



KWR 2019.093 | Oktober 2019

## TKI project

# Remineralisatie van RO permeaat met kationwisselings- regeneraat

Onderzoek naar de mogelijkheden



## TKI project Remineralisatie van RO permeaat met kationwisselingsregeneraat

### Onderzoek naar de mogelijkheden

KWR 2019.093 | Oktober 2019

#### Opdrachtnummer

401666

#### Projectmanager

Erwin Beerendonk

#### Opdrachtgever

TKI Watertechnologie

#### Kwaliteitsborger(s)

Emile Cornelissen

#### Auteur(s)

Wolter Siegers

#### Verzonden aan

TKI: Oasen N.V., Royal HaskoningDHV

#### Jaar van publicatie

2019

#### Meer informatie

Wolter Siegers

T 061 0946825

E wolter.siegers@kwrwater.nl

Postbus 1072  
3430 BB Nieuwegein  
The Netherlands

T +31 (0)30 60 69 511

F +31 (0)30 60 61 165

E info@kwrwater.nl

I www.kwrwater.nl



KWR KWR 2019 | December 2018 © 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.

# Samenvatting

Oasen werkt aan de ontwikkeling van volstroombehandeling van water door omgekeerde osmose (Reverse Osmosis, RO), waarbij nagenoeg alle stoffen worden verwijderd uit het water. Het conditioneren van het RO permeaat conform drinkwaterstandaarden, wordt remineralisatie genoemd. Kationwisseling (KIEX) kan voor RO worden gebruikt om een beduidend efficiënter RO proces te verkrijgen met een hogere opbrengst. Belangrijke vragen hierbij zijn of dit proces technisch en economisch haalbaar is en of calcium (Ca) en magnesium (Mg), aanwezig in de bron, hergebruikt kunnen worden bij de remineralisatie.

In dit rapport wordt de selectie van en testen met KIEX beschreven voor het verwijderen van Ca en Mg uit anaeroob grondwater, waarbij het regeneraat vervolgens geschikt moet worden gemaakt voor de remineralisatie. Belangrijk hierbij is dat aanwezige niet-gewenste componenten zoals ijzer (Fe) en mangaan (Mn) niet in het regeneraat aanwezig zijn. Daarnaast mag het regeneraat uiteraard geen andere ongewenste componenten bevatten zoals organische microverontreinigingen of zware metalen die het hergebruik in de weg staan.

Het onderzoek heeft vanaf eind 2017 tot het voorjaar van 2019 plaatsgevonden. Het kolomonderzoek is uitgevoerd in de proefhal van zuiveringsstation "De Hooge Boom" van Oasen te Kamerik om met praktijkwater te kunnen testen. Op het laboratorium van KWR is adsorptie-isotherm onderzoek uitgevoerd om de geschikte kationwisselaars te kunnen selecteren. Vooraf geselecteerde kationwisselaars zijn in combinatie voorbeladen met het anaerobe grondwater van Kamerik. Het regenereren van de kationwisselaars bij het kolomonderzoek verliep via een regenerant met gevarieerde concentratie (gradiënt) of via een standaard regeneratie met een vaste concentratie. Op basis van de resultaten van deze testen is een beeld verkregen van de mogelijkheden van het hergebruik van regeneraat voor remineralisatie bij het toepassen van kationwisseling voor (volstroom) RO.

Uit het uitgevoerde onderzoek blijkt dat er mogelijkheden zijn om regeneraat van KIEX te hergebruiken voor de remineralisatie. De beste mogelijkheid voor hergebruik is gevonden door een standaardregeneratie van een combinatie van een "chelaat" type en een "normaal" type KIEX. Hierdoor is een relatief zuiver regeneraat zonder Fe en Mn verkregen bij de regeneratie van het 'normale' type KIEX. Gradiënt regeneratie leverde geen regeneraat van een betere kwaliteit dan een normale regeneratie met een vaste concentratie.

Er zijn nog wel obstakels die direct hergebruik van het regeneraat (van de normale KIEX) in de weg kunnen staan. Zo bevat het remineralisaat na verdunning tot een totale hardheid (TH) van 1 mmol/L (de gewenste drinkwater hardheid) wel meer chloride en natrium in vergelijking met calciëfiltratie, maar voldoen beide gehalten nog wel aan de norm van het Waterleidingbesluit. Daarnaast, doordat in het volledige proces dat door de UT is ontwikkeld en gepatenteerd (dit is nog niet gepubliceerd), het regeneraat uit de KIEX wordt nabehandeld met anionwisseling (AIEX) in bicarbonaatvorm. Hierdoor zal het uiteindelijke chloride gehalte na remineralisatie veel lager liggen.

Een moeilijker oplosbaar obstakel is de aanwezigheid van AOX (Adsorbeerbare Organische halogeen verbindingen) en THF (Tetrahydrofuraan) in het regeneraat dat absoluut niet gewenst is in de uiteindelijke remineralisatie vloeistof. Er zijn ook andere organische componenten (met name organochloor verbindingen) in het permeaat gemeten die uiteindelijk ook in het remineralisaat terecht kwamen. Een (relatief eenvoudige) behandeling met bijvoorbeeld actieve kool (AKF) van het regeneraat lijkt daardoor noodzakelijk, maar meer onderzoek is nodig om dit te probleem te tackelen. Een beluchting van het RO permeaat wordt ook voorzien zodat vluchtige organische componenten geen probleem meer vormen. Optimalisatie van het KIEX proces (andere typen KIEX, optimalisatie van het regeneratie proces) maar ook de keuze van een andere (grond)waterlocatie kan nog tot verbetering van de regeneraatkwaliteit leiden. Overigens bleek bij een tevens eenmalige vergelijkende test het calciëfiltraat uit de proefinstallatie van Kamerik ook enkele ongewenste organische microverontreinigingen te bevatten met vergelijkbare concentraties, hetgeen niet werd verwacht op basis van regelmatig uitgevoerde metingen [mededeling Oasen].

De totale kosten voor toepassing van de combinatie van KIEX en RO worden geschat op 0,52 €/m<sup>3</sup>, voor capillaire nanofiltratie en RO op 0,63 €/m<sup>3</sup> en voor pelletontharding en RO op 0,70 €/m<sup>3</sup>. Hiermee is de combinatie van KIEX-RO het goedkoopst van de onderzochte technieken. Het plaatsen van een dubbele KIEX voor conventionele UF-RO en 1-step RO is naar verwachting niet significant duurder onder de gestelde aannames. Er wordt wel geadviseerd om de werkelijk te behalen flux en hydraulische druk te bepalen in experimenteel onderzoek na dubbele KIEX om de gemaakte aannames te staven.

Aanbevolen wordt om een pilotonderzoek uit te voeren waarbij de gecombineerde kationwisselaars worden gekoppeld aan een RO pilot waarbij het RO permeaat wordt geremineraliseerd met (eventueel behandeld) regeneraat na behandeling met AIEX. Hierbij kunnen ook andere typen kationwisselaars worden onderzocht waarbij mogelijk een nog hogere opbrengst wordt verkregen voor Ca en Mg bij voorkeur zonder OMV's, of typen die bijvoorbeeld volledig met NaCl kunnen worden geregenereerd.

# Inhoud

<b>1</b>	<b>Inleiding</b>	<b>5</b>
1.1	Aanleiding/Achtergrond	5
1.2	Doel	5
1.3	Projectomschrijving	5
1.4	Aanpak van het onderzoek	6
1.5	Samenwerking tussen Oasen, de UT, Royal HaskoningDHV en KWR	6
1.6	Leeswijzer	7
<b>2</b>	<b>Experimentele aanpak</b>	<b>8</b>
2.1	Gegevens gemiddelde waterkwaliteit	8
2.2	Gegevens gebruikte kationenwisselaars	8
2.3	Gegevens gebruikte methoden	10
<b>3</b>	<b>Resultaten</b>	<b>14</b>
3.1	Adsorptie isothermen	14
3.2	Kolomexperimenten	17
3.3	Regeneratie experimenten	20
3.4	Verwachte kosten voor toepassing in de praktijk	31
<b>4</b>	<b>Conclusies en aanbevelingen</b>	<b>36</b>
4.1	Conclusies	36
4.2	Aanbevelingen	36
	<b>Bijlage I Literatuur</b>	<b>38</b>
	<b>Bijlage II Bepalingsmethode adsorptie isothermen</b>	<b>39</b>
	<b>Bijlage III Doorbraakcurves bij herhaling experimenten</b>	<b>41</b>
	<b>Bijlage IV Overzicht gemeten extra stoffen in het regeneraat</b>	<b>42</b>

# 1 Inleiding

## 1.1 Aanleiding/Achtergrond

Oasen werkt aan de ontwikkeling van volstroombehandeling van onder andere oevergrondwater door RO, waarbij nagenoeg alle stoffen inclusief mineralen worden verwijderd uit het water. Cruciaal bij deze ontwikkeling is het conditioneren van het permeaat door toevoeging van geschikte mineralen, het remineraliseren. Deze stap is noodzakelijk om het geproduceerde drinkwater probleemloos – qua watersamenstelling en vanwege interacties met leidingen - bij de klant te krijgen en aan het Drinkwaterbesluit te voldoen. Door remineralisatie wordt namelijk de uiteindelijke kwaliteit van het drinkwater bepaald. Deze techniek is ook toepasbaar voor andere watersoorten dan grondwater die met RO zijn behandeld. In de bron is voldoende calcium en magnesium aanwezig wat in potentie kan worden aangewend voor remineralisatie. De vraag is of dit technisch en economisch haalbaar is, en of de zuiverheid van het calcium en magnesium voldoende is voor remineralisatie. Het belang van een goede en (kost)efficiënte remineralisatie heeft in principe een wereldwijde potentie.

## 1.2 Doel

Selectie en beproeven van de meest geschikte techniek voor het gebruiken van calcium en magnesium uit het ruwe water tijdens volstroom RO, voor remineralisatie van het permeaat.

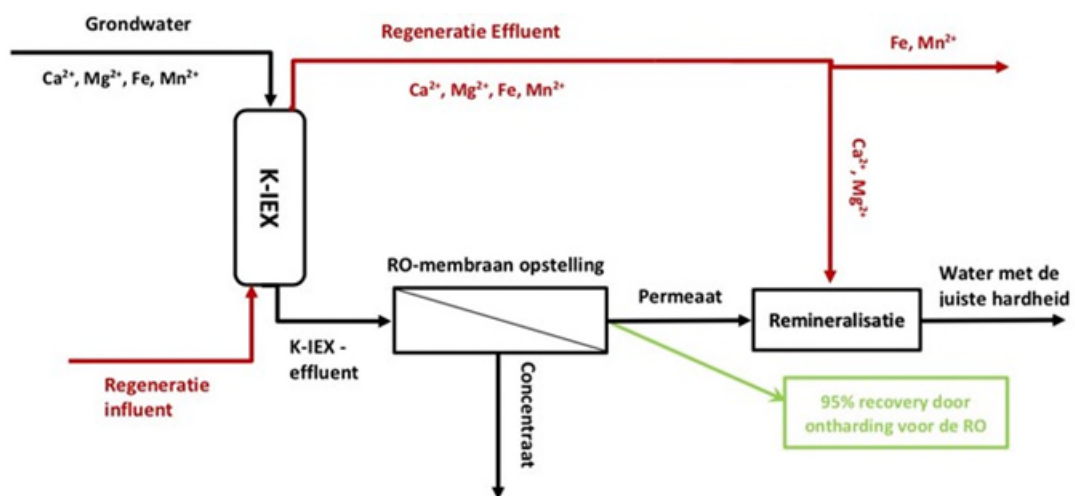
## 1.3 Projectomschrijving

Water na volstroom RO bevat te weinig mineralen wat een negatief effect heeft (of kan hebben) op de smaak en corrosiviteit van water. Het belangrijkste doel van remineralisatie is het verhogen van het gehalte aan calcium, magnesium en carbonaat-alkaliniteit. De meest toegepaste remineralisatie technieken zijn (i) kalkmelk en kooldioxide dosering en (ii) filtratie over kalkkorrels (marmerfiltratie of calciëfiltratie). In een vergelijkende studie van Oasen [Van der Veldt et al, 2018] blijkt kalk/kooldioxide dosering iets duurder te zijn in vergelijking met filtratie over kalkkorrels en een vergelijkbare deeltjeslast en groeipotentie op te leveren. Het toepassen van marmerfiltratie voor het conditioneren van drinkwater verdient om deze redenen de voorkeur en wordt bovendien al veel toegepast in Nederland [Gude et al, 2011]. Het nadeel is echter bij de genoemde remineralisatie technieken dat er additionele hulpstoffen ( $\text{CO}_2/\text{Ca}(\text{OH})_2$  of kalkkorrels) nodig zijn die extern moeten worden aangevoerd, extra kosten met zich meebrengen en die bovendien niet duurzaam zijn. Hiernaast is uiteraard de kwaliteit en het conditioneren van deze hulpstoffen van groot belang voor de kwaliteit van remineraliseren en de kwaliteit van het verkregen drinkwater.

Een alternatieve aanpak is om effectief gebruik te maken van calcium en magnesium reeds aanwezig zijn in het ruwe water. Dit door eerst calcium en eventueel magnesium uit het ruwe water te halen voor het RO-proces, om vervolgens her te gebruiken voor remineralisatie. De processen die kunnen worden gebruikt voor het selectief verwijderen van calcium en magnesium zijn bijvoorbeeld kationwisseling, pelletontharding (alleen calcium verwijdering) en nanofiltratie. De in dit rapport beschreven onderzoek richt zich op de toepassing van kationwisseling waarbij het

regeneraat in een dermate goede kwaliteit wordt verkregen zodat het kan worden hergebruikt bij de remineralisatie. Kationwisseling als voorbehandeling van Reverse Osmosis (RO) membraanfiltratie kan positief werken om vervuiling van de RO-membranen te minimaliseren om hiermee een efficiënter RO-proces te verkrijgen.

In Figuur 1 is een schema weergegeven van de plaats van de kationwisseling (KIEX) in het proces. Hierbij is het van belang een manier te vinden om Ca en Mg in het regeneraat te scheiden van Fe en Mn (en eventueel andere ongewenste kationen zoals zware metalen) of te voorkómen dat de ongewenste Fe/Mn kationen in het regeneraat terecht komen. In dit onderzoek is alleen naar hergebruik van Ca en Mg gekeken en niet specifiek naar het toevoegen van carbonaat alkaliniteit. Het onderzoek betreft een onderdeel van een gepatenteerd proces (Universiteit Twente, Oasen), bij dit totale proces wordt uiteindelijk ook voor de carbonaat alkaliniteit gezorgd.



Figuur 1 Schema voor behandeling van grondwater en hergebruik van belangrijke mineralen (Verweij, 2018)

#### 1.4 Aanpak van het onderzoek

Een groot deel van het onderzoek beschreven in deze rapportage is uitgevoerd in de proefhal van zuiveringsstation "De Hooge Boom" van Oasen te Woerden, ook wel pompstation Kamerik genoemd. Naast onderzoek in de proefhal is op het laboratorium van KWR adsorptie-isotherm onderzoek uitgevoerd gericht op de harsselectie. Met dit onderzoek kon de capaciteit van de verschillende kationwisselaars worden vergeleken en een keuze worden gemaakt tussen verschillende commercieel beschikbare harsen.

Door middel van een nieuw ontworpen kolom opstelling waarmee parallel of in serie 4 kolommen simultaan konden worden gebruikt zijn kationwisselaars voorbeladen met grondwater van Kamerik. Door het individueel testen van vooraf geselecteerde kationwisselaars maar ook door het combineren van kationwisselaar typen is een beeld gekregen van de mogelijkheden van het gebruik van KIEX met het betreffende grondwater. Het regenereren van de kolommen met kationwisselaars verliep op via een gradiënt- of met een standaardregeneratie (volgens de leverancier) met behulp van een speciaal ontwikkelde unit. Het onderzoek liep vanaf eind 2017 tot begin 2019.

#### 1.5 Samenwerking tussen Oasen, de UT, Royal HaskoningDHV en KWR

In eerste instantie is het onderzoek begeleid door Harmen van der Laan, later door Menno van Leenen en Sara Ghanbari (allen Oasen), waarbij KWR de inhoudelijke



begeleiding verzorgde. Het praktische werk is voor een groot deel uitgevoerd door Jeroen Verweij, student van de Hogeschool Utrecht, later nog een kortere periode door Nathnael Shenkute, student van de Universiteit Twente, en tevens door KWR en Oasen. Er was een nauwe samenwerking met de Universiteit Twente via Almohanad Abusultan die bij zijn promotie onderzoek is begeleid door Walter van der Meer (tevens Oasen) en Antoine Kemperman. Royal HaskoningDHV is vertegenwoordigd door Gerard van Houwelingen. KWR is vertegenwoordigd door Emile Cornelissen, Erwin Beerendonk en Wolter Siegers.

### **1.6 Leeswijzer**

In hoofdstuk 2 is naast de gegevens over waterkwaliteit en de gebruikte materialen, de uitvoering van het onderzoek beschreven verdeeld in adsorptie-isotherm, kolom- en regeneratieonderzoek. In hoofdstuk 3 zijn de resultaten vermeld waarbij de adsorptie-isothermen, doorbraakcurves van de kolomexperimenten en het regeneratieonderzoek apart zijn gerapporteerd. Tevens is in dit hoofdstuk de discussie van elk experiment verwerkt. In hoofdstuk 4 zijn de belangrijkste conclusies en aanbevelingen voor vervolgonderzoek uitgewerkt. Het afstudeerrapport van Jeroen Verweij is een belangrijke input geweest voor deze rapportage, hiernaar wordt dan ook regelmatig verwezen.

## 2 Experimentele aanpak

### 2.1 Gegevens gemiddelde waterkwaliteit

Voor het onderzoek is gebruik gemaakt van het grondwater van “De Hooge Boom” van Oasen in Woerden/Kamerik. Dit type water wordt continue aangevoerd in de proefhal van Oasen waar de kolomexperimenten hebben plaatsgevonden. In Tabel 1 zijn meetwaarden vermeld van het onderzoek naar de samenstelling van het grondwater van Kamerik uit 2017. Van het grondwater is bekend dat deze meetwaarden vrij stabiel zijn in de tijd. Voor de experimenten zijn een aantal parameters gemeten ten tijde van de uitvoering, deze zijn vermeld in Hoofdstuk 3.

Tabel 1 Kwaliteit van het grondwater van zuiveringsstation ‘De Hooge Boom’ in 2017 [Harmsen, 2018]

Parameter	Eenheid	maart - augustus 2017			
		aantal	gem	min	max
pH	-	4	7,1	7,09	7,12
EGV	µS/cm	4	822	784	854
TOC	mg/L C	2	9,3	9,2	9,3
Waterstofcarbonaat	mg/L HCO <sub>3</sub>	4	396	383	409
Ijzer	mg/L Fe	4	8,3	7,7	8,6
Mangaan	mg/L Mn	4	0,51	0,45	0,56
Calcium	mg/L Ca	4	111	107	117
Magnesium	mg/L Mg	2	16,4	16,2	16,5
Natrium	mg/L Na	2	46,5	44,5	48,4
Kalium	mg/L K	1	5,4	5,4	5,4
Chloride	mg/L Cl	2	72	70	74
Nitraat	mg /L NO <sub>3</sub>	6	<1,0	<1,0	<1,0
Sulfaat	mg/L SO <sub>4</sub>	2	33	33	33
Boor	mg/L B	1	0,07	0,07	0,07
Aluminium	mg/L Al	2	0,003	< 0,002	0,003
Silicium	mg/L Si	-	-	-	-
Strontium	mg/L Sr	-	-	-	-
Barium	mg/L Ba	1	0,122	0,122	0,122

Uit Tabel 1 blijkt het grondwater een vrij gebruikelijke samenstelling heeft, al zegt dit nog niets over de aanwezigheid van eventuele organische microverontreinigingen (OMV's). De belangrijkste parameters voor het onderhavige onderzoek zijn Ca, Mg, Fe, Mn, Na, Cl en de zware metalen.

### 2.2 Gegevens gebruikte kationenwisselaars

De gebruikte kationenwisselaars zijn geleverd door Lanxess, type S8227 die met name geschikt is voor het verlagen van de hardheid (Ca, Mg) en type TP207, die met name geschikt voor het verwijderen van grotere kationen (zwaardere metalen) in de aanwezigheid van hogere concentraties Ca en Mg. In Verweij [2018] zijn beide

harstypen en het proces van kationwisseling uitgebreid beschreven, hieronder volgt een korte samenvatting van beide typen.

Type Lewatit S8227 is een zwakzure kationwisselende hars waarvan de moleculaire structuur bestaat uit gecrosslinkte polyacrylaatketens. Deze hars wordt voornamelijk gebruikt in huishoudelijke filtersystemen en drinkwater zuiveringen om hard water te ontharden. Doordat voor de regeneratie van deze hars weinig zuur nodig is, wordt deze hars voornamelijk op grote schaal toegepast in de voedingsmiddelentechnologie. Deze hars heeft dan ook een certificaat voor het gebruik voor voedingsmiddelen.

Tabel 2 Algemene kenmerken van de S8227 hars

Algemene kenmerken van de hars S8227	
Gebonden counter-ion bij levering	H+
Functionele groep	COO-
Moleculaire structuur van de matrix	Polyacrylaat met cross-links
Algemene structuur	poreus
Kleur	wit

Type Lewatit MonoPlus TP207 is ook een zwakzure kationenwisselend hars waarvan de moleculaire structuur bestaat uit gecrosslinkte polystyreenketens. Dit type hars bevat functionele iminodiacetaat groepen (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>4</sub>) die aan divalente kationen binden door middel van chelatie. Chelatie is het binden van een metaal-ion aan een polydentaat<sup>1</sup> ligand. In dit geval functioneren de iminodiacetaat groepen als liganden. In zwak zure tot zwak basische oplossingen heeft de TP207 hars de volgende affiniteit voor divalente kationen:

Cu<sup>2+</sup>>VO<sup>2+</sup>>UO<sup>2+</sup>(uranium)>Pb<sup>2+</sup>>Ni<sup>2+</sup>>Zn<sup>2+</sup>>Cd<sup>2+</sup>>Fe<sup>2+</sup>>Be<sup>2+</sup>>Mn<sup>2+</sup>>Ca<sup>2+</sup>>Mg<sup>2+</sup>>Sr<sup>2+</sup>>Ba<sup>2+</sup>>>>Na<sup>+</sup>

Deze hars wordt vanwege de specifieke affiniteit voornamelijk gebruikt om zware metalen uit afvalwater te verwijderen.

Voor een optimale uitwisseling van de bovengenoemde ionen wordt aangeraden om dit type hars na elke regeneratie met zuur te conditioneren met natronloog voor de volgende voorbelading. Hierbij binden Na<sup>+</sup> ionen aan de hars. Indien de hars alleen wordt geregenereerd met zuur zullen H<sup>+</sup> ionen aan de hars binden, met als gevolg dat de pH tijdens de volgende voorbelading te veel daalt waardoor geen optimale uitwisseling van de ionen meer plaatsvindt.

<sup>1</sup> Denticiteit verwijst naar het aantal donorgroepen in een enkel ligand dat in een coördinatiecomplex aan een centraal atoom bindt. In veel gevallen bindt slechts één atoom in het ligand aan het metaal, dus de denticiteit is gelijk aan één, en het ligand is naar men zegt monodentat. Uit Wikipedia (Engels)

Tabel 3 Algemene kenmerken van de TP207 hars

Algemene kenmerken van de hars	
Gebonden counter-ion bij levering	Na+
Functionele groep	Iminodiacetaat
Moleculaire structuur van de matrix	Polystyreen met cross-links
Algemene structuur	Poreus
Kleur	Beige

Overigens zijn bij de start van het onderzoek vergelijkbare alternatieve typen kationwisselaars onderzocht, welke later zijn veranderd naar de hierboven beschreven types. Dit was type Lanxess CNP 80, deze is vervangen door Lanxess S8227 omdat dit type een “food grade” kationwisselaar is en eventueel later makkelijker inzetbaar bij de drinkwaterproductie. Het tweede type was DOW IRC 748, deze is vervangen door Lanxess TP207 omdat dit type van DOW niet goed leverbaar was in grotere hoeveelheden. De karakteristieken van de vervangen kationwisselaars zijn min of meer hetzelfde, de resultaten van deze andere typen zijn niet opgenomen in dit rapport omdat hiermee slechts een beperkt aantal experimenten is uitgevoerd.

### 2.3 Gegevens gebruikte methoden

In de onderstaande paragrafen worden de verschillende gebruikte methoden toegelicht.

#### 2.3.1 Adsorptie isothermen

Adsorptie isothermen worden gebruikt om in flessen in plaats van kolommen verschillende typen adsorbentia onder gelijkwaardige laboratoriumomstandigheden te vergelijken, hiermee kan een maximale belading worden bepaald bij een bepaalde evenwichtsconcentratie. Eventueel kan, indien de adsorptiekinetiek ook is gemeten, met behulp van een model het verloop van de adsorptie in een kolom worden voorspeld, wat overigens bij dit onderzoek niet is gedaan.

De uitvoering bestaat uit het blootstellen van een olopende massa adsorbens (minimaal 6 verschillende massa's, 7-8 massa's bij een gewenst hoger bereik of precisie) voor een bepaalde tijd en bij een vaste temperatuur aan een vaste hoeveelheid water met de te onderzoeken component met een vaste concentratie. Door middel van voorzichtig roeren of mengen (om beschadiging van het adsorbens te voorkomen) wordt het adsorbens in contact gebracht met het water met doelstof. In principe duurt de uitvoering net zo lang totdat er een evenwicht ontstaat tussen de geadsorbeerde stof en de stof in oplossing. Voor ionenwisseling (vanwege een relatief snelle uitwisseling tussen de ionenwisselaar en de vloeistof) wordt meestal een week standtijd aangehouden, terwijl voor bijvoorbeeld ongemalen actieve kool vaak tot 6 weken nodig is. Daarnaast zijn bij de isothermen met het anaerobe grondwater extra maatregelen toegepast omdat het water gedurende het uitvoeren en bewaren anaeroob moest blijven omdat anders Fe en Mn zouden oxideren en sedimenteren. De uitvoering heeft dan ook in een glovebox zonder zuurstof plaatsgevonden.

Isothermen worden vaak als Freundlich of Langmuir grafieken weergegeven. In Bijlage II is de gebruikte methode vermeld en in Figuur 2 is een foto van de uitvoering gegeven.

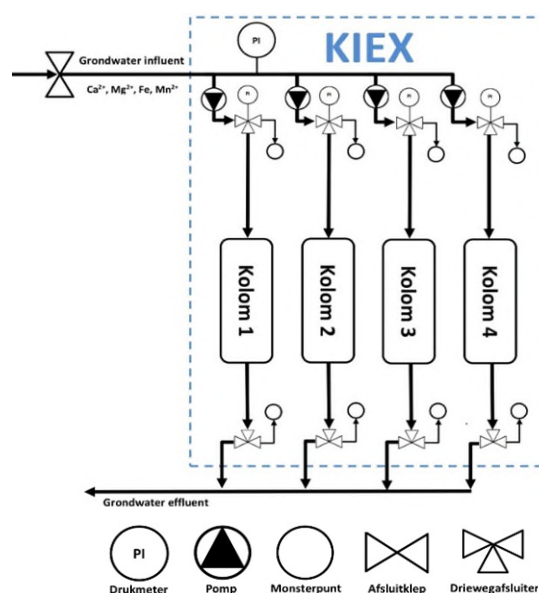


Figuur 2: Uitvoering van een adsorptie-isotherm op een roerplateau in de glovebox

De uitvoering van dit onderzoek vond plaats in het laboratorium van KWR.

### 2.3.2 Kolom onderzoek

De pilot voor de kolomexperimenten is gebouwd door Logisticon B.V. (Groot-Ammers) en bestaat uit 4 PVC kolommen en 4 membraan-doseerpompen. In Figuur 3 Figuur 3 is een foto en schema weergegeven van de pilot. De pilot is aangesloten op een enkele voedingsleiding voor anaeroob grondwater waarmee de pompen worden gevoed. Het debiet van de pompen kan worden ingesteld tussen 30 mL/h en 30 L/h. Daarnaast is elke kolom aan de bovenkant en aan de onderkant voorzien van een driewegafsluiter zodat bij een omgekeerde stroomrichting (zoals bij een regeneratie) het water via een andere richting kan worden afgevoerd. Bijvoorbeeld bij een tegenstroom regeneratie wordt de regeneratie vloeistof via de onderkant ingevoerd en via de bovenzijde afgevoerd.



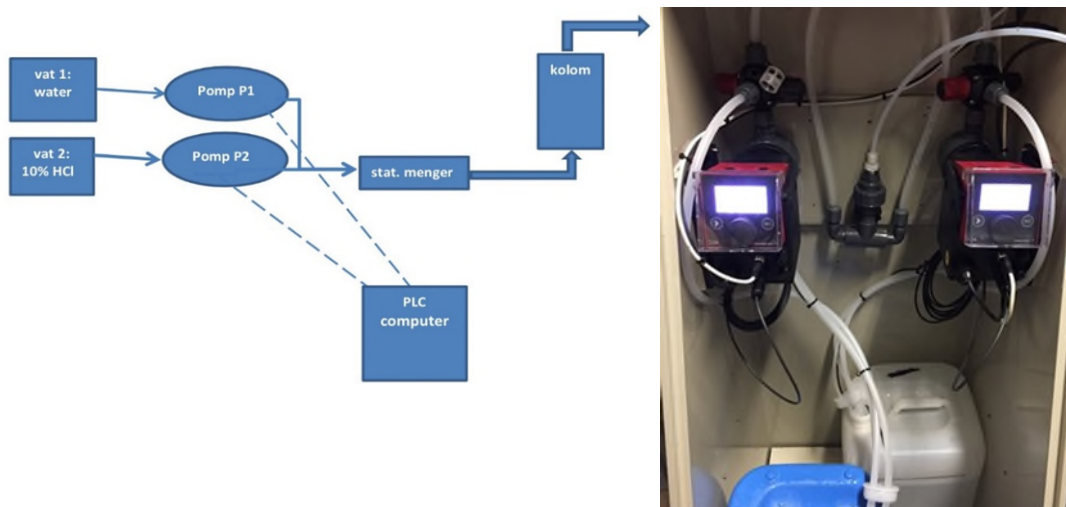
Figuur 3 Foto en schematische weergave van de pilot met kolommen, pompen aan de achterzijde

Voorafgaand aan de experimenten zijn de 4 pompen gekalibreerd en afgesteld. Voor het vullen van elke kolom is de betreffende hars eerst met RO permeaatwater gemengd om daarna als slurry in de kolom te worden gebracht en heeft er een terugspoeling plaatsgevonden om te voorkomen dat er luchtbellens ontstaan. Het bedvolume van de kolom is berekend aan de hand van de hoogte en diameter van het bed; bij een bedhoogte van 70 cm en een interne diameter van 34 mm is het bedvolume (BV) circa 635 mL. Het bovenste deel van de kolommen is vervolgens aangevuld met RO permeaat om alle lucht uit de kolommen te verwijderen. Bij de weergave van de resultaten, bijvoorbeeld bij doorbraakcurven, wordt het aantal BV gebruikt.

Na het vullen van de kolommen wordt de hars voorbeladen met grondwater. Tijdens deze voorbelading zijn monsters genomen van het effluent van de kolommen om een doorbraakcurve te bepalen van de kationen Ca, Mg, Fe en Mn. Daarnaast zijn in 2019 nog enkele experimenten uitgevoerd waarbij ook zware metalen, organische microverontreinigingen (OMV's), pH en EGV zijn gemeten in het in- en effluent.

### 2.3.3 Regeneratieonderzoek

Voor de regeneratie is gebruik gemaakt van een door Logisticon B.V. gemaakte regeneratieopstelling. Zie Figuur 4 voor een foto en schema. Met deze unit kan een geprogrammeerde regeneratie worden uitgevoerd van een mengsel van RO permeaat en 10% HCl. Een uitgebreide handleiding van de opstelling is beschreven in Verweij [2018].



Figuur 4 Schema en foto van de regeneratie unit

Door middel van het invoeren van een programma via de PLC unit, kan worden gekozen voor een gradiënt (met een toenemende of afnemende concentratie) of voor een isocratische (met een vaste concentratie) dosering van de regeneratievloeistof, in dit geval het HCl. Voor de gebruikte programma's wordt verwezen naar de betreffende experimenten.

### 2.3.4 Kostenonderzoek

In 3.4 zijn de verwachte kosten en verschillen uitgewerkt voor toepassing in de praktijk zijn bepaald met de kostensystematiek van RHDHV uit 2000. Hierbij is met name gekeken naar de verschillende mogelijke voorbehandelingen voor RO: KIEX, pelletontharding (pellet softening PS) en capillaire nanofiltratie (CNF). KIEX is gebaseerd

op uitwisseling van geladen (kat)ionen, en waarmee calcium- en magnesiumionen kunnen worden uitgewisseld tegen natrium of protonen (afhankelijk van de uitvoeringsvorm van het hars). PS werkt door het kristalliseren van calcium als calciumcarbonaat (kalk) op entmateriaal en met name effectief voor de verwijdering van calcium, magnesium kan hiermee dus niet worden teruggewonnen. CNF is een membraanscheidingsproces waarbij calcium en magnesium op basis van grootte en lading worden verwijderd uit de voeding, naast allerlei andere stoffen in het voedingswater zoals deeltjes en opgeloste organische stoffen.

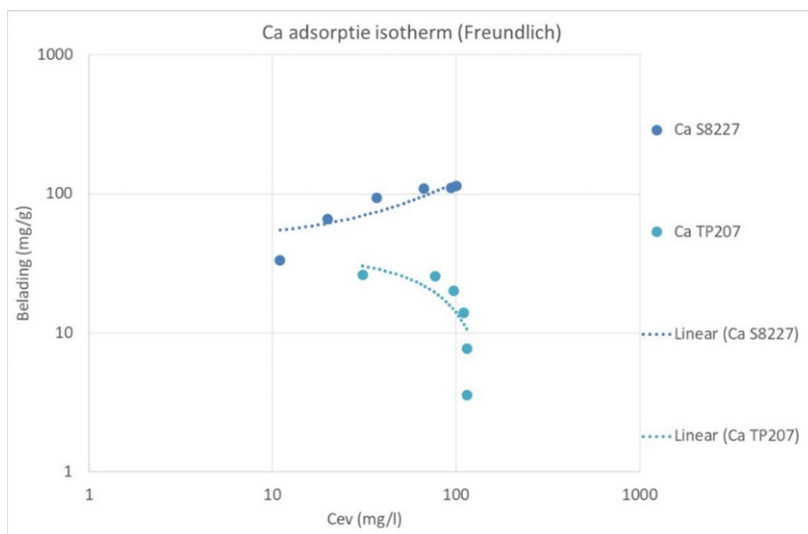
## 3 Resultaten

### 3.1 Adsorptie isothermen

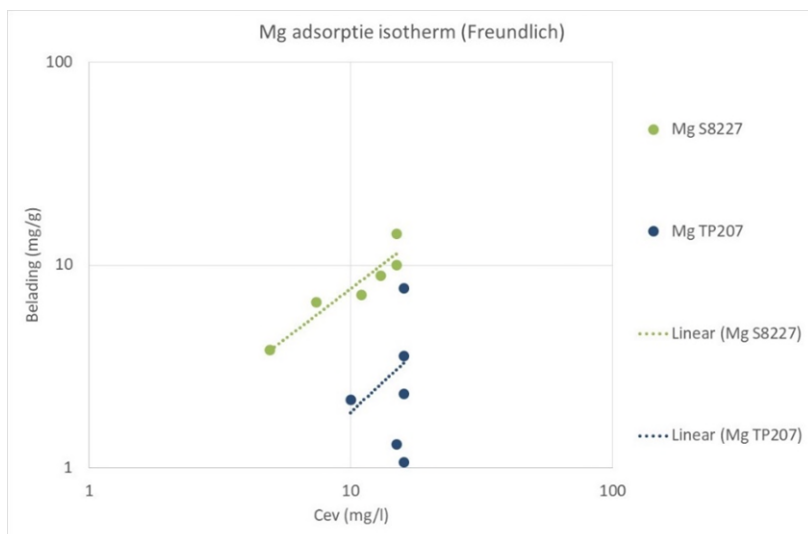
In de onderstaande figuren zijn de resultaten (Freundlich isothermen) weergegeven van de evenwichtsconcentratie van Ca, Mg, Fe en Mn uitgezet tegen de belading. Voor de isothermen is anaeroob grondwater gebruikt en is het water in de flessen gedurende de standtijd (1 week) anaeroob gehouden. In Figuur 5 tot en met Figuur 8 is voor respectievelijk Ca, Mg, Fe en Mn de isotherm uitgezet, in Figuur 9 is een totaal overzicht weergegeven. Op de Y-as is de belading van het betreffende kation in mg/g kationwisselaar gegeven terwijl op de X-as de evenwicht concentratie ( $c_{ev}$ ) na een week standtijd is gegeven. Beide assen zijn logaritmisch weergegeven, wat normaliter (bij een standaard adsorptie proces) een rechte lijn oplevert. De uitgevoerde experimenten met de kationwisselaars leverden echter ietwat afwijkende grafieken op. Hierbij dient het volgende te worden opgemerkt.:

1. Ca, Mg, Fe en Mn zijn de belangrijkste tweewaardige kationen in grondwater en zullen concurreren met elkaar voor de posities op de kationwisselaar.
2. Eenwaardige kationen zullen worden verdrongen door de tweewaardige en vormen geen noemenswaardige concurrentie, tenzij de concentratie dusdanig hoog is dat er wel verdringing kan plaatsvinden. Dit wordt echter bij de samenstelling van het gebruikte grondwater niet verwacht.
3. Naast lading speelt ook concentratie een rol bij de uitwisseling, hogere concentraties kunnen voor verdringing zorgen van kationen met een lagere concentratie.
4. Ca en Mg zijn gewenste kationen voor de remineralisatie, Fe en Mn zijn echter niet gewenst in het regeneraat dat voor remineralisatie wordt gebruikt. Een scheiding van Ca, Mg enerzijds en Fe, Mn anderzijds is dan ook het doel van het onderzoek.

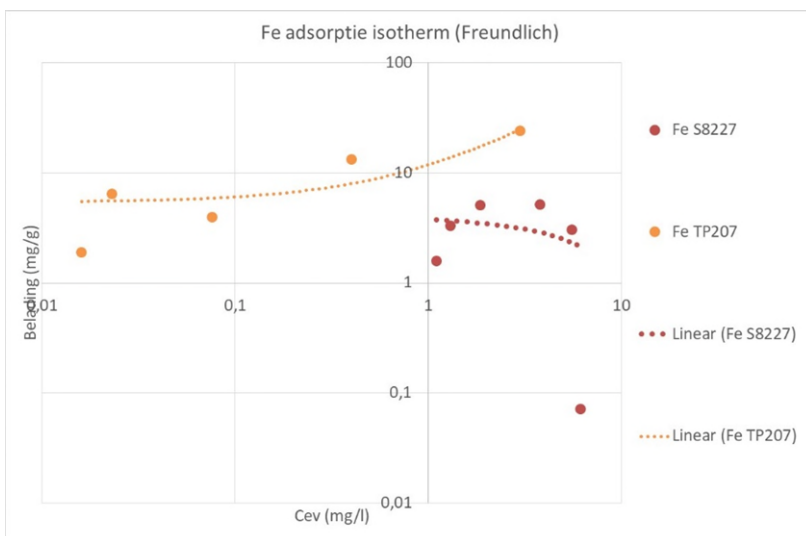




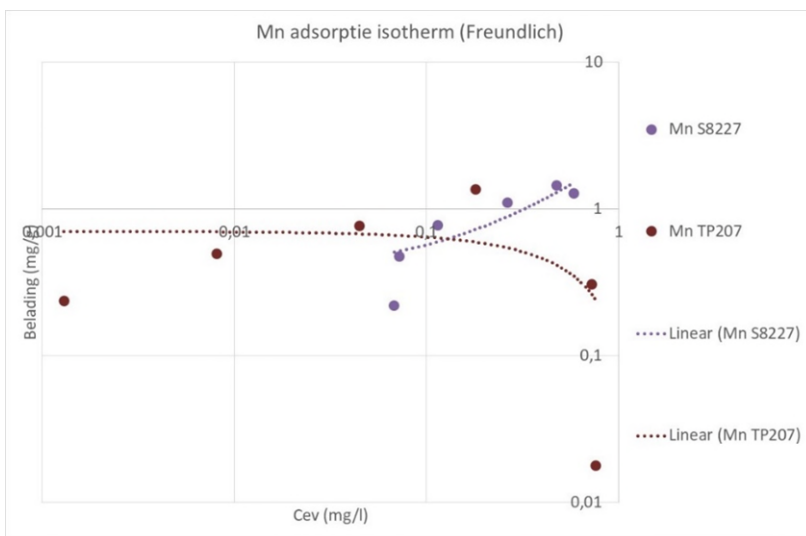
Figuur 5 Adsorptie isotherm van Ca met beide harsen en grondwater



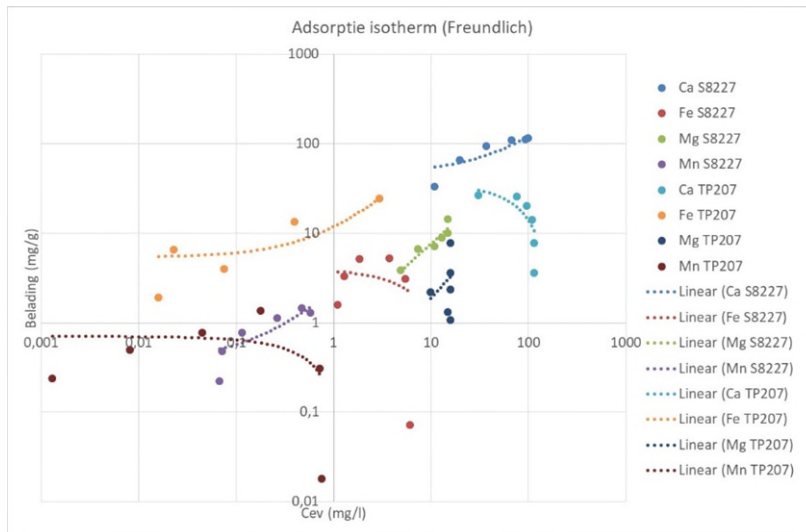
Figuur 6 Adsorptie isotherm van Mg met beide harsen en grondwater



Figuur 7 Adsorptie isotherm van Fe met beide harsen en grondwater



Figuur 8 Adsorptie isotherm van Mn met beide harsen en grondwater



Figuur 9 Adsorptie isotherm overzicht van alle metalen met beide harsen en grondwater

Bij de isothermen kunnen de volgende opmerkingen worden gemaakt:

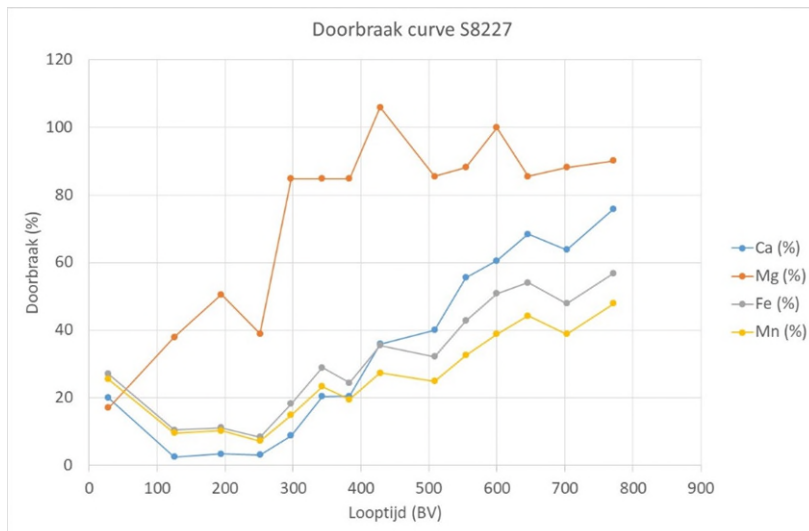
1. Figuren 5 en 6: Ca en Mg worden beter geadsorbeerd door de S8227 dan door de TP207
2. Figuur 7: Fe wordt beter geadsorbeerd door de TP207 dan door de S8227
3. Figuur 8: Mn vertoont een vergelijkbare adsorptie voor de TP207 en de S8227
4. Figuur 5 tot en met 9: De meeste isothermen zijn niet lineair, dit heeft waarschijnlijk te maken met de hoeveelheid gebruikte kationwisselaar bij het experiment. Bij lage doseringen van de kationwisselaar (in de figuren de punten bij een hogere  $C_{ev}$ ), is de onderlinge concurrentie groter geweest en is de capaciteit van de wisselaar te beperkt geweest wat resulteerde in aflopende curves. Bij eventuele vervolg experimenten kan beter een reeks met een hogere dosering kationwisselaar worden toegepast. Een te hoge dosering kationwisselaar kan echter ook leiden tot volledige adsorptie van alle kationen waardoor onder de analysegrens wordt gemeten, waardoor dit niet bruikbaar is voor het bepalen van een isotherm.
5. Uit het overzicht (Figuur 9) blijkt wat duidelijker dat met het grondwater van Kamerik de S8227 vooral geschikt is voor Ca en Mg terwijl de TP207 meer geschikt is voor Fe en Mn. Overigens werken beide kationwisselaars voor Mn vergelijkbaar.
6. Wanneer een combinatie van beide harsen wordt toegepast (TP207 gevolgd door S8827) zou theoretisch met de TP207 met name Fe, Mn en andere zware metalen verwijderd kunnen worden ten faveure van Ca en Mg. De tweede hars zou dan de doorgebroken Ca en Mg kunnen verwijderen. Bij de regeneratie zou de tweede hars een relatief zuivere regeneraat met Ca en Mg kunnen opleveren.

### 3.2 Kolomexperimenten

In de volgende subparagrafen worden de verschillende resultaten getoond van de kationwisselaars gevoed met grondwater van Kamerik.

### 3.2.1 Lanxess S8227

In Figuur 10 is de doorbraakcurve van de S8227 met grondwater van Kamerik weergegeven. Hierbij is de kationwisselaar rechtstreeks met grondwater gevoed met een debiet van 16 L/h en een BV van circa 650 mL.

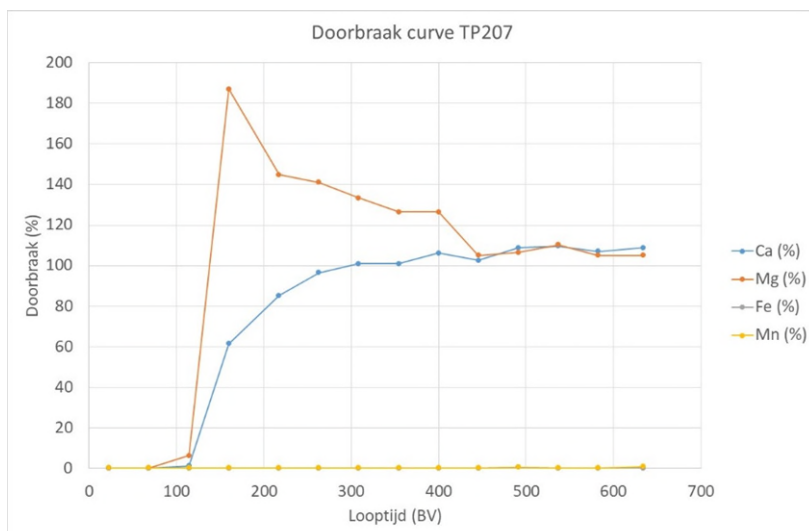


Figuur 10 Doorbraakcurve van de Lanxess S8227 rechtstreeks met grondwater [Verweij, 2018]

Uit Figuur 10 blijkt dat Mg het snelst doorbreekt, gevolgd door een min of meer gelijktijdige doorbraak van Ca, Fe en Mn. De kationwisselaar lijkt hierdoor minder geschikt om Mg goed te binden bij een rechtstreekse behandeling van het grondwater.

### 3.2.2 Lanxess TP207

In Figuur 11 voor is de doorbraakcurve weergegeven van de TP207 rechtstreeks gevoed met grondwater van Kamerik met een debiet van 16 L/h en een BV van circa 650 mL.



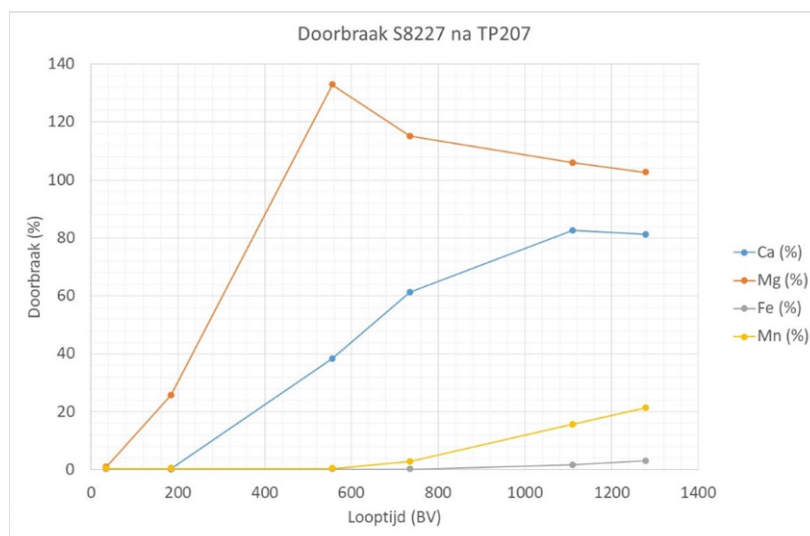
Figuur 11 Doorbraakcurve van de Lanxess TP207 rechtstreeks met grondwater (Verweij, 2018)

De TP207 verwijdert Fe en Mn volledig gedurende de looptijd. Dit is gunstig voor de scheiding van Ca/Mg en Fe/Mn omdat hierdoor een eventuele nageschakelde 2<sup>e</sup>

kationhars geen Fe en Mn hoeft te verwijderen en dus ook niet in het regeneraat terecht komen. Mg en Ca breken snel door bij ca 100 BV zodat deze door de nageschakelde kationwisselaar zouden kunnen worden verwijderd.

### 3.2.3 Combinatie van TP207 en S8227

Bij een volgend experiment is S8227 geschakeld achter een kolom met TP207 en kreeg dus het effluent van de TP207. De doorbraakcurve van S8227 na TP207 is weergegeven in Figuur 12. Dit experiment heeft een langere looptijd gehad (56 h) omdat een echte doorbraak was gewenst en deze op voorhand niet goed voorspeld kon worden. Het debiet was 16 L/h met een BV van circa 650 ml.

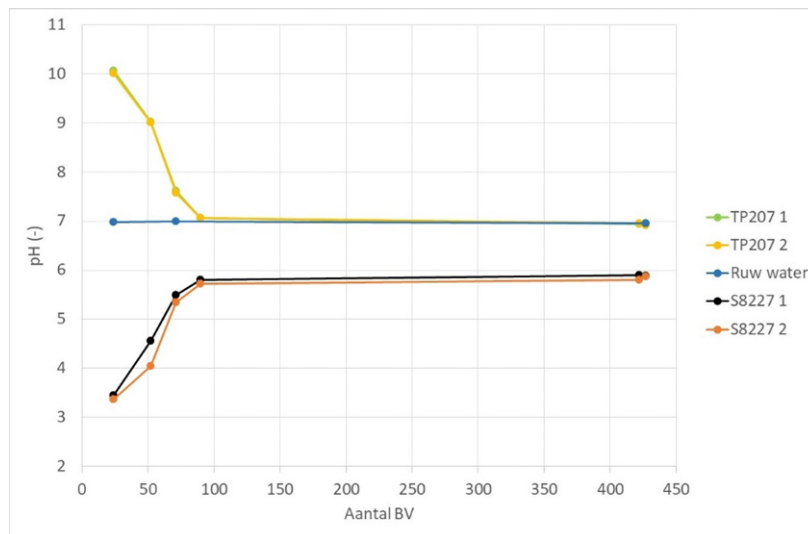


Figuur 12 Doorbraakcurve van de S8227 na behandeling met TP207 (Verweij, 2018)

Uit Figuur 12 blijkt dat ondanks de voorbehandeling met TP207 de S8227 Mg nog steeds redelijk snel doorslaat, gevolgd door Ca. Voor Mg is bij circa 400 BV volledige doorbraak (100 %) bereikt, voor Ca is dit circa 1100 BV. In vergelijking met Figuur 10 vindt de doorbraak van zowel Ca als Mg wel wat later plaats, maar het verschil is niet zeer relevant. Mogelijk is een ander type kationwisselaar (bijvoorbeeld een sterkzuur type in de Na-vorm) beter in staat om grotere hoeveelheden Ca en Mg te binden.

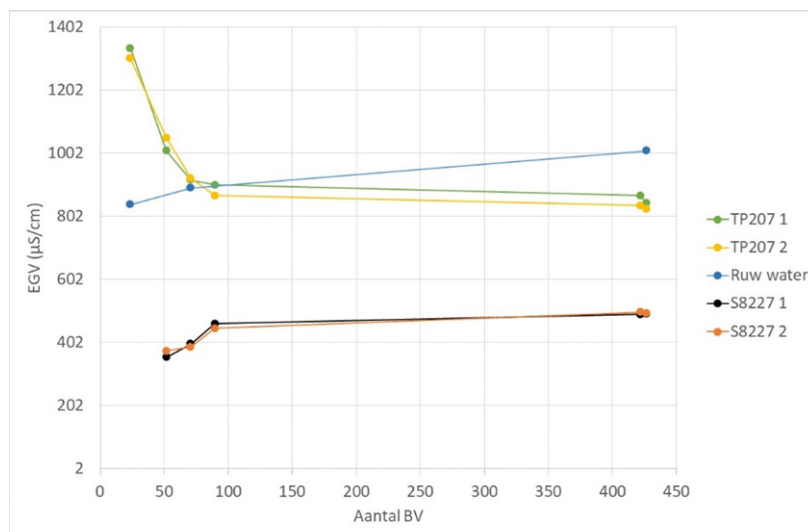
Vanwege goede resultaten met betrekking tot de zuiverheid van het regeneraat (zie 3.3.1) is het experiment in duplo herhaald, echter met een kortere looptijd. In Bijlage III zijn de doorbraakcurves van de S8227 van dit experiment weergegeven met een beperkt aantal meetdata. Het debiet bij dit experiment was 12 L/h gedurende 22 h met een BV van circa 650 ml. Bij dit experiment is ook de pH en EGV gemeten van het influent en effluent van beide kolommen. Deze zijn weergegeven in Figuur 13 en Figuur 14. Tussen 100 en 400 BV is niet gemeten omdat deze periode gedurende de nacht plaatsvond.

De TP207 was bij de start in de Na-vorm en er wordt een daling geconstateerd van pH 10 tot 7 (= pH ruw water) (Figuur 13) en EGV 1300  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (Figuur 14) tot circa 800  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (= EGV ruwe water) in circa 100 BV. De S8227 was in de H-vorm en er wordt een stijging geconstateerd van pH 3,5 tot circa 5,8 in 100 BV. De duplo metingen geven vrijwel gelijke waarden.



Figuur 13 Verloop van de pH bij het experiment met de combinatie van TP207 en S8227

Bij de metingen van de geleidbaarheid (zie Figuur 14) is een vergelijkbaar profiel gevonden, dit profiel is ook gemeten aan de hand van de Na concentraties (zie Bijlage III). De verwachting is dat bij een volledige belading (en er dus geen verwijdering meer plaatsvindt) van de harsen de geleidbaarheid van de effluenten gelijk wordt aan het influent. Hierdoor lijkt de TP207 volledig beladen na 400 BV maar de S8227 nog niet.



Figuur 14 Verloop van de EGV bij het experiment met de combinatie van TP207 en S8227

### 3.3 Regeneratie experimenten

In de navolgende paragrafen worden de isocratische en gradiënt regeneratie experimenten toegelicht. Isocratisch betekent met dezelfde concentratie regenerant, bij gradiënt wordt een wisselende concentratie toegepast.

#### 3.3.1 Isocratische regeneratie S8227

Bij de regeneratie in tegenstroom van de S8227 behorende bij het experiment weergegeven in Figuur 10 (rechtstreekse behandeling met ruw grondwater), is het regeneratieprogramma gebruikt zoals gegeven in Tabel 4.

Tabel 4 Programma gebruikt voor de regeneratie

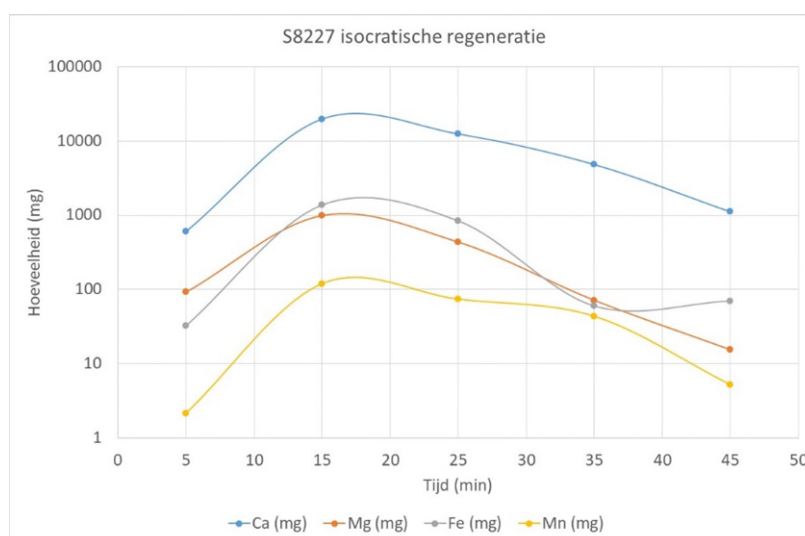
Stap	Tijd (min)	Debiet RO permeaat (L/h)	Debiet 10% HCl (L/h)	Aantal BV (-) circa
Spoeling	20	5	0	2
Regeneratie	45	2,5	2,5	5
Naspoeling	40	5	0	4

In Tabel 5 is de samenstelling van het regeneraat vermeld. Hierbij is na 5 min elke 10 min het regeneraat apart opgevangen om een beeld te krijgen van de snelheid van de regeneratie.

Tabel 5 Regeneraatsamenstelling van de S8227 rechtstreeks op het grondwater

Tijd (min)	Volume deel regeneraat (L)	Ca (mg)	Mg (mg)	Fe (mg)	Mn (mg)
5	0,42	605	92,0	32,6	2,2
15	0,83	19833	993	1375	120
25	0,83	12500	436	842	74,2
35	0,83	4833	71,7	60,0	43,7
45	0,83	1117	15,5	70,1	5,2
Totaal	3,75				
<b>Totaal (mg/L)</b>		<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>
<b>Gehalte (%)</b>		10361	428	634	65
		90,2	3,7	5,5	0,6

In Figuur 15 is de samenstelling van de regeneraatstroom na S8227 ook grafisch weergegeven in de tijd om een beter beeld te krijgen van het verloop.



Figuur 15 Samenstelling van het regeneraat van S8227 weergegeven in tijd

Omdat dit regeneraat nog een substantiële hoeveelheid Fe (5,5 %) en Mn (0,6 %) bevat kan dit niet rechtstreeks worden gebruikt bij een remineralisatie.

### 3.3.2 Isocratische regeneratie TP207

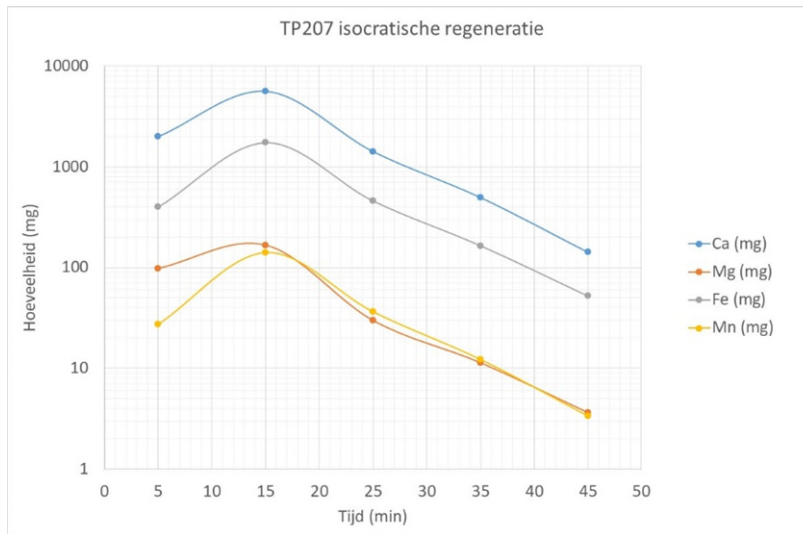
Wanneer de TP207 wordt gebruikt als voorbehandeling van de S8227 zal het regeneraat naast Ca en Mg vooral Fe, Mn en eventueel zware metalen bevatten. Dit regeneraat zal moeten worden afgevoerd, verder onderzoek naar terugwinning van Ca en Mg uit deze regeneraatstroom wordt voorlopig niet voldoende nuttig gevonden. De regeneratie van het TP207 experiment van Figuur 11 heeft in tegenstroom plaatsgevonden met het programma vermeld in Tabel 4. In Tabel 6 is de samenstelling van het regeneraat vermeld.

Tabel 6 Regeneraatsamenstelling van de TP207 rechtstreeks op het grondwater

Tijd (min)	Volume deel regeneraat (L)	Ca (mg)	Mg (mg)	Fe (mg)	Mn (mg)
5	0,35	2000	98,6	399,3	27,4
15	0,88	5645	168	1740	141
25	0,88	1422	29,9	459	36,5
35	0,88	497	11,4	165	12,3
45	0,88	142	3,6	52,3	3,4
Totaal	3,9				
		<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>
<b>Totaal (mg/L)</b>		2497	80,1	724	56,8
<b>Gehalte (%)</b>		74,3	2,4	21,6	1,7

In Figuur 16 is de samenstelling van het regeneraat van de TP207 ook grafisch in de tijd weergegeven om een beter beeld te krijgen van het verloop. Het gehalte Ca is het hoogst maar Fe is zoals verwacht ook in een hoge concentratie aanwezig. Na 15 min is de hoogste concentratie gemeten.





Figuur 16 Samenstelling van het regeneraat van de TP207 in tijd

Het experiment is herhaald om ook het gehalte aan zware metalen en eventuele OMV's te meten die mogelijk door dit type ionenwisselaar worden geadsorbeerd. In paragraaf 3.3.3 zijn de resultaten van het herhaal experiment vermeld.

### 3.3.3 Regeneratie van de combinatie van TP207 en S8227

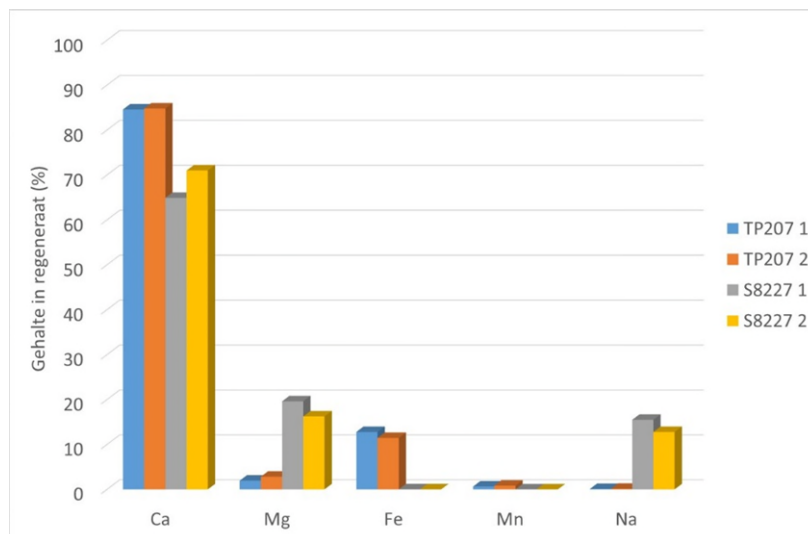
Bij de regeneratie van de S8227 behorende bij Figuur 12 (met het effluent van de TP207 als influent) is het programma gebruikt zoals gegeven in Tabel 4. Hierbij is de voorspoeling, het regeneraat en naspoeling apart opgevangen en geanalyseerd. In Tabel 7 zijn de resultaten vermeld, waarbij dient te worden opgemerkt dat het beladen van de kolommen in totaal 58 h heeft plaatsgevonden om een volledig beeld te krijgen van het verloop van de doorbraak. In een praktijksituatie moeten de looptijden vooraf worden vastgesteld om optimaal gebruik te kunnen maken van de KIEX.

Tabel 7 Samenstelling van het regeneraat van de S8227 met effluent van de TP207 als influent

Monster	Volume deel (L)	Ca (mg)	Mg (mg)	Fe (mg)	Mn (mg)
Spoeling	1,4	54,6	8,2	0,31	0,13
Regeneraat	3,5	43400	1715	85,4	72,8
Naspoeling	2,8	2794	48,2	6,8	2,4
Totaal	7,7				
<b>Regeneraat (mg/L)</b>		<b>Ca</b> 12400	<b>Mg</b> 490	<b>Fe</b> 24,4	<b>Mn</b> 20,8
<b>Gehalte (%)</b>		95,9	3,8	0,19	0,16

Uit Tabel 7 blijkt dat het verkregen regeneraat een hoge zuiverheid heeft voor Ca en Mg, dit was > 99 %. Het gehalte Mg in het regeneraat is wel aan de lage kant te noemen, waarschijnlijk veroorzaakt door de lange looptijd. Dit regeneraat zou kunnen worden hergebruikt voor de remineralisatie, mits het verder geen ongewenste verbindingen bevat zoals zware metalen of organische microverontreinigingen (OMV's). Het experiment is nogmaals uitgevoerd om er zeker van te zijn dat de behaalde uitkomsten herhaalbaar zijn, waarbij ook het gehalte aan Na, Cl, zware metalen en

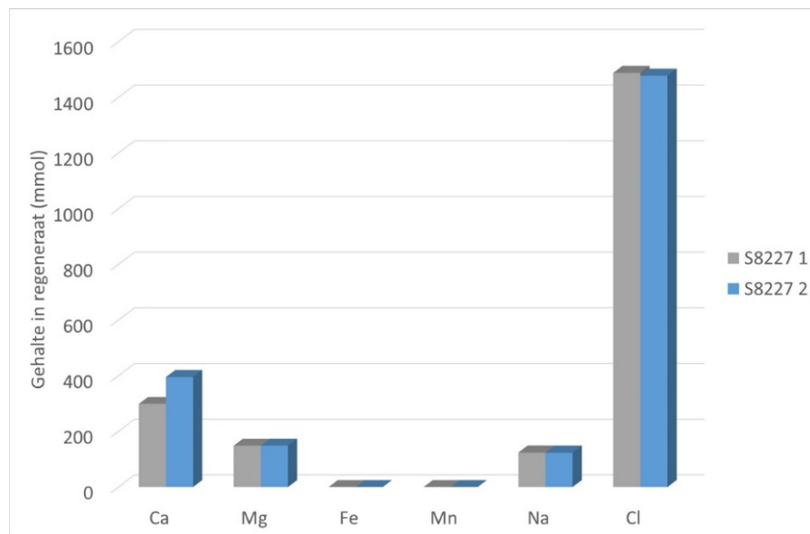
eventuele OMV's is gemeten. In Figuur 17 zijn de resultaten van het herhaalexperiment weergegeven.



Figuur 17 Samenstelling van het regeneraat van de TP207 en S8227 bij de herhaling van het experiment (uitgevoerd mei-juli 2019)

Uit Figuur 17 en de resultaten blijkt dat het regeneraat van de TP207 nog Fe en Mn bevat terwijl dit bij de S8227 nauwelijks meer aanwezig is (< 0,5 %). Ook blijkt dat Na aanwezig is in het regeneraat, afkomstig van het effluent van de TP207 die in de Na-vorm was. Als de S8227 ook in de Na-vorm wordt gebracht of als er een langere looptijd wordt toegepast zal het gehalte Na in het regeneraat aanzienlijk lager liggen. Overigens is het Na geen probleem bij de remineralisatie, daarvoor is de concentratie nog voldoende laag.

In Figuur 18 is het gehalte Cl weergegeven ten opzichte van de gehalten aan metalen. Bij verdunning van het regeneraat bij remineralisatie naar bijvoorbeeld 1 mmol/L totale hardheid (THH) zal het Cl ruim aan de norm uit het Waterleidingbesluit van 150 mg/L voldoen (zie ook paragraaf 3.3.5). Daarnaast kan de regeneratie nog worden geoptimaliseerd (minder zuur) waardoor het Cl gehalte ook nog kan worden verlaagd. Overigens dient te worden opgemerkt dat bij het door de UT en Oasen ontwikkelde totale proces het KIEX regeneraat wordt behandeld met ALEX regeneraat in bicarbonaat vorm waarbij een groot deel van het Cl wordt uitgewisseld voor  $\text{HCO}_3^-$ , hierdoor zal het uiteindelijke Cl-gehalte in het remineralisaat beduidend lager liggen en geen probleem meer vormen. Mogelijk leidt dit tot  $\text{CaCO}_3$ -scaling door de combinatie van hoge concentraties Ca en  $\text{HCO}_3^-$  wat kan worden opgelost met een lage concentratie zoutzuur.



Figuur 18 Samenstelling van het regeneraat van S8227, weergegeven in mmol

Bij het herhaalexperiment zijn ook zware metalen en OMV's gemeten. In Tabel 8 zijn de gemiddelde gehalten vermeld van de waarden die hoger waren dan de onderste analysegrens. De overige gemeten stoffen zijn vermeld in Bijlage IV.

Tabel 8 Gemeten gehalten van overige verbindingen in het influent en het regeneraat

Overige gevonden stoffen	Influent (µg/L)	TP207 (µg/L)	S8227 (µg/L)
<b>OMV's</b>			
1-methyl-4-isopropylbenzeen (p-Cymene)	<0,05	0,05	0,05
Adsorbeerbare Organische Halogenen (AOX)	12	370	705
Bentazon	0,1	0,02	< 0,01
BTEX (Benzeen, Tolueen, Ethylbenzeen en Xyleen)	<0,05	0,14	0,13
Chloorbenzeen	<0,05	1,75	1,65
Chlooretheen (Vinylchloride)	1	0,41	0,37
cis 1,2-Dichlooretheen	0,1	0,10	0,10
Dichloormethaan	<0,1	0,81	0,92
Fenyletheen	<0,05	0,08	0,07
Methylbenzeen (Tolueen)	<0,05	0,10	0,10
Som Trihalomethanen	<0,05	0,04	0,08
Tetrahydrofuraan	<0,05	3,6	0,93
Trichloormethaan	<0,05	0,51	0,06
<b>Zware metalen</b>			
Chroom (Cr)	0,59	< 5	< 5
Cobalt (Co)	0,11	1,8	0,69
Nikkel (Ni)	0,27	3,3	0,17
Zink (Zn)	0,11	16,3	24,4
As (totaal)	1,9	1,3	0,75

Uit Tabel 8 blijkt dat er vooral gechlorideerde verbindingen voorkomen in het regeneraat, het AOX gehalte is tevens relatief hoog (tot ca 700 µg/L). Het is niet duidelijk of deze verbindingen uit het grondwater worden geadsorbeerd aan de ionenwisselaar en weer loskomen tijdens de regeneratie. Daarnaast kan het zijn dat de stoffen uit de gebruikte

chemicaliën of het water (HCl en RO permeaat) komen of dat de ionenwisselaar stoffen afgeeft. Tevens blijkt dat chloride kan storen bij de AOX bepaling wat bij het regeneraat de resultaten kan hebben beïnvloed. Besloten is de herkomst van deze stoffen te onderzoeken door chemische analyses van (i) het HCl, (ii) het RO permeaat en (iii) het regeneraat na een regeneratie van verse ionenwisselaar. Met name het AOX gehalte zou hergebruik van dit regeneraat voor remineralisatie zonder verdere behandeling in de weg staan.

Met betrekking tot de zware metalen blijkt dat deze niet specifiek door de TP207 worden afgevangen, zoals werd verwacht. De gehalten in het regeneraat zijn echter relatief laag zodat hergebruik van dit regeneraat mogelijk is, alleen het zinkgehalte lijkt wat aan de hoge kant.

### 3.3.4 Resultaten herkomst overige verbindingen in het regeneraat

Om te achterhalen waar de gevonden verontreinigingen vandaan komen is het permeaat en zuur onderzocht op organische microverontreinigingen, arseen (As) en op stoffen die eventueel uit het materiaal logen. Hiervoor is verse ionenwisselaar geregenereerd en onderzocht door middel van chemische analyses. In Tabel 9 zijn de resultaten vermeld.

Tabel 9 Gehalte verontreinigingen van de onderzochte vloeistoffen

Componentnaam OMV's	Zoutzuur (10 %) (µg/L)	Permeaat (µg/L)	Regeneraat TP207 (µg/L)	Regeneraat S8227 (µg/L)
1-methyl-4-isopropylbenzeen (p-Cymene)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Adsorbeerbare Organische Halogenen (AOX)	330	< 50	100	98
Bentazon	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.
BTEX	NTB	NTB	NTB	NTB
Chloorbenzeen	<0.5	<0.5	1,2	7,8
Chlooretheen (Vinylchloride)	<1	20	<1	<1
cis 1,2-Dichlooretheen	<0.5	1,3	<0.5	<0.5
Dichloormethaan	<1	<1	<1	<1
Fenyletheen	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Methylbenzeen (Tolueen)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Som Trihalomethanen	NTB	NTB	NTB	NTB
Trichloormethaan	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Tetrahydrofuraan	<1	<1	2,5	12
<b>Anorganisch</b>				
Arseen (As), na aanzuren	0,25	0,745	<0.5	0,7
Chloride na verdunning (mg/l)	11.570		1.800	2.500

De verdunning van deze monsters was 10 maal, met uitzondering van het permeaat dat onverdund is gemeten.

Uit tabel 9 blijkt dat AOX ook in het zuur wordt gemeten, echter door de invloed van chloride op de AOX bepaling zijn de meetwaarden van het zoutzuur en het regeneraat mogelijk niet betrouwbaar. Hiervoor dient het chloride gehalte van het monster na verdunning lager te zijn dan 1.000 mg/L en bij voorkeur zelfs lager dan 100 mg/L (mededeling Vitens laboratorium). In de 10 maal verdunde regeneraat monsters is het chloride gehalte nog 1,8 - 2,5 maal te hoog en voor het zoutzuur nog een factor 11.

Een vreemd resultaat is het relatief hoge chlooretheengehalte in het permeaat (20 µg/L), het is niet duidelijk waar dit vandaan komt omdat het grondwater deze verbinding in veel lagere concentraties voorkomt (mededeling Oasen). Overigens wordt verwacht dat vluchtige stoffen door een extra beluchting na de RO verdwenen zullen zijn (mededeling Oasen). BTX bleek niet te bepalen en is bentazon niet gemeten terwijl dit tijdens de eerdere analyses wel is gedaan.

THF en chloorbenzeen lijken rechtstreeks uit de ionenwisselaar te komen, mogelijk wordt dit gehalte lager naarmate de harsen vaker worden gebruikt. Voor de overige verbindingen is de herkomst niet bekend. Mogelijk dient als oplossing het regeneraat (alleen van de S8227) voor remineralisatie met bijvoorbeeld actieve kool te worden voorbehandeld om de organische verbindingen te verwijderen. Dit wordt in de volgende paragraaf besproken.

### 3.3.5 Remineralisatie experiment met S8227 regeneraat

Het regeneraat van de S8227 ionenwisselaar is, na conditionering op pH 7 met NaOH, deels behandeld met actieve kool (verse Chemviron F400, contacttijd 1 min) welke was voorgespoeld met ultrapuurwater (Veolia Purelab Chorus Analytic). Een deel onbehandeld geconditioneerd en een deel met AKF behandeld geconditioneerd regeneraat is gebruikt voor het remineraliseren van RO permeaat uit de proefinstallatie van Kamerik. Hierbij is er een verdunning van circa 95 % uitgevoerd (5 delen regeneraat op 95 delen permeaat). Deze verdunning bleek achteraf niet correct en had circa 99,5 % (0,5 deel regeneraat op 99,5 delen permeaat) moeten zijn om een concentratie van 1 mmol/L Ca te verkrijgen. Daarnaast is NaHCO<sub>3</sub> gedoseerd (circa 1,5 mmol/L) nadat de pH nogmaals was bijgesteld op 7 met NaOH. De uiteindelijke zuurgraad van beide oplossingen kwam uit op pH 7,4. Deze twee oplossingen tezamen met het gebruikte permeaat en een monster van met calciëet behandeld permeaat uit de proefinstallatie van Kamerik zijn voor een aantal analyses aangeboden bij het Vitens laboratorium.

In Tabel 10 zijn de analysegegevens vermeld van aangetoonde verbindingen.

Tabel 10 Analyse van respectievelijk permeaat, met calciet behandeld permeaat, met regeneraat behandeld permeaat en met actieve kool voorbehandeld regeneraat permeaat (alleen de aangetoonde verbindingen zijn vermeld)

Stoffen	Permeaat	Permeaat met calciet behandeld	Permeaat met onbehandeld regeneraat	Permeaat met AKF behandeld regeneraat	Remineralisaat gecorrigeerd voor 1 mmol/L TH
<b>Componentnaam OMV's (µg/L)</b>					
Adsorbeerbare Organische Halogenen (AOX)	0	1.0	6.8	6.9	<1
BTEX	<0.05	0.11	<0.05	<0.05	<0.05
Chloorbenzeen <sup>1</sup>	<0.05	0.07	<0.05	<0.05	<0,05
Chlooretheen (Vinylchloride)	1.4	0.82	1.5	1.5	1.4
cis 1,2-Dichlooretheen	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05
Methylbenzeen <sup>1</sup> (Tolueen)	<0.05	0.11	<0.05	<0.05	<0.05
Tetrahydrofuraan (THF)	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1
<b>Overige verbindingen (mg/L)</b>					
Ca	0,2	56,3	156	147	29
Mg	0,0	0,2	35,1	33,2	6.8
Fe	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Mn	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Na	4,5	4,4	147	143	32
Cl	1,5	1,4	520	480	106
HCO <sub>3</sub>	12	176	174	176	120

<sup>1</sup>Opgemerkt wordt deze verbindingen nooit eerder zijn aangetroffen in het calciet effluent (mededeling Oasen).

Uit Tabel 10 blijkt dat, na verdunning tot 1 mmol/L totale hardheid (TH), het gehalte Cl aan de wettelijke norm voldoet (circa 106 mg Cl/L). Daarnaast blijkt dat AOX mogelijk wordt gevormd tijdens de regeneratie maar dat een extra behandeling met actieve kool de concentratie AOX niet verlaagt. Na een berekende correctie van het gehalte AOX naar 1 mmol/L TH zou de AOX concentratie met circa 1 µg/L wel onder de rapportage grens moeten komen maar blijft nog steeds ongewenst. De actieve kool lijkt overigens wel te werken voor het aanwezige THF.

Opvallend is de aanwezigheid van BTEX, chloorbenzeen en toluen na calciëfiltratie omdat dit niet in het permeaat voorkomt en dus uit het calciet lijkt te komen. Het permeaat bevat nog lage concentraties aan cis 1,2-Dichlooretheen en vinylchloride welke ook weer worden teruggevonden in alle geremineraliseerde watertypen, die door een eventuele extra beluchting stap zullen worden verwijderd..

Om te achterhalen of de hoge chloride gehalten in de monsters van Tabel 9 en

Tabel 10 de AOX metingen heeft beïnvloed is de remineralisatie nogmaals herhaald en zijn monsters behandeld met de IEX Dowex Marathon A2 in bicarbonaat vorm. Hierbij werd het chloride uitgewisseld tegen bicarbonaat. Tevens is een remineralisaat aangemaakt met de beoogde 1 mmol/L THH en bicarbonaat, zonder IEX behandeling. In Tabel 11 zijn de resultaten van deze testen vermeld. Hieruit blijkt dat het gebruikte HCl voor regeneratie geen AOX bevat maar dat het regeneraat wel degelijk AOX lijkt te bevatten wat mogelijk wordt gevormd tijdens de regeneratie. Bij een menging naar 1 mmol/L THH bevat het remineralisaat nog circa 6 µg/L AOX en 110 mg/L Cl. Doordat het remineralisaat 1 mmol/L Ca en Mg bevat zal de minimale Cl concentratie 2 mmol/L en dus 70 mg/L zijn. Echter, zoals eerder opgemerkt, zal bij nabehandeling van het regeneraat met ALEX in bicarbonaat vorm, het Cl-gehalte beduidend lager liggen en geen probleem meer vormen.

Tabel 11 Resultaten van analyses van monsters na behandeling van een extra IEX behandeling om het effect van chloride op de AOX concentratie te bepalen

Stoffen	Blanco Milli-Q na IEX	Blanco HCL (0,1 %) na IEX	Permeaat met regeneraat na IEX	Permeaat met regeneraat zonder IEX, menging naar 1 mmol/L THH
AOX (µg/L)	< 5	< 5	12	6.2
Ca (mg/L)	< 0.5	< 0.5	160	32.8
Mg (mg/L)	< 0.1	< 0.1	36.8	7.9
Na (mg/L)	Niet gemeten	Niet gemeten	4,5	70
Cl (mg/L)	< 3	< 3	5	110
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	52	1.780	970	136

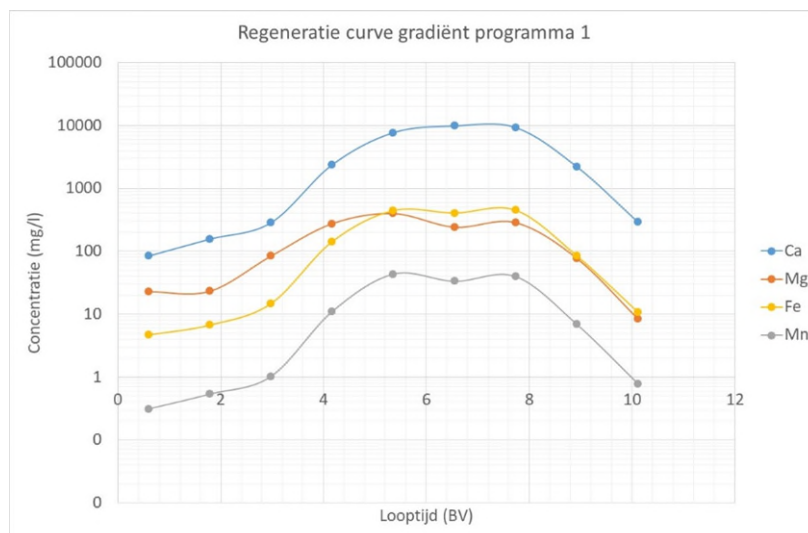
### 3.3.6 Gradiëntregeneratie S8227

Een andere optie voor het verkrijgen van een regeneraat met een zuiver Ca en Mg mengsel is het uitvoeren van een gradiëntregeneratie, door een beoogde scheiding te bewerkstelligen tussen Ca/Mg en Fe/Mn. Hierbij wordt de concentratie zuur in het regeneraat gevarieerd, bijvoorbeeld door middel van een zeer langzaam lineair of kwadratisch oplopende concentratie zuur. Er is een tweetal gradiënttesten in duplo uitgevoerd waarbij de S8227 parallel in 4 kolommen standaard is voorbeladen met het grondwater (20 L/h met een BV van 700 ml en een looptijd van 17 h). Er zijn in eerste instantie twee programma's in duplo getest om de haalbaarheid van gradiëntregeneratie te onderzoeken, vermeld in Tabel 12.

Tabel 12 Programma's voor het uitvoeren van de gradiënt regeneraties

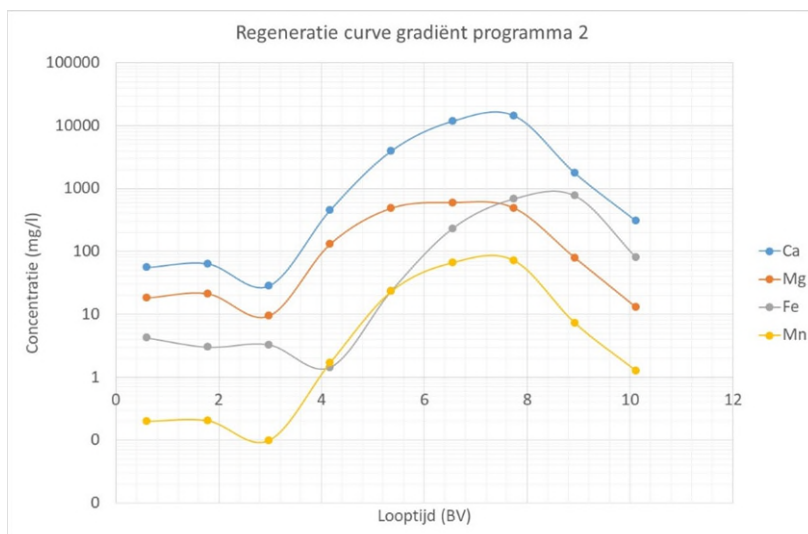
Stap	Programma voor eerste 2 kolommen			Programma voor laatste 2 kolommen		
	Tijd (sec)	Water (L/h)	HCl 10% (L/h)	Tijd (sec)	Water (L/h)	HCl 10% (L/h)
1	1000	5,0	0	1000	5,0	0
2	300	4,9	0,10	400	4,9	0,10
3	300	4,75	0,25	400	4,75	0,25
4	300	4,5	0,50	400	4,5	0,50
5	300	4,0	1,0	400	4,0	1,0
6	300	3,5	1,5	400	3,5	1,5
7	300	3,0	2,0	400	3,0	2,0
8	700	2,5	2,5	100	2,5	2,5
9	2000	5,0	0	2000	5,0	0

In respectievelijk Figuur 19 en Figuur 20 zijn de resultaten weergegeven van beide gradiëntprogramma's.



Figuur 19 Concentraties van Ca, Mg, Fe en Mn in het regeneraat bij gradiënt programma 1





Figuur 20 Concentraties van Ca, Mg, Fe en Mn in het regeneraat bij gradiënt programma 2

Het blijkt dat met het toepassen van gradiëntregeneratie een ander concentratie patroon ontstaat in vergelijking met isocratische regeneratie (zie Figuur 15). Daarnaast heeft het toepassen van een andere gradiënt een verschuiving in het piekenpatroon tot gevolg (zie Figuur 19 en Figuur 20). Echter wordt er geen onderlinge verschuiving waargenomen tussen Ca/Mg en Fe/Mn. De pieken van Ca, Fe en Mn lijken min of meer gelijk op te schuiven en Mg blijft enigszins achter, waardoor het niet goed mogelijk lijkt een scheiding te bewerkstelligen tussen de Ca en Mg enerzijds en Fe en Mn anderzijds.

### 3.4 Verwachte kosten voor toepassing in de praktijk

#### 3.4.1 Verwachte kosten calciumverwijdering voorafgaand aan RO

Een evaluatie is uitgevoerd naar een vergelijking tussen drie verschillende onthardingstechnieken voor omgekeerde osmose. De drie verschillende technieken zijn (i) kationwisseling (KIEX), (ii) pelletontharding (PS) en (iii) capillaire nanofiltratie (CNF).

De verwachte kosten voor toepassing in de praktijk zijn bepaald met de kostensystematiek van RHDHV voor kleinschalige installaties uit 2000. De kostensystematiek is geschikt voor installaties met een capaciteit van <math><200\text{ m}^3/\text{uur}</math> en is gericht op industriële installaties. In dit geval is gekozen voor een installatie met een capaciteit van <math>150\text{ m}^3/\text{h}</math> met een piekfactor van 1,5. Een prijsindexatie van 1,5% per jaar is uitgevoerd over de laatste 15 jaar. Overige financiële uitgangspunten zijn opgesomd in Tabel 13.

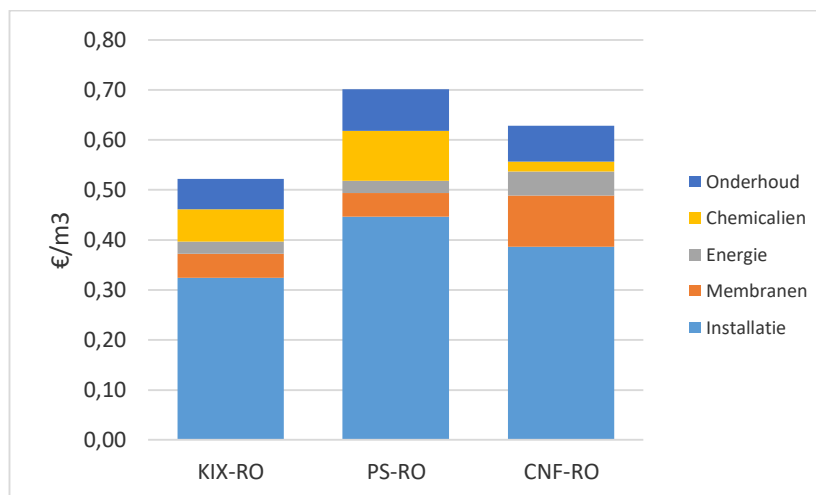
Tabel 13 Financiële uitgangspunten voor de technische economische evaluatie van het 1-step RO concept

Factor	Waarde	Eenheid
Investeringsfactor	1,6	klein (1,6x) - groot (2x)
Rente installatie	3%	-
Afschrijvingsduur installatie	20	jaar
Afschrijvingsduur membranen	6	jaar
UF membranen	60	€/m <sup>2</sup>
RO membranen	15	€/m <sup>2</sup>
Energie	0,08	€/kWh
Chemie (membraanreiniging)	0,002	€/ mg/L
Onderhoud	2%	-

Er zijn geen kosten meegenomen voor de behandeling van de reststromen (RO concentraat en IEX-regeneraat)

De technische uitgangspunten met betrekking tot de membraanprocessen zijn gebaseerd op de uitgevoerde proeven in het aanpalende TKI project "Multi-Source Reverse Osmosis" [Harmsen, Cornelissen, 2018]. De CNF installatie wordt bedreven op 30 L/(m<sup>2</sup>.uur) bij 5 bar met een recovery van 85%. Er wordt 5 mg/L chemicaliën (zuren, basen en chloorbleekloog) toegepast tijdens (chemische) terugspoelingen en chemische reinigingen. De RO na de UF (zonder KIEX) wordt bedreven op 25 L/(m<sup>2</sup>.uur) bij 12 bar met een recovery van 75%. Er wordt 5 mg/L chemicaliën (zuren en basen) toegepast tijdens chemische reinigingen (CIP). De RO na KIEX en PS wordt bedreven op 10 L/(m<sup>2</sup>.uur) bij 8 bar met een recovery van 95%, waarbij er 5x meer chemicaliën worden gebruikt. Deze RO wordt bedreven als een 1-step RO aangezien er geen ultrafiltratie voorbehandelingstap plaats vindt [Harmsen, Cornelissen, 2018].

Het effect van ontharding voor de omgekeerde osmose installatie is niet experimenteel onderzocht. Er wordt aangenomen dat de RO installatie kan worden bedreven bij een recovery van 95%. Dit is aangetoond in het onderzoek naar zero-liquid discharge [Salvador Cob et al, 2015]. Er wordt verder aangenomen dat het effect van ontharding gelijk is voor de drie typen onthardingsprocessen en dat de RO recovery ongeveer gelijk is. Verder onderzoek moet bepalen of deze aanname klopt.



Figuur 21 CAPEX en OPEX van verschillende onthardingsopties gevolgd door omgekeerde osmose

De totale kosten van KIX-RO en RO zijn het laagst (0,52 €/m<sup>3</sup>), gevolgd door CNF-RO (0,63 €/m<sup>3</sup>) en PS-RO (0,70 €/m<sup>3</sup>). De reden voor het verschil is dat de installatiekosten voor de kationwisselaar verreweg het laagst zijn (0,03 €/m<sup>3</sup>) vergeleken met PS (0,21 €/m<sup>3</sup>) en CNF (0,40 €/m<sup>3</sup>). De reden dat de PS slechter scoort dan de CNF is vanwege de lagere RO flux na PS. De CNF werkt als een zeef voor deeltjes en grotere opgeloste stoffen waardoor de RO flux hoger kan worden bedreven. Dit resulteert in een lagere kost per geproduceerd water voor de RO na CNF. Verder valt op dat de membraankosten van het CNF-RO scenario hoog liggen, ten opzichte van de andere twee scenario's, uiteraard vanwege de benodigde CNF membranen. Ook is er meer energie nodig voor het bedrijven van de CNF en is het percentage waterverlies hoger, echter worden minder chemicaliën verbruikt.

Het verschil in de totale kosten tussen KIX-RO en PS-RO bedraagt 33% en is daarmee groter dan de onzekerheidsmarge (20-30%) van de gehanteerde kostensystematiek. Het KIX-RO lijkt het meest interessant, ondanks vele gemaakte aannames, en zal in dit onderzoek verder worden bestudeerd. Wel wordt aangeraden om de kentallen die nodig zijn voor inschatting van de verwachte kosten experimenteel vast te stellen. De kosten hangen sterk af van aangenomen flux, druk en recovery waarden.

### 3.4.2 Verwachte kosten voor praktische toepassing van dubbele ionenwisseling voor RO

Een studie is uitgevoerd naar de haalbaarheid van een dubbele KIX voorafgaand aan een RO installatie. De haalbaarheid van een KIX is berekend voor een conventioneel scenario waarbij na een grove filtratiestap voedingswater wordt behandeld door ultrafiltratie (UF) gevolgd door RO. Ook is de haalbaarheid van een dubbele KIX berekend in het 1-step RO concept waarbij voedingswater rechtstreeks behandeld wordt door RO na een fijn filtratiestap.

Kostenberekeningen zijn uitgevoerd met de kostensystematiek van RHDHV voor kleinschalige installaties uit 2000. De kostensystematiek is geschikt voor installaties met een capaciteit van <200 m<sup>3</sup>/uur en is gericht op industriële installaties. In dit geval is gekozen voor een installatie met een capaciteit van 150 m<sup>3</sup>/h met een piekfactor van 1,5. Een prijsindexatie van 1,5% per jaar is uitgevoerd over de laatste 15 jaar. Overige financiële uitgangspunten zijn opgesomd in Tabel 14.

De technische uitgangspunten met betrekking tot de membraanprocessen zijn gebaseerd op de uitgevoerde proeven in het aanpalende TKI project "Multi-Source Reverse Osmosis" [Harmsen, Cornelissen, 2018]. De UF installatie wordt bedreven op 60 L/m<sup>2</sup>.uur bij 0,5 bar met een recovery van 85%. Er wordt 20 mg/L chemicaliën (zuren, basen en chloorbleekloog) toegepast tijdens (chemische) terugspoelingen en chemische reinigingen. De RO na de UF wordt bedreven op 20 L/m<sup>2</sup>.uur bij 12 bar met een recovery van 75%. Er wordt 5 mg/L chemicaliën (zuren en basen) toegepast tijdens chemische reinigingen (CIP). De 1-step SW RO wordt bedreven op 10 L/m<sup>2</sup>.uur bij 8 bar met een recovery van 75%, waarbij er 5x meer chemicaliën worden gebruikt.

Het effect van dubbele KIEX op de RO installatie is niet experimenteel onderzocht, en is gebaseerd op een aantal aannames. De eerste aanname is dat de RO installatie kan worden bedreven bij een recovery van 95%, wat aangetoond is in het onderzoek naar zero-liquid discharge [Salvador Cob et al, 2015]. Dit geldt zowel voor het conventionele RO scenario als het 1-step RO scenario (aanname I).

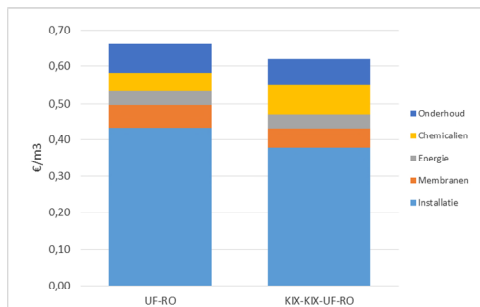
Het onderzochte watertype is oppervlaktewater van de locatie Kamerik (zie Tabel 14). Gezien het lage gehalte aan ionen, is de berekende osmotische druk van het voedingswater voor en na KIEX zeer gering ( $\Delta\Pi < 0,001$  bar). Door het concentreren van het voedingswater zal de osmotische druk toenemen door de RO installatie. De concentratiefactor (CF) is een functie van de recovery, en bedraagt 4 bij een recovery van 75% en 20 bij een recovery van 95%. Ondanks deze significante verschillen in concentratiefactoren zal de osmotische druk aan de concentraatzijde nog steeds zeer gering zijn ( $\Delta\Pi < 0,1$  bar) en verwaarloosbaar zijn ten opzichte van de hydraulische druk van 12 bar en 8 bar voor respectievelijk het conventionele RO scenario en het 1-step RO scenario. Er wordt dus aangenomen dat dubbele KIEX geen invloed heeft op de (hydraulische) werkdruk van de RO installaties met dit type voedingswater (aanname II).

Tabel 14 Vereenvoudigde waterkwaliteit oppervlaktewater kamerik

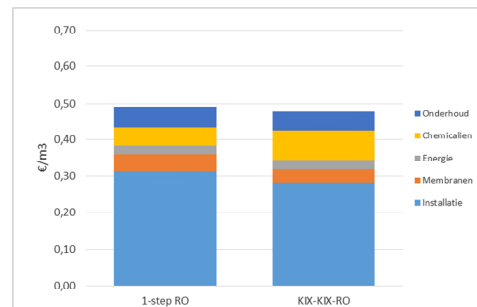
Parameter	Voedingswater	Na kationwisseling
Natrium (mg/L)	50	135
Calcium (mg/L)	75	0
Magnesium (mg/L)	12,5	12,5
Waterstofbicarbonaat (mg/L)	200	200
Chloride (mg/L)	75	75
Sulfaat (mg/L)	75	75

Tenslotte zal de voedingswatersamenstelling meer geconcentreerd zijn bij een hogere recovery. Dit geldt voor zouten, zoals hierboven is besproken, en voor organische stoffen in het voedingswater. Bij hogere organische stofconcentraties wordt meer (organische) vervuiling verwacht dat zal resulteren in een lagere RO flux. Dit effect zal dus sterker zijn na dubbele KIEX met een RO recovery van 95%. Aan de andere kant zal na deze dubbele KIEX het calcium (en magnesium) gehalte veel lager of nul zijn. Het is bekend dat calcium en in mindere mate ook magnesium complexen vormt met organische stoffen en het membraanoppervlak waardoor (organisch) vervuiling sterk toeneemt. Hierdoor wordt juist minder (organische) vervuiling verwacht na dubbele KIEX en een RO recovery van 95%, dat zal resulteren in een hogere RO flux. Welk effect dominant is, is zonder experimenteel onderzoek moeilijk te voorspellen voor dit specifieke watertype. Er wordt aangenomen dat het effect van complexvorming tussen

organische stoffen en het membraanoppervlak zwaarder weegt, en dat de flux na dubbele KIEX 25% hoger is (aanname III).



Figuur 22 CAPEX en OPEX van conventioneel scenario (UF-RO) met een zonder dubbele kationwisseling



Figuur 23 CAPEX en OPEX van 1-step RO scenario met een zonder dubbele kationwisseling

De totale kosten van het dubbele KIEX scenario zijn lager ( $0,62 \text{ €/m}^3$ ) dan die van het conventionele UF-RO scenario ( $0,66 \text{ €/m}^3$ ) (Figuur 22). De totale kosten met dubbele KIEX zijn circa 6% minder dan zonder dubbele KIEX, wat wel ruim binnen de onzekerheidsmarge (20-30%) valt van de gehanteerd kostensystematiek. Het overgrote deel (ca. 60-65%) van de kosten zitten in de installatiekosten van de UF en RO installaties. Door het toepassen van dubbele KIEX reduceren de UF en RO kosten per geproduceerd water omdat er meer wordt geproduceerd. Deze reductie weegt af tegen de additionele kosten van dubbele KIEX, ca.  $2 \times 0,03 \text{ €/m}^3$ .

De totale kosten van het dubbele KIEX scenario zijn verwaarloosbaar lager ( $0,48 \text{ €/m}^3$ ) dan die van het conventionele UF-RO scenario ( $0,49 \text{ €/m}^3$ ) (Figuur 23). De totale kosten met dubbele KIEX zijn slechts 2% minder dan zonder dubbele KIEX, wat ruim binnen de onzekerheidsmarge (20-30%) valt van de gehanteerd kostensystematiek. Door het toepassen van dubbele KIEX reduceren de RO kosten per geproduceerd water omdat er meer wordt geproduceerd. Deze reductie is ongeveer gelijk aan de additionele kosten van dubbele KIEX, ca.  $2 \times 0,03 \text{ €/m}^3$ .

De kostenberekeningen hangen sterk af van de gekozen aannamen. Vooral de aanname dat de flux 25% hoger is na dubbele KIEX is discutabel. Als er geen fluxverhoging plaatsvindt wordt er exact dezelfde kosten ( $0,66 \text{ €/m}^3$ ) berekend met en zonder dubbele KIEX voor het conventionele UF-RO scenario. Voor het 1-step RO scenario wordt een 14% kostenverhoging berekend met dubbele KIEX (nu  $0,55 \text{ €/m}^3$  i.p.v.  $0,48 \text{ €/m}^3$ ). Ook dit valt binnen de onzekerheidsmarge van de gehanteerd kostensystematiek.

Er wordt gesteld dat het plaatsen van een dubbele KIEX voor conventionele UF-RO en 1-step RO geen significante kostenstijging laat zien (waarbij de kosten voor reststroombehandeling niet is meegenomen). Wel wordt geadviseerd om de werkelijk te behalen flux en hydraulische drukken te bepalen in experimenteel onderzoek na dubbele KIEX. Verder is belangrijk om de kosten voor remineralisatie (calcietfiltratie versus toevoegen KIEX regeneraat) in een kostenvergelijking mee te nemen. Hiernaast spelen naast kosten, ook duurzaamheidsaspecten een rol, die zouden moeten mee worden genomen in een vergelijkende studie.

## 4 Conclusies en aanbevelingen

### 4.1 Conclusies

- Uit het uitgevoerde onderzoek naar het gebruik van kationwisseling (KIEX) voor de behandeling van grondwater met RO membraanfiltratie blijkt dat er mogelijkheden zijn om regeneraat te hergebruiken voor de remineralisatie. Door het combineren van een chelaat type (TP 207) en een zwakzure type KIEX (S8227) gevolgd door een standaard regeneratie wordt een scheiding verkregen tussen Ca-Mg enerzijds en Fe-Mn anderzijds en kan Ca-Mg apart worden opgevangen in de regeneraatstroom van de S8227.
- Het remineralisaat met S8227 regeneraat heeft een relatief hoog chloride en natrium gehalte in vergelijking met calciëfiltraat, maar voldoet voor beide stoffen nog wel aan de norm uit het Waterleidingbesluit. Daarnaast, omdat in het door de UT ontwikkelde proces het regeneraat wordt nabehandeld met AIEX waarmee Cl wordt uitgewisseld met HCO<sub>3</sub>, zal het uiteindelijke chloride gehalte beduidend lager zijn.
- Het blijkt echter ook dat AOX en THF wordt gemeten in het regeneraat van de S8227, deze stoffen zijn bij remineralisatie niet gewenst. Een (eenmalig geteste) nabehandeling met AKF verlaagde de concentratie AOX niet en het THF wel. De gemeten AOX concentratie was na verdunning met permeaat (tot 1 mmol/L THH) circa 6 µg/L en behoeft daarom nadere aandacht.
- De verwachte kosten voor toepassing in de praktijk van KIEX en RO worden geschat op 0,52 €/m<sup>3</sup>, gevolgd door capillaire nanofiltratie en RO (0,63 €/m<sup>3</sup>) en pelletontharding en RO (0,70 €/m<sup>3</sup>). Hiermee is de combinatie van KIEX-RO het goedkoopst van de onderzochte technieken. Het plaatsen van een dubbele KIEX voor conventionele UF-RO en 1-step RO is naar verwachting niet significant duurder onder de gestelde aannames.
- Vooral Mg lijkt met de gebruikte harstypen het minst goed te verwijderen en terug te winnen, terwijl Mg samen met Ca kan worden hergebruikt voor de remineralisatie.
- Opvallend is de aanwezigheid van BTEX, chloorbenzeen en toluen bij een eenmalige meting van calciëfiltraat, wat uit het calcië lijkt te komen. Het gebruikte permeaat bevatte lage concentraties aan cis 1,2-dichlooretheen en vinylchloride wat ook wordt teruggevonden in alle geremineraliseerde watertypen.
- De geteste gradiëntregeneratie leidde niet tot een gewenste scheiding tussen Ca-Mg en Fe-Mn en lijkt hierdoor niet succesvol te kunnen worden uitgevoerd. Mogelijk kan door het toepassen van andere typen ionenwisselaar wel succesvollere gradiëntregeneratie worden toegepast. Echter lijkt het beter eventueel vervolgonderzoek te richten op een combinatie van verschillende harstypen.

### 4.2 Aanbevelingen

De volgende aanbevelingen worden voorgesteld:

- Het uitvoeren van een uitgebreid pilotonderzoek waarbij de gecombineerde kationwisselaars worden gekoppeld aan een RO pilot en het RO permeaat wordt geremineraliseerd met (eventueel voorbehandeld) regeneraat.

- Het uitvoeren van een onderzoek waarbij wordt gekeken of de aanwezigheid van OMV's, AOX en andere ongewenste verbindingen kan worden voorkomen of dat deze stoffen eenvoudig kunnen worden verwijderd.
- Onderzoek naar andere typen kationwisselaars (bijvoorbeeld te regenereren met NaCl) waarbij een hogere opbrengst wordt verkregen voor Ca en met name Mg.
- Het verifiëren van de verwachte kosten voor toepassing in de praktijk door middel van het pilotonderzoek. Er wordt geadviseerd om met name de werkelijk te behalen flux en hydraulische druk van de RO te bepalen na dubbele KIEX.

## Bijlage I Literatuur

Gude, J.C.J., Schoonenberg Kegel, F., Van De Ven, W.J.C., De Moel, P.J., Verberk, J.Q.J.C., Van Dijk, J.C. (2011): Micronized CaCO<sub>3</sub>: A feasible alternative to limestone filtration for conditioning and (re)mineralization of drinking water? Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA, 60 (8), pp. 469-477.

Harmen D., E.R. Cornelissen (2018): Oppervlaktewater RO te Kamerik met minimale voorzuivering; Lab- en pilottesten oppervlaktewater 'De Grecht' te Kamerik 2017-2018. KWR 2018.090, oktober 2018

Salvador Cob, S., Yeme, C., Hofs, B., Cornelissen, E.R., Vries, D., Genceli Güner, F.E., Witkamp, G.J. Towards zero liquid discharge in the presence of silica: Stable 98% recovery in nanofiltration and reverse osmosis (2015) Separation and Purification Technology, 140, pp. 23-31.

Shenkute N.T. (2018): Ion exchange process for Ca and Mg recovery from anaerobic groundwater for RO remineralization. University of Twente, Faculty of Science and Technology, juli 2018.

Van der Veldt D., Heidekamp M., Van der Laan H. (2018): Remineralisatie van Reverse Osmosis-permeaat bij de productie van drinkwater. Water Matters H2O juni 2018, 8-11

Verweij, Jeroen (2018): Scheiden van verschillende kationen tijdens de regeneratie van een ionenwisselaar; Onderzoeksverslag. Oasen 21 juni 2018.

Waterleidingbesluit <https://wetten.overheid.nl/BWBR0030111/2018-07-01> geraadpleegd september 2019.



## Bijlage II Bepalingsmethode adsorptie isothermen

Te gebruiken materiaal:

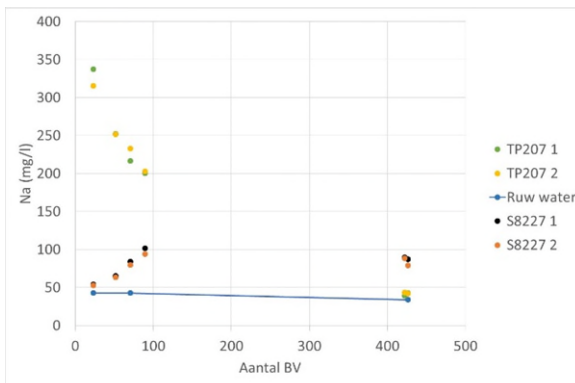
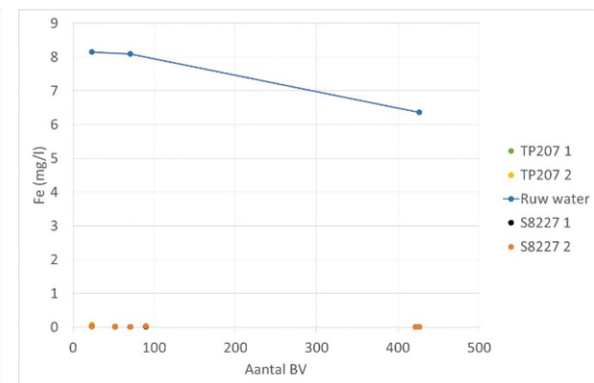
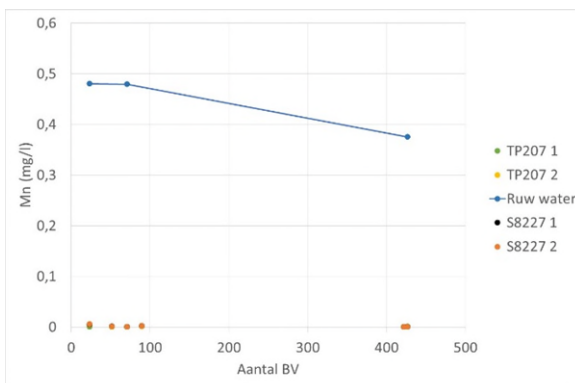
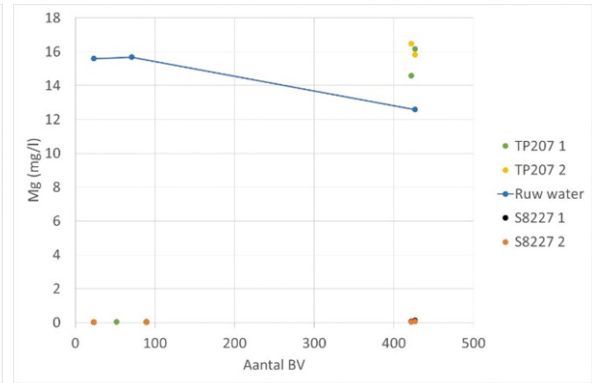
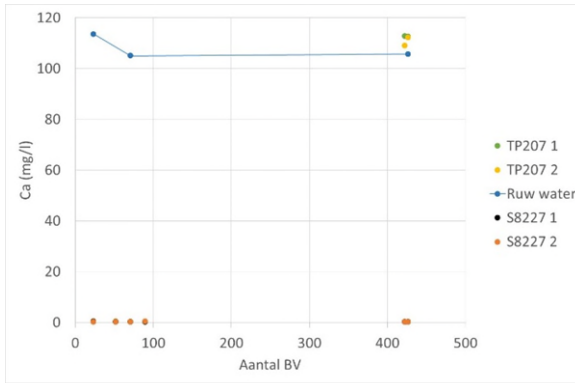
1. Tenminste 6 flessen (100 ml of 1 L) en 1 fles voor de blanco zonder adsorbens (100 ml of 1 L). Voor anaeroob water dienen de flessen luchtdicht te worden afgesloten. De flessen die voor onderhavig onderzoek zijn gebruikt waren 100 ml serum flessen met een rubberen dop en aluminium ring die kan worden dicht geknepen (zie Figuur 2).
2. 7 roervlo's (2 of 3 cm voor respectievelijk 100 ml of 1 L).
3. Roerplateau's voor minstens 6 flessen, de blanco hoeft niet perse te worden geroerd.
4. Adsorbens, aan de lucht gedroogd. NB: voor ionenwisselaars wordt vaak licht vochtig materiaal gebruikt zoals aangeleverd, voor actieve kool geldt dat dit volledig gedroogd moet zijn voor het afwegen.
5. Weegschalen (in mg-bereik en in kg-bereik).
6. Glovebox, zuurstofloos bij gebruik van anaeroob water.

Uitvoering van de adsorptie-isotherm

1. Spoel het glaswerk eerst voor met kleine hoeveelheden 10% HCl, gevolgd door ultra zuiver water, of gebruik eventueel een laboratorium vaatwasser welke gebruik maakt van een zuurspoeling. De zuurspoeling dient voor verwijdering van eventuele resten van metalen aan de glaswand van de fles.
2. Voeg de roervlo's toe aan elke fles, weeg elke fles.
3. Weeg hierna de 6 oplopende massa's adsorbens af.
4. Voeg de adsorbentia aan de flessen toe met ~ 10 ml ultrazuiver water of weeg ze direct in de flessen zonder ultrazuiver water toe te voegen. Voeg voor de blanco ook dezelfde hoeveelheid ultrazuiver water toe als dit met het adsorbens is gedaan. Hiermee wordt het adsorbens bevochtigd.
5. Weeg de flessen met dop, roerder, adsorbens en ultrazuiver water.
6. Voeg het te onderzoeken water (100 ml of 1 l) toe aan de flessen.
  - a. Voor anaeroob water, bij voorkeur uit te voeren op de locatie waar het water wordt onttrokken: blaas 1 min puur stikstof via een naald door het flesje, vul hierna het flesje met water terwijl nog steeds stikstof wordt geblazen. Plaats de dop en krimper, blaas hierna nog 1 min stikstof via de naald die door de dop is geprikt en een naald voor de afvoer van het gas. Eventueel kan 100 mg/L natriumbisulfiet worden gedoseerd om het eventuele zuurstof direct chemisch om te zetten.
7. Weeg de flessen opnieuw met inhoud.
8. Noteer alle massa's en gebruik deze om de totale hoeveelheid onderzocht water en adsorbens te bepalen.
9. Plaats de flessen op de roerplateau's, gebruik een rustige rotatie frequentie om beschadiging van de korrels door de roervlo's te voorkomen (adsorbens ligt bij voorkeur verspreid aan de buitenrand van de fles).
  - a. Voor anaeroob water: plaats het roerplateau met flessen in een Glovebox en maak deze zuurstofloos volgens de aanwijzingen van de

- fabrikant. Laat de Glovebox gedurende de standtijd van het experiment doorstromen met stikstof om contact met zuurstof te voorkomen.
10. Na het bereiken van de gewenste adsorptietijd (wanneer verwacht wordt dat het evenwicht wordt bereikt, voor deze experimenten is 1 week aangehouden), filtreer het water uit de flesjes over 0,45  $\mu\text{m}$  filters en breng de monsters naar het laboratorium (voor metalen is zuur aan het monster gedoseerd).
    - a. Voor anaeroob water: leg alle benodigdheden voor de filtratie en monsterneming in de Glovebox en breng deze weer naar zuurstofloos. Voer dan de filtratie en monsterneming uit in de zuurstofloze omgeving om oxidatie van Fe en Mn te voorkomen.

# Bijlage III Doorbraakcurves bij herhaling experimenten



## Bijlage IV Overzicht gemeten extra stoffen in het regeneraat

1,1,1-Trichloorethaan	2-methyl-4-chloorfenoxycarboxylzuur (MCPB)
1,1,2,2-Tetrachloorethaan	3-chloormethylbenzeen
1,1,2-Trichloorethaan	4-(2,4-dichloorfenoxycarboxyl) carboxylzuur (24DB)
1,1-Dichloorethaan	4-6-Dinitro o-cresol (DNOC)
1,1-Dichlooretheen	4-Chloorfenoxycarboxylzuur(4-CPA)
1,1-Dichloorpropaan	4-Chloormethylbenzeen
1,1-Dichloorpropeen	Acetochloor(ESA)
1,2,3-Trichloorbenzeen	Adsorbeerbare Organische Halogenen (AOX)
1,2,3-Trichloorpropaan	Alachloor(ESA)
1,2,3-Trimethylbenzeen	Amidosulfuron
1,2,4-Trichloorbenzeen	Bentazon
1,2,4-Trimethylbenzeen	Benzeen
1,2-Dibroomethaan	Biphenyl
1,2-Dichloorbenzeen	Bromacil
1,2-Dichloorethaan	Bromoxynil
1,2-Dichloorpropaan	Broomchloormethaan
1,2-Dimethylbenzeen (o-Xyleen)	Broomdichloormethaan
1,2-Ethylmethylbenzeen	BTEX
1,3- + 1,4-Dimethylbenzeen (m+p-Xyleen)	Calcium (Ca), na aanzuren
1,3,5-Trichloorbenzeen	Chloorbenzeen
1,3,5-Trimethylbenzeen	Chlooretheen (Vinylchloride)
1,3-Dichloorbenzeen	Chloride
1,3-Dichloorpropaan	Chroom (Cr), na aanzuren
1,3-Ethylmethylbenzeen	cis + trans 1,2-Dibroometheen
1,4 Dioxaan	cis + trans 1,3-Dichloorpropeen
1,4-Dichloorbenzeen	cis 1,2-Dibroometheen
1,4-Ethylmethylbenzeen	cis 1,2-Dichlooretheen
1-methyl-4-isopropylbenzeen (p-Cymene)	cis 1,3-Dichloorpropeen
2,2,5,5-tetramethyltetrahydrofuraan	Cobalt (Co), na aanzuren
2,3+3,4-Dichloormethylbenzeen	Cyclohexaan
2,4+2,5+2,6-Dichloormethylbenzeen	Cyclohexeen
2,4-dichloorfenoxycarboxylzuur (24DP)	Cyclohexyl-isothiocyanate
2-4-5 trichloorfenoxycarboxylzuur (24ST)	Dibroomchloormethaan
2-4-5-Trichloorfenoxycarboxylzuur (24STP)	Dicamba
2-4-Dichloorfenoxycarboxylzuur (24D)	Dichloormethaan
2-chloormethylbenzeen	Di-isopropylether
2-Chloorpropeen	Dinoseb
2-methyl-4-chloorfenoxycarboxylzuur (MCPA)	Dinoterb

Ethyl tertiär-butyl ether (ETBE)	Triclopyr
Ethylbenzeen	Zink (Zn), na aanzuren
Fenyletheen	
Flufenacet (ESA)	
Flufenacet (OA)	
Fluroxypyr	
Hexachloorbutadieen	
Hexachloorethaan	
Ijzer (Fe), na aanzuren	
Indene	
Isopropylbenzeen	
Magnesium (Mg), na aanzuren	
Mangaan (Mn), na aanzuren	
MCPP	
Methylbenzeen (Tolueen)	
Methylisothiocyanaat	
MTBE	
Naftaleen	
Natrium (Na), na aanzuren	
n-Butylbenzeen	
Nikkel (Ni), na aanzuren	
Propylbenzeen	
Sec-Butylbenzeen	
Som tetra- + trichlooretheen	
Som THM als chloroform (Zwemwaterwet)	
Som Trihalomethanen	
Sulcotrione	
Tembotrione	
Tert-Butylbenzeen	
Tertiair Butanol	
Tertiair-amyl methyl ether	
Tetrachlooretheen	
Tetrachloormethaan	
Tetrahydrofuraan	
Tetrahydrothiofeen	
Topramezone	
trans 1,2-Dibroometheen	
trans 1,2-Dichlooretheen	
trans 1,3-Dichloorpropeen	
Tribroometheen	
Tribroommethaan	
Trichlooretheen	
Trichloorfluormethaan	
Trichloormethaan	

