervangen door een meldingplicht op basis van algemene regels als voorzien in het Activiteitenbesluit en BLbi (Besluit lozingen buiten inrichtingen, zie verder). De watervergunning wordt geweigerd, als verlening van de vergunning niet verenigbaar is met de doelstellingen van de Wtw (art. 6.21): <ul style="list-style-type: none"> • het voorkomen van overstromingen, wateroverlast of waterschaarste; • het beschermen van de chemische en ecologische toestand van watersystemen; • het vervullen van functies van watersystemen.

Een voorbeeld van een dergelijk vergunningstraject is gegeven in het grijs gekleurde kader.

Vitens-pilot behandeling brak grondwater

Na de beslissing van Vitens en later Brabant Water om een brakwater pilot te starten heeft het meer dan drie jaar geduurd voordat de pilots daadwerkelijk van start gingen. Oorzaak van deze vertraging was de vergunningverlening voor de injectie van membraanconcentraat, en meer specifiek onduidelijkheid over welke overheid als *Bevoegd Gezag* optreedt. Volgens de huidige wetgeving valt injectie (infiltratie) van membraanconcentraat op dieptes >100m-mv onder de Mijnbouwwet en treedt het Ministerie van Economische Zaken (thans EL&I) op als *Bevoegd Gezag*. Naast een Mijnbouwvergunning waren voor beide pilots diverse andere vergunningen verplicht met betrekking tot winning, lozingen van het concentraat en een opslagvergunning voor het concentraat.

Kader 2-1: Zie (Raat and Kooiman, 2011).

2.2.5 Vergunningstrajecten naar compartiment van lozing

Voor lozingen in de bodem, bijvoorbeeld injectie van het BWRO-concentraat in de bodem, zijn meerdere vergunningen vereist. Bij de vergunningstrajecten zijn de volgende wetsvoorschriften van belang: de Waterwet (voor onttrekken grondwater), het Activiteitenbesluit en Besluit BI (voor lozingen in de bodem), omgevingsvergunning en de mijnbouwwet voor de injectie en opslag van het concentraat.

Voor lozingen vanuit zogenaamde IPPC¹-inrichtingen (inrichtingen waarbij sprake is van industriële emissies; grote(re) zuiveringsstations vallen in het algemeen hieronder) zijn er geen algemene regels opgesteld en deze zijn dus vergunningplichtig. Tabel 2.2 geeft een overzicht.

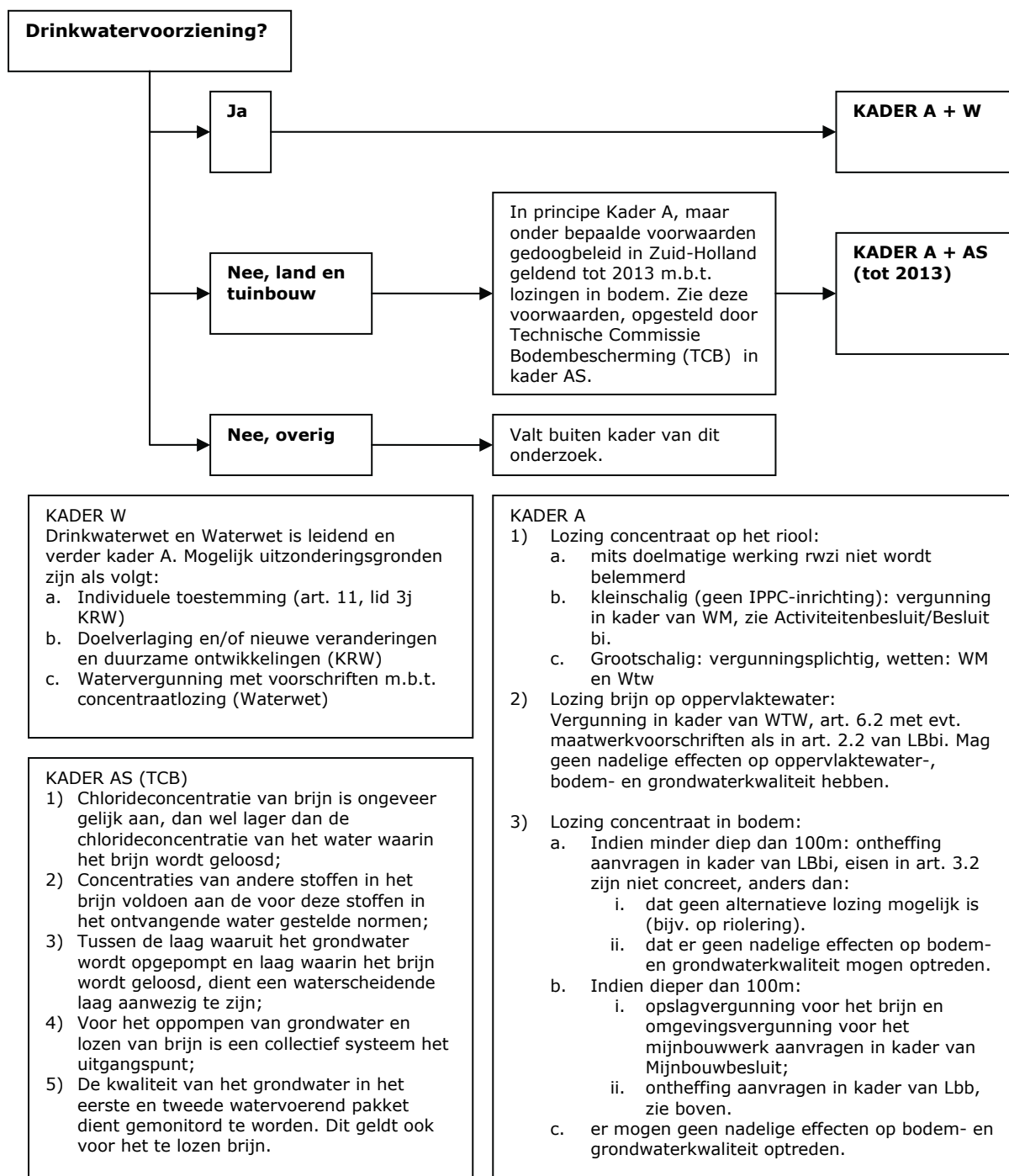
Tabel 2.2: Overzicht van activiteiten, relevante wetsvoorschriften en het Bevoegd gezag.

¹ Integrated Pollution Prevention and Control.

	<i>Activiteit en vergunningenbeleid</i>	<i>(Artikel van) wetsvoorschrift</i>	<i>Bevoegd gezag</i>
Bodem	winning van brak (grond)water t.b.v. nieuwe waterwinning, waarbij voorschriften kunnen worden verbonden die betrekking kunnen hebben op het lozen van concentraat	6.4 van Wtw (winning), 6.20 van Wtw (m.b.t. lozing concentraat)	Gedeputeerde Staten
	Indien minder diep dan 100m (onder NAP): vergunningplichtig. Algemeen: er mogen geen nadelige effecten op bodem- en grondwaterkwaliteit optreden	Wm	
	Indien dieper dan 100m (onder NAP): omgevingsvergunning voor mijnbouwwerk	2.1 lid 1 Wabo	Minister Economische Zaken, Landbouw en Innovatie
	Indien dieper dan 100m (onder NAP) opslagvergunning voor opslag van concentraat	25 Mijnbouwwet	Minister Economische Zaken, Landbouw en Innovatie
	Aanlegvergunning pijpleidingen indien voor afvoer pijpleidingen moeten worden aangelegd.	92 en 94 Mijnbouwbesluit	Minister Economische Zaken, Landbouw en Innovatie
Riool	lozen op het vuilwaterriool is alleen toegestaan als wordt voldaan aan de voorschriften per activiteit en de zorgplicht. I.t.t. de glastuinbouw, zijn er geen voorschriften (activiteiten) opgesteld voor drinkwaterzuiveringen. Vergunningplichtig.	2.2 BLbi bij kleinschalige lozingen (niet-IPPC-inrichtingen). Anders: Activiteitenbesluit (Wm en Wabo.)	Burgemeester en Wethouders
	Lozen via aparte leiding naar RWZI is volgens definitie geen sprake van lozen op rioolstelsels. Watervergunning vereist vanwege (indirecte) lozing op oppervlaktewater. Zie hieronder.		Waterschap en bevoegd gezag bij lozingen oppervlaktewater.
Oppervlakte-water	Vergunningplichtig, (water)vergunning benodigd. Mag geen nadelige effecten op oppervlaktewater-, bodem- en grondwaterkwaliteit hebben.	6.2 van Wtw	Gedeputeerde Staten bij Rijkswateren; Waterschap bij regionale wateren

2.2.6 Samenvatting juridisch kader lozingen

De juridische kaders met betrekking tot lozing van BWRO-concentraat zijn hieronder samengevat.



2.2.7 Betekenis wet- en regelgeving voor drinkwatersector

Sinds de vergunningverlening van de pilots Noardburgum en Zevenbergen, is er van rechtswege weinig veranderd in de wet- en regelgeving omtrent lozingen van concentraat in de bodem door drinkwaterleidingbedrijven. Er zijn vooralsnog geen ervaringen over lozingen op oppervlaktewateren en mariene wateren in Nederland en concrete regelgeving toegepast op concentraatlozing door drinkwaterproductiebedrijven ontbreekt nog steeds. Voor de drinkwatersector is echter een aantal ontwikkelingen gaande die van belang kunnen zijn voor toekomstige vergunningverlening: het advies over concentraatinjectie door de (glas)tuinbouw dat door de Technische Commissie Bodembescherming (TCB) is uitgebracht (TCB, 2010), en het VEWIN standpunt dat in 2011 is geformuleerd.

2.3 Milieu-aspecten

Bij de milieuaspecten van lozingen van geconcentreerde zoutstromen in het milieu wordt in deze studie in de hieropvolgende paragrafen met name gekeken naar duurzame en ecologische effecten vanuit de wetenschappelijke literatuur. De paragraaf wordt afgesloten met de vertaling van deze inzichten naar de Nederlandse situatie en ervaringen in Nederland die gerapporteerd zijn buiten de wetenschappelijke literatuur.

2.3.1 Betekenis LCA

LCA staat voor levenscyclusanalyse: *Life Cycle Assessment*. Het RIVM hanteert de volgende omschrijving (RIVM): (milieugerichte) LCA is een methode voor het in kaart brengen van de invloed van producten en menselijke activiteiten op het milieu, waarbij de hele levenscyclus van een product of activiteit bekeken wordt. Dus, van de winning van grondstoffen (de wieg) voor bouw van distributie- en productiefaciliteiten via de productiefase en (her)gebruik tot en met afvalverwerking en afbraak van de productielocatie (het graf).

De volgende stappen worden bij LCA onderscheiden: (1) een inventarisatiestap van het gebruik van grondstoffen, uitstoot van schadelijke stoffen en energie, de zogenaamde LCI (life cycle inventory), (2) de beoordeling van de LCI, de zogenaamde LCIA (life cycle impact assessment) en (3) puntentoekenning om een milieuprofiel te bepalen. LCA is een ketenbenadering: er wordt gekeken van de 'wieg tot het graf', met andere woorden: de constructiefase, productiefase en sloopfase, inclusief benodigde materialen, stoffenuitstoot en energie-effecten worden geanalyseerd en meegewogen. In het milieuprofiel wordt kwantitatief getoond welke milieueffecten de belangrijkste rol spelen in de levenscyclus.

2.3.2 LCA naar waterzuiveringsproces

Bij nanofiltratieprocessen is de energievraag de factor met het grootste milieueffect (Sombekke et al., 1997; Vince et al., 2008; Bonton et al., 2012). De meest energie-intensieve zuiveringen zijn gebaseerd op (in volgorde van verbruik): thermische ontzouting, NF/RO-processen en, echter in veel mindere mate, ozonisatie. Nanofiltratie van brak grondwater kost daarbij 1,5 keer meer energie dan hetzelfde membraangedreven proces van zoet water. Bij ontwatering van zeewater bepaalt elektriciteitsproductie voor ca. 90% de totale milieuscore en is een factor 7 à 8 meer energie nodig dan bij nanofiltratie van zoet water. Anderen bevestigen het beeld dat energieconsumptie *zonder gebruik van duurzame energiebronnen*, een zware wissel trekt op NF/RO-gebaseerde zuiveringsprocessen (Sombekke et al., 1997; Raluy et al., 2005; Bonton et al., 2012). Omschakelen naar groene energie levert bij dit soort processen veel winst op. Energievraag is bij NF/RO hoog door de bedrijfsvoering, bij andere zuiveringsprocessen is de energievraag door winning en distributie, of regeneratie van actieve kool bij actieve koolfiltratie de boosdoener. Tabel 2.3.1 toont de energieconsumptie van waterzuiveringsprocessen (Vince et al., 2008).

Tabel 2.3.1: minimale en maximale elektriciteitsconsumptie (inclusief equivalent aan elektriciteit door warmteontwikkeling) bij verschillende zuiveringsstappen. Bron: (Vince et al., 2008).

Typen drinkwaterproductie	Elektriciteitsconsumptie in kWh/m ³ drinkwater	
	Min	Max
Winning	0.05	1
Zuiveringsproces		
Klassieke zuivering (coagulatie/flocculatie, ozonisatie, GAC)	0.05	0.15
Brakwater ontzouting (NF, BWRO)	0.6	1.7
NF/RO oppervlakte-/grondwaterbehandeling	0.4	0.7
Zeewaterontzouting zonder terugwinning energie	3.5	4.5
Zeewaterontzouting met terugwinning energie	0.25	1.2
Thermische ontzouting (destillatie)	6.5	20
Hergebruik/recycling	0.25	1.2
Productie chemicaliën	0.1	0.4

Er is ons geen (openbare) literatuur bekend met betrekking tot een LCA-aanpak van ALEX-gebaseerde processen. Verder zijn, naast de energieconsumptie, de volgende effecten bepalend in volgorde van importantie: productie van coagulatiemiddel (effecten op de ozonlaag), ontharding of remineralisatie (CO₂-effect/opwarming van de aarde), productie van antiscalants (fotochemische oxidatie). Er dient ook opgemerkt te worden dat in de studie van Vince et al. het effect van lozing of verbranding van concentraat *niet* is bepaald en meegewogen vanwege ontbrekende LCA-criteria (Vince et al., 2008). Aan de andere kant is in de praktijk in veel gevallen ook sprake van bescherming van (schaarse) grondwaterbronnen; dit aspect is evenmin meegenomen in de LCA.

2.3.3 LCA: bijdrage distributie

Bij de productie van drinkwater, heeft een LCA ook betrekking tot aspecten verbonden aan de aanleg en onderhoud van de infrastructuur en de energiekosten voor distributie van het water. Bij lokale drinkwaterproductie, met andere woorden een drinkwatervoorziening over relatief korte afstanden, is de impact op de (natuurlijke) grondstoffen vrijwel verwaarloosbaar (Vince et al., 2008). Het blijkt dat een break-even afstand voor RO-gebaseerde drinkwaterproductie ten opzichte van oppervlaktewaterbehandeling en distributie is bepaald op 300 km, terwijl voor zeewaterontzouting deze afstand op 500 km is bepaald. Met andere woorden: op kleinere afstanden zijn oppervlaktewaterbehandelingen duurzamere opties dan behandelingen met reverse osmose. Break-even afstanden ten opzichte van grondwaterbehandelingen zijn ruwweg een derde langer.

2.3.4 Ecologische effecten lozingen geconcentreerde zoutstromen

Ecologische effecten in grondwaterlichamen en bodem

Lozingen van concentraat of andere geconcentreerde zoutstromen in willekeurige aquifers of oppervlaktewaterlichamen kunnen ernstige verstoringen van het ecologische en aquatische milieu veroorzaken (Mohamed and Antia, 1998). Een casusstudie in India toonde aan dat een grondwaterbron verontreinigd en verzilt raakte door het sijpelen van concentraat (Rao et al., 1990). Hoge gehalten aan natrium, chloride en boor kunnen plant- en bodemproductiviteit verminderen en de kans op verzilting verhogen (Maas, 1990). Tevens kunnen geconcentreerde zoutstromen de elektrische geleidbaarheid van de grond beïnvloeden en specifieke iontoxiciteit en lagere permeabiliteit van de bodem veroorzaken (Mohamed and Antia, 1998). Natrium bijvoorbeeld, beïnvloedt niet de wateropname van gewassen, maar veroorzaakt wel een verminderde opname van water in de bodem en heeft daarom toch een indirect negatief effect op de groei van gewassen (Hoffman et al., 1990; Maas, 1990).

Verdere gevolgen in de ecologische toestand van bodem en grondwaterlichamen kunnen zijn (Mohamed 2005): (verhoogde) irrigatie en regenwaterafvloeiing, verslechterde natuurlijke beluchting en verminderde doorlaat van mineralen in de wortelzone van gewassen door verslechterde permeabiliteit van de bodem. Daarnaast kunnen zware metalen en toxische anorganische stoffen op de lange termijn gezondheidsrisico's met zich meebrengen. In (Williams et al., 2000) is aangetoond dat verhoogde chloride-concentraties in grondwater sterk correleren met het pekelen van wegen in winterse perioden en effect hebben op (o.a.) de aanwezigheid van vlokreeftjes (*Gammarus pseudolimnaeus*). Het is daarom van belang de indringing en effecten van concentraatinjectie in de bodem te begrijpen om eventuele negatieve effecten te kunnen voorkomen en handvaten te kunnen bieden voor (toekomstig) milieubeleid. Veel onderzoek gaat daarom ook uit naar modelontwikkeling van fysische, chemische en biologische transportprocessen in de bodem.

Ecologische effecten op mariene biotopen

Roberts et al. geven een kritisch overzicht van wetenschappelijke literatuur met betrekking tot de effecten van concentraatlozingen door ontzoutingsinstallaties op mariene wateren (Roberts et al., 2010). Alhoewel in Nederland geen zeewaterontzouting plaatsvindt, kunnen ecologische effecten op het (mariene) milieu beschouwd worden als een 'worst-case scenario'. Het blijkt dat er bij de inventarisatie over ecologische effecten vooral descriptieve literatuur voorhanden is, waardoor moeilijk (algemene) conclusies kunnen worden getrokken. Met betrekking tot verontreinigingen is veel onderzoek is gedaan naar de verspreiding van een zoutpluim in ontvangende waterlichamen. In de meeste gevallen vermindert de intensiteit van de pluim drastisch met de afstand tot de lozingsplek, vaak niet groter dan

2 ppt (parts per thousand) boven achtergrondniveaus binnen 20m vanaf de lozingsplek. Ter vergelijking: zeewater heeft een zoutgehalte van ca. 31 tot 39 ppt. Omdat het concentraat vaak een hogere dichtheid heeft dan het ontvangende water, is de pluim in de buurt van de bodem vaak groter dan aan het oppervlak. Het dichtheidsverschil heeft zo ook gevolg voor de verschillende biotopen van de flora en fauna in het ontvangende waterlichaam. Naast verontreiniging door metalen en de schadelijke effecten ervan op flora en fauna in aquatische en bentische (onderste deel van een waterlichaam) biotopen (Romeril 1977, Crocket 1997; Sadiq, 2002), kan er ook verontreiniging zijn door het lozen van antiscalants en chemicaliën die (bio)filmvorming tegengaan (Chesher 1971; Mir en Chouikhi, 2005), als ook door verhoging van de concentratie van koolwaterstoffen (Saeed 1999). Temperatuureffecten spelen voornamelijk een rol bij (membraan)destillatieprocessen en worden hier buiten beschouwing gelaten.

In het overzicht (Roberts et al., 2010) wordt bij de ecologische effecten onderscheid gemaakt tussen veldexperimenten en laboratoriumanalyses. Resultaten van de veldexperimenten varieerden van geen effect tot substantiële effecten. Variaties in effecten worden toegedicht aan variërende intensiteiten en de frequentie van blootstelling, het ontvangende milieu, als ook de leeftijd van ontzoutingsinstallaties en de bedrijfsvoering en het onderhoud ervan. Laboratoriumexperimenten laten een eenduidiger beeld zien. De meeste experimentele studies zijn uitgevoerd op zeegrassen, waarbij bij zoutniveaus van 40-45 ppt een significante stijging van mortaliteit en premature verouderingsverschijnselen worden waargenomen. Zoutgehaltes hoger dan 45, 55, 60 en 70 ppt zijn acuut toxisch voor respectievelijk: embryo's van zeekeekatten (inktvis), juveniele zeebaars, schelpdieren en embryo's van botvis.

2.3.5 Duurzaamheids- en milieu-aspecten van geconcentreerde zoutstromen in Nederland

- *NF/RO concentraat met lage recovery (<85%)*. Met betrekking tot lozingen van concentraat in de bodem zijn er bevindingen van pilot-studies waarbij met lage recovery (BWRO)-concentraat in diepgelegen aquifers wordt geïnjecteerd (Raat and Kooiman, 2011). Aan de hand van de resultaten uit de pilot-studies, wordt geconcludeerd dat het concentraat nauwelijks tot geen kans heeft de drinkwaterbronnen of oppervlaktewater te bereiken. De auteurs adviseren dan ook om zulke resultaten in een risicoanalyse mee te wegen. Daarbij voegen zij eraan toe dat de voordelen met betrekking tot sociaaleconomische factoren en milieu opwegen tegenover de, in hun ogen kleine, negatieve effecten van injectie van BWRO-concentraat. In dit rapport is er echter geen uitgebreide studie verricht naar ecologische effecten, noch is er een LCA-studie verricht.
- *NF/RO concentraat (85% recovery)* kan op dit moment onder bepaalde (strikte) voorwaarden geloosd worden, zie de voorbeelden in H3 (Ervaringen in de bedrijfstak). Lozingen op de Noordzee zijn relatief makkelijk.
- *NF/RO concentraat (98% recovery)* bevat een hoge concentratie verontreinigingen en zouten. Uitgaande van de beschikbare literatuur (zie Paragraaf 2.3.4) zal directe lozing in de bodem of oppervlaktewater negatieve gevolgen hebben voor het ecologische en aquatische milieu. De kans op vergunningverlening wordt uitermate klein geacht indien de kwaliteit van het ontvangende water erdoor wordt verslechterd, zie ook Paragraaf 2.1.1. In principe zou *niet-verontreinigd* concentraat in mariene wateren kunnen worden geloosd omdat het zoutgehalte kleiner is dan zeewater.
- *Verbruikt regeneraat* van ionenwisselaars bevat een zeer hoge concentratie zouten (vergelijkbaar of hoger dan zeewater) en kan daarom niet geloosd worden in zoet oppervlaktewater. Lozen in zeewater is mogelijk geen optie vanwege de aanwezigheid van andere verontreinigingen.

Voor zoute reststromen die niet kunnen worden geloosd in het milieu moet een zo duurzaam mogelijke oplossing worden gevonden, zie ook de effecten als beschreven in de LCA, Paragraaf 2.3.2. Het gebruik van duurzame energiebronnen als zon, water (Hydro) of windenergie kan deze effecten deels goedmaken (Raluy et al., 2005). Zij rapporteren bijvoorbeeld dat, vergeleken met een Europees gemiddelde (fossiele brandstoffen: 43%, water (hydro): 16% en nucleair (40%)) de LCA-score kan worden verminderd met ca. 55% tot >90%] voor respectievelijk MED en RO. Brakwaterontzouting (BWRO) gedreven door duurzame energiebronnen kan daarmee competitief worden met klassieke zuivering gedreven door fossiele brandstoffen.

2.3.6 VEWIN standpunten

De VEWIN behartigt het belang van de waterleidingbedrijven en pleit voor een gezonde, openbare drinkwatervoorziening. Met betrekking tot de verwerking van geconcentreerde zoutstromen neemt zij geen officieel standpunt in. Wel hecht de VEWIN een grote waarde aan de bescherming van grondwaterbronnen. In dit verband heeft zij de volgende standpunten geformuleerd:

2.3.6.1.1.1.1 Drinkwater dwingende reden van groot openbaar belang

Houd de verworvenheden van de Waterwet met doelstellingen en normen voor waterkwaliteit en -kwantiteit, de drinkwaterfunctie en bescherming overeind. De drinkwatervoorziening is wettelijk een dwingende reden van groot openbaar belang en dient daarom als nationaal ruimtelijk belang erkend te worden door doorwerking van ruimtelijke bescherming van de drinkwaterwinning te borgen.

2. Toetsingskaders koppelen aan kwaliteitsdoelstellingen en concrete voorschriften

Toetsingskaders zoals de watertoets, milieutoets, en passende beoordeling dienen gekoppeld te worden aan kwaliteitsdoelstellingen. De VEWIN pleit voor concretere en heldere vergunning- en meldingsvoorschriften die geen doelvoorschriften, maar middelvoorschriften bevatten. Beter een helder vergund voortraject, dan een normloos niet te handhaven natraject. Dit standpunt is relevant in het kader van injectie van zoutstromen, maar is ook gericht op bepalingen zonder handhaving voor de industrieën, zoals verwoord in het Activiteitenbesluit en het Besluit Bijzondere Inrichtingen.

3. Laat de provincie het bevoegd gezag voor grondwateronttrekking drinkwater behouden

De vergunning voor grondwateronttrekkingen- en infiltratie ten behoeve van drinkwater wordt verleend door de provincie. Dit moet ook in de toekomst zo geregeld blijven.

4. Nationale uniformering normen niet ten koste van realisatie milieukwaliteitsdoelstellingen

Normering dient integraal nationaal te worden afgestemd om aan kwaliteitsdoelstellingen van de Europese en nationale regelgeving te voldoen. De streefwaarden voor stoffen in de bodem moeten in overeenstemming met de normen voor grond- en oppervlaktewater ten behoeve van drinkwaterbereiding gebracht worden.

3 Ervaringen in de bedrijfstak

Membranfiltratie wordt al jaren gebruikt in de bedrijfstak bij de productie van drinkwater. AIEX wordt steeds vaker ingezet voor de verwijdering van humuszuren. De ervaringen bij verschillende bedrijven worden hier besproken. Eerst wordt concentraat van membranfiltratie behandeld en daarna het verbruikt AIEX regeneraat.

3.1 Membraanconcentraat

3.1.1 Normale (~80%) recovery

Bij PWN wordt het RO concentraat van Heemskerk geloosd via Tata Steel IJmuiden (voormalige Corus, voormalige Hoogovens). Het concentraat van PWN wordt gemengd met de afvalstroom van Tata Steel IJmuiden en geloosd in de Noordzee. Voor het op deze manier lozen van het RO concentraat betaalt PWN een lozingsheffing.

Bij Evides is er ervaring met een pilot zeewaterontzouting. Bij deze pilot wordt het concentraat gemengd met het geproduceerde zoete water en UF spoelwater, en daarna geloosd op zee. In het geval van een echte installatie kan er waarschijnlijk ook geloosd worden op zee, aangezien er voor de pilot voor separate lozing van het RO concentraat een vergunning is goedgekeurd. De industriële concentraten worden in het algemeen afgevoerd naar kanalen of industriehavens die nabij de monding in zee zijn gelegen en waarvan het ontvangende water dus al een relatief hoge concentratie zout bevat.

Vitens gebruikt al jaren NF en RO (80-85% recovery) voor het zuiveren van grondwater bij meerdere productiestations. In 2005 zijn de ervaringen met concentraatlozing op vijf locaties door Vitens beschreven (Nederlof et al., 2005). Niet alleen de lozingsopties moeten worden besproken met het waterschap, omdat lozing van het concentraat de kwaliteit van het ontvangende water kan veranderen, maar er moet ook worden uitgelegd waarom men voor membranfiltratie kiest i.p.v. klassieke zuiveringstechnieken. Aan de samenstelling van het concentraat worden vaak limieten gesteld, hierbij gaat het vooral om de volgende parameters: sulfaat, chloride, P-gehalte (vaak door de toegevoegde antiscalant) en ijzer. Dit omdat een te hoge zoutconcentratie van het concentraat bij lozing kan leiden tot verhoging van de zoutconcentratie in ontvangende wateren, te hoog P-gehalte tot groei van algen, en ijzer een ongewenste kleur aan het water kan geven. Aangezien een of meerdere van de genoemde parameters limiterend kan zijn voor lozing van het concentraat zijn er verschillende manieren om een potentieel probleem op te lossen. Een veelgebruikte oplossing voor verbetering van de kwaliteit van het concentraat, zodat het toch geloosd kan worden in oppervlaktewater, is (Nederlof et al., 2005):

- Behandeling van het concentraat met snelle zandfiltratie om ijzer en een deel van P-houdende antiscalants te verwijderen.

Meer incidenteel toegepaste oplossingen zijn:

- Uitsluiten van het gebruik van putten met slechte kwaliteit grondwater.
- Laten maken en toepassen van een NF membraan dat meer sulfaat doorlaat zodat de sulfaatconcentratie in het concentraat lager is.
- Transport van het concentraat over 3-5 km om het te kunnen lozen in een groot genoeg oppervlaktewater.
- Lozen bij influent van een afvalwaterzuivering, of bij effluent hiervan.

Sinds 2005 is er wel het een en ander veranderd. Zo is de RO installatie op Engelse Werk uitgebreid (Engelse Werk 2), en is de manier van toepassing veranderd. Origineel werd de RO anaeroob bedreven, met als gevolg dat er veel ijzer in het concentraat zat en dat dit behandeld moest worden door snelfiltratie. Nu wordt de RO voorafgegaan door beluchting en snelfiltratie, waardoor het ijzer grotendeels wordt verwijderd. Het concentraat bevat daarom geen problematische hoeveelheid ijzer meer, maar nog wel antiscalant. Op dit moment kan het concentraat worden geloosd zonder behandeling, ondanks dat het wel een te hoog P-gehalte heeft door de aanwezigheid van de antiscalant. Vitens heeft wel een inspanningsverplichting om binnen twee jaar het P-gehalte terug te brengen door

onderzoek te verrichten naar alternatieve antiscalants, zoals bv. fosfaatvrije antiscalants (Jong et al., 2011).

WMD heeft op dit moment drie locaties waar omgekeerde osmose of nanofiltratie membranen worden ingezet. In Zuidwolde wordt anaeroob grondwater met NF (75% recovery) behandeld, voornamelijk voor ontharding en kleurverwijdering. Hierbij loopt de concentratie ijzer in het concentraat hoog op. Aan het water wordt een P-houdende antiscalant gedoseerd. In eerste instantie was voor het concentraat een aparte behandeling ontworpen die bestond uit beluchting (plaatbeluchter) gevolgd door zandfiltratie. Het bleek echter dat het leidingwerk te veel verstopte door grote hoeveelheden ijzerneerslag en kalkaanslag. Op dit moment wordt het concentraat via spoelvijvers naar het ontvangend oppervlaktewater geleid. In de spoelvijvers vindt o.a. ontijzering en defosfatering plaats waardoor het water geloosd kan worden.

Voor Norit produceert BètaWater BV, industriewaterdochter van WMD, gedemineraliseerd proceswater. Kanaalwater wordt na voorzuivering met continue zandfiltratie en ultrafiltratie opgewerkt met RO tot proceswater.

In Emmen staat de puurwaterfabriek van NieuWater B.V., gezamenlijke dochter van WMD en waterschap Velt en Vecht. Hier wordt gezuiverd rioolwater met behulp van ultrafiltratie, actieve koolfiltratie, twee maal tweetraps RO en electrodeionisatie (EDI) tot ultrapuur water gezuiverd. Het concentraat van de EDI en van de tweede RO wordt gemengd met de voeding van de eerste RO. Het concentraat van de eerste RO gaat naar de rioolwaterzuivering. De belangrijkste verontreinigingen in het RO concentraat (fosfaat, stikstof) zijn reeds aanwezig in het aangevoerde gezuiverde rioolwater. Deze worden door het RO proces opgeconcentreerd tot boven de norm en hierdoor moet er een lozingsheffing betaald worden over het concentraat.

3.1.2 Brak grondwater (50% recovery)

Brabant Water en Vitens hebben sinds ongeveer twee jaar ervaring met zuivering van brak grondwater d.m.v. RO, in combinatie met het diep injecteren van het RO concentraat. Zowel in Zevenbergen als Noardburgum staat een pilot op dit onderwerp, waarbij brak grondwater wordt opgepompt en wordt gezuiverd met behulp van RO.

In Noardburgum wordt zowel zoet als brak water opgepompt. De RO wordt bedreven op een lage recovery (ongeveer 50%), zodat het concentraat relatief ongeconcentreerd is en kan worden geïnjecteerd in een diepere aquifer zonder dat daar neerslagen worden gevormd. De kwaliteit van het in de diepere aquifer aanwezige water veranderde vrijwel niet door injectie van het concentraat.

In Zevenbergen wordt de RO gevoed met brak water en is de RO bedreven op verschillende recoveries, 50 en 65%. Bij een recovery van zowel 50 als 65% trad putverstopping door de vorming van calciet (CaCO_3) op. Verlaging van de pH van het water kan dit mogelijk voorkomen. De kwaliteit van het in de diepere aquifer aanwezige water veranderde vrijwel niet door injectie van het concentraat.

Er is geconcludeerd dat, op beide locaties, concentraatinjectie verantwoord is en een duurzame oplossing vormt voor lozing van membraanconcentraat. Bovendien resulteerde de brakwaterwinning ook dieper in de bronaquifers tot een verzoeting, hetgeen een onverwacht positief effect is (Raat and Kooiman, 2011).

Een horde voor beide projecten was het verkrijgen van de benodigde vergunningen om het concentraat in een diepere aquifer in te brengen (Oosterholt et al., 2009). In eerste instantie was niet duidelijk wie het bevoegde gezag was. Het initiatief om de pilots te starten heeft hierin voorlopig duidelijkheid gebracht, maar ook ontwikkelingen in wet- en regelgeving in gang gezet. Bij dieper injecteren dan 100 m is het ministerie van Economische Zaken, Landbouw en Innovatie het bevoegd gezag, bij injectie minder diep dan 100 m de provincie. De komende tijd gaan hier veranderingen in plaatsvinden. Zo zal de vergunningverlening voor de minder diepe injecties verhuizen van de provincie naar de gemeente. Een belangrijke vergunning is de Ontheffing van het lozingsbesluit, die een onderdeel vormt van de vergunning. Deze wordt verleend voor een periode van maximaal 4 jaar. Idealiter dienen de vergunningen voor een full-scale installatie een significant langere looptijd te hebben, bv. de door VEWIN voorgestelde 40 jaar, in verband met de investeringskosten.

3.2 Verbruikt AIEX regeneraat

Vitens gebruikt op meerdere locaties AIEX om humuszuren te verwijderen uit het grondwater. De gebruikte AIEX hars moet worden geregenereerd, en hiervoor wordt een geconcentreerde NaCl-

oplossing gebruikt. Na regeneratie bevat het verbruikte regeneraat een hoge concentratie NaCl en humuszuren. Bij Vitens wordt op dit moment het verbruikte AIEX regeneraat met NF behandeld om humuszuren en NaCl te scheiden. Het NF permeaat wordt hergebruikt voor regeneratie van de AIEX. Op Oldeholtspade wordt capillaire NF ingezet en kan het verbruikte AIEX regeneraat een factor 3 worden opgeconcentreerd door hergebruik. Op Spannenburg wordt met spiraalgewonden NF het verbruikte AIEX concentraat een factor 4 opgeconcentreerd. Het permeaat van de NF kan worden (her)gebruikt voor de regeneratie van de AIEX. Aangezien het verbruikte AIEX regeneraat ongeveer 0,04 vol. % van het met AIEX behandelde water is, blijft er in beide gevallen ongeveer 0,01 vol. % van het totaal volume met AIEX behandeld water over als zoute reststroom (zie tabel 1.2.1).

Vitens heeft uitgebreid onderzoek gedaan naar alternatieve behandelingsmethoden met het ideaal van compleet hergebruik van het in het AIEX regeneraat aanwezige water, zout en humuszuren in gedachte. Verwijdering van zout is mogelijk met bij voorbeeld elektrolyse (ED): het is mogelijk met ED de concentratie NaCl te verlagen tot 0,9 gew. %. Verwijdering van humuszuren kan met behulp van oxidatie of flocculatie: vanwege de hoge concentratie humuszuren is echter veel oxidant (H_2O_2 , O_3) of vlokmiddel nodig. Schimmels kunnen worden gebruikt om de humuszuren af te breken, maar hierbij is de benodigde hoeveelheid tijd problematisch. Het te behalen doel voor Vitens is volledige scheiding van zouten en humuszuren, hetgeen met de bovenstaande technieken niet goed te doen is.

Recent heeft Vitens onderzoek naar het gebruik van diafiltratie met NF membranen voor de behandeling van het verbruikte IEX regeneraat afgerond. Hieruit blijkt dat met behulp van diafiltratie 99% van het NaCl kan worden teruggewonnen in het diafiltratiepermeaat. Daarnaast bevat het diafiltratieconcentraat 93% van de humuszuren (Sjoerdsma, 2012). Op dit moment wordt door Vitens onderzocht wat de mogelijkheden voor de afzet van het humuszuurrijke diafiltratieconcentraat zijn.

Voor de geplande AIEX op Andijk 3 van PWN is er nog niet bekend wat de compositie van het AIEX regeneraat zal zijn. Er is ook niet bekend op welke manier het AIEX regeneraat zal worden behandeld of geloosd.

4 Strategische keuzes

In dit hoofdstuk berekenen we verschillende strategieën voor aanpassing van de samenstelling, of voor lozing, van de verschillende concentraten en verbruikt regeneraat van anionenwisseling en kationenwisseling.

4.1 Bron- of lozingsgericht

4.1.1 Bron

De eerste keuze die gemaakt moet worden nadat is vastgesteld dat water nodig is in een bepaalde hoeveelheid, is waar het water gewonnen wordt. Drinkwaterbedrijven selecteren al jaren met zorg hun bronnen zodat drinkwater van goede kwaliteit tegen redelijke kosten kan worden geproduceerd. Ook beheren ze hun bronnen op een dusdanige manier dat deze ook in de toekomst gebruikt kunnen worden. Een voorbeeld hiervan is het infiltreren van water in de duinen omdat het grondwater hier anders zou verzilten doordat er meer zoet water wordt onttrokken dan natuurlijk wordt aangevuld. De selectie van een goede bron kan een potentieel probleem voorkomen, uitstellen of reduceren. Als de bron water van goede kwaliteit bevat, zijn er minder inspanningen nodig om het te verwerken tot drinkwater. Veel bronnen op de Veluwe zijn bijvoorbeeld zo goed dat het onttrokken grondwater slechts een eenvoudige zuivering (beluchting, filtratie en/of ontzuring) nodig heeft. Er zijn echter beperkingen in de hoeveelheid water die onttrokken mag worden aan de bodem op een locatie (winvergunningen). Daarnaast kost het transport van water energie en de aanleg van de benodigde leidingen veel geld. Hierdoor zijn er ook bronnen in gebruik waarbij een uitgebreidere zuivering nodig is om goed drinkwater te produceren.

4.1.2 Lozen

Lozen van zoute reststromen is meestal alleen mogelijk als de kwaliteit van het ontvangende water niet verslechtert door de lozing (zie H2). Dit betekent in principe dat zowel de concentratie als de vracht aan verontreinigingen in een zoute reststroom dient te worden vergeleken met de hoeveelheid en concentratie van dezelfde stoffen in het ontvangende water. Uit de praktijk blijkt dat vooral de relatief hoge concentratie van zouten in concentraat al snel een probleem vormt voor lozing (Nederlof et al., 2005).

Voor lozing van NF/RO concentraat (80% recovery) is het vanwege het relatief grote volume van de reststroom van belang dat er een geschikt ontvangend medium (bv. de zee of een rivier) beschikbaar is binnen afzienbare afstand (ongeveer 5 km, transport via leiding) van de bron en de zuivering. Transport per vrachtwagen is vanwege het relatief grote volume van het concentraat geen optie. Daarnaast dienen de samenstelling en hoeveelheid van het concentraat dusdanig te zijn dat er geen significante kwaliteitsverslechtering optreedt van het ontvangende water.

Voor lozing van zoutere reststromen, zoals verbruikt regeneraat en NF/RO concentraat van hoge recovery (98%), is de afstand waarover het transport per vrachtwagen plaats kan vinden groter, omdat het volume kleiner is dan voor NF/RO concentraat (80% recovery). Voor verbruikt AIEX regeneraat geldt dat Vitens op dit moment, na toepassen van NF voor hergebruik van zout, de zoute humusrijke afvalstroom laat afvoeren en verbranden. Over het al dan niet kunnen lozen van NF/RO concentraat (98% recovery) in Nederland is niets bekend, omdat dit niet aansluit bij een praktijksituatie. Te verwachten valt dat het lozen van reststromen die zouter zijn dan NF/RO concentraat (80% recovery) in het binnenlandse oppervlaktewater niet toegestaan is vanwege de relatief hoge zoutconcentratie. Technisch gezien zou niet de concentratie, maar de vracht aan verontreinigingen van primair belang moeten zijn voor lozing. Tabel 4.1 geeft de relatieve vrachten van de verschillende fictieve zoute reststromen weer. Voor verbruikt regeneraat geldt dat AIEX regeneraat een lagere vracht aan zouten bevat dan andere zoute reststromen, en een vergelijkbare vracht aan humuszuur als NF/RO concentraat. Lozing van verbruikt AIEX regeneraat vergeleken met NF/RO concentraat (80% recovery) is dus wat zouten betreft minder belastend voor het ontvangende water. Als het concentratieverschil tussen reststroom en ontvangend water een probleem is kan mogelijk de reststroom worden voorverdund met ontvangend water. Bij lozing van verbruikt AIEX regeneraat van 4000 m³/jaar in een rivier met een

minimale flow van 5000 m³/uur is de impact op de rivier verwaarloosbaar (verhoging van NaCl en humuszuren concentratie van respectievelijk 0,4 en 0,1 mg/L).

Voor verbruikt regeneraat van kationenwisselaars geldt dat de zoutvracht ongeveer hetzelfde is als voor NF/RO concentraat (80% recovery), maar de lading humuszuren lager. Lozing van deze twee zoute reststromen is dus qua vracht een even groot probleem.

Brak grondwaterconcentraat heeft de grootste lading aan zouten. Dit komt omdat het voedingswater meer zouten bevat, dan het voedingswater van de andere vormen van NF/RO concentraat.

Tabel 4.1: Relatieve vrachten van de verschillende zoute reststromen t.o.v. elkaar

Reststroom	relatief vol. %	monovalente zouten	bivalente zouten	humuszuur
	[vol. %]	[vol. %*gew. %]	[vol. %*gew. %]	[vol. %*gew. %]
Verbruikt ALEX regeneraat	0,04	0,16	0	0,04
Verbruikt CLEX regeneraat	1,5	3	1,5	0
HRRO concentraat (98% recovery)	2	3	0	0,02
NF/RO concentraat (80% recovery)	20	3	2	0,02
Brak grondwaterconcentraat (50% recovery)	50	10	3	0,05

4.2 Voor- of nabehandeling

Afhankelijk van de ingezette processen en de eisen die worden gesteld aan de zoute reststroom kan het zinvol zijn om op verschillende plaatsen in het proces in te grijpen. Zowel voorbehandeling, zoals ontharding om de concentratie van Ca²⁺ te verlagen, als nabehandeling, zoals snelle zandfiltratie om de concentratie van Fe te verlagen, als behandeling tussen processtappen in en creatieve oplossingen kunnen potentiële lozingsproblemen voorkomen.

4.2.1 Voorbehandeling

Voor NF/RO processen kan CLEX worden toegepast als voorbehandeling, waarbij ionen zoals Ca²⁺, Ba²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺ - die vaak een onderdeel van scaling zijn - worden uitgewisseld tegen Na⁺ of H⁺. Aangezien de meeste van de bivalente kationen door CLEX worden verwijderd uit de waterfase, komen ze in het behandelde water bijna niet meer voor en zal er dus minder snel scaling met deze componenten optreden. Hierdoor kan er in principe een hogere recovery worden gehaald. Het verwijderen van deze ionen zorgt er ook voor dat ze geen probleem meer vormen voor lozing van het concentraat.

ALEX kan worden gebruikt als voorbehandeling voor NF/RO om humuszuren en/of sulfaat te verwijderen. Het effect van ALEX als voorbehandeling voor NF/RO op de vervuiling van de membranen wordt echter niet begrepen; het kan zowel een positieve als negatieve invloed op de vervuiling van de membranen hebben (Humbert et al., 2007; Kabsch-Korbutowicz et al., 2008; Cornelissen et al., 2009; Cornelissen et al., 2010; Kim and Dempsey, 2010).

Bij het toepassen van CLEX of ALEX als voorbehandeling voor NF/RO komt er wel een extra zoute afvalstroom bij naast het NF/RO concentraat: het verbruikte regeneraat. Deze stroom is algemeen gesproken een stuk kleiner in volume dan het concentraat, maar bevat een hogere concentratie zouten en/of humuszuren. Het lozen van verbruikt regeneraat in zoete (oppervlakte)wateren behoort niet tot de mogelijkheden.

Voor CLEX en ALEX is er geen voorbehandeling bekend.

4.2.2 Tussenbehandeling

In de wetenschappelijke literatuur is een aantal artikelen te vinden waar is gekozen voor tussenbehandeling om de recovery van membraanprocessen te verhogen. Na de primaire, normale RO behandelingsstap (80-85% recovery), wordt het primair RO concentraat behandeld door een base en eventueel geschikt entmateriaal toe te voegen. De pH wordt hierbij sterker verhoogd dan bij ontharding, tot boven de 10. Meestal zijn er in het primaire RO concentraat al een of meerdere zouten oververzadigd, en deze oververzadiging wordt in het geval van CaCO₃ door de pH correctie nog eens sterk verhoogd.

Met deze methode worden naast Ca^{2+} , ook Ba^{2+} , en in mindere mate Sr^{2+} , silica en Mg^{2+} verwijderd (Bond and Veerapaneni, 2007; Gabelich et al., 2007; Rahardianto et al., 2007; Rahardianto et al., 2010; Gabelich et al., 2011). Over de exacte vorm van de neerslagen is vaak weinig bekend; gezien de hoeveelheden van de verwijderde elementen bestaan deze voor het grootste deel uit verbindingen met CaCO_3 en/of CaSO_4 . De behandeling verlaagt de verzadigingsindexen van diverse mineralen en de osmotische druk van het concentraat (Rahardianto et al., 2007). De vaste reststroom bestaat uit een mengsel van zouten; idealiter richt je het kristallisatie proces zo in dat je de zouten gescheiden laat kristalliseren. Het behandelde concentraat wordt met een secundaire RO behandeld zodat zeer hoge totaal recoveries (primair RO + secundair RO) kunnen worden gehaald (95-98%) (Rahardianto et al., 2007; Gabelich et al., 2011). Behandeling tussen twee membraanbehandelingsprocesstappen (bv. primair RO + secundair RO) met IEX kan voordelen bieden, voornamelijk in het geval van NF als eerste stap, omdat bij NF de relatieve concentratie van eenwaardige ionen lager is in het concentraat dan van meerwaardige ionen en NOM. In dit geval is het mogelijk dat tussenbehandeling met IEX iets efficiënter werkt dan voorbehandeling met IEX.

4.2.3 Nabehandeling

Bij nabehandeling is het behandelde volume water (veel) kleiner, en de concentratie van de te verwijderen stoffen (veel) hoger, dan bij het inzetten van voorbehandeling. Indien de zoute reststroom op een beperkt aantal punten niet aan de lozingseisen voldoet kan gerichte verwijdering van de problematische componenten met nabehandeling uitkomst bieden. De gedeeltelijke verwijdering van antiscalants uit NF/RO concentraat (80% recovery) met behulp van zandfiltratie is hier een voorbeeld van (Nederlof et al., 2005). Er is niet bekend hoe dit werkt; zowel (biologische) afbraak van de antiscalant als adsorptie aan Fe(II) (hydr)oxiden is een mogelijkheid.

Voor verbruikt regeneraat van ionenwisselaars en NF/RO concentraat (98% recovery) geldt dat het relatief volume klein is, en de zoutconcentraties relatief hoog (1,5-4 gew.%). Voor nabehandeling van deze stromen voor terugwinning van zout zijn de concentraties voor veel technieken, zoals verdamping of Eutectische vrieskristallisatie, echter nog steeds relatief laag (zie §4.4). Het kleinere volume kan als voordeel gezien worden, indien afvoer over grotere afstand (niet per pijpleiding) nodig is voor lozing of verwerking.

4.2.4 Creatieve oplossingen

Creatieve oplossingen, zoals het toepassen van een NF membraan met een lagere sulfaatretentie dan de standaard membranen om de sulfaat concentratie in het concentraat niet te hoog te laten oplopen (Nederlof et al., 2005), kunnen de kwaliteit van het concentraat verhogen zodat het geloosd kan worden. Hergebruik van RO concentraat voor de (gedeeltelijke) regeneratie van ionenwisselaars is soms ook mogelijk (Vermeulen et al., 1983; Venkatesan and Wankat, 2011). Onderzoek laat zien dat voor de behandeling van RO voedingswater, dat bijna verzadigd is met CaSO_4 (gips), met een op polystyreen sulfonaat gebaseerde CIEX hars geldt dat de CIEX kan worden geregenereerd met het RO concentraat. Hierbij moet de regeneratie in de gefluïdiseerd bed-mode worden uitgevoerd, zodat de gipskristallen en neerslag die ontstaan bij de regeneratie worden uitgespoeld. Voor de regeneratie van de CIEX was geen externe zoutbron nodig; het RO concentraat volstond (Vermeulen et al., 1983). In de praktijk zullen naast CaSO_4 , ook andere mineralen mogelijk oververzadigd zijn en neerslaan tijdens de regeneratie. Als dit gebeurt, kan er een mengsel van kristalsoorten of mengkristallen worden verkregen.

4.3 Recovery verhogen of verlagen

Er worden twee extreme strategieën voor het oplossen of minimaliseren van de concentraat stroom en de bijkomende problemen onderzocht. Aan de ene kant is er het onderzoek naar RO met hoge recovery (het HRRO concept), waarbij er wordt gestreefd naar een zo hoog mogelijke recovery van de RO (typisch >95%) zodat de overgebleven <5% concentraat kan worden behandeld. Aan de andere kant is er het onderzoek naar de zoethouder en het gebruik van RO met lage recovery (ongeveer 50%) op brak grondwater voor de winning van drinkwater, waarbij het concentraat in een dieper, zouter waterpakket wordt geïnjecteerd zonder de waterkwaliteit daar te verslechteren (Kappelhof and Maas, 2002; Raat and Kooiman, 2010). Hieronder worden de beide strategieën in meer detail beschreven.

4.3.1 HRRO

Onderzoek naar toepassing van het HRRO concept voor drinkwaterbehandeling is een relatief nieuw onderwerp. Een methode om de recovery van RO te verhogen om dichterbij het HRRO ideaal te komen is al beschreven in §4.2.2; de behandeling van RO concentraat met precipitatieve demineralisatie, gecombineerd met een secundaire RO stap.

In het BTO project ZLD wordt water behandeld door kationenwisseling (CIEX) en NF, en het NF concentraat vervolgens met RO. Op deze manier worden eerst de bivalente kationen (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , etc.) uit het water gehaald zodat er geen scaling van zouten met deze ionen optreedt in de installatie. Silica (vaak uitgedrukt in hoeveelheid Si of SiO_2) wordt echter niet verwijderd met CIEX en limiteert dan de recovery. Het onderzoek richt zich op het halen van een zeer hoge recovery (96-99%) door silica te verwijderen of silica scaling met behulp van antiscalants te voorkomen. De eerste testen met Nieuwegeins drinkwater laten zien dat bij 96% recovery binnen enkele weken al silica scaling optreedt, doordat er ook Al in het water zit. Het concentraat van de RO bevat dan ongeveer 0,8 gew.% NaHCO_3 en ongeveer 40 mg/L DOC. Naast het verhogen van de recovery door het voorkomen van scaling, is de behandeling van het concentraat en verbruikt ionenwisselaar regeneraat een uitdaging binnen dit onderzoek. Het lozen van deze stromen in oppervlaktewater is waarschijnlijk geen optie vanwege de hoge zoutconcentratie. Idealiter worden de zoute reststromen behandeld zodat de componenten kunnen worden hergebruikt (zouten, natuurlijk organisch materiaal, water).

4.3.2 Brak grondwater

In het zoethouder concept dat wordt toegepast in het brak grondwater onderzoek, wordt brak grondwater behandeld met lage recovery RO (typisch 50%). Het permeaat wordt gemengd met behandeld zoet grondwater tot drinkwater van hoge kwaliteit. Dankzij de lage recovery is de toename van de verontreinigingen in het concentraat beperkt. Hierdoor is het in principe mogelijk om het RO concentraat in een diepere, zoutere aquifer in de bodem terug te brengen, zonder dat de kwaliteit van het water in de aquifer verslechtert. Zowel Brabant Water als Vitens experimenteren met deze technologie, mede omdat op sommige locaties door toenemende zoutconcentraties in bepaalde putten de winning van grondwater in gevaar komt of reeds is stilgelegd (Oosterholt et al., 2009; Raat and Kooiman, 2010). Het belangrijkste aandachtspunt voor toepassing van deze technologie is het op een verantwoorde manier in de diepere aquifer brengen van het RO concentraat. De kwaliteit van het RO concentraat moet dusdanig zijn, dat de concentraties van zouten, zware metalen en nutriënten lager is of gelijk aan die in de diepere aquifer (Stuyfzand and Raat, 2010). Tevens is het nodig om vergunningen te verkrijgen voor het injecteren van het RO concentraat, die op dit moment maximaal voor vier jaar worden afgegeven. Zie ook §3.1.2.

4.4 Afval of product

Alhoewel concentraat en verbruikt regeneraat worden gezien als afval, zitten er componenten in die nuttig kunnen worden afgezet – mits ze kunnen worden geïsoleerd. Zowel het water, de humuszuren, en de zouten (mits ze relatief zuiver kunnen worden verkregen) zijn nuttig. Het omzetten van afval naar product is vaak technisch wel mogelijk, maar de kosten voor het scheiden van de componenten zijn een mogelijk obstakel.

4.4.1 NF/RO concentraat (80% recovery)

Dit concentraat bevat vooral veel water (>99%) en heeft een lage zoutconcentratie (0,3%), zie tabel 1.2.2. Hierdoor is het van belang voor behandeling van concentraat een proces te gebruiken dat zo min mogelijk is gericht op het water zelf. Zo is bijvoorbeeld voor het scheiden van water en zout elektrodialyse, waarbij zout (met een klein beetje water) wordt getransporteerd over een membraan, een betere keus dan verdamping, waarbij al het water wordt verdampt.

Het NF/RO concentraat bevat wel ongeveer evenveel zoutvracht als verbruikt CIEX regeneraat (tabel 4.1), maar de zoutcompositie is algemeen gesproken diverser (meer verschillende soorten) dan van verbruikt CIEX regeneraat. Aangezien terugwinnen van zouten vooral nuttig is indien deze relatief zuiver kunnen worden verkregen, is de verwachting voor de opbrengst van terugwinning van zout uit NF/RO concentraat (80% recovery) negatief.

Terugwinning van water uit NF/RO concentraat (80% recovery) is wel mogelijk. Dit kan door toepassing van bijvoorbeeld precipitatieve demineralisatie voor het verlagen van de saturatie index van mineralen en nageschakelde secundaire RO (zoals beschreven in §4.2.2).

4.4.2 NF/RO concentraat (98% recovery)

Dit concentraat bevat vanwege de hogere recovery minder water dan normaal NF/RO concentraat (80% recovery), maar bestaat nog steeds uit voornamelijk water (~97%). Door de voorbehandeling (bv. CIEX), of tussenbehandeling (precipitatieve demineralisatie), zijn al veel tweewaardige ionen verwijderd, waardoor vooral eenwaardige zouten over zijn. Afhankelijk van de compositie van het voedingswater en de gebruikte voor-, of tussenbehandeling is het mogelijk dat het zout voornamelijk bestaat uit één soort zout.

In het geval van het BTO project ZLD is het zo dat door de voorbehandeling met CIEX, waarbij meerwaardige kationen worden uitgewisseld voor Na^+ , in het RO concentraat vooral Na^+ en HCO_3^- ionen zitten. Hierdoor kan mogelijk natriumcarbonaat (Na_2CO_3) worden gewonnen uit het water, voor regeneratie van de CIEX of afzet.

4.4.3 Verbruikt CIEX regeneraat

Verbruikt CIEX regeneraat bevat vooral water (~97%) en een mengsel van zouten. In het verbruikte regeneraat zitten qua zouten vooral NaCl , CaCl_2 en MgCl_2 . Het is mogelijk om zowel water als een gedeelte van de aanwezige zouten terug te winnen, bijvoorbeeld met behulp van EFC waarmee water en NaCl kunnen worden teruggewonnen (Hofs and Post, 2011). Het teruggewonnen NaCl kan intern voor de regeneratie van de CIEX worden hergebruikt.

4.4.4 Verbruikt AIEX regeneraat

Verbruikt regeneraat bevat iets minder water dan concentraat, maar water is nog steeds het hoofdbestanddeel (~95%). Daarnaast bevat verbruikt AIEX regeneraat 4% NaCl en ongeveer 1% humuszuren. Vanwege de relatief hoge concentratie NaCl en de relatief lage concentraties van andere zouten is terugwinning van NaCl technisch hoogstwaarschijnlijk haalbaar (Hofs and Post, 2011; Sjoerdsma, 2012). Het energieverbruik voor terugwinning van het NaCl is mogelijk een obstakel. De minimale hoeveelheid energie die nodig is om bijvoorbeeld het grootste deel van het NaCl uit verbruikt AIEX regeneraat te halen is 1 á 2 kWh/m³. Deze hoeveelheid, die voor behandeling van drinkwater groot is, dient echter niet te worden vergeleken met het energieverbruik voor de productie van drinkwater uit zoet grond-, of oppervlaktewater, maar met het energieverbruik van zoutproductie. Producten die mogelijk uit verbruikt AIEX regeneraat kunnen worden gewonnen zijn: water, zouten en humuszuren.

4.5 Synthese

In Nederland wordt op dit moment op een aantal locaties NF/RO (80% recovery) toegepast. Lozing van het geproduceerde concentraat is tot nu toe nog mogelijk, al of niet met beperkte aanpassingen van het proces of nabehandeling van het concentraat om aan bepaalde kwaliteitseisen voor lozing van het concentraat te voldoen. Dit vormt de goedkoopste optie. Indien het concentraat niet geloosd kan worden maar toch een membraan proces gewenst is, zijn er twee alternatieve membraanconcepten die op dit moment onderzocht worden: (i) brak grondwater, waarbij de recovery verlaagd wordt zodat het concentraat in een diepe aquifer kan worden gebracht zonder dat de waterkwaliteit daar verslechtert, en (ii) zero liquid discharge, waarbij de recovery tot het uiterste verhoogd wordt en concentraatbehandeling gericht is op het terugwinnen van zoveel mogelijk componenten voor hergebruik. De extra kosten van vooral de HRRO optie zijn relatief hoog vanwege de inzet van relatief dure technieken zoals verdamping of eutectische vrieskristallisatie, maar kunnen (gedeeltelijk) worden gecompenseerd doordat er uit het concentraat producten worden teruggewonnen (zout, humuszuur?). Geen van deze beide concepten is op dit moment echter rijp voor grootschalige toepassing, alhoewel de toepassing van het brak grondwater concept, waarbij het concentraat in een diepere aquifer wordt geïnjecteerd, daar wel dichtbij zit.

5 Overzicht van behandelingsmogelijkheden

De hier gepresenteerde tabellen geven een overzicht van welke technieken voor de behandeling van zoute reststromen kunnen worden gebruikt, en het effect van de behandelingstechniek op de zoute reststromen. Details over de behandelingstechnieken zijn te vinden in de bijlage (H10-Bijlage 1: Technologische bouwstenen).

De tabellen zijn per reststroom ingedeeld (tabel 5.1 AIEX regeneraat, tabel 5.2 CIEX regeneraat, tabel 5.3 HRRO concentraat en tabel 5.4 NF/RO concentraat). Elke tabel is in het volgende format opgesteld: per techniek zijn de gevolgen voor toepassing van de techniek op de zoute reststroom geschat. De gevolgen zijn opgesplitst in de kosten (€ per m³ behandelde reststroom), het energieverbruik (kWh per m³ behandelde reststroom), de producten en hun bestemming (bv. intern hergebruik of lozing), de ontwikkelingsfase van de techniek en de logische plek voor de behandelingsstap in het totale proces. Om te bepalen op welke plek in een behandelingsschema een techniek het beste past zijn meerdere criteria meegenomen. Ten eerste is gekeken naar de kracht van de techniek en waar deze het beste kan worden ingezet zodat de zoute reststroom zo efficiënt mogelijk wordt behandeld. Een efficiënte behandeling kan het mogelijk maken de reststroom daarna te lozen, of componenten in de reststroom te scheiden voor hergebruik.

5.1 Behandeling van verbruikt AIEX regeneraat

De verschillende mogelijk technieken en uitkomsten van de behandeling van verbruikt AIEX regeneraat met deze technieken staan schematisch weergegeven in tabel 5.1.

5.1.1 Tabel 5.1, voorbeeld: toepassing van NF op verbruikt AIEX regeneraat

Voor NF op verbruikt AIEX regeneraat zijn de kosten en het energieverbruik geschat op respectievelijk 0,5-1 €/m³ en 0,5-1 kWh/m³. De producten zijn 75 vol.% van een oplossing met 96% water en 4% zout (en een lage concentratie aan humuszuren) en 25 vol.% van een oplossing met 96% water, 4% zout en 1% humuszuren. De humuszuurarme oplossing kan intern worden hergebruikt voor regeneratie van de AIEX, en voor de humuszuurrijke oplossing moet nog een bestemming of behandeling worden gevonden. NF als behandeling voor verbruikt AIEX regeneraat kan als beste als eerste behandelingsstap worden ingezet en is al in de praktijk in gebruik bij Vitens.

NF membranen kunnen ook worden gebruikt voor dialfiltratie van het verbruikte AIEX regeneraat. Hierbij wordt extra waswater gebruikt (vandaar dat de volumepercentages boven de 100% uitkomen), en kunnen de humuszuren en zouten nagenoeg volledig worden gescheiden (zie ook §3.2). Op dit moment wordt onderzocht of het humuszuurrijke concentraat kan worden afgezet.

5.1.2 Andere technieken

Een andere techniek die kan worden ingezet is ED. Hiermee is het in principe mogelijk om de zouten en humuszuren te scheiden, alhoewel er altijd wat zout in de oplossing met humuszuur achter zal blijven. De zoute oplossing die wordt gemaakt met ED kan intern worden hergebruikt voor de regeneratie van de AIEX, en het humuszuurrijke water zal verder moeten worden behandeld of geloosd.

Voor de behandeling van het geconcentreerde verbruikte AIEX regeneraat (de humuszuur-rijke oplossing) kan het best een techniek worden ingezet waarvan de plaats in het proces is aangeduid als 'laatste stap'. EFC is bijvoorbeeld geschikt en is ook getest (Hofs, 2011). De redenen dat EFC vooral als laatste behandelingsstap geschikt is, zijn: EFC is ten opzichte van NF relatief duur, werkt op zowel water als zouten, en is nog in het onderzoeksstadium.

Biologische behandeling is mogelijk, bv. met schimmels voor het afbreken van humuszuren (Sjoerdsma, 2010), maar te traag.

Technieken zoals MD, verdamping, SCR, AOP en adsorptie zijn mogelijk voor de behandeling, maar zullen in de praktijk afvallen vanwege de hoge kosten en/of het gebrek aan baten (geen scheiding van componenten). Aangezien de behandeling wel mogelijk is, zijn ze toch opgenomen in de overzichtstabel. Dit in tegenstelling tot technieken zoals RO, die voor behandeling van verbruikt AIEX regeneraat niet nuttig zijn.

5.2 Behandeling van verbruikt CIEX regeneraat

De verschillende mogelijk technieken en uitkomsten van de behandeling van verbruikt AIEX regeneraat staan schematisch weergegeven in tabel 5.2.

5.3 Behandeling van HRRO concentraat

De verschillende mogelijk technieken en uitkomsten van de behandeling van HRRO concentraat staan schematisch weergegeven in tabel 5.3.

5.4 Behandeling van normaal NF/RO concentraat

De verschillende mogelijk technieken en uitkomsten van de behandeling van normaal NF/RO concentraat staan schematisch weergegeven in tabel 5.4.

5.5 Behandeling van brak grondwaterconcentraat

Brak grondwaterconcentraat hoeft in principe niet te worden behandeld aangezien het concentraat in een diepere aquifer wordt geïnjecteerd, zonder de waterkwaliteit daar nadelig te beïnvloeden.

Gebruikte parameters in onderstaande tabellen voor diverse watertypen:

demiwater – zeer zuiver water

drinkwater – voldoet aan criteria voor NL drinkwater

zoet water – <0.05 gew.% zout

brak water – 0.05-0.3 gew.% zout

zout water – >0.3 gew.% zout

Tabel 5.1: overzicht van technieken voor behandeling van verbruikt AIEX regeneraat (h 1%, z 4%).

Techniek	Categorie	Kosten	Energie	Product				Bestemming	Ontwikkelingsfase	Plaats in proces
				w	z	h	volume			
eenheid	€ /m ³	kWh/m ³	gew.%			vol.%				
NF	0,5-1	0,5-1	96	4		75	regeneratie* behandelen/lozen	in gebruik (Vitens)	eerste stap	
			91	4	4	25				
NF - diafiltratie	1-2	1-2	96	4		150#	regeneratie* afzet(?)	onderzoek (Vitens)	eerste stap	
			96		4	100#				
ED	1-2	?	90	10		25	regeneratie* behandelen/lozen	in ontwikkeling	eerste stap	
			99		4	75				
MD	?	?	100			95	demiwater lozen	uitontwikkeld	laatste stap	
				80	20	5				
Verdamping	?	?	100			95	demiwater lozen	uitontwikkeld	laatste stap	
				80	20	5				
EFC	10-25	50-70	40	60		5	regeneratie(NaCl)* zoet water* behandelen/lozen	onderzoek	laatste stap	
			100			90				
			60	20	20	5				
SCR	?	500	100			95	behandelen* behandelen	onderzoek	laatste stap	
				80	20	5				
Biologisch	?	?			b	0,3	energie* Behandelen	onderzoek	eerste stap	
			96	4		99,7				
Adsorptie	?	0			h	0,3	?(regenereren)* behandelen	onderzoek	eerste stap	
			96	4		99,7				
AOP	30-50	?	96	4	0#	100	behandelen	onderzoek	eerste stap	

Voor een uitgebreide uitleg van deze tabel, zie 5.1.1.

Legenda: b = biomassa, c = concentraat, h = humuszuren, w = water, z= zouten, * intern hergebruik, # extra waswater toegevoegd

Niet toepasbaar: [RO] (geen scheiding van z en h, druk gelimiteerd), precipitatie (weinig Ca²⁺), IEX (AIEX regeneraat)

Tabel 5.2: overzicht van technieken voor behandeling van verbruikt CIEX regeneraat (z 2%, 2z 1%).

Techniek	Categorie	Kosten	Energie	Product			Bestemming	Ontwikkelingsfase	Plaats in proces
				w	z	2z			
eenheid	€/m ³	kWh/m ³	gew. %		vol. %				
ED	1-2	?	90 98	10	2	50 50	regeneratie* behandelen/lozen	in ontwikkeling	eerste stap
Verdamping	?	?	100 10	60	30	90 10	demiwater lozen	uitontwikkeld	laatste stap
EFC	10-25	50-70	40 100 60	60	20	2 93 5	regeneratie(NaCl)* zoet water* behandelen/lozen	onderzoek	laatste stap
SCR	?	500	100	100		97 3	behandelen* behandelen	onderzoek	laatste stap
Precipitatie	?	0	98	2	40	2 98	CaCO ₃ ** behandelen	onderzoek	eerste stap

h = humuszuren, w = water, z= zouten, 2z = bivalente ionen (Ca²⁺, Mg²⁺, ...)

* intern herbruikbaar

** afzetbaar

Niet toepasbaar: [NF, RO] (scaling), IEX (CIEX regeneraat), [biologisch, adsorptie, AOP] (geen h, m)

Tabel 5.3: overzicht van technieken voor behandeling van HRRO concentraat (z 1,5%).

Categorie Techniek	Kosten eenheid	Energie kWh/m ³	Product				Bestemming	Ontwikkelingsfase	Plaats in proces
			w	z	h	volume			
	€ /m ³		gew. %			vol. %			
ED	1-2	?	90 99,9	10 0,1		10 90	regeneratie* behandelen/lozen	in ontwikkeling	eerste stap
Verdamping	?	?	100 10	89,5	0,5	98 2	demiwater lozen	uitontwikkeld	laatste stap
EFC	10-25	50-70	40 100 80	60 10	10	2,2 97,7 0,1	zout(Na ₂ CO ₃)** zoet water* lozen	onderzoek	laatste stap
SCR	?	500	100	100		98,5 1,5	behandelen* behandelen	onderzoek	laatste stap
Precipitatie	?	0	98,5	60 1,5		1 99	CaCO ₃ ** regeneratie(NaCl opl.)*	onderzoek	eerste stap

h = humuszuren, w = water, z= zouten

* intern herbruikbaar

** afzetbaar

Niet toepasbaar: [NF, RO] (scaling), [biologisch, adsorptie, AOP] (weinig h, m), [precipitatie, IEX] (weinig Ca²⁺ etc.)

Tabel 5.4: overzicht van technieken voor NF/RO concentraatbehandeling (z 0,2%, 2z 0,1%).

Categorie Techniek	Kosten eenheid	Energie kWh/m ³	Product				Bestemming	Ontwikkelingsfase	Plaats in proces
			w	z	2z	volume			
	€ /m ³		gew. %			vol. %			
ED	1-2	?	90 99,8	10 0,1	0,1	2 98	behandelen behandelen/lozen	in ontwikkeling	eerste stap
Verdamping	?	?	100 10	60	30	99,7 0,3	demiwater lozen	uitontwikkeld	laatste stap
EFC	10-25	50-70	40 100 60	60 20	20	0,1 99,7 0,2	zouten** zoet water* lozen	onderzoek	laatste stap
SCR	?	500	100	100		99,7 0,3	behandelen* behandelen	onderzoek	laatste stap
Precipitatie	?	0	99,9	0,1	40	0,2 99,8	CaCO ₃ ** behandelen/lozen	onderzoek	eerste stap
IEX	?	0	99,7 97	0,3 2	1	98 2	?** behandelen	onderzoek	eerste stap

h = humuszuren, w = water, z= zouten, 2z = bivalente ionen (Ca²⁺, Mg²⁺, ...)

* intern herbruikbaar

** afzetbaar

Niet toepasbaar: [NF, RO, FO] (scaling?), [biologisch, adsorptie, AOP] (weinig h, m). Biologische behandeling is mogelijk inzetbaar voor sulfaatverwijdering?

6 Integrale zuiveringsschema's

In dit hoofdstuk komen zuiveringsschema's aan bod voor verschillende vormen van concentraat en verbruikt regeneraat. Aangezien de verschillende vormen van concentraat en verbruikt regeneraat sterk verschillen in samenstelling, is er per vorm een ander zuiveringsschema.

De huidige oplossingen voor verwerking en lozing van concentraat staan beschreven in hoofdstuk 3. De hier beschreven zuiveringsschema's beschrijven potentieel kansrijke oplossingen voor behandeling.

6.1 Zuiveringsschema's

De verschillende vormen van concentraat en verbruikt regeneraat worden geëvalueerd op technologisch haalbare nabehandelingen en hergebruik ten behoeve van een betere (meer duurzame of minder kostenintensieve) reststroom. Hieraan worden minstens twee van de drie volgende criteria als randvoorwaarde gesteld:

- 1) een zo klein mogelijke volumestroom;
- 2) scheiding van monovalente en bivalente zouten;
- 3) een herbruikbare reststroom, bijvoorbeeld een stroom die qua watersamenstelling geschikt is om de ionenwisselingsstap te kunnen regenereren.

De hier besproken zuiveringsschema's staan schematisch weergegeven in tabel 6.1 en verder.

6.1.1 Verbruikt AIEX regeneraat

Tabel 6.1 geeft een aantal mogelijke zuiveringsschema's voor verbruikt AIEX regeneraat weer. Bovenaan de tabel staan de eigenschappen van de zoute reststroom (relatief volumepercentage (rel. vol.), gewichtsperscentage eenwaardige (1z) en tweewaardige (2z) zouten, en concentratie humuszuren(h)). Bij het toepassen van een nabehandelingstap kan deze uit één of twee stappen bestaan. De gevolgen van de behandeling voor de compositie van de stroom (of stromen) worden daarachter weergegeven, evenals de bestemming. Verbruikt AIEX regeneraat bevat naast water 4 gew.% 1z, nagenoeg geen 2z en 1 gew.% h. Bij Vitens wordt op dit moment verbruikt AIEX regeneraat met NF behandeld om humuszuren en NaCl te scheiden zodat een gedeelte van het zout in het verbruikte AIEX regeneraat kan worden hergebruikt voor regeneratie van de AIEX. Met behulp van NF is het mogelijk het volume van de reststroom te reduceren van 0,04 vol.% tot ongeveer 0,01 vol.% van het totaal volume met AIEX behandeld water. Driekwart van het in het verbruikt AIEX regeneraat nog aanwezige NaCl komt terecht in het NF permeaat (p) en dit kan worden hergebruikt voor regeneratie. Aangezien NF een relatief goedkope techniek is (zie tabel 6.1) is dit een logische eerste behandelingsstap. Het NF concentraat (c) bevat 4 gew.% 1z en 4 gew.% h. Deze stroom kan eventueel nog verder worden behandeld, met bijvoorbeeld RO of FO, ED of EFC. RO en FO zijn beide gelimiteerd door de zoutconcentratie, maar kunnen het NF concentraat nog wel een factor twee indikken. ED is niet gelimiteerd door de zoutconcentratie, en kan het NF concentraat verder indikken dan RO/FO. EFC kan worden toegepast op het NF concentraat om het nog aanwezige NaCl terug te winnen en maakt verder hergebruik hiervan voor de regeneratie mogelijk.

Een alternatief voor directe behandeling van AIEX regeneraat met NF is ED. Hierbij is het mogelijk een groot gedeelte van het zout te hergebruiken. Er blijft dan een relatief zoutarme (1 gew.%) humuszuurrijke afvalstroom over.

6.1.2 Verbruikt CIEX regeneraat

Voor verbruikt CIEX regeneraat is, naast de hoge concentratie zouten, CaCO₃ scaling een probleem. Verbruikt CIEX regeneraat bestaat uit water met 2 gew.% 1z en 1 gew.% 2z. Er zijn meerdere methoden om dit probleem aan te pakken (tabel 6.3 en beschrijving hieronder).

Bij het aanzuren van de zoute reststroom naar pH 6,2 zal er geen scaling van CaCO₃ optreden in NF omdat de concentratie van CO₃²⁻(aq) dan praktisch 0 is. Naar verwachting bevat bij behandeling van CIEX regeneraat met NF het concentraat 2z en een klein gedeelte (25%) van 1z. Het permeaat bevat praktisch geen 2z en een groot gedeelte (75%) van 1z. Het NF permeaat kan waarschijnlijk worden hergebruikt voor regeneratie van de CIEX (tabel 6.2).

Een andere mogelijkheid is het verwijderen van Na⁺ en Cl⁻ ionen met ED, hoewel hierbij mogelijk CaCO₃ scaling kan optreden (aanzuren kan dat, net als in het geval van NF, voorkomen). Met ED kan waarschijnlijk meer van 1z worden teruggewonnen voor hergebruik dan met NF. Er blijft wel een groter volume met 2z over dan bij NF.

Bij toevoeging van bijvoorbeeld entmateriaal en een base (bv. NaOH of Ca(OH)₂) kunnen de aanwezige Ca²⁺ (en eventueel Mg²⁺) ionen worden verwijderd door (chemische) precipitatie. Bij een pH tussen de 9-10 wordt vooral CaCO₃ verwijderd en bij hogere pH (>10,5) is het mogelijk om ook MgCO₃ te verwijderen. Hierbij wordt vast afval gecreëerd. Het is van belang om vooral de concentratie van Mg²⁺ in het behandelde water goed in de gaten te houden, aangezien deze ionen moeilijk te verwijderen zijn met deze techniek. Omdat het niet mogelijk is om op deze manier al 2z te verwijderen is nabehandeling van het water nodig. Na nabehandeling met ED, waarmee 1z van 2z wordt gescheiden, kan het permeaat worden gebruikt voor regeneratie van de CIEX. Ook na nabehandeling met NF, bij pH 6,2 om scaling te voorkomen, kan het permeaat worden gebruikt voor regeneratie van de CIEX.

6.1.3 HRRO concentraat

Voor behandeling van het verbruikte CIEX regeneraat, zie §6.1.2.

Het HRRO concentraat bevat 1,5 gew.% 1z en daarnaast een kleine hoeveelheid 2z en h. De 1,5 gew.% 1z bestaan uit voornamelijk Na⁺ en HCO₃⁻. Daarnaast kan dit soort concentraten een behoorlijke hoeveelheid antiscalant en/of sulfaat bevatten die mogelijk verwijderd dienen te worden.

ED kan worden gebruikt om 1z te verwijderen uit het concentraat (tabel 6.3). Hierbij wordt een permeaat gemaakt dat bestaat uit water en 1z, en blijft een reststroom over (het concentraat) waarin de verontreinigingen zitten. Deze reststroom kan waarschijnlijk direct of na een simpele behandeling (verwijdering antiscalants) geloosd worden. Het permeaat bevat vooral Na⁺ en HCO₃⁻; met EFC kan dit worden gescheiden in water en Na₂CO₃.

6.1.4 NF/RO concentraat (80% recovery)

NF/RO concentraat bevat naast water ongeveer 0,2 gew.% 1z, 0,1 gew.% 2z en 0,001 gew.% h. Vaak zitten er ook nog antiscalants in het concentraat. Aangezien in de huidige bedrijfsvoering de concentraten van NF/RO installaties meestal net geen scaling geven in de NF/RO installaties, leidt verdere indikking van het concentraat al snel tot scaling. Hierdoor zijn membraantechnieken waarbij verder opgeconcentreerd wordt zoals NF, RO, FO en MD niet geschikt om het concentraat direct te behandelen.

Vanwege de relatief lage zoutconcentratie behoort lozing van het concentraat in oppervlaktewateren tot de mogelijke oplossingen. In veel gevallen volstaat een simpele behandeling van het concentraat, zoals bijvoorbeeld zandfiltratie om ijzer, fosfaat en antiscalant concentraties tot acceptabele niveaus te laten dalen, om het concentraat te mogen lozen – alhoewel het transport naar het ontvangende water een behoorlijke kostenpost kan zijn (aanleg en onderhoud leiding). In het geval van antiscalants zonder fosfaat is verwijdering van de antiscalants waarschijnlijk niet nodig voor lozing.

Afhankelijk van het type scaling dat limiterend is (bv. CaCO₃ of BaSO₄) voor NF/RO, kan het concentraat met verschillende technieken worden behandeld (tabel 6.4). Bivalente kationen kunnen goed worden verwijderd met chemische precipitatie (ontharding) of CIEX. Precipitatie van de bivalente kationen kan worden gerealiseerd door toevoeging van entmateriaal en verhoging van de pH naar >10, en kan ongeveer 90% van Ca²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺ en een kleiner gedeelte van Mg²⁺ en silica verwijderen (Gabelich et al., 2007; Rahardianto et al., 2007; Rahardianto et al., 2010; Gabelich et al., 2011). CIEX kan een hoger percentage van de bivalente kationen verwijderen dan chemische precipitatie, maar verwijdert geen silica. Bivalente anionen zoals SO₄²⁻ kunnen worden verwijderd met AIEX. Hierbij zullen ook humuszuren worden verwijderd waardoor dit alleen bij hogere concentraties van de bivalente anionen een optie is voor de verwijdering van deze ionen.

Na behandeling van het concentraat om de concentratie scalende zouten te verminderen, kan verdere behandeling met RO leiden tot indikking (bijvoorbeeld tot ongeveer 5 vol.%). Hierna kan mogelijk de rest van het concentraat worden behandeld met ED en EFC, net zoals in het geval van HRRO concentraat (tabel 6.3).

6.1.5 Brak grondwater

In het concept van brak grondwater wordt brak grondwater uit een watervoerend pakket door RO met een relatief lage recovery van 50% behandeld. Het concentraat wordt in een dieper watervoerend pakket

geïnjecteerd, waarbij de situatie zo wordt gekozen (locatie, diepte injectie) dat de waterkwaliteit van het diepere pakket niet verslechtert. Hierbij is in principe geen behandeling van het concentraat nodig, waarmee deze variant van NF/RO wat dit betreft een van de elegantste is. Helaas is er nog veel onduidelijk over de mogelijkheden en vergunningsverlening voor het injecteren van het concentraat.

Tabel 6.1: nabehandelingmogelijkheden voor verbruikt AIEX-regeneraat.

		Rel. vol. (vol.%)	1z (gew.%)	2z (vol.%)	h (gew.%)	effl.	hergebruik/ product		
Verbruikt AIEX-regeneraat		0,04	4	0	1	-	-		
Toepassing bij	Nabehandelingstap								
	1	2							
Vitens	NF ¹	0,01 (*)		4	0	4	c	*	
		0,03		4	0	0	p	regeneratie	
-	*	RO/FO	0,005		8	0	8	c	-
			0,005		0	0	0	p	ja
-	*	ED	0,002		1	0	20	c	-
			0,008		19	0	0	p	regeneratie
-	*	EFC	0,001		20	0	40	c	-
					NaCl, water				
-	ED	0,008		1	0	5	c	-	
		0,032		19	0	0	p	regeneratie	

(*) reststroom gebruikt voor nabehandeling, 1z: monovalente zouten, 2z: bivalente zouten, h: humuszuren, effl: type effluent (p: permeaat, c: concentraat).

¹ De diafiltratie optie (zie §3.2) is hier niet uitgewerkt, aangezien deze pas vlak voor het afronden van dit rapport bekend werd.

Tabel 6.2: nabehandelingmogelijkheden voor verbruikt CIEX-regeneraat.

		Rel. vol. (vol.%)	1z (gew.%)	2z (vol.%)	h (gew.%)	effl.	hergebruik/ product		
Verbruikt CIEX		1	2	1	0	-	-		
Toepassing bij	Nabehandelingstap								
	1	2							
-	NF (pH=6.2)	0,25		2	4	0	c	-	
		0,75		2	0	0	p	regeneratie	
-	ED	0,5		0	2	0	c	-	
		0,5		4	0	0	p	regeneratie	
-	chem. prec.	1(*)		2	0,2	0	-	*	
				(Ca, Mg)CO ₃					
-	*	ED	0,5		0	0,4	0	c	-
			0,5		4	0	0	p	regeneratie
[B]	*	NF ^a (pH=6.2)	0,05		2	4	0	c	-
			0,95		2	0	0	p	regeneratie

(*) reststroom gebruikt voor nabehandeling, 1z: monovalente zouten, 2z: bivalente zouten, h: humuszuren, effl: type effluent (p: permeaat, c: concentraat).

[B] (Bremere et al., 1999)

Tabel 6.3: nabehandelingmogelijkheden voor HRRO-concentraat.

		Rel. vol. (vol.%)	1z (gew.%)	2z (vol.%)	h (gew.%)	effl.	hergebruik
--	--	----------------------	---------------	---------------	--------------	-------	------------

HRRO concentraat		2	1.5	0.01	0.01	-	-
Toepassing bij	Nabehandelingstap						
	1	2					
-	ED+0.4% water	0,4(*) 2	7,0 0,1	0 0,01	0 0,1	p c	* lozen
-	* EF C	0	7	1.4	14	c	- Na ₂ CO ₃ , water

(*) reststroom gebruikt voor nabehandeling, 1z: monovalente zouten, 2z: bivalente zouten, h: humuszuren, effl: type effluent (p: permeaat, c: concentraat, ...).

Tabel 6.4: nabehandelingsopties voor NF/RO-concentraat.

		Rel. vol. (vol.%)	1z (gew.%)	2z (vol.%)	h (gew.%)	effl.	hergebruik
NF/RO-concentraat		20	0,2	0,1	0,001	-	-
Toepassing bij	Nabehandelingstap						
	1	2					
-	chem. prec.	20	0,2	0,01	0,001	-	-
-	* NF/R O	5-10	0,2-0,4	?	0,002- 0,004	c?	-
[G]	ED						
-	CIEX ^a	20	0.2	0	0,001	Ca ²⁺ rijk	
-	AIEX ^a	20	0.2	0	0,000	SO ₄ ²⁻ rijk	

(*) reststroom gebruikt voor nabehandeling, 1z: monovalente zouten, 2z: bivalente zouten, h: humuszuren, effl: type effluent (p: permeaat, c: concentraat). [AIEX/CIEX]^a verdere (na)behandeling wordt getoond in Tabel 1 en 6-2.

[G] Ben Gurion University

6.2 Evaluatie

Er zijn voldoende technische mogelijkheden voor de behandeling van zoute reststromen. Enige kosten zijn eigenlijk altijd wel gemoeid met het behandelen en/of afvoeren van zoute reststromen. In de praktijk zijn deze kosten vaak beperkt, maar wel degelijk significant.

Hoe meer er moet worden bereikt met de behandeling (grotere verlaging zoutconcentratie, scheiding van componenten, etc.), hoe hoger de kosten. Een relatief simpele behandeling voor ijzerverwijdering uit normaal NF/RO concentraat of indikking van het concentraat van verbruikt AIEX regeneraat met NF is relatief goedkoop en wordt (bijvoorbeeld door Vitens) toegepast. Om ZLD te behalen zijn echter duurdere technieken noodzakelijk, zoals verdamping, verbranding of EFC.

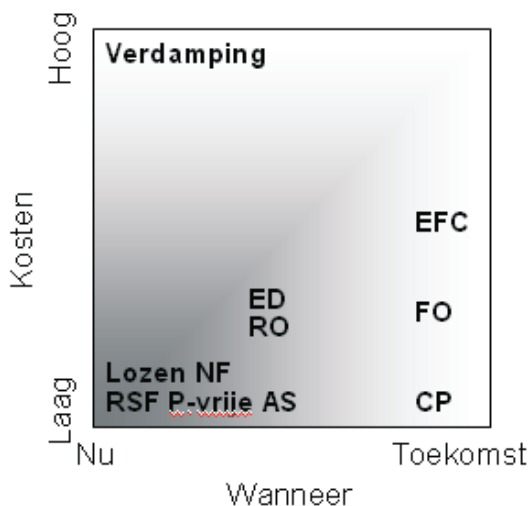
7 Conclusies

Om te bepalen of er oplossingen zijn voor de verschillende zoute reststromen van de drinkwaterbedrijven is er een indeling gemaakt van deze stromen. Te onderscheiden zijn vijf hoofdgroepen: (i) normaal NF/RO concentraat, (ii) verbruikt regeneraat van AIEX en (iii) CIEX, (iv) brak grondwaterconcentraat en (v) HRRO concentraat. In de bedrijfstak zijn vooral normaal NF/RO concentraat van belang, maar er zijn ook zoute reststromen vanwege toepassing van AIEX en brak grondwater.

Op het vlak van de wetgeving rond lozingen geldt dat de vergunningsverlenende instantie en regels afhangen van waar precies wordt geloosd. Recent heeft de RWS Waterdienst in opdracht van het Ministerie van Infrastructuur en Milieu het 'Handboek immissietoets: toetsing van lozingen op effecten voor het oppervlaktewater' (Milieu, 2011) uitgebracht, hetgeen een leidraad beschrijft voor lozing in oppervlaktewateren. Voor lozingen in de bodem en het riool ligt de vergunningsverlening afhankelijk van de situatie bij verschillende instanties.

Voor brak grondwaterconcentraat is in principe geen behandeling nodig en daarom zijn hiervoor geen behandelingsschema's gemaakt. Voor de andere vormen van concentraat zijn zeker technische oplossingen beschikbaar waarmee lozing of hergebruik van het concentraat kan worden mogelijk gemaakt.

- Voor NF/RO met normale recovery (rond de 80%) volstaat vaak een simpele behandeling om ijzer, fosfaat en antiscalants te verwijderen met bijvoorbeeld zandfiltratie (rapid sand filtration - RSF). Onderzoek naar fosfaat(P)-vrije antiscalants zorgt er mogelijk in de toekomst voor dat er minder behandeling van het concentraat nodig is voordat lozing plaats kan vinden. De andere vormen van NF/RO (brak grondwater en HRRO) zijn op dit moment nog in de onderzoeksfase en daarmee geen alternatief. Zie schema 7.1.
- Ook voor de zoutere reststromen, zoals verbruikt CIEX en AIEX regeneraat zijn (combinaties van) behandelingsschema's bedacht waarmee het aanwezige zout en water kan worden gescheiden en teruggewonnen voor hergebruik. De vraag hierbij is welke kosten acceptabel zijn. Voor een goede economische afweging is het van belang om de kosten voor de verwerking of lozing van de zoute reststromen mee te nemen. Op dit moment past Vitens NF toe op verbruikt AIEX regeneraat. Zie schema 7.1.



Schema 7.1: Overzicht van de belangrijkste oplossingen en kosten voor verwerking van zoute reststromen.

Aangezien de samenstelling van de zoute reststromen zelfs binnen de onderscheiden categorieën behoorlijk kan variëren, is het van belang om goed te kijken naar de lokale situatie. Daarnaast is het van

belang om vroegtijdig te overleggen met vergunningverlenende instanties over de gekozen waterbehandeling en de kwaliteit van de zoute reststroom.

8 Lijst van afkortingen

AIEX - anion exchange = anionenwisselaar
AGMD - Air Gap membraandestillatie
AOP - advanced oxidative process = geavanceerde oxidatie
BBT - best bestaande technieken
BIO - biologische kwaliteitselementen
Bkmw 2009 - Besluit Kwaliteitseisen en monitoring water 2009
BUT - best uitvoerbare technieken
BZV - biologisch zuurstofverbruik
CAREX - Carbon dioxide regenerated ion exchange = CO₂-geregenereerde ionenwisselaar
CIEX - cation exchange = kationenwisselaar
CIW - Commissie Integraal Waterbeheer
COD - chemical oxygen demand = biologisch zuurstofverbruik
DCMD - Direct Contact membraandestillatie
DOC - dissolved organic carbon = opgelost organisch koolstof
ED - electro dialysis = elektro dialyse
EFC - eutectic freeze crystallization = eutectische vrieskristallisatie
ER - Ernstig Risico
FC - fysisch chemische parameters
FO - forward osmosis = voorwaartse osmose
GCT - goede chemische toestand
GET - goede ecologische toestand
GEP - goed ecologisch potentieel
HRRO - high recovery reverse osmosis = hoge recovery omgekeerde osmose
IEX - ion exchange = ionenwisselaar
IPO - Interprovinciaal Overleg
JG-MKN - Jaargemiddelde Milieukwaliteitsnorm
KRW - kaderrichtlijn water
MAC-MKN - Maximaal Aanvaardbare Concentratie Milieukwaliteitsnorm
MD - membrane distillation = membraandistillatie
MKN - Milieukwaliteitsnorm(en)
MTR - Maximaal Toelaatbaar Risico
NF - nanofiltration = nanofiltratie
NOM - natural organic matter = natuurlijk organisch materiaal
NWO - Nationaal Water Overleg
ORS - overige relevante stoffen
PGS - prioritair gevaarlijke stoffen
PS - prioritare stoffen (zie tabel 1, bijlage I, Bkmw 2009)
RO - reverse osmosis = omgekeerde osmose
RSF - rapid sand filter = (snelle) zandfiltratie
RWS - Rijkswaterstaat
SCR - supercritical removal = superkritische verwijdering
SGMD- Sweeping Gas membraandestillatie
VCMD - Vacuüm membraandestillatie
V-MEMD - Vacuüm multi-effect membraandestillatie
Wabo - Wet algemene bepalingen omgevingsrecht
Wbb - Wet bodembescherming
Wtw - Waterwet
Wm - Wet milieubeheer
Wvo - Wet verontreiniging oppervlaktewateren
ZLD - zero liquid discharge = nul vloeistofflozing

9 Referenties

2009. Besluit Kwaliteitseisen en Monitoring Water.
- 2011a. <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Phase-diag2.svg>.
- 2011b. http://en.wikipedia.org/wiki/Supercritical_water_oxidation.
- Achilli, A., Cath, T.Y., Childress, A.E., 2010. Selection of inorganic-based draw solutions for forward osmosis applications. *Journal of Membrane Science* 364, 233-241.
- Bartels, C., Franks, R., Rybar, S., Schierach, M., Wilf, M., 2005. The effect of feed ionic strength on salt passage through reverse osmosis membranes. *Desalination* 184, 185-195.
- Beliavski, M., Meerovich, I., Tarre, S., Green, M., 2010. Biological denitrification of brines from membrane treatment processes using an upflow sludge blanket (USB) reactor. pp. 911-917.
- Bellona, C., Drewes, J.E., Xu, P., Amy, G., 2004. Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—a literature review. *Water Research* 38, 2795-2809.
- Bernhardi, L., 2006. Lozingsmogelijkheden voor membraanconcentraat: Juridisch kader. BTO 2006.007(s).
- Bond, R., Veerapaneni, S., 2007. Zero liquid discharge for inland desalination. Awwa Research Foundation.
- Bond, R., Veerapaneni, S., 2008. Zeroing in on ZLD technologies for inland desalination. *Journal American Water Works Association* 100, 76-89.
- Bonton, A., Bouchard, C., Barbeau, B., Jedrzejak, S., 2012. Comparative life cycle assessment of water treatment plants. *Desalination* 284, 42-54.
- Bremere, I., Kennedy, M., Michel, P., van Emmerik, R., Witkamp, G.J., Schippers, J., 1999. Controlling scaling in membrane filtration systems using a desupersaturation unit. *Desalination* 124, 51-62.
- Cath, T.Y., Childress, A.E., Elimelech, M., 2006. Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments. *Journal of Membrane Science* 281, 70-87.
- Choi, S., Yun, Z., Hong, S., Ahn, K., 2001. The effect of co-existing ions and surface characteristics of nanomembranes on the removal of nitrate and fluoride. *Desalination* 133, 53-64.
- CIW, 1999. Handreiking bij de lozing van membraanconcentraten. Commissie Integraal Waterbeheer.
- CIW, 2000. Emissie-immissie, prioritering van bronnen en de immissietoets. Commissie Integraal Waterbeheer.
- Cornelissen, E.R., Beerendonk, E.F., Nederlof, M.N., van der Hoek, J.P., Wessels, L.P., 2009. Fluidized ion exchange (FIX) to control NOM fouling in ultrafiltration. *Desalination* 236, 334-341.
- Cornelissen, E.R., Chasseriaud, D., Siegers, W.G., Beerendonk, E.F., van der Kooij, D., 2010. Effect of anionic fluidized ion exchange (FIX) pre-treatment on nanofiltration (NF) membrane fouling. *Water Research* 44, 3283-3293.
- Cornelissen, E.R., Harmsen, D., Beerendonk, E.F., Qin, J.J., Oo, H., De Korte, K.F., Kappelhof, J.W.M.N., 2011. The innovative Osmotic Membrane Bioreactor (OMBR) for reuse of wastewater. *Water Science and Technology* 63, 1557-1565.
- Cornelissen, E.R., Siegers, W.G., Ogier, J., Beerendonk, E.F., 2006. Influence of calcium-NOM complexes on fouling of nanofiltration membranes in drinking water production. *Water Science and Technology: Water Supply*, pp. 171-178.
- Costa, A.R., de Pinho, M.N., 2006. Performance and cost estimation of nanofiltration for surface water treatment in drinking water production. *Desalination* 196, 55-65.
- DOW, 2008. Filmtec™ reverse osmosis membrane. Technical Manual form no. 609-00071-0705, 1-182.
- Fritzmann, C., Löwenberg, J., Wintgens, T., Melin, T., 2007. State-of-the-art of reverse osmosis desalination. *Desalination* 216, 1-76.
- Gabelich, C.J., Rahardianto, A., Northrup, C.R., Yun, T.I., Cohen, Y., 2011. Process evaluation of intermediate chemical demineralization for water recovery enhancement in production-scale brackish water desalting. *Desalination* 272, 36-45.
- Gabelich, C.J., Williams, M.D., Rahardianto, A., Franklin, J.C., Cohen, Y., 2007. High-recovery reverse osmosis desalination using intermediate chemical demineralization. *Journal of Membrane Science* 301, 131-141.
- Genceli, E.F., 2008. Scaling-up eutectic freeze crystallisation. TU Delft.
- Ghyselbrecht, K., Zhang, Y., Pinoy, L., Bruggen, B.V.d., Meesschaert, B., 2011. Pilotstudie voor de behandeling van RO-concentraat met elektrodialyse. *WT-Afvalwater* 11, 236-247.

- Gorenflo, A., Velázquez-Padrón, D., Frimmel, F.H., 2003. Nanofiltration of a German groundwater of high hardness and NOM content: Performance and costs. *Desalination* 151, 253-265.
- Greenlee, L.F., Lawler, D.F., Freeman, B.D., Marrot, B., Moulin, P., 2009. Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges. *Water Research* 43, 2317-2348.
- Groot-Zevert, N., 2009. Biologisch ontzouten, waterzuivering door halofyten. RUG.
- Hassan, A.M., Al-Sofi, M.A.K., Al-Amoudi, A.S., Jamaluddin, A.T.M., Farooque, A.M., Rowaili, A., Dalvi, A.G.I., Kither, N.M., Mustafa, G.M., Al-Tisan, I.A.R., 1998. A new approach to membrane and thermal seawater desalination processes using nanofiltration membranes (Part 1). *Desalination* 118, 35-51.
- Hassan, A.M., Farooque, A.M., Jamaluddin, A.T.M., Al-Amoudi, A.S., Al-Sofi, M.A.K., Al-Rubaian, A.F., Kither, N.M., Al-Tisan, I.A.R., Rowaili, A., 2000. A demonstration plant based on the new NF-SWRO process. *Desalination* 131, 157-171.
- HelpdeskWater, U., <http://www.helpdeskwater.nl/onderwerpen/wetgeving-beleid/>.
- Hoffman, D., Rhoades, J.D., Letey, J., Sheng, F., 1990. Salinity Management. In: G.J. Hoffman, T.A.H.a.K.H.S. (Ed.). *Management of Farm Irrigation Systems*. American Society of Agricultural Engineers, New York, pp. 667-715.
- Hofs, B., 2011. BTO 2011.018, Kennisinventarisatie ontijzering. BTO 2011.018. KWR, Nieuwegein.
- Hofs, B., Post, J.W., 2011. Eutectische vrieskristallisatie voor de behandeling van (her)gebruikt ionenwisselaar regeneraat. BTO 2011.103 (s). KWR, Nieuwegein.
- Hong, S., Elimelech, M., 1997. Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 132, 159-181.
- Humbert, H., Gallard, H., Jacquemet, V., Croue, J.P., 2007. Combination of coagulation and ion exchange for the reduction of UF fouling properties of a high DOC content surface water. *Water Research* 41, 3803-3811.
- Infomil, U., <http://www.infomil.nl/onderwerpen/integrale/>.
- Jong, R., Bakker, S., Schippers, D., Post, J.W., 2003. Hergebruik van regeneratiezout bij ionenwisseling. *H2O* 12, 22-24.
- Jong, R., Duiven, J., Terhorst, G., Baas, K., 2011. Implementatie van onderzoek naar fosfaatvrije antiscalant H2O 44, 39-41.
- Kabsch-Korbutowicz, M., Kozak, A., Krupinska, B., 2008. Ion exchange-ultrafiltration integrated process as a useful method in removing natural organic matter from water. *Environment Protection Engineering* 34, 79-93.
- Kappelhof, J., Maas, K., 2002. De zoethouder. Pilot Ridderkerk. BTO 2002.116. KWR, Nieuwegein.
- Kim, H.C., Dempsey, B.A., 2010. Removal of organic acids from EfOM using anion exchange resins and consequent reduction of fouling in UF and MF. *Journal of Membrane Science* 364, 325-330.
- Korngold, E., Aronov, L., Daltrophe, N., 2009. Electrodialysis of brine solutions discharged from an RO plant. *Desalination* 242, 215-227.
- Kritzer, P., Dinjus, E., 2001. An assessment of supercritical water oxidation (SCWO): Existing problems, possible solutions and new reactor concepts. *Chemical Engineering Journal* 83, 207-214.
- Lange, K.E., 2010. Get the salt out. *National Geographic*. National Geographic, Washington, p. 174.
- Lefebvre, O., Moletta, R., 2006. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: A literature review. *Water Research* 40, 3671-3682.
- Leusbrock, I., 2011. Removal of inorganic compounds via supercritical water: Fundamentals and Applications.
- Leusbrock, I., Metz, S.J., Rexwinkel, G., Versteeg, G.F., 2008. Quantitative approaches for the description of solubilities of inorganic compounds in near-critical and supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids* 47, 117-127.
- Leusbrock, I., Metz, S.J., Rexwinkel, G., Versteeg, G.F., 2009. Solubility of 1:1 alkali nitrates and cvhlorides in near-critical and supercritical weater. *Journal of Chemical and Engineering Data* 54, 3215-3223.
- Leusbrock, I., Metz, S.J., Rexwinkel, G., Versteeg, G.F., 2010a. The solubilities of phosphate and sulfate salts in supercritical water. *Journal of Supercritical Fluids* 54, 1-8.
- Leusbrock, I., Metz, S.J., Rexwinkel, G., Versteeg, G.F., 2010b. The solubility of magnesium chloride and calcium chloride in near-critical and supercritical water. *Journal of Supercritical Fluids* 53, 17-24.
- Levec, J., Pintar, A., 2007. Catalytic wet-air oxidation processes: A review. *Catalysis Today* 124, 172-184.

- Liikanen, R., Yli-Kuivila, J., Tenhunen, J., Laukkanen, R., 2006. Cost and environmental impact of nanofiltration in treating chemically pre-treated surface water. *Desalination* 201, 58-70.
- Linder, C., Kedem, O., 2005. History of nanofiltration membranes 1960 to 1990. In: Schaefer, A.I., Fane, A.G., Waite, T.D. (Eds.). *Nanofiltration - Principles and application*. Elsevier advanced technology, Oxford, p. 560.
- Loeb, S., Sourirajan, S., 1963. Seawater demineralization by means of an osmotic membrane. *Advances in Chemistry Series* 38, 117-132.
- Maas, E.V., 1990. Crop Salt Tolerance. In: Tanji, K.K. (Ed.). *Agricultural Salinity Assessment and Management*. American Society of Civil Engineers, New York, pp. 262-303.
- Macharg, J.P., 2007. New desalination pump and energy recovery technologies. *Journal / American Water Works Association* 99, 54-61.
- McAdam, E.J., Pawlett, M., Judd, S.J., 2010. Fate and impact of organics in an immersed membrane bioreactor applied to brine denitrification and ion exchange regeneration. *Water Research* 44, 69-76.
- McCutcheon, J.R., McGinnis, R.L., Elimelech, M., 2005. A novel ammonia-carbon dioxide forward (direct) osmosis desalination process. *Desalination* 174, 1-11.
- McCutcheon, J.R., McGinnis, R.L., Elimelech, M., 2006. Desalination by ammonia-carbon dioxide forward osmosis: Influence of draw and feed solution concentrations on process performance. *Journal of Membrane Science* 278, 114-123.
- Mi, B., Elimelech, M., 2008. Chemical and physical aspects of organic fouling of forward osmosis membranes. *Journal of Membrane Science* 320, 292-302.
- Mickley, M., 2009. Treatment of concentrate. *Desalination and water purification research (DWPR)*. US Department of the Interior, Bureau of Reclamation.
- Milieu, M.v.I.e., 2011. *Handboek Immissietoets, toetsing van lozingen op effecten voor het oppervlaktewater*.
- Mohamed, A.M.O., Antia, H.E., 1998. *Geoenvironmental Engineering*. Elsevier Science, Amsterdam.
- Nederlof, M.M., van Paassen, J.A.M., Jong, R., 2005. Nanofiltration concentrate disposal: experiences in The Netherlands. *Desalination* 178, 303-312.
- Ng, H.Y., Lee, L.Y., Ong, S.L., Tao, G., Viawanath, B., Kekre, K., Lay, W., Seah, H., 2008. Treatment of RO brine-towards sustainable water reclamation practice. pp. 931-936.
- Oosterholt, A., Wolthek, N., van der Meer, W., Groenendijk, M., van de Wetering, S., Boukes, H., Raat, K.J., Eerhart, J., 2009. Doorbraak voor gebruik van brak grondwater als alternatieve bron voor de drinkwatervoorziening. *H2O* 42, 14-17.
- Oren, Y., Korngold, E., Daltrophe, N., Messalem, R., Volkman, Y., Aronov, L., Weismann, M., Bouriakov, N., Glueckstern, P., Gilron, J., 2010. Pilot studies on high recovery BWRO-EDR for near zero liquid discharge approach. *Desalination* 261, 321-330.
- Pelamonia, J., 2010. *Brijnlozing door de drinkwatersector. Een juridische verkenning naar de mogelijkheden van brijnlozing voor drinkwaterbedrijf Oasen*. Universiteit Utrecht.
- Perry, R.H., Green, D.W., 1997. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. McGraw Hill, New York.
- Pontié, M., Dach, H., Leparc, J., Hafsi, M., Lhassani, A., 2008. Novel approach combining physico-chemical characterizations and mass transfer modelling of nanofiltration and low pressure reverse osmosis membranes for brackish water desalination intensification. *Desalination* 221, 174-191.
- Pontié, M., Diawara, C., Rumeau, M., Aureau, D., Hemmery, P., 2003. Seawater nanofiltration (NF): Fiction or reality? *Desalination* 158, 277-280.
- Post, J., Siegers, W., 2004. Ionenwisseling als alternatief voor korrelreactoren en nanofiltratie, afweging van ionenwisseling ten opzichte van pelletontharding en nanofiltratie. BTO 2004.065. KWR, Nieuwegein.
- Raat, K.J., Kooiman, J.W., 2010. *Brak grondwater: voorbereiding pilot Noardburgum en Zevenbergen; Achtergrond, kennis en ervaringen uit de voorbereidende fase 2002-2009*. BTO 2010.034(s). KWR, Nieuwegein.
- Raat, K.J., Kooiman, J.W., 2011. *Brak grondwater: niet mijden, maar gebruiken! Eindrapport BTO onderzoek pilots Noardburgum (Vitens) en Zevenbergen (Brabant Water)*. BTO 2011.048. KWR Watercycle Research Institute, Nieuwegein, the Netherlands.
- Rahardianto, A., Gao, J., Gabelich, C.J., Williams, M.D., Cohen, Y., 2007. High recovery membrane desalting of low-salinity brackish water: Integration of accelerated precipitation softening with membrane RO. *Journal of Membrane Science* 289, 123-137.
- Rahardianto, A., McCool, B.C., Cohen, Y., 2010. Accelerated desupersaturation of reverse osmosis concentrate by chemically-enhanced seeded precipitation. *Desalination* 264, 256-267.

- Raluy, R.G., Serra, L., Uche, J., 2005. Life cycle assessment of desalination technologies integrated with renewable energies. *Desalination* 183, 81-93.
- Rao, N.S., Venkateswara, R.T.N., Rao, G.B., Rao, K.V.G., 1990. Impact of reject water from the desalination plants on groundwater quality. *Desalination* 78, 429-437.
- Reddy, S.T., Lewis, A.E., Witkamp, G.J., Kramer, H.J.M., van Spronsen, J., 2010. Recovery of Na₂SO₄ · 10H₂O from a reverse osmosis retentate by eutectic freeze crystallisation technology. *Chemical Engineering Research and Design* 88, 1153-1157.
- RIVM, U.L., http://www.rivm.nl/Onderwerpen/Onderwerpen/L/Life_Cycle_Assessment_LCA/LCA.
- Roberts, D.A., Johnston, E.L., Knott, N.A., 2010. Impacts of desalination plant discharges on the marine environment: A critical review of published studies. *Water Research* 44.
- Schippers, D., Kooi, M., Sjoerdsma, P., De Bruijn, F., 2004. Colour removal by ion exchange and reuse of regenerant by means of nanofiltration. *Water Science and Technology: Water Supply*, pp. 57-64.
- Siegers, W., Bernardhi, L., Post, J., Riemersma, M., 2004. Ionenwisseling als alternatief voor korrelreactoren en NF, mogelijkheden voor hergebruik van de regeneratievloei stof en reguleringen voor lozingen. BTO 2004.066. KWR, Nieuwegein.
- Sjoerdsma, P., 2010. Ontkleuring van drinkwater. Seminar Spannenburg, Spannenburg.
- Sjoerdsma, P., 2011. Colour removal from drinking water with ion exchange; regeneration with zero liquid discharge. LET, Amsterdam.
- Sjoerdsma, P., 2012. ZLD by diafiltration in a drinking water treatment process. MDIW, Leeuwarden, The Netherlands.
- Sombekke, H.D.M., Kappelhof, J.W.N.M., 1996. Membraanconcentraat verwijderingsmogelijkheden: een verkenning. SWE 96.011. KWR.
- Sombekke, H.D.M., Voorhoeve, D.K., Hiemstra, P., 1997. Environmental impact assessment of groundwater treatment with nanofiltration. *Desalination* 113.
- Sorokin, D.Y., Gorlenko, V.M., Namsaraev, B.B., Namsaraev, Z.B., Lysenko, A.M., Eshinimaev, B.T., Khmelenina, V.N., Trotsenko, Y.A., Kuenen, J.G., 2004. Prokaryotic communities of the north-eastern Mongolian soda lakes. *Hydrobiologia* 522, 235-248.
- Stuyfzand, P.J., Raat, K.J., 2010. Benefits and hurdles of using brackish groundwater as a drinking water source in the Netherlands. *Hydrogeology Journal* 18, 117-130.
- Tan, C.H., Ng, H.Y., 2010. A novel hybrid forward osmosis - nanofiltration (FO-NF) process for seawater desalination: Draw solution selection and system configuration. *Desalination and Water Treatment* 13, 356-361.
- Tang, C.Y., Kwon, Y.-N., Leckie, J.O., 2007. Fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes by humic acid--Effects of solution composition and hydrodynamic conditions. *Journal of Membrane Science* 290, 86-94.
- Tang, C.Y., She, Q., Lay, W.C.L., Wang, R., Fane, A.G., 2010. Coupled effects of internal concentration polarization and fouling on flux behavior of forward osmosis membranes during humic acid filtration. *Journal of Membrane Science* 354, 123-133.
- TCB, 2010. Advies Lozingen van brijn bij agrarische activiteiten. Technische Commissie Bodem.
- van der Ham, F., 1999. Eutectic freeze crystallization. TU Delft, Delft.
- Van der Ham, F., Witkamp, G.J., De Grauw, J., Van Rosmalen, G.M., 1998. Eutectic freeze crystallization: Application to process streams and waste water purification. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 37, 207-213.
- van Loosdrecht, M.C.M., 2011.
- Venkatesan, A., Wankat, P.C., 2011. Simulation of ion exchange water softening pretreatment for reverse osmosis desalination of brackish water. *Desalination* 271, 122-131.
- Vermeulen, T., Tleimat, B.W., Klein, G., 1983. Ion-exchange pretreatment for scale prevention in desalting systems. *Desalination* 47, 149-159.
- Vince, F., Aoustin, E., Bréant, P., Marechal, F., 2008. LCA tool for the environmental evaluation of potable water production. *Desalination* 220, 37-56.
- Westerhoff, P., Moon, H., Minakata, D., Crittenden, J., 2009. Oxidation of organics in retentates from reverse osmosis wastewater reuse facilities. *Water Research* 43, 3992-3998.
- Wilf, M., Klinko, K., 2001. Optimization of seawater RO systems design. *Desalination* 138, 299-306.
- Williams, D.D., Williams, N.E., Cao, Y., 2000. Road salt contamination of groundwater in a major metropolitan area and development of a biological index to monitor its impact. *Water Research* 34, 127-138.

10 Bijlage I: Technologische bouwstenen

In deze bijlage (om technische reden genummerd als hoofdstuk) worden de verschillende mogelijke behandelingstechnieken die in hoofdstuk 5 aan de orde komen, uitgebreid beschreven.

De technologische bouwstenen voor behandeling van zoute reststromen zijn onder te verdelen in de volgende categorieën:

- verdere bulk concentrering; dit betreft technieken die tegen relatief lage kosten zoute reststromen verder kunnen concentreren,
- behandeling van geconcentreerde reststromen; dit betreft technieken die tegen relatief hoge kosten relatief geconcentreerde zoute reststromen kunnen opconcentreren totdat ZLD wordt bereikt,
- verwijdering van specifieke componenten; dit betreft technieken die specifieke componenten verwijderen zonder de zoute reststromen verder te concentreren.

Niet alle mogelijk technieken voor de behandeling van zoute reststromen zijn hieronder behandeld. Voorbeelden van mogelijk andere processen zijn:

- Sulfaatverwijdering met behulp van micro-organismen.
- ED-metathesis: hiermee is het mogelijk bivalente en monovalente ionen te scheiden.

Er is ervoor gekozen om niet alle mogelijkheden uitgebreid te beschrijven, maar vooral de meest kansrijke.

10.1 Verdere bulkconcentrering

10.1.1 NF

10.1.1.1 Inleiding NF

De ontwikkeling van nanofiltratie (NF) membranen is verweven met de ontwikkeling van omgekeerde osmose membranen, en wordt vaak beschouwd als een spin-off ontwikkeling van omgekeerde osmose membranen. De term nanofiltratie raakte echter pas in de tweede helft van de jaren 80 van de vorige eeuw in zwang (Linder and Kedem, 2005), en sindsdien is de ontwikkeling van NF in een stroomversnelling gekomen. NF wordt toegepast in water- en afvalwaterbehandeling, maar ook in de voeding, papier, textiel- en chemische industrie. Volgens de watertechnologie marktrapporten van de Global Water Intelligence (GWI) bedraagt in 2010 de mondiale markt voor NF toepassingen 216 miljoen euro met een jaarlijkse groei van 26%, waarvan 75% bestaat uit toepassingen in de waterbehandeling. De sterke groei wordt in grote mate veroorzaakt door nieuwe toepassingsgebieden voor NF en de ontwikkeling van nieuwe NF membranen, zoals keramische NF membranen en capillaire NF membranen.

Het principe van NF is (i) scheiding op basis van een verschil in deeltjesgrootte, (ii) interacties tussen de te scheiden stoffen en het membraanmateriaal (oplosdiffusie mechanisme) en (iii) elektrostatische interacties tussen de te scheiden (geladen) stoffen in de voeding en het membraanmateriaal (Bellona et al., 2004). Het proces wordt gedreven door een hydraulisch drukverschil over het NF membraan, waarbij het osmotische drukverschil van de voedingsoplossing moet worden overwonnen. Het NF proces bevindt zich tussen omgekeerde osmose en ultrafiltratie, en presteert typisch een verwijdering van organisch materiaal en multivalente ionen van >90% en tussen 60% en 70% voor monovalente ionen (Choi et al., 2001). Vanwege de relatief lage retentie van monovalente ionen wordt NF niet toegepast voor directe ontzouting van zeewater (3 gew.% zouten) (Pontié et al., 2003). Sinds 2000 wordt NF wel gebruikt als voorbehandeling voor ontzouting met omgekeerde osmose membranen, waarbij de werkdruk voor de NF membranen ligt tussen 9-25 bar (Hassan et al., 2000; Pontié et al., 2003). Voor behandeling van brak water (met 0.1-1 gew.% zouten) ligt de werkdruk aanzienlijk lager: tussen de 5 en 7 bar afhankelijk van de osmotische druk van de voeding en het type membraan (Pontié et al., 2008).

10.1.1.2 Toepasbaarheid NF voor zoute reststromen

NF speelt een voorname rol in het verbeteren van de waterkwaliteit door verwijdering van multivalente zouten, deeltjes, pathogene stoffen (virussen en bacteriën), natuurlijk organisch materiaal, organische microverontreinigingen (zoals pesticiden, hormoonverstorende stoffen, geneesmiddelen en cyanotoxines) en andere opgeloste stoffen in bronnen voor drinkwater (grond-, oppervlakte-, brak-, en afvalwater). Hiernaast spelen NF membranen een belangrijke rol in de verbetering van de biologische stabiliteit van drinkwater in het distributie netwerk. De toepasbaarheid van NF voor zoute reststromen hangt vooral af van het zoutgehalte van de reststroom.

De opbrengst van NF installaties hangt af van het zoutgehalte van de voeding en van de aanwezigheid van precipiterende zouten (scaling). Hierbij gaat het voornamelijk om het zoutgehalte van multivalente ionen, en in mindere mate (ten opzichte van omgekeerde osmose) om het zoutgehalte van monovalente ionen. De opbrengst voor zeewater NF voorbehandeling is afhankelijk van de werkdruk, voedingsdebiet en temperatuur (Hassan et al., 1998). Pilot studies en berekeningen tonen aan dat de totale opbrengst van zeewaterontzouting met NF gevolgd door omgekeerde osmose wordt verhoogd tot 60%. Voor brakwater NF ligt de opbrengst tussen 75-90%. De opbrengst wordt begrensd door de aanwezigheid van bivalente zouten die kunnen neerslaan op het membraan zoals calcium carbonaat, magnesium sulfaat en silicium dioxide.

- **NF op CIEX regeneraat en concentraat (zeewater).** Voor reststromen met een hoog zoutgehalte met veel bivalente zouten kunnen slechts lage opbrengsten worden behaald. Behandeling van CIEX regeneraat en NF/RO concentraatstromen met NF is niet mogelijk vanwege scalingsproblemen. Door een tussenbehandeling waarbij Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , en silica ionen worden verwijderd is een verdere behandeling echter wel mogelijk (zie §4.2.2).
- **NF op AIEX regeneraat (brakwater).** Voor reststromen met een relatief laag zoutgehalte met weinig bivalente zouten kunnen hoge opbrengsten worden behaald. Behandeling van verbruikt AIEX regeneraat met NF wordt bemoeilijkt door het hoge gehalte aan natuurlijke organische stoffen, waaronder humuszuren, die een sterk vervuilend effect hebben op NF membranen (Hong and Elimelech, 1997; Cornelissen et al., 2006). Het bekendste voorbeeld van behandeling van AIEX regeneraat met NF is van Vitens bij Pb Oldeholtspade (Schippers et al., 2004). De AIEX regeneraatstroom wordt 10x geconcentreerd waarbij opbrengsten van >90% zijn behaald. De scheidingseigenschappen zijn uitstekend (>99% kleurverwijdering), en de flux is stabiel op 70 L/m²h bij een werkdruk van 10 bar. De NF installatie van Vitens op AIEX regeneraat wordt nu al ongeveer 6 jaar zonder problemen bedreven, waarbij aangetoond wordt dat vervuiling met humuszuren op deze locatie geen rol van betekenis speelt. Sinds 2010 is een nieuwe NF installatie op AIEX regeneraat in bedrijf genomen door Vitens bij Pb. Spannenburg.

10.1.1.3 Kosten

De kosten voor NF hangen af van het zoutgehalte aan multivalente ionen van de voeding, met daaraan gekoppeld de uiteindelijke werkdruk.

- **NF op CIEX regeneraat en concentraat (zeewater).** De kosten voor ontzouting met NF gevolgd door omgekeerde osmose liggen tussen 0,30-0,90 €/m³ gebaseerd op modelberekeningen (Hassan et al., 1998). NF voorbehandeling verlaagt de totale energieconsumptie van zeewaterontzouting met 25-30% (Hassan et al., 1998). Op basis hiervan wordt de energieconsumptie voor NF op zeewater geschat op <1,7 kWh/m³.
- **NF op AIEX regeneraat (brakwater).** Voor grond-, oppervlakte-, en brakwater NF liggen de kosten tussen 0,10-0,25 €/m³ afhankelijk van de werkdruk, opbrengst en voedingswaterkwaliteit (Gorenflo et al., 2003; Costa and de Pinho, 2006; Liikanen et al., 2006; Fritzmann et al., 2007). NF op chemisch voorbehandeld oppervlaktewater in Finland kon worden bedreven bij een werkdruk van 6 bar met een opbrengst van 83%, voor 0,11 €/m³. Voor NF op grond-, oppervlakte-, en brakwater wordt doorgaans minder dan < 0,3 kWh/m³ energie verbruikt (Fritzmann et al., 2007), afhankelijk van de samenstelling van het voedingswater.

10.1.1.4 Baten

NF kan worden gebruikt om natuurlijk organisch materiaal (NOM) te scheiden van de zouten in AIEX regeneraat of om monovalente en multivalente ionen te scheiden.

- **NF op CIEX regeneraat en concentraat (zeewater).** NF op geconcentreerde reststromen met relatief hoge zoutgehalten aan monovalente en multivalente ionen lijkt niet mogelijk, vanwege scaling en vervuilingproblemen.
- **NF op AIEX regeneraat (brakwater).** Door NF kan NOM worden gescheiden van de (monovalente) ionen in AIEX regeneraat (0,16 gew.% monovalente zouten en 0,04 gew.% NOM) (Schippers et al., 2004). Hierdoor worden de verwerkingskosten (transport en lozing) van de regeneraatstroom aanzienlijk verlaagd. In het geval van Vitens wordt tot tien keer minder regeneraat gevormd. Het permeaat van de NF is nog rijk aan (monovalente) zouten (0,16 gew.%) die gebruikt wordt voor de aanmaak van de regeneratie vloeistof voor het AIEX proces. De opbrengst van regeneratiezout wordt geschat op 4 €/m³ (uitgaande van 0,11 €/kg regeneratiezout).

10.1.2 RO

10.1.2.1 Inleiding

Omgekeerde osmose heeft zich in de laatste 40 jaar sterk ontwikkeld na de uitvinding van asymmetrische en dunne film composiet membranen voor zeewaterontzouting door Loeb en Sourirajan (Loeb and Sourirajan, 1963). Dit heeft geresulteerd in een wereldwijde toepassing van omgekeerde osmose in onder andere drink-, afval-, en proceswaterbehandeling. Volgens de watertechnologie marktrapporten van de Global Water Intelligence (GWI) is de markt voor hoge druk membranen (nanofiltratie en omgekeerde osmose) momenteel gegroeid tot 350 miljoen euro per jaar voor ontzoutingstoepassingen. Deze sterke groei is te verklaren door een toenemende vraag naar schoon drinkwater en betere sanitatie in combinatie met een verslechtering van de kwaliteit van bronnen voor drinkwater als gevolg van een groeiende wereldbevolking, urbanisatie en verdroging en verzilting door klimaatverandering.

Het principe van omgekeerde osmose is scheiding op basis van een verschil in deeltjesgrootte in combinatie met interacties tussen de te scheiden stoffen en het polymeer membraanmateriaal (zeef en oplosdiffusie mechanisme). Het proces wordt gedreven door een hydraulisch drukverschil over het omgekeerde osmose membraan, waarbij het osmotische drukverschil van de voedingsoplossing moet worden overwonnen. Omgekeerde osmose membranen presteren typisch een verwijdering van NaCl tussen 98% en 99,8% (Bartels et al., 2005). Voor ontzouting van zeewater (met 3 gew.% zouten) geldt dat de hydraulische druk groter moet zijn dan de osmotische druk van zeewater van 23-26 bar (Perry and Green, 1997); meestal ligt de werkdruk tussen 55 en 70 bar (Wilf and Klinko, 2001). Voor ontzouting van brak water (met 0.1-1 gew.% zouten) ligt de werkdruk aanzienlijk lager tussen 6 en 30 bar afhankelijk van de osmotische druk van het voedingswater (Greenlee et al., 2009).

10.1.2.2 Toepasbaarheid

Omgekeerde osmose speelt een voorname rol in het verbeteren van de waterkwaliteit door verwijdering van zouten, deeltjes, pathogene stoffen (virussen en bacteriën), natuurlijk organisch materiaal, organische microverontreinigingen (zoals pesticiden, hormoonverstorende stoffen, geneesmiddelen en cyanotoxines) en andere opgeloste stoffen in bronnen voor drinkwater (grond-, oppervlakte-, afval-, en zeewater). Hiernaast spelen omgekeerde osmose membranen een belangrijke rol in de verbetering van de biologische stabiliteit van drinkwater in het distributie netwerk. De toepasbaarheid van omgekeerde osmose voor zoute reststromen hangt vooral af van het zoutgehalte van de reststroom. Bij zeer hoge zoutgehalten (>5 gew.% zouten) en hoge opbrengsten (>35%) van het membraanproces wordt de benodigde druk voor ontzouting te hoog voor de membraanmodules (Greenlee et al., 2009). De maximale werkdruk van een membraanmodule voor zeewaterontzouting ligt rond 70 bar (DOW, 2008). De opbrengst van omgekeerde osmose installaties hangt af van het zoutgehalte van de voeding en van de aanwezigheid van precipiterende zouten (scaling). Voor zeewater omgekeerde osmose ligt de opbrengst tussen 35-45%, terwijl voor brakwater omgekeerde osmose de opbrengst ligt tussen 75-90%. De opbrengst wordt begrensd door de aanwezigheid van bivalente zouten die kunnen neerslaan op het membraan zoals calcium carbonaat, magnesium sulfaat en silicium dioxide.

- **RO op CIEX regeneraat en concentraat (zeewater).** Voor reststromen met een hoog zoutgehalte met veel bivalente zouten kunnen slechts lage opbrengsten worden behaald. Behandeling van CIEX

regeneraat en NF/RO concentraatstromen met omgekeerde osmose is zondermeer niet mogelijk. Door een tussenbehandeling waarbij Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , silica ionen worden verwijderd is een verdere behandeling echter wel mogelijk (zie §4.2.2).

- **RO op AIEX regeneraat (brakwater).** Voor reststromen met een relatief laag zoutgehalte met weinig bivalente zouten kunnen hoge opbrengsten worden behaald. Behandeling van verbruikt AIEX regeneraat met omgekeerde osmose wordt bemoeilijkt door het hoge gehalte aan natuurlijke organische stoffen, waaronder humuszuren, die een sterk vervuilend effect hebben op omgekeerde osmose membranen (Tang et al., 2007). Er zijn in de wetenschappelijke literatuur geen voorbeelden bekend van behandeling van AIEX regeneraat met omgekeerde osmose.

10.1.2.3 Kosten

De kosten voor omgekeerde osmose hangen sterk af van het zoutgehalte van de voeding met daaraan gekoppeld de uiteindelijke werkdruk.

- **RO op CIEX regeneraat en concentraat (zeewater).** De kosten voor omgekeerde osmose liggen tussen 0,40-1,20 €/m³ voor enkele grootschalige ontzoutingsinstallaties gebouwd tussen 2001 en 2005 (Fritzmans et al., 2007). Het energieverbruik van omgekeerde osmose voor zeewaterontzouting is in de laatste decennia gedecimeerd van meer dan 20 kWh/m³ in de 70er jaren van de vorige eeuw tot onder 2 kWh/m³ voor moderne ontzoutingsinstallaties door gebruikmaking van technologie voor energierugwinning (Macharg, 2007).
- **RO op AIEX regeneraat (brakwater).** Voor brakwater omgekeerde osmose liggen de kosten tussen 0,15-0,25 €/m³ (Fritzmans et al., 2007). Voor het ontzouten van brakwater wordt doorgaans minder dan 1 kWh/m³ energie verbruikt (Fritzmans et al., 2007).

10.1.2.4 Baten

Omgekeerde osmose is een robuust proces dat op grote schaal wordt ingezet voor het ontzouten van zilte bronnen. Omgekeerde osmose vervangt in één stap vele andere processen zoals ontharding, desinfectie, (deels) filtratie en ontzouting, en is als proces daarin uniek. Bekende voordelen van het omgekeerde osmose proces zijn het relatief lage verbruik aan chemicaliën, de modulaire opbouw, compactheid en gebruiksgemak. Het gebruik van omgekeerde osmose voor het behandelen van zoute reststromen wordt belemmerd door het hoge gehalte aan bivalente ionen en door aanwezigheid van humuszuren leidend tot membraanvervuiling. Zonder additioneel behandlingsproces lijkt het gebruik van omgekeerde osmose voor zoute reststromen zowel technische als economisch niet haalbaar.

10.1.3 FO

10.1.3.1 Inleiding

Osmose is een fysisch proces dat sinds de oudheid wordt benut door de mensheid. Vroege culturen realiseerden zich al dat zout gebruikt kan worden voor het uitdrogen van voedsel om de houdbaarheid ervan te verlengen. In een zoute omgeving zullen de meeste bacteriën, schimmels en andere potentieel pathogene organismen dehydrateren en afsterven of tijdelijk inactiveren als gevolg van osmose. Osmose wordt traditioneel gedefinieerd als een netto transport van water door een selectieve barrière (permeabel membraan) gedreven door een drukverschil over het membraan ten gevolge van een verschil in concentraties opgeloste stoffen (osmotische druk). Het selectieve membraan staat het transport toe van water, maar zal opgeloste stoffen tegenhouden. Hedendaagse toepassing van osmose bevinden zich op het vlak van waterbehandeling, voedselverwerking, energieopwekking en nieuwe methoden voor het gecontroleerd vrijgeven van medicijnen. De technische term voor osmose bij de toepassing van waterbehandeling is voorwaartse osmose, of 'forward osmosis' (FO) in het Engels. Hierbij wordt gebruik gemaakt van een osmotische oplossing, bijvoorbeeld een zout- of suikeroplossing, aan de permeatzijde van het membraan die het water aan de voedingszijde door het membraan zuigt. Voor de productie van (drink)water is het nodig om het water vervolgens uit de osmotische oplossing te halen met bv. RO. FO heeft de laatste jaren een sterke vlucht genomen als gevolg van de ontwikkeling van een nieuw verbeterd FO membraan door het Amerikaanse bedrijf HTI in 2006 (Cath et al., 2006). Sinds dat jaar zijn de wereldwijde onderzoeksinspanningen op FO exponentieel toegenomen. De eerste grootschalige commerciële waterbehandelingstoepassing van FO was in 2010 door het Engelse bedrijf Modern Water,

dat gebruik maakt van FO in de Al Khaluf ontzoutingsinstallatie in Oman voor energiebesparing bij de ontzouting van zeewater.

Het scheidingsprincipe van FO is vergelijkbaar met NF/RO en is (i) scheiding op basis van een verschil in deeltjesgrootte, (ii) interacties tussen de te scheiden stoffen en het membraanmateriaal (oplosdiffusie mechanisme) en (iii) elektrostatische interacties tussen de te scheiden (geladen) stoffen in de voeding en het membraanmateriaal. Het proces wordt gedreven door een osmotisch drukverschil over het FO membraan. Een FO membraan bevindt zich tussen NF en RO, en presteert typisch een verwijdering van NaCl voor >95% (McCutcheon et al., 2005). Voor ontzouting van zeewater (met 3 gew.% zouten) met FO geldt dat de osmotische druk van de osmotische oplossing (veel) groter moet zijn dan de osmotische druk van het zeewater (23-26 bar). Voor ontzouting van brak water (met 0.1-1 gew.% zouten) is de benodigde druk lager en is ook de concentratie van de gebruikte osmotische oplossing lager (Tan and Ng, 2010). Voorbeelden van geschikte osmotische oplossingen zijn een 6M ammoniumbicarbonaat (osmotische druk 150 bar) (McCutcheon et al., 2005) of NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂ en Na₂SO₄ oplossingen van 0,6-5M (osmotische druk 20-700 bar) (Tan and Ng, 2010).

10.1.3.2 Toepasbaarheid

Het grootste voordeel van FO is dat geen (of zeer weinig) hydraulische druk nodig is, wat resulteert in een lage energie consumptie en een eenvoudige procesvoering. Andere voordelen zijn een hoge retentie voor uiteenlopende verontreinigingen en vermoedelijk minder neiging tot membraanvervuiling. Een groot nadeel is de noodzaak van een terugwinningssysteem voor het FO permeaat voor (1) het verwijderen van de osmotische oplossing voor waterkwaliteitsverbetering en (2) het terugwinnen van de (verdunde) osmotische oplossing uit het FO permeaat. De energieconsumptie van het terugwinsysteem is hoger dan voor het FO proces, en kan het voordeel van het FO proces tenietdoen. Andere nadelen zijn de lage water flux van FO membranen en het weglekken van de osmotische oplossing naar de voedingszijde, waardoor de drijvende kracht afneemt en het voedingswater vervuult. Toch ziet het tijdschrift National Geographic FO als de meest veelbelovende schakel voor een toekomstige oplossing voor het wereldwijde watervraagstuk (Lange, 2010).

De opbrengst van FO installaties hangt af van het zoutgehalte van de voeding en van de aanwezigheid van precipiterende zouten (scaling). De opbrengst voor zeewater FO is onder andere afhankelijk van de concentratie en het type osmotische oplossing, voedingsdebiet en temperatuur (Hassan et al., 1998). De verwachting is dat de opbrengst van zeewater FO installaties hoger zal zijn dan van zeewater RO installaties, omdat bij FO de osmotische druk van de osmotische oplossing vele malen hoger kan zijn dan de voedingsdruk bij RO. Bij het behandelen van artificieel zeewater (0,5M NaCl) zijn opbrengsten gerealiseerd van 70% met het ammonium bicarbonaat FO proces (McCutcheon et al., 2006). Dit is substantieel hoger dan voor RO, waar de maximale opbrengst tussen 35-45% ligt. Voor brakwater FO ligt de opbrengst tussen 75-90% en dit is vergelijkbaar met omgekeerde osmose. De opbrengst wordt begrensd door de aanwezigheid van stoffen die kunnen neerslaan op het membraan zoals calciumcarbonaat, magnesiumsulfaat en silica.

- **FO op CIEX regeneraat en concentraat (zeewater).** Voor reststromen met een hoog zoutgehalte met veel bivalente zouten kunnen slechts lage opbrengsten worden verwacht met FO. Behandeling van CIEX regeneraat en NF/RO concentraatstromen met NF is zondermeer niet mogelijk vanwege scalingsproblemen. Door een tussenbehandeling waarbij Ca²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺, silica ionen worden verwijderd is een verdere behandeling echter wel mogelijk (zie §4.2.2). Er zijn geen toepassingen bekend van FO op CIEX regeneraat en concentraat.
- **FO op AIEX regeneraat (brakwater).** Voor reststromen met een relatief laag zoutgehalte met weinig bivalente zouten kunnen hoge opbrengsten worden behaald met FO. Behandeling van verbruikt AIEX regeneraat met FO wordt bemoeilijkt door het hoge gehalte aan natuurlijk organische stoffen, waaronder humuszuren, die een vervuilend effect hebben op FO membranen (Mi and Elimelech, 2008; Tang et al., 2010). Er zijn geen toepassingen bekend van FO op AIEX regeneraat.

10.1.3.3 Kosten

FO wordt alleen op beperkte schaal toegepast in de praktijk in de Al Khaluf ontzoutingsinstallatie in Oman voor energiebesparing bij de ontzouting van zeewater. Er zijn geen gegevens bekend over de kosten van deze installatie. Een kostenvergelijking tussen een osmotische membraanbioreactor (OMBR) gebaseerd op FO gevolgd door RO en een membraanbioreactor (MBR) gevolgd door RO voor het

behandelen van ongezuiverd afvalwater, laat zien dat de kosten in dezelfde orde van grootte zijn (ongeveer 0,40-0,75 €/m³ voor OMBR-RO) (Cornelissen et al., 2011).

10.1.3.4 Baten

Het grootste voordeel van FO is dat geen (of zeer weinig) hydraulische druk nodig is, wat resulteert in een lage energie consumptie en een eenvoudige procesvoering. Hiernaast kan FO een hoge opbrengst behalen ten opzicht van NF en RO. Andere voordelen zijn een hoge retentie voor uiteenlopende verontreinigingen (zoals NOM uit AIEX regeneraat) en vermoedelijk minder neiging tot membraanvervuiling. Verder kan FO worden gebruikt om monovalente en multivalente ionen te scheiden.

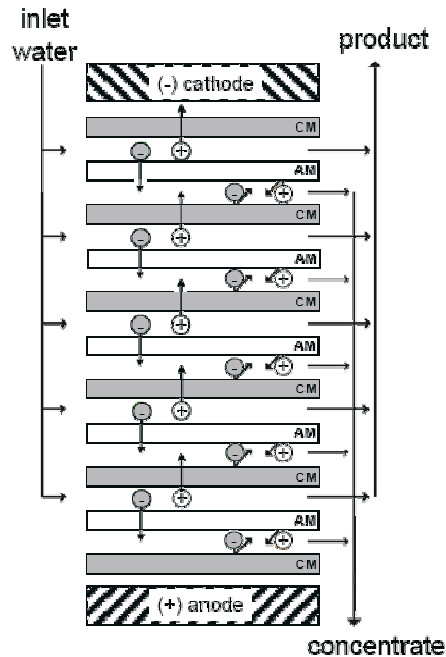
- **FO op CIEX regeneraat en concentraat (zeewater).** FO op geconcentreerde reststromen met relatief hoge zoutgehalten aan monovalente en multivalente ionen lijkt niet mogelijk vanwege met name scalingsproblemen.
- **FO op AIEX regeneraat (brakwater).** In principe kan de NOM-houdende AIEX regeneraatstroom (4 gew.% monovalente zouten en 1 gew.% NOM) verder worden ingedikt door FO. Als osmotische oplossing kan de verse aanmaak regeneraatoplossing worden gebruikt tot de gewenste regeneraatoplossing is bereikt (5 of 10 gew.% NaCl). De oplosbaarheid van NaCl bij 25°C is 315 g/L (24 gew.% NaCl) (Achilli et al., 2010). Door verdere indikking van de AIEX regeneraatstroom kunnen de verwerkingskosten (transport en lozing) van de regeneraatstroom aanzienlijk worden verlaagd.

10.1.4 Elektrodialyse (ED)

10.1.4.1 Inleiding

Elektrodialyse (ED) maakt gebruik van positief en negatief geladen membranen die selectief anionen of kationen doorlaten. In een elektrodialyse stack zijn deze anionselectieve en kationselectieve membranen alternerend tussen twee elektrodes geplaatst (zie Figuur 10.1.4.1). Het voedingswater wordt verdeeld over de compartimenten tussen de membranen en langs de membranen geleid. Vervolgens wordt er een gelijkstroom opgelegd, waardoor de anionen zullen migreren door het anionselectieve membraan richting de anode en de kationen door het kationselectieve membraan richting de kathode. De ontzoute waterstroom wordt diluaat genoemd. Aan de andere kant van de membranen wordt een geconcentreerde waterstroom gevormd. Deze wordt concentraat genoemd. De elektrodecompartimenten worden separaat doorgespoeld. Aan het anodeoppervlak vindt oxidatie plaats (vorming van zuur en zuurstof/chloorgas) of van chloride (vorming van chloor) om te compenseren voor de aanvoer van anionen. Aan het kathodeoppervlak vindt reductie plaats (vorming van base en waterstof) om te compenseren voor de aanvoer van kationen. Om scaling aan de kathode te voorkomen of op te lossen, en ook om vervuiling van de membranen met geladen deeltjes te verwijderen, kan de gelijkstroom periodiek worden omgedraaid door de polariteit om te draaien (anode wordt kathode, en vice versa). Dit proces wordt aangeduid als elektrodialyse reversal (EDR).

ED wordt gebruikt in specifieke kleinschalige toepassingen voor het (terug)winnen van organische componenten uit zoute afvalstromen. Vanouds zijn er echter twee grootschalige toepassingen van ED: het ontzouten van brak water (< 2.000 mg/L TDS) voor drinkwater of irrigatie en het concentreren van zeewater tot 200 g/L NaCl als voorbehandeling op verdampers voor de zoutproductie in Japan.



Figuur 10.1.4.1: Principe van ED (CM = kationwisselend membraan; AM = anionwisselend membraan; product = diluaat)

10.1.4.2 Toepasbaarheid

De membranen werken het best bij het verwijderen van (meerwaardig) geladen stoffen met een laag moleculair gewicht. Ongeladen stoffen, stoffen met een hoger molecuulgewicht, of minder mobiele stoffen zullen doorgaans niet significant wordt verwijderd. Selectiviteit voor monovalente ionen kan worden gerealiseerd door modificatie van het ionenwisselingsmembraan. Ten opzichte van RO en NF is er sprake van een andere productsamenstelling; bij ED vindt er geen of nauwelijks verwijdering plaats van deeltjes, organische microverontreinigingen (zij het dat een deel geadsorbeerd wordt door de membranen) en silica. De mate van verwijdering van kationen en anionen is afhankelijk van de valentie, mobiliteit en de straal van de gehydrateerde ionen en het toegepaste type membraan (ladingsdichtheid, functionele groep, crosslinking, coating). In het algemeen geldt dat ten opzichte van RO en NF de verwijdering van ionen minder selectief is en dat bijvoorbeeld de verwijdering van chloride eenzelfde ordegrrootte heeft als de verwijdering van bicarbonaat en sulfaat. Hetzelfde geldt voor kationen. Dit betekent dat concentratie van slecht oplosbare anorganische stoffen niet optreedt (silica) of lager is dan bij RO en NF (calciumcarbonaat, bariumsulfaat, etc.) en dat in het algemeen een hogere recovery kan worden behaald.

ED heeft daarnaast ook beperkingen. In tegenstelling tot RO, wordt ED minder voordelig als extreem lage zoutconcentraties in het product nodig zijn: de stroomdichtheid wordt dan beperkt door uitputting van ionen in de grenslagen. De Coulombische efficiëntie neemt af (stoftransport ten opzichte van elektrische stroom) naarmate de zoutconcentratie lager wordt. Aan de andere kant wordt ED minder aantrekkelijk bij een hoge zoutconcentratie. ED kan worden toegepast als concentreringstechniek tot een maximum van ca. 200 g/L NaCl (hetgeen een factor 3-4 x hoger is dan de maximale concentratie voor RO). Hogere concentraties kunnen worden bereikt, maar zijn economisch niet haalbaar, omdat de membranen bij hogere concentraties minder selectief worden en relatief veel water gaan doorlaten. Een aandachtspunt bij anionenwisselende membranen is vervuiling door organische stof.

- **ED op RO concentraat.** Het gebruik van ED voor de behandeling van RO concentraat wordt beschreven in recente literatuur. Onderzoekers van Ben Gurion University (Korngold et al., 2009; Oren et al., 2010) pasten ED toe om RO concentraat te ontzouten. Het diluaat van de ED werd gemengd met het permeaat van de RO, en op deze wijze werd de recovery van de RO verhoogd naar 97-98%. Let wel dat dit alleen mogelijk is als het systeem geen barrière hoeft te vormen voor microverontreinigingen, die door deze menging in het product terecht komen. De zoutconcentratie

van concentraat werd verhoogd van 1,5 gew.% zout naar 10 gew.% zout (verdere concentrering tot 30 gew.% zout vond plaats middels een verdampingsproces). Om scaling in de ED te voorkomen pasten zij een combinatie toe van een zuurdosering, periodieke reversal (EDR) en recirculeerden zij het ED-concentraat over een kristallisatieproces. Ghyselbrecht et al. (Ghyselbrecht et al., 2011) pasten ED toe op gedecarboniseerd RO-concentraat met 600 mg/L chloride. Zoutzuurdosering tot pH 3-5 en ontgassing werden toegepast om scaling van calciumcarbonaat in de ED te voorkomen. Zij slaagden erin om diluaat te produceren met ca. 127 mg/L chloride en een concentratiefactor van 10.

- **ED op regeneraat.** Vitens heeft een test uitgevoerd op (anaeroob) regeneraat van een kationwisselaar met 8% gew. zout (Jong et al., 2003). In dit proces werden monovalent-selectieve membranen gebruikt, zodat natrium gescheiden kon worden (in het concentraat) van multivalente kationen (in het diluaat). Het concentraat werd vervolgens gebruikt voor de aanmaak van nieuw regenerant voor de kationwisselaar. Op deze wijze werd 70% van het niet gebruikte natrium teruggewonnen met ED en aangevuld tot 10% gew. zout voor een volgende regeneratie. Na elke cyclus steeg het calciumgehalte in de regeneratievloeistof, maar ook na 11 regeneratiecycli was de regeneratie nog effectief. Op soortgelijke wijze kan ED worden ingezet op regeneraat van een anionwisselaar om chloride te scheiden van multivalente anionen en NOM. In deze laatste toepassing kan irreversibele vervuiling optreden van de membranen als gevolg van adsorptie van NOM op de positieve geladen anionwisselende membranen (als gevolg van afnemende chloride concentraties).

10.1.4.3 Kosten

De kosten voor het toepassen van ED zijn nu ongeveer 0,10-0,20 €/m³ volgens Oren et al. (Oren et al., 2010) (exclusief kosten voor zuurdosering en kristallisatie). Hiervan is 50-60% kapitaalkosten (8% annuïteit). Uiteraard is hierin van belang welke stroomdichtheid bereikt kan worden. In deze kostenkanten is dit 100-200 A/m². Het energieverbruik van ED is dan ca. 4-5 kWh/m³.

- **ED op concentraat.** Voor toepassing van ED op bijvoorbeeld RO concentraat (bij een RO-recovery van 90%, die verhoogd wordt tot 97-98% met ED) betekent dit een toename van het energieverbruik met 0.2-0.4 kWh/m³ geproduceerd water.
- **ED op regeneraat.** Voor toepassing van ED op de verbruikte regeneratie oplossing voor ionenwisselaars (een afvalstroom van 1-2 vol.%) is de toename in energieverbruik per eenheid geproduceerd water miniem.

10.1.4.4 Baten

ED kan worden ingezet om zoute reststromen verder te concentreren, tot 10-20 gew.% zout.

- **EFC op concentraat.** Het diluaat kan bij toepassing op RO concentraat worden bijgemengd bij het permeaat, mits de RO geen ander doel dient dan ontzouting. Een gedeelte van de kosten van het toepassen van ED wordt dan teruggewonnen doordat er extra water wordt geproduceerd.
- **ED op regeneraat.** In het geval van behandeling van relatief geconcentreerde afvalstromen (1-30 gew.% zout) zal een significant gedeelte tot het geheel van de kosten van ED worden terugverdiend door waterbesparing, en de productie van een significante hoeveelheid pekewater. In geval van ionenwisselaarregeneraat met 3 gew.% zout kan regeneratievloeistof worden teruggewonnen met een opbrengst van 2,5 €/m³ (uitgaande van 0,11 €/kg regeneratiezout). Daarnaast kan bespaard worden op transport- en lozingskosten. Nemen we een ionenwisselaar, waarvan het regeneraat per as moet worden afgevoerd over een afstand van 70 km, dan kan deze besparing op transportkosten oplopen tot 7-8 €/m³ (uitgaande van 0,1 €/ton.km). De lozingskosten zijn dan nog pro memori.

10.2 Behandeling van geconcentreerde stromen

10.2.1 Membraandistillatie

10.2.1.1 Inleiding

Scheiding door membraandestillatie is gebaseerd op de relatieve vluchtigheid van verschillende componenten in het voedingswater, waarbij een microporeus hydrofoob membraan de scheiding vormt tussen een vloeistoffase aan een zijde van het membraan en een condenserende fase aan de andere

(permeaat) zijde. Het hydrofobe membraan vormt een barrière voor de vloeistoffase, maar laat de dampfase passeren door de microporeuze poriën. De drijvende kracht van het proces is een verschil in partiële dampspanning, gewoonlijk veroorzaakt door een temperatuurgradiënt tussen de beide zijden van het membraan. De aard van de drijvende kracht in combinatie met het waterafstotende karakter van het membraan laat theoretisch volledige retentie van niet-vluchtige componenten toe.

Er zijn veel verschillende vormen van membraandestillatie. De volgende vier vormen worden het meest gebruikt:

- Direct Contact membraandestillatie (DCMD)
- Air Gap membraandestillatie (AGMD)
- Sweeping Gas membraandestillatie (SGMD)
- Vacuüm membraandestillatie (VCMD) en Vacuüm multi-effect membraandestillatie (V-MEMD)

Bij DCMD zit aan beide zijden van het membraan een vloeistoffase: heet voedingswater aan de verdampingszijde en gekoeld permeaat aan de condensatiezijde. De condensatie van de damp, die het membraan passeert, gebeurt direct in de vloeistoffase aan het membraanoppervlak. Aangezien het membraan de enige barrière vormt, kunnen relatief hoge fluxen worden gerealiseerd. Een nadeel is echter het hoge warmteverlies, aangezien de isolerende eigenschappen van het membraan zeer laag zijn.

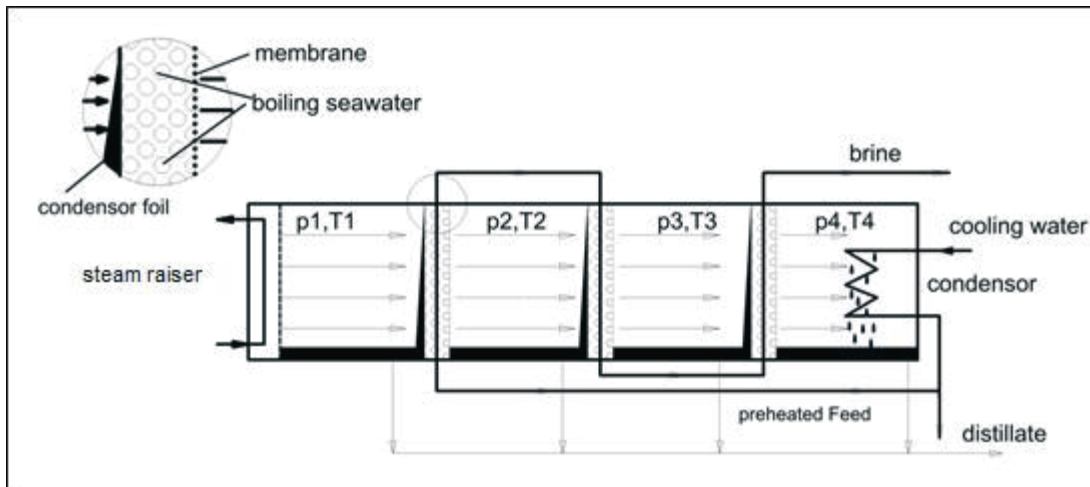
Bij AGMD is het verdampingkanaal identiek als bij DCMD. In het permeaatkanaal zit echter een ruimte gevuld met lucht tussen het hydrofobe membraan en het condensatieoppervlak. De damp die door het membraan passeert moet eerst de luchtruimte passeren voordat het kan condenseren op het condensatieoppervlak. Het voordeel van dit systeem is de hoge thermische isolatie, waardoor de warmteverliezen als gevolg van conductie worden geminimaliseerd. Het nadeel is echter dat de luchtruimte een extra barrière voor massatransport vormt, waardoor de fluxen lager zijn dan bij het DCMD systeem.

SGMD gebruikt nagenoeg dezelfde configuratie als AGMD, echter de condensatie van de damp vindt extern plaats in een condensor. Aan de permeatzijde wordt een gas gebruikt om de damp mee te voeren naar de externe condensor. Het voordeel hiervan is een verlaging van de weerstand voor massa transport als gevolg van de geforceerde stroming. Hierdoor kunnen hogere fluxen worden gerealiseerd in vergelijking tot de AGMD configuratie. Het nadeel is echter dat de externe condensor een hogere capaciteit moet hebben vanwege het extra gas.

Een VCMD configuratie is identiek aan de SGMD configuratie, alleen wordt er geen gas gebruikt om de damp naar de condensor te transporteren. Bij VCMD wordt de damp met behulp van vacuüm uit het permeaatkanaal gezogen en naar de condensor getransporteerd. Als gevolg van het vacuüm vindt verlaging van het kookpunt plaats, waardoor het proces bij lagere overall temperaturen en lagere temperatuurverschillen werkt. Hierdoor wordt de thermische energiebehoefte aanzienlijk verlaagd. Het grootste nadeel van dit systeem is echter de complexe apparatuur die nodig is voor het creëren van het vacuüm.

De meest recente ontwikkeling is Vacuüm multi-effect membraandestillatie (V-MEMD). In figuur 10.2.1.1 wordt een schematische weergave van een V-MEMD systeem gepresenteerd. Een V-MEMD module bestaat uit een stoomopwekking fase, verdampingcondensatie fases en een condensor. In de stoomopwekking wordt warmte van een externe bron (restwarmte, zonne-energie) gebruikt om water op te warmen en bij een lage druk (bijvoorbeeld 400 mbar) te verdampen. De hete stoom gaat naar de eerste verdampingcondensatie stap, passeert het membraan en condenseert op de condensatiefolie. Voedingswater stroomt door de tussenkanalen gevormd door de condensatiefolie en het hydrofobe membraan. De warmte wordt afgegeven aan het voedingswater waardoor weer stoom ontstaat. Deze stoom passeert het membraan van de tweede verdampingcondensatie fase en condenseert weer op de condensatiefolie, etc. In de condensor wordt de in de laatste verdampingcondensatie fase geproduceerde stoom gecondenseerd met behulp van voedingswater.

Zodoende wordt in elke stap de warmte van de condensatie hergebruikt, waardoor een multi-effect wordt verkregen. Destillaat wordt geproduceerd in elke verdampingcondensatie fase en in de condensor.



Figuur 10.2.1.1: Principe van vacuüm multi-effect membraandestillatie (V-MEMD)

Door de multi-effect destillatie is de thermische energiebehoefte van een V-MEMD system relatief laag vergeleken met de andere membraandestillatiesystemen. Nadelen zijn echter het complexe regelsysteem voor het creëren van de verschillende onderdrukken in de opeenvolgende fases en de bijbehorende elektrische energiebehoefte.

Membraandestillatie kan ook slim gebruik maken van lokaal aanwezige restwarmte, zoals in het Memstill® concept van TNO.

10.2.1.2 Toepasbaarheid

Bij voeding met een concentraatstroom die enkel niet-vluchtige opgeloste stoffen (zouten) bevat, wordt waterdamp door het membraan getransporteerd. Aan de permeaatzijde wordt gedemineraliseerd water geproduceerd en aan de voedingszijde blijft een opgeconcentreerde zoutstroom over.

De beperkende factor voor de indikking is de oplosbaarheid van de in het water aanwezige zouten en niet, zoals bij omgekeerde osmose, de osmotische druk. Hierdoor kan in principe een hogere indikking worden gerealiseerd in vergelijking met drukgedreven processen.

Momenteel zijn er voornamelijk kleinschalige installaties (debiet maximaal 5 m³/dag) gerealiseerd voor de productie van drinkwater door middel van zeewater of brakwater ontzouting. Deze installaties worden bedreven met zonne-energie. Grootschalige toepassingen worden wel op relatief korte termijn verwacht als gevolg van de ontwikkelingen in de technologie. Toepassingen voor het opconcentreren van zoute afvalstromen zijn niet bekend.

10.2.1.3 Kosten

In het geval van volledig ontwikkelde MD technologie worden de kosten voor het toepassen van MD voor grootschalige drinkwaterproductie geschat op € 0,55/m³ (Vito, techniefiche MD). Kosten voor behandeling van geconcentreerde stromen zijn onbekend, maar in principe zullen deze niet heel anders zijn omdat bij MD de kosten voornamelijk worden veroorzaakt door de investering en in het energieverbruik (zowel thermisch als elektrisch).

10.2.1.4 Baten

MD kan worden ingezet om zoute reststromen verder te concentreren.

- **MD op concentraat.** Het permeaat kan bij toepassing op RO concentraat worden bijgemengd bij het permeaat, mits de RO geen ander doel dient dan ontzouting. Een gedeelte van de kosten van het toepassen van MD wordt dan teruggewonnen doordat er extra water wordt geproduceerd.
- **MD op regeneraat.** In het geval van behandeling van relatief geconcentreerde afvalstromen (1-30 gew. % zout) zal een gedeelte van de kosten van MD worden terugverdiend op transport- en lozingskosten. Nemen we een ionenwisselaar, waarvan het regeneraat per as moet worden afgevoerd over een afstand van 70 km, dan kan deze besparing op transportkosten oplopen tot 7-8 €/m³ (uitgaande van 0,1 €/ton.km). De lozingskosten zijn dan nog pro memori.

10.2.2 Verdamping/Kristallisatie

10.2.2.1 Inleiding

Indampen is van oudsher een bekende concentratietechniek en wordt als zodanig algemeen toegepast. Voor waterbehandeling wordt indampen toegepast als ontzoutingstechniek en voor het verwijderen van componenten met een (zeer) laag kookpunt. Bij indampen wordt het water verwarmd tot het kookpunt. De ontstane damp wordt afgevoerd en door afkoeling in condensaat omgezet. Het indampresidu is in het algemeen nog vloeibaar, maar bij sommige uitvoeringsvormen wordt een geconcentreerde brij geproduceerd.

Een nadeel van indampen is het hoge energieverbruik en de hoge investeringskosten (zoutbestendige materialen bij hoge temperatuur). Door meertrapsverdamping en/of toepassing van damprecompressie kan het energieverbruik belangrijk worden teruggebracht. Bij meertrapsverdamping wordt op een stapsgewijs toenemend temperatuurniveau in meerdere trappen ingedampt. In ieder van de trappen wordt de uitgedreven waterdamp als warmtebron gebruikt in de voorafgaande trap. Zo nodig wordt de druk in deze trap verlaagd om de indamping te bevorderen. Door compressie van de vrijkomende waterdamp (thermisch of mechanisch) kan deze opnieuw als warmtebron voor verdere verdamping worden gebruikt. Er zijn verschillende verdampertypes zoals omloopverdampers, rondpompverdampers, filmverdampers en fluidbedverdampers.

Het aldus geconcentreerde water wordt vervolgens in een kristallisator verder behandeld. Door het inbrengen van energie wordt het resterende water verdampt en zal kristallisatie van zouten optreden. De kristallisatie vindt plaats in de slurry en op de wanden van de kristallisator. Door middel van mechanische schrapers wordt het neergeslagen zout teruggebracht in de suspensie en verlaat als zoutslurry de reactor.

10.2.2.2 Toepasbaarheid

De techniek is in principe toepasbaar op elke vorm van concentraat. Aangezien benodigde hoeveelheid energie voor de verdamping van water erg hoog is, verdient het wel aanbeveling om een zo klein mogelijk volume water met deze techniek te behandelen.

10.2.2.3 Kosten

De belangrijkste parameter, in relatie tot de investeringskosten, waarop het ontwerp van een verdamper/kristallisator wordt gebaseerd, is het debiet. Het is daarom zeer belangrijk om de voeding zo geconcentreerd mogelijk aan te voeren naar de verdamper/kristallisator.

Afhankelijk van de grootte van de installatie zijn de kosten voor verdamping/kristallisatie in de orde grootte van € 7,50 – 15,00/m³ water.

Aangezien er een zoutslurry wordt geproduceerd moet er ook nog rekening worden gehouden met kosten voor de verwerking/lozing daarvan.

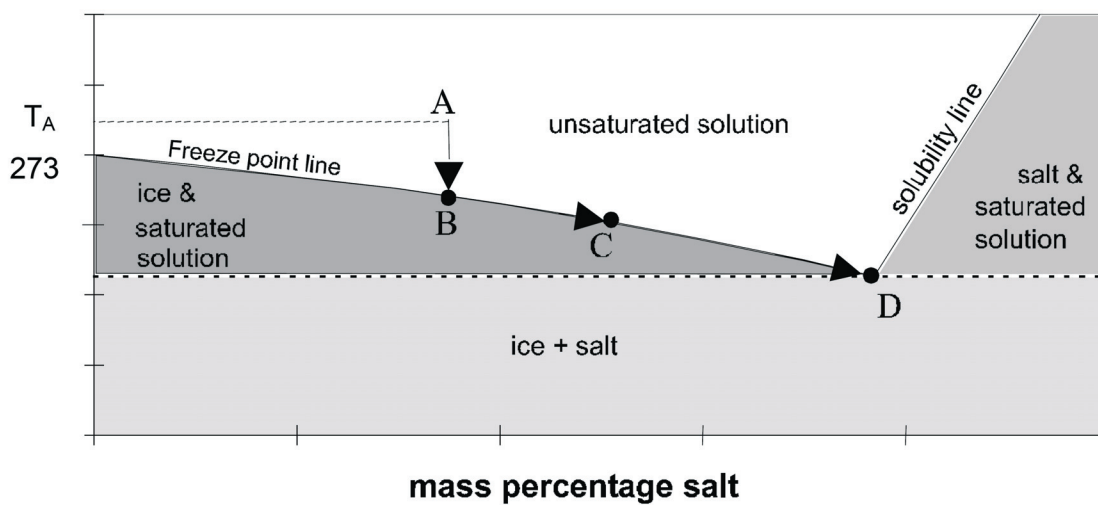
10.2.3 Eutectische vrieskristallisatie (EFC)

10.2.3.1 Inleiding

Een relatief nieuwe vorm van kristallisatie is eutectische vries kristallisatie (EFC). Deze techniek is de afgelopen jaren sterk ontwikkeld bij de TU Delft (van der Ham, 1999; Genceli, 2008). In plaats van de temperatuur te verhogen maakt deze techniek gebruik van het verlagen van de temperatuur totdat

specifieke zouten uitkristalliseren bij hun eutectisch vriespunt. Verschillende zouten in water hebben verschillende eutectische vriespunten, die worden gekarakteriseerd door een temperatuur en een zoutconcentratie (zie Bijlage I). Voor een niet al te geconcentreerde zoutoplossing werkt EFC als volgt (zie figuur 10.2.3.1). Een zoutoplossing met zoutconcentratie c_z en actuele temperatuur T_A , wordt gekoeld tot het vriespunt B. Als het vriespunt B bereikt is, zal er ijs ontstaan. Hierdoor stijgt c_z (het ijs bevat relatief weinig zout) en zal het vriespunt van de oplossing langzaam dalen (punt B naar punt C). Op een gegeven moment, is T_A zo ver gezakt en c_z zo ver verhoogd dat het eutectisch vriespunt van het zout in oplossing wordt bereikt (punt D). Met het bereiken van dit punt kristalliseert er naast ijs, ook zout uit. De scheiding van ijs en zoutkristallen vindt plaats op basis van dichtheidsverschillen; de dichtheid van ijs is lager dan van water en de dichtheid van zout is hoger. Vaak is het voor het verkrijgen van pure producten nodig om de verkregen kristallen (ijs en zout) te wassen omdat er bij de scheiding aan het oppervlak van de kristallen een laagje van de zoutoplossing zit.

temperature (K)



Figuur 10.2.3.1: Principe van EFC. Bron: (Van der Ham et al., 1998).

10.2.3.2 Toepasbaarheid

EFC is succesvol toegepast op verschillende zoute (afval)stromen voor het scheiden van ijs en zoutkristallen. Aangezien de kracht van EFC de gelijktijdige productie van ijs en zout is, is EFC vooral goed toe te passen op relatief zoute stromen waarvan de concentratie van het primair terug te winnen zout in de buurt van het eutectisch vriespunt ligt. Het eutectisch vriespunt van binaire water-zout systemen ligt meestal rond de 20 gew.%. Voor het scheiden van ijs en oplossing voordat het eutectisch vriespunt bereikt is, kan waarschijnlijk beter een andere techniek worden ingezet dan EFC. EFC is dus een techniek die vooral geschikt is als laatste behandelingsstap.

Met behulp van EFC is bijvoorbeeld >90% van het aanwezige Na_2SO_4 uit RO concentraat van een mijn (met 4 gew.% Na_2SO_4) relatief puur terug te winnen (Reddy et al., 2010). Vergeleken met conventionele meerdere stap verdamping verbruikt EFC minder energie (respectievelijk 30 en 65%) bij het terugwinnen van NaNO_3 uit 35 gew.% NaNO_3 en CuSO_4 uit 12 gew.% CuSO_4 (Van der Ham et al., 1998). Tevens is uit concentraat van een rookgasontzwavelingsinstallatie MgSO_4 teruggewonnen. Bij al deze voorbeelden werd naast zout, ook ijs geproduceerd.

Bij het indikken van de moederstroom loopt de concentratie van de verontreinigingen die niet verwijderd worden op (bv. aanwezige andere zouten, NOM). Op een gegeven moment kan dit limiterend werken voor de te behalen opbrengst.

10.2.3.3 Kosten

De kosten voor het toepassen van EFC zijn nu ongeveer 25 €/m³. Op termijn is de verwachting dat dit zal dalen tot ongeveer 10 €/m³. Dit betekent dat het toepassen van EFC binnen de drinkwatersector waarschijnlijk alleen mogelijk is bij relatief geconcentreerde afvalstromen (orde 10 gew. %).

- **EFC op concentraat.** Omgekeerde osmose (RO) op brak water levert een relatief verdund (<1 gew. % zout) concentraat op. Bij een recovery van 90% komt 10 vol. % concentraat vrij en de behandeling daarvan met EFC zal leiden tot een forse kostprijsverhoging van het drinkwater met 1-2,5 €/m³.
- **EFC op regeneraat.** Bij het toepassen van EFC op verbruikt CIEX wisselaarregeneraat (een afvalstroom van een 1-2 vol. % met zoutgehaltes van 1-4 gew. %) is de kostprijsverhoging door EFC nog slechts 0,1-0,5 €/m³ geproduceerd water. Voor verbruikt AIEX regeneraat is het volume kleiner (0,04 vol. %) en zullen de kosten voor EFC dalen tot ongeveer 0,004-0,01 €/m³ geproduceerd water. Dit is nog exclusief mogelijk hergebruik van de geproduceerde zouten (en het water) voor de regeneratie van de ionenwisselaars en de besparingen van lozingskosten.

Het energieverbruik van EFC is op dit moment ongeveer 60 kWh/m³ behandelde oplossing.

- **EFC op concentraat.** Voor toepassing van EFC op bijvoorbeeld RO concentraat (bij 90% water recovery) betekent dit een toename van het energieverbruik met 6 kWh/m³ geproduceerd water. Dit is meer dan het energieverbruik in state-of-the-art zeewaterontzouting (4 kWh/m³).
- **EFC op regeneraat.** Voor toepassing van EFC op de verbruikte regeneratie oplossing voor CIEX (een afvalstroom van 1-2 vol. %) is de toename in energieverbruik nog altijd 1 kWh/m³ geproduceerd water. Voor behandeling van de verbruikte regeneratie oplossing voor AIEX (een afvalstroom van 0,04 vol. %) is de toename in het energieverbruik nog slechts 0,01 kWh/m³ geproduceerd water. Deze energiekosten zijn echter exclusief de energiebesparing door vermindering van watertransport naar het lozingspunt en door besparing op zoutconsumptie (een aanzienlijk deel van de zoutkostprijs wordt bepaald door de energiekosten voor productie en transport).

10.2.3.4 Baten

EFC kan worden toegepast om ijs en zouten te scheiden. Aangezien door kristallisatie relatief zuiver ijs en zout wordt gevormd kunnen zowel het ijs als het zout waarschijnlijk worden gebruikt in andere processen.

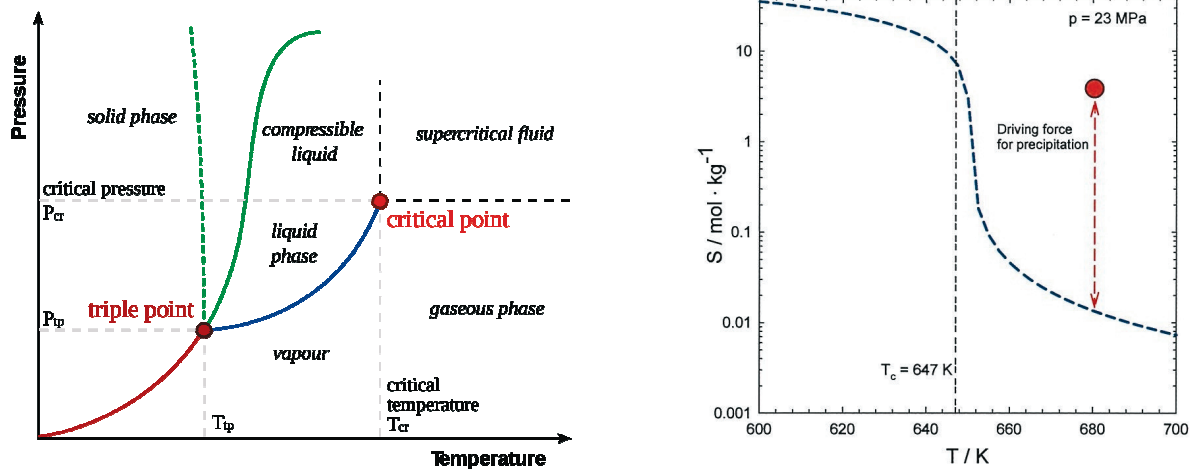
- **EFC op concentraat.** Een gedeelte van de kosten van het toepassen van EFC wordt teruggewonnen doordat er zout wordt geproduceerd. In het geval van behandeling van relatief verdunde afvalstromen (<1 gew. % zout) wordt er echter vooral ijs geproduceerd met een beperkte economische waarde (vergelijkbaar met drink- of proceswater ~ 1 €/m³). EFC zal daarmee te duur zijn in vergelijking met andere concentreringsprocessen, zoals bijvoorbeeld membraanprocessen.
- **EFC op regeneraat.** In het geval van behandeling van relatief geconcentreerde afvalstromen (1-30 gew. % zout) zal een significant gedeelte tot het geheel van de kosten van EFC worden terugverdiend doordat er naast ijs, een significante hoeveelheid zout wordt geproduceerd. In geval van ionenwisselaarregeneraat met 3 gew. % zout kan regeneratiezout worden teruggewonnen met een opbrengst van 4 €/m³ (uitgaande van 0,11 €/kg regeneratiezout). Daarnaast kan bespaard worden op transport- en lozingskosten.

10.2.4 Superkritische Verwijdering (SCR)

10.2.4.1 Inleiding

Recent is er een proefschrift verschenen over de verwijdering van zouten uit water door het water naar de superkritische toestand te brengen (Leusbrock, 2011). Water wordt in de superkritische toestand gebracht (figuur 10.2.4.1, links) door de temperatuur (T) en druk (P) te verhogen naar ongeveer 647 K en 22 MPa, het kritisch punt. Rond het kritisch punt, waarboven water zich in de superkritische toestand bevindt, veranderen de eigenschappen van het water sterk, zoals bijvoorbeeld de elektrische permittiviteit, ϵ_r . Water heeft bij normale P en T (1 bar, 293 K) een ϵ_r van ongeveer 80, en het apolaire hexaan een ϵ_r van 2. Voor water daalt ϵ_r van ongeveer 20 bij 600 K en 23 MPa naar 2 bij 700 K en 23 MPa. Bij een dergelijke hoge P en T gedraagt water zich dus meer als een apolaire stof. Hierdoor zijn zouten veel minder oplosbaar in superkritisch water dan bij normale P en T (figuur 10.2.4.1, rechts). Als een oplossing van NaCl, of een concentraat met verschillende zouten, wordt behandeld met SCR zullen de

zouten in het superkritische water kristalliseren en kunnen ze op deze manier worden verwijderd uit de oplossing of het concentraat.



Figuur 10.2.4.1: Links: P-T fasediagram van water. Bron: (2011a). Bij T_{cr}= 647 K en P_{cr} = 22 MPa wordt het kritisch punt (critical point) bereikt.

Rechts: Oplosbaarheid (S, in mol kg⁻¹) van NaCl in water als functie van de T (in K) bij P = 23 MPa. Bron: (Leusbrock, 2011).

10.2.4.2 Toepasbaarheid

Vooralsnog is SCR in het onderzoek stadium en wordt SCR getest op synthetische stromen om de oplosbaarheden van diverse zouten in water rond het superkritische punt te bepalen (Leusbrock et al., 2008; Leusbrock et al., 2009, 2010a, b). Op dit moment is de techniek zo ver gevorderd dat een kleinschalige eerste toepassing in de praktijk in principe mogelijk is (Leusbrock, 2011). De vergelijkbare techniek 'superkritisch water oxidatie' (SCWO), waarbij onder superkritische omstandigheden oxidatie plaatsvindt, is wel al in het commerciële stadium, alhoewel er nog maar weinig commerciële installaties gebouwd zijn (2011b).

Met behulp van SCR zijn waarschijnlijk vooral zeer zoute stromen goed te behandelen, aangezien er bij dit soort stromen de hoogste efficiëntie wordt bereikt (neerslag van meeste zout) (Leusbrock, 2011). De belangrijkste problemen die zijn te verwachten zijn corrosie, scaling van de installatie en de hoge energiekosten die verbonden zijn met het op T en P brengen van het water (Leusbrock, 2011). Verder zijn de benodigde hoge T en P niet zonder gevaar.

10.2.4.3 Kosten

Aangezien SCR nog niet wordt toegepast in de praktijk valt er weinig concreets te zeggen over de kosten. Waarschijnlijk zijn zowel de materiaalkosten als operationele kosten substantieel aangezien er bij hoge P (orde 200 bar) en T (orde 400 °C) wordt gewerkt met zoute oplossingen.

Voor behandeling van een NaCl oplossing met SCR is het energieverbruik redelijk in te schatten. Het naar het kritisch punt brengen van een dergelijk oplossing kost ongeveer 2*10⁶ J kg⁻¹ (Leusbrock, 2011). Voor het behandelen van 1 m³ water (ongeveer 1000 kg) is dus 2*10⁹ J energie nodig, oftewel ongeveer 500 kWh. Als 95% van deze energie kan worden teruggewonnen kost SCR nog steeds 25 kWh m⁻³ behandeld water. Het verwachte energieverbruik van SCR is meer dan dat van elke andere techniek die in dit rapport wordt beschreven. SCR lijkt daarmee economisch niet haalbaar.

10.2.4.4 Baten

SCR kan worden toegepast om water en zouten te scheiden. Tevens worden bij de benodigde hoge temperaturen en drukken alle micro-organismen gedood en zal een gedeelte van het aanwezige NOM worden omgezet. De gehaalde kwaliteit van het water na SCR is door de relatief hoge NaCl concentratie van ongeveer 400 mg/L (bij 700 K en 23 MPa, zie figuur 10.2.4.1) niet direct geschikt voor de consumptie.

In het geval van toepassen van SCR voor concentraatbehandeling kan het met SCR geproduceerde water zonder probleem gemengd worden met RO permeaat, dat meestal erg weinig zout bevat.

10.3 Verwijdering van specifieke componenten

10.3.1 Biologisch

10.3.1.1 Inleiding

Er zijn verschillende organismen die prima of zelfs optimaal gedijen onder zoute omstandigheden. Bekende voorbeelden zijn bacteriën en planten in de oceanen. Halofyten zijn planten die nog kunnen groeien bij verhoogde zoutconcentraties. De halofyten zijn onderverdeeld in meerdere groepen, waarvan de euhalofyten het interessantst lijken, omdat ze zouten opnemen en dus in principe gebruikt kunnen worden om concentraat te ontzouten (Groot-Zevert, 2009).

Biologische reductie van nitraat- of sulfaationen, verwijdering van ammoniumionen en verwijdering van organische microverontreinigingen onder zoute condities (variërend van 10 tot en met 50 g/L NaCl, (Lefebvre and Moletta, 2006; McAdam et al., 2010)) is ook goed mogelijk (McAdam et al., 2010). Twee aspecten zijn van belang voor het microbiologische verwijderingsproces: (1) een preselectie of adaptatie van zoutminnende (halofiele) micro-organismen en (2) de aanwezigheid van zuurstof in het water, i.e. zuurstofrijke (aerobe) of zuurstofarme (anaerobe) procescondities.

10.3.1.2 Toepassing

Vooralsnog is er geen toepassing bekend van biologische behandeling van zoute reststromen in de drinkwatersector. Wel is het theoretisch mogelijk om concentraat te ontzouten met euhalofyten. Uit een verkennende literatuurstudie bleek dat er voor de ontzouting (NaCl) van 1 Mm³ concentraat per jaar ongeveer 10 km² oppervlak aan euhalofyten nodig is (Groot-Zevert, 2009).

Er zijn wel toepassingen voor afvalwaterbehandeling. Afvalwaterbehandeling waarbij sulfaten worden gereduceerd tot zwavel vindt plaats bij diverse industrieën met Paques technologie en voor een geconcentreerde zoutstroom bij een installatie van Deretil (onderdeel van DSM) (van Loosdrecht, 2011). De microbiologie benodigd voor dit soort conversies kan worden gevonden in natuurlijke, sterke zoutmeren (Sorokin et al., 2004). Verschillende (reactor)configuraties zijn mogelijk: variërend van bijvoorbeeld MBR (membraanbioreactoren) tot SBR (sequencing batch reactoren) onder aerobe condities en bijvoorbeeld UAF (Upflow Anaerobic Filter) tot USB (Upflow Sludge Blanket) onder anaerobe condities (Beliavski et al., 2010; McAdam et al., 2010). Een interessante toepassing wordt vermeld in een haalbaarheidstudie verricht voor de behandeling van RO-concentraat in het NEWater-productieproces (Singapore) (Ng et al., 2008). Hierbij wordt het concentraat door biologisch actieve kool geleid en vervolgens behandeld door capacitieve deionisatie (CDI). Met dit proces wordt een verwijdering van ca. 80% gerealiseerd voor TOC en meer dan 90% verwijdering van anorganische (NaCl ca 300 mg/L, SO₄²⁻ 210 mg/L, NO₃⁻ 6 mg/L, PO₄²⁻ 40 mg/L) orde en organische zouten. De bijbehorende recovery wordt echter niet vermeld (Ng et al., 2008).

10.3.1.3 Kosten en baten

Er is geen kosten- en batenanalyse bekend.

10.3.2 Adsorptie

10.3.2.1 Inleiding

Adsorptieve processen kunnen worden gebruikt voor de verwijdering van verschillende componenten uit water. Adsorptie kan zowel specifiek als aspecifiek zijn. Voor de (meestal reversibele) adsorptie van kleine moleculen geldt dat in het geval van aspecifieke adsorptie vooral het contactoppervlak van belang is; grotere moleculen hebben meer contactoppervlak en adsorberen daarom meestal sterker dan kleinere moleculen. Tevens bezet een geadsorbeerd groot molecuul dezelfde ruimte als meerdere geadsorbeerde kleine moleculen, waardoor adsorptie van het grote molecuul ook entropisch gunstig is. De adsorptiesnelheid is afhankelijk van de grootte van de moleculen. Bij adsorptie experimenten adsorberen de kleinere moleculen eerder, omdat deze sneller ter plekke zijn dan de tragere grote moleculen. Als de moleculen groter worden, wordt de uitwisseling van de geadsorbeerde moleculen met moleculen in de

oplossing trager. Hierdoor zullen in het geval van adsorptie van een mengsel van moleculen, in eerste instantie de kleine moleculen adsorberen (snelst ter plekke) en daarna de grotere (verdringen door groter contactoppervlak de kleinere). De tijdschaal waarop de adsorptie plaatsvindt is ook relevant omdat de tijd voor uitwisseling van de grote moleculen langer kan zijn dan de duur van het experiment.

Aspecifieke adsorptie is vooral geschikt voor de verwijdering van componenten die in relatief grote hoeveelheden aanwezig zijn in drinkwater, zoals bijvoorbeeld humuszuren.

Bij specifieke adsorptie vindt adsorptie plaats op basis van specifieke interacties. Het ultieme voorbeeld hiervan zijn receptoren en enzymen, die in staat zijn zeer specifiek bepaalde stoffen te binden (en, in het geval van enzymen, om te zetten).

10.3.2.2 Toepassing

Hier zullen we ons beperken tot het bespreken van mogelijke toepassingen van adsorptieve processen voor de behandeling van zoute reststromen. Bij de drinkwaterbedrijven worden verschillende vormen van adsorptieve verwijdering toegepast, maar het gebruik van adsorptieve processen voor de behandeling van zoute reststromen is afwezig of vormt een beperkt aandeel in de behandeling.

Adsorptieve processen spelen mogelijk een rol in de verwijdering van ijzer en/of antiscalant in zandfilters, zoals toegepast bij Vitens. Hier zullen echter ook andere processen een rol spelen en is niet duidelijk hoe groot de rol van adsorptieve processen is; daarom zal dit hier niet worden besproken.

Voor toepassing van adsorptie voor de behandeling van concentraat en verbruikt AIEX regeneraat geldt dat de relatieve hoge concentraties van NOM in deze afvalstromen er waarschijnlijk voor zorgen dat deze techniek niet geschikt is, behalve als een goedkoop (en/of goedkoop regeneerbaar) adsorbens wordt gevonden.

Toepassing van adsorptie op verbruikt CIEX regeneraat kan zinvol zijn indien daarin naast zout, andere problematische verontreinigingen aanwezig zijn, zoals bijvoorbeeld organische microverontreinigingen.

10.3.2.3 Kosten

Er zijn op dit moment geen toepassingen van adsorptie voor de behandeling van concentraat of verbruikt regeneraat.

In concentraat van RO processen en bovenal in verbruikt AIEX regeneraat zit relatief veel NOM, vergeleken met ruw en drinkwater. Behandeling van deze stromen met adsorptiemedia zoals actieve kool zal dus relatief duur zijn (>0,1 € per behandelde m³). De vracht van NOM in RO concentraat en verbruikt AIEX regeneraat is ongeveer gelijk, en waarschijnlijk zullen de kosten voor adsorptieve verwijdering van dit NOM ook ongeveer gelijk zijn.

Voor verbruikt CIEX regeneraat zijn de kosten voor de verwijdering van bv. organische microverontreinigingen door adsorptie aan actieve kool waarschijnlijk wel acceptabel, omdat er maar weinig NOM in zit in vergelijking met RO concentraat en verbruikt AIEX regeneraat.

10.3.2.4 Baten

Selectieve verwijdering van adsorbeerbare componenten zoals ijzer of antiscalant, die lozing problematisch maken, uit concentraat of regeneraat is een oplossing om lozing mogelijk te maken.

10.3.3 Precipitatieve demineralisatie

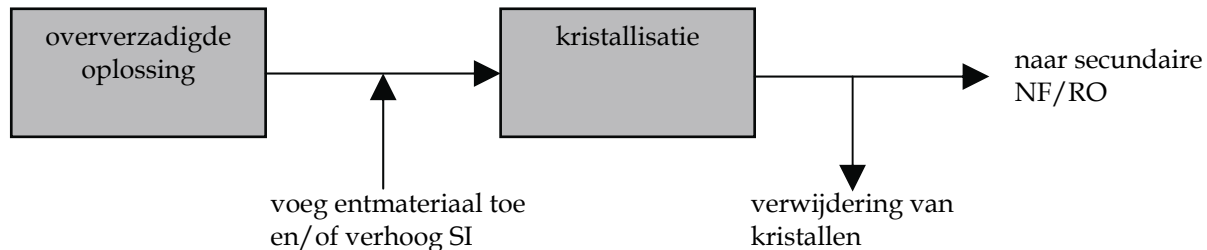
10.3.3.1 Inleiding

Een van de problemen die kan voorkomen bij membraanfiltratie is neerslag van zouten op of in het membraan (scaling). Dit kan gebeuren als de concentraties van in het water aanwezige zouten boven de verzadigingsindex (SI) komen. Als de SI van een zout wordt overschreden, kan nucleatie (vorming van kernen waarop kristallisatie plaatsvindt) en vervolgens kristallisatie van dit zout optreden. Als in de oplossing al een geschikt oppervlak aanwezig is voor kristallisatie dan vindt vaak direct kristallisatie plaats op dit oppervlak en wordt de nucleatie stap overgeslagen. Dit mechanisme kan worden gebruikt om zouten te verwijderen, zoals bijvoorbeeld bij ontharding. Bij ontharding in pelletreactoren wordt de SI bewust verhoogd door verhoging van de pH om CaCO₃ te verwijderen. Door het aanbieden van een geschikt kristallisatieoppervlak (het entmateriaal), bv. zand, vindt de kristallisatie van CaCO₃ versneld plaats, en voornamelijk op deze zandkorrels. Het aangegroeide entmateriaal (de pellets) wordt bij het

bereiken van een bepaalde deeltjesgrootte verwijderd, en nieuw entmateriaal wordt geïnjecteerd, om het aangeboden kristallisatieoppervlak redelijk constant te houden.

Een nadeel van deze manier van behandeling is dat bij het creëren van een lokale hoge oververzadiging (bv. vlak bij het doseerpunt van de base) echter bijna altijd wel nucleatie optreedt en kleine kristallen worden gevormd. Deze kleine kristallen kunnen later in de zuivering aangroeien en neerslaan.

Een voordeel van precipitatie is dat de osmotische druk van de oplossing daalt, omdat significante hoeveelheden zouten worden verwijderd. Voor een nageschakelde NF of RO is dus minder energie nodig.



Figuur 5.3.3.1: Principe van precipitatieve demineralisatie voor concentraatbehandeling. v.l.n.r.: zie tekst.

Afhankelijk van het kristallisatieoppervlak en de pH kunnen er met deze methode verscheidene componenten goed (>80%) worden verwijderd uit concentraat: bv. Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , en zelfs antiscalants bij lagere pH (tot 9,4) en bij hogere pH ook een gedeelte van het Mg^{2+} (tot 40%) en silica (tot 70%) (Bond and Veerapaneni, 2007; Rahardianto et al., 2010; Gabelich et al., 2011). Vaak adsorberen een aantal andere componenten in de oplossing op de kristallen of worden ingebouwd in het kristalrooster, zoals bijvoorbeeld ijzer en NOM in het geval van pelletontharding (deze geven de pellets een bruine kleur).

10.3.3.2 Toepassing

In pelletontharding wordt het principe achter precipitatie al jaren lang in de praktijk toegepast voor de verwijdering van CaCO_3 . Het onderzoek naar toepassing van precipitatie voor de behandeling van concentraat is echter relatief jong. Bond et al. (Bond and Veerapaneni, 2007, 2008) onderzochten op labschaal voor drie praktijkcases het effect van chemische precipitatie met entmateriaal. Ca^{2+} en Ba^{2+} werden makkelijk en efficiënt verwijderd uit het primaire RO concentraat, maar voor de verwijdering van silica was het noodzakelijk om naar hogere pH te gaan (>10). Bij het zo ver verhogen van de pH zijn meer chemicaliën nodig (hogere dosis base) en zal waarschijnlijk nucleatie van CaCO_3 optreden. Daarom is voor de verwijdering van silica het precipiteren van silica met behulp van natriumaluminaat ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$) of $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ en aluin onderzocht. Uit pilot onderzoek bleek dat de combinatie van chemische precipitatie met entmateriaal technisch mogelijk is.

Precipitatieve demineralisatie kan ook in stappen worden toegepast om zouten te scheiden. Rahardianto et al. lieten bij behandeling van primair RO concentraat in de eerste stap behandelingsstap CaCO_3 precipiteren, en in de tweede CaSO_4 (Rahardianto et al., 2010).

Het effect van in het concentraat aanwezige antiscalants op de kristallisatie is nog nauwelijks onderzocht. Bond en Veerapaneni (Bond and Veerapaneni, 2007, 2008) claimen dat de aanwezigheid van antiscalants geen invloed had op de kristallisatiesnelheid, maar wel op de kristalmorfologie. De gevormde kristallen waren relatief zacht. Onderzoek naar het effect van antiscalants op de kristallisatie laat zien dat dit afhankelijk is van de concentratie van de antiscalant: bij lagere concentraties worden ze ingebouwd in de kristallen zonder dat de kristallisatie wordt vertraagd, maar bij hogere concentraties vertragen ze de kristallisatie wel degelijk (Rahardianto et al., 2010). Aangezien de antiscalants worden ingebouwd in de kristallen is de kwaliteit van de gevormde kristallen lager. Dit kan gevolgen hebben voor de afzet.

10.3.3.3 Kosten

Aangezien precipitatieve demineralisatie op dit moment nog niet in de praktijk wordt toegepast voor concentraatbehandeling, en de kosten afhangen van o.a. het chemicaliën verbruik, dat afhankelijk is van de te verwijderen componenten, kan er alleen algemeen iets over kosten worden gezegd.

De kosten van het proces zitten voornamelijk in het chemicaliënverbruik, de afzet van de geproduceerde kristallen (aanwezigheid van antiscalants!), de kristallisator en de operatie daarvan. De precipitatie kost op zich weinig energie en is daarom qua direct energieverbruik goedkoper dan verdamping (geraamde kostenbesparing voor precipitatie, RO, verdampen t.o.v. verdampen van 48 tot 67%) (Bond and Veerapaneni, 2007, 2008). Hierbij dient vermeld te worden dat voor de productie van de benodigde zouten wel veel energie gebruikt kan zijn, en dat bij de precipitatie moet worden gezorgd dat er weinig nucleatie optreedt.

10.3.3.4 Baten

Het feit dat zouten met behulp van precipitatie kunnen worden verwijderd zonder dat een faseovergang nodig is, betekent dat precipitatie een relatief energiezuinige methode is in vergelijking met processen waarbij deze wel nodig zijn (verdamping, EFC, etc.).

Voor hergebruik is het het best om de verschillende mineralen apart te precipiteren om ze relatief zuiver in handen te krijgen. Hierdoor kan het voordelig zijn om precipitatieve demineralisatie in meerdere stappen uit te voeren. In de eerste stap kan bijvoorbeeld CaCO_3 worden verkregen, en in de tweede CaSO_4 (Rahardianto et al., 2010). Bij het toepassen van deze manier van demineraliseren is de afzet van de gemaakte zouten een mogelijke bron van inkomsten (Mickley, 2009). De zouten moeten dan wel in relatief hoge kwaliteit (zuiver) kunnen worden verkregen.

Voor het hergebruik/afzet van de gevormde precipitaten, is mogelijk de aanwezigheid van antiscalants een probleem.

10.3.4 Oxidatie

10.3.4.1 Inleiding

Geavanceerde oxidatie (AOP), zoals bijvoorbeeld ozonisatie en $\text{UV}+\text{H}_2\text{O}_2$, wordt in de bedrijfstak toegepast voor de omzetting van organische microverontreinigingen en natuurlijk organisch materiaal. Bij AOPs worden hydroxyl ($\text{OH}\cdot$) radicalen gegenereerd. De radicalen zijn zeer reactief en reageren met aanwezige stoffen, waarbij deze geoxideerd worden. Meestal zijn de geoxideerde stoffen hydrofieler en minder gevaarlijk voor het milieu. AOPs worden in het algemeen ingedeeld naar de chemicaliën (H_2O_2 , O_3), de lichtbron die wordt gebruikt voor het genereren van radicalen, en de concentratie van de om te zetten stoffen die in het water aanwezig zijn.

In het geval van RO of NF concentraat, is in een beperkt volume het grootste deel van de verontreinigingen geconcentreerd (bv. organische microverontreinigingen). De concentratie van humuszuren (en eventuele andere oxideerbare verontreinigingen) is echter nog steeds redelijk laag ten opzichte van verbruikt AIOX regeneraat. Verbruikt AIOX regeneraat heeft een hoge humuszuurconcentratie en een zeer hoge chemische zuurstof vraag (COD – chemical oxygen demand) van ongeveer 33 g/L (Sjoerdsma, 2011). Voor reststromen met een dergelijke hoge COD kunnen ook andere AOPs worden ingezet, zoals bijvoorbeeld oxidatie in superkritisch water (SCWO – super critical water oxidation) of katalytische water lucht oxidatie (CWAO - catalytic wet air oxidation). Deze processen vinden plaats bij hoge T en P (SWCO bij $T > 647 \text{ K}$ en $P > 23 \text{ MPa}$ (Kritzer and Dinjus, 2001), CWAO bij 500-600 K en 2-20 MPa (Levec and Pintar, 2007)). Voor SCWO geldt dat er bij aanwezigheid van zouten in de te behandelen stroom rekening moet worden gehouden met het feit dat zouten nauwelijks oplosbaar zijn in superkritisch water.

10.3.4.2 Toepassing

AOPs worden voor zo ver bekend bij de drinkwaterbedrijven niet ingezet bij concentraatbehandeling. Wel worden AOPs in de bedrijfstak gebruikt voor de verwijdering van NOM en organische microverontreinigingen. Recent is wel een publicatie verschenen over de toepassing van AOP voor de behandeling van RO concentraat (Westerhoff et al., 2009). Als eerste werd geëvalueerd welk AOP (Fenton+ H_2O_2 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ en $\text{UV}+\text{TiO}_2$) het efficiëntst was in de verwijdering van DOC uit RO concentraat met 40 mg/L DOC, TDS 5,6 g/L en 2,6 mg/L bromide. Het $\text{UV} + \text{TiO}_2$ deeltjes proces was het efficiëntst

en verwijderde tot 80% van de DOC bij een UV dosis van 10 kWh/m³. Aangezien ongeveer 60% van het overgebleven DOC bestond uit biologisch afbreekbaar DOC, kan het voordelig zijn om dit nog biologisch om te zetten. Voor de verwijdering van DOC van 40 naar 10 mg/L was met UV en TiO₂ deeltjes een UV dosis van 10 kWh/m³ nodig. Als UV + TiO₂ wordt gecombineerd met biologische afbraak is om dezelfde DOC verlaging te bereiken slechts een UV dosis van 6 kWh/m³ nodig. Het proces is voor zo ver bekend niet op grotere schaal getest. Opschaling en de verwijdering van de TiO₂ deeltjes (of het gebruik van coatings met TiO₂ deeltjes) zijn hierbij een uitdaging. CWAO wordt toegepast op afvalwater met hoge COD. CWAO is daarom waarschijnlijk alleen voor AIEX regeneraat een mogelijke behandelingsstap.

10.3.4.3 Kosten

Er werd geschat dat met de combinatie van UV (6 kWh/m³) + TiO₂ deeltjes en biologische afbraak de DOC concentratie van het RO concentraat kan worden gereduceerd van 40 tot 10 mg/L (Westerhoff et al., 2009). Uitgaande van een RO recovery van 85% betekent dit een energieverhoging van ongeveer 0,6-0,9 kWh per geproduceerde m³ drinkwater bij behandeling van het RO concentraat met de beschreven toepassing.

Het energieverbruik voor de afbraak van DOC is evenredig met de DOC concentratie, en hangt af van de gevoeligheid van het DOC voor omzetting. Ervan uitgaande dat voor het verbruikte AIEX regeneraat ongeveer evenveel energie nodig is voor de omzetting van 1 mg/L DOC als voor het onderzochte RO concentraat, betekent dit dat voor verwijdering van 75% van het DOC uit verbruikt AIEX regeneraat (met 2,5 g/L DOC) 375 kWh/m³ behandeld water nodig is. In het geval van een relatief volume van 0,04 vol.% voor verbruikt AIEX regeneraat komt dit overeen met een toename in energieverbruik van ongeveer 0,15 kWh/m³ geproduceerd water. De verwachting is dat oxidatie met bv. CWAO efficiënter zal zijn, maar er is niet bekend wat de kosten van CWAO zijn. Over de kosten in euro's van het UV+TiO₂ proces is niets bekend, aangezien het beschreven onderzoek testen op labschaal betreft.

10.3.4.4 Baten

De afbraak van humuszuren en verwijdering van de afbraakproducten door UV+TiO₂ en biologische omzetting kan mogelijk voor verbruikt AIEX regeneraat worden ingezet om de humuszuren af te breken. Na afbraak van de humuszuren kan het verbruikte AIEX regeneraat mogelijk worden hergebruikt voor regeneratie van de AIEX.

De afbraak van humuszuren en verwijdering van de afbraakproducten door UV+TiO₂ en biologische omzetting heeft voor NF/RO concentraat weinig zin. Dit proces kan wel nuttig zijn indien er in het NF/RO concentraat organische microverontreinigingen zitten die de lozingsmogelijkheden beperken en deze door oxidatie worden omgezet.

