

BTO 2021.053 | Oktober 2021

## **BTO** rapport

VO kraamkamer: elektrochemische  
zuiveringsprocessen



## VO kraamkamer: elektrochemische zuiveringsprocessen

Efficiënte zuivering van doelstoffen middels elektrochemische technieken

### BTO 2021.053 | Oktober 2021

#### Opdrachtnummer

402045-183

#### Projectmanager

Ing. Erwin Beerendonk

#### Opdrachtgever

BTO - Verkennend onderzoek

#### Auteur(s)

Luuk de Waal, MSc.

#### Kwaliteitsborger(s)

Prof. dr. ir. Emile Cornelissen

#### Verzonden naar

Dit rapport is verspreid onder BTO-participanten.

Een jaar na publicatie is het openbaar.

#### Keywords

Elektrochemische zuiveringstechnieken, toekomstige zuivering, opkomende stoffen, nitraat, PFAS

Jaar van publicatie  
2021

Meer informatie  
L. de Waal, MSc  
T 0306069551  
E [luuk.de.waal@kwrwater.nl](mailto:luuk.de.waal@kwrwater.nl)

PO Box 1072  
3430 BB Nieuwegein  
The Netherlands

T +31 (0)30 60 69 511  
F +31 (0)30 60 61 165  
E [info@kwrwater.nl](mailto:info@kwrwater.nl)  
I [www.kwrwater.nl](http://www.kwrwater.nl)

**KWR**

Oktober 2021 ©

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevens bestand, 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.

# BTO Managementsamenvatting

## Efficiënte zuivering van doelstoffen middels elektrochemische technieken

**Auteur(s)** Luuk de Waal, MSc.

Door scheiding van geladen en ongeladen organische microverontreinigingen te bewerkstelligen door toepassing van de elektriciteit-gedreven zuiveringstechniek capacitieve de-ionisatie (CDI) kunnen de nageschakelde (geavanceerde) zuiveringstechnieken efficiënter en/of doelgerichter worden ingezet. Bovendien wordt een groot deel organische microverontreinigingen verwijderd door adsorptie/elektrochemische reacties. Diverse andere door elektriciteit gedreven zuiveringsprocessen zijn in ontwikkeling, maar zijn nog niet rijp voor toepassing op praktijkwater en -schaal.

### **Aanpak: Inventarisatie, afwegingskader & praktijktest**

Elektrochemische zuiveringstechnieken worden in de huidige drinkwaterzuivering niet op grote schaal toegepast, maar ontwikkelen zich in een hoog tempo. Uit het literatuuroverzicht van elektro-redox, elektro-membraan en elektro-immobilisatie-technieken zijn anodische oxidatie (geavanceerde oxidatie), capacitieve de-ionisatie en elektrocoagulatie qua technology-readiness-level (TRL) het hoogst ingeschat. Voor capacitieve de-ionisatie is experimenteel een proof-of-principle vastgesteld voor scheiding van geladen en ongeladen organische microverontreinigingen (nieuw) en nitraat (bekend).

### **Belang: Geavanceerde zuivering voor opkomende stoffen**

Om opkomende stoffen tot op enkele nanogrammen per liter efficiënt te kunnen blijven verwijderen zullen scheidingstechnieken voor concentratieverhoging van deze stoffen voor (kosten)effectieve zuivering in toenemende mate toegepast worden. Elektrochemische zuiveringstechnieken passen in een duurzame waterzuivering omdat ze gebruik maken van elektriciteit als drijvende kracht, meerdere zuiveringsprocessen plaatsvinden in één proces (bijvoorbeeld: filtratie gecombineerd met oxidatie) en geen/minder chemicaliëngebruik hebben ten opzichte van conventionele processen.

### **Resultaten: Proof-of-principle voor 21 drinkwater-relevante organische microverontreinigingen**

Er zijn diverse elektro-redox, elektro-membranen en elektro-immobilisatie technieken in ontwikkeling op labschaal die potentie hebben voor (in)directe elektrochemische verwijdering van organische microverontreinigingen. De onderzoeksresultaten van de praktijktest laten zien dat ongeladen en geladen organische microverontreinigingen door behandeling met capacitieve de-ionisatie gescheiden kunnen worden. Bovendien wordt een groot deel van de organische microverontreinigingen verwijderd door adsorptie/elektrochemische reacties. Het verdient de aanbeveling om middels duurtesten deze reacties verder te valideren.

### **Toepassing: Effectieve verwijdering opkomende stoffen**

Door toepassing van capacitieve de-ionisatie kunnen geladen organische microverontreinigingen (bijvoorbeeld PFAS) selectief verwijderd worden naar een deelstroom, waardoor nageschakelde (geavanceerde) zuiveringstechnieken mogelijk effectiever / efficiënter ingezet kunnen worden.

### **Het Rapport**

Dit onderzoek is beschreven in het rapport *VO kraamkamer: elektrochemische zuivering* (BTO-2021.056).

# Samenvatting

Stijgende concentraties van onder andere organische microverontreinigingen (OMV's) in drinkwaterbronnen is een ongewenste ontwikkeling waar vrijwel ieder waterbedrijf vroeg of laat mee te maken zal krijgen. Traditioneel vindt verwijdering van OMV's tijdens het drinkwaterproductie-proces met name plaats door adsorptie aan actieve kool en afscheiding door membraanfiltratie. Afbraak van OMV's vindt echter hoofdzakelijk plaats in biologisch actieve zuiveringsstappen (biologisch actieve zandfilters, biologisch actief kool) en bij toepassing van geavanceerde oxidatie technieken. In de huidige waterzuiveringen wordt veelal een combinatie van (geavanceerde) zuiveringstechnieken ingezet om de hoge kwaliteit van het Nederlandse drinkwater te kunnen (blijven) garanderen.

Elektrochemische zuiveringstechnieken, technieken die elektriciteit gebruiken om opgeloste vervuiling uit water te verwijderen, worden niet op grote schaal toegepast in de drinkwaterzuivering maar ontwikkelen zich in een hoog tempo. Potentiële voordelen van elektrochemische zuiveringstechnieken ten opzichte van klassieke zuiveringstechnieken zijn een lager energie- en chemicaliën verbruik, minder slibvorming, flexibele inzet (elektrische aan/uit knop) en gecombineerd verloop van oxidatie/reductie en verwijdering van componenten in één processtap. Elektrochemische zuiveringstechnieken zijn bovendien goed te combineren met duurzame energiebronnen zoals zon en wind. De processen beschreven in de literatuur kunnen worden onderverdeeld in een drietal categorieën:

- Elektro-redox gerelateerde processen  
processen waarbij middels een elektrische potentiaal reactieve moleculen worden gegenereerd, welke vervolgens vervuilingen in het water kunnen afbreken
- Elektro-membraan gerelateerde processen  
processen waarbij op het membraanoppervlak waar scheiding plaatsvindt gelijktijdig ook elektrisch-gedreven transportfenomenen en/of elektrochemische reacties plaatsvinden
- Elektro-immobilisatie gerelateerde processen  
processen waarbij een elektrische potentiaal gebruikt wordt om geladen deeltjes in een waterstroom tijdelijk te immobiliseren en daarmee te verwijderen uit de waterstroom

De literatuurstudie resulteerde in een tiental elektrochemische zuiveringstechnieken welke zijn beoordeeld op technology readiness level (TRL), relevantie voor de watersector en de mate van vernieuwendheid. Een drietal technieken zijn ingeschat op TRL niveau 6 of hoger, te weten anodische oxidatie – geavanceerde oxidatie, capacitieve de-ionisatie en elektrocoagulatie (voor afvalwaterbehandeling). Op basis van geldende financiële randvoorwaarden van het project en commerciële beschikbaarheid van een pilot-schaal test-unit (0.1 – 1 m<sup>3</sup>/uur) is capacitieve deionisatie (CDI) geselecteerd voor de experimentele fase in dit project.

Bij toepassing van capacitieve deionisatie stroomt het te behandelen water tussen twee elektroden door, gescheiden door een tweetal ion-selectieve membranen. Door een elektrische spanning aan te brengen op beide elektroden, worden negatief geladen ionen door het anion-selectieve membraan naar de positief geladen elektrode getrokken en worden positief geladen ionen door het kation-selectieve membraan naar de negatief geladen elektrode getrokken. Door (elektro)-statische interacties met de elektrode(n) en/of ion-selectieve membranen in de CDI module worden opgeloste zouten tijdelijk geïmmobiliseerd. In hoeverre dit principe ook werkt voor geladen organische stoffen is experimenteel onderzocht gebruikmakend van een cocktail van 21 OMV's die relevant zijn voor de Nederlandse watersector die met één enkele analysetechniek geanalyseerd konden worden.

Wanneer de vrachten OMV's in de voedings-, product- en regeneraatsroom worden vergeleken, valt op dat de massabalans niet klopt; dit duidt op interne adsorptie van de OMV's aan/in het materiaal van de CDI module en/of elektrochemische afbraak van de stof tijdens de passage door de CDI module. Voor de componenten

Tetrabutylammonium, Dimethylaminoantipyrine, Acesulfaam, Propranolol, Perfluorooctaanzuur (PFOA; component die valt onder verzamelnaam PFAS), Amidotrizoïne zuur, Fenoterol, Erythromycine A, Benzafibraat en Gabapentine geldt dat de aangetroffen vracht voor >70%-99% in de regeneraatstroom is aangetroffen. In het algemeen kan gesteld worden dat voor alle elektrostatisch geladen OMV's tijdens behandeling geldt dat ze hoofdzakelijk in de regeneraatstroom terechtkomen en dat ruim meer dan de helft van de neutrale OMV's slechts in licht verhoogde concentratie in de regeneraatstroom terechtkomen. Hiermee is een voorlopig proof-of-principle geleverd voor de vraag of de CDI techniek ook toepasbaar is op geladen organische stoffen in plaats van enkel zouten.

Uit de resultaten blijkt dat de vracht aan nitraat die in de voeding aanwezig is voor slechts 10% teruggevonden wordt in de gesommeerde vracht van nitraat in de product- en regeneraatstroom. Uit de verhouding tussen de vracht in de product- en regeneraatstroom blijkt echter dat het overgrote deel van het nitraat (circa 93%) zich in de regeneraatstroom bevindt. Aangenomen dat er geen (elektro)chemische reactie met het nitraat plaatsvindt in de CDI module waarbij het nitraat omgezet en/of permanent geïmmobiliseerd wordt, wordt nitraat deels tijdelijk geïmmobiliseerd en succesvol (gedeeltelijk) gemobiliseerd tijdens de regeneratie fase van de CDI cyclus.

Een voorlopig proof-of-principle voor toepassing van CDI voor de verwijdering van OMV's uit drinkwater is gegeven voor de gebruikte CDI instellingen en ondanks het verschil in vracht van de voeding ten opzichte van het product- en regeneraatstroom vastgesteld. Aanvullend onderzoek is nodig om vast te stellen of de aangetoonde verwijderingspotentie van CDI voor OMV's (bij drie aaneengesloten 20L batch-testen van circa 6 minuten per test) ook stand houdt bij langdurige(re) toepassing van de techniek. Aanbevolen wordt om in een vervolgonderzoek duurtesten uit te voeren, waarbij de CDI module in evenwicht komt met de voedingsconcentratie. Ook moet getest worden in hoeverre de CDI module zijn werking behoudt wanneer er efficiëntere CDI proces-instellingen worden gekozen met het oog op waterbehandelingsefficiëntie. Naast OMV verwijdering kan CDI mogelijk ook worden ingezet als scheidingstechniek: een zoutarme productstroom met ongeladen (neutrale) OMV's en een zout-rijke regeneraatstroom met (positief dan wel negatief) geladen OMV's. Deze scheiding kan gunstig zijn met het oog op doelgerichte nageschakelde (geavanceerde) zuivering.

# Inhoud

BTO 2021.053   Oktober 2021	0
VO kraamkamer: elektrochemische zuiveringsprocessen	0
<b><i>BTO Managementsamenvatting</i></b>	<b>1</b>
<b>Samenvatting</b>	<b>1</b>
<b>Inhoud</b>	<b>3</b>
<b>1 Inleiding</b>	<b>4</b>
<b>2 Literatuuroverzicht</b>	<b>6</b>
2.1 Elektro-redox gerelateerde processen	7
2.1.1 Elektro-Fenton	7
2.1.2 Anodische oxidatie	8
2.2 Elektro-membranen gerelateerde technieken	8
2.2.1 Elektro-filtratie membranen	9
2.2.2 Elektro-actieve membranen	11
2.3 Elektro-immobilisatie gerelateerde technieken	11
2.3.1 Capacitieve technieken	11
2.3.2 Pseudo-capacitieve technieken	13
2.3.3 Elektro-coagulatie	13
<b>3 Afwegingskader praktijktest</b>	<b>14</b>
<b>4 CDI praktijkproef</b>	<b>16</b>
4.1 Achtergrond CapDI DiUse systeem	16
4.2 Selectie microverontreinigingen	17
4.3 Materialen en methoden	18
4.4 Resultaten en discussie	20
4.4.1 Verwijdering van organische microverontreinigingen	20
4.4.2 Verwijdering van nitraat	26
<b>5 Conclusies, aanbevelingen &amp; outlook</b>	<b>28</b>
<b>6 Referenties</b>	<b>30</b>
<b>7 Bijlagen / Appendix</b>	<b>34</b>
I Overzichtstabel literatuur elektro-redox	34
II Technology readiness levels	40
III Protocol OMV verwijderingstesten	41
IV Instellingen Voltea CapDI DiUse systeem	43
V OMV analyserapport LMC KWR	44
VI Totaallading OMV's – resultaten Chemicalize	49

# 1 Inleiding

Oppervlaktewater en bronnen voor drinkwater bevatten steeds meer verschillende verontreinigingen in toenemende concentraties waaronder organische verontreinigingen (bijv. medicijnresten en gewasbeschermingsmiddelen), bodemverontreinigingen, zouten (vanwege verzilting) en nitraat-gerelateerde parameters [1]. In veel gevallen is niet bekend welke stoffen er precies voorkomen, hoewel zogenaamde “non target” analysetechnieken steeds meer stoffen identificeren [2], [3]. Er zijn zuiveringstechnieken beschikbaar die de organische micro verontreinigingen (in het vervolg kortweg “OMV’s”) kunnen verwijderen of afbreken. Traditioneel vindt verwijdering van deze stofgroep met name plaats door adsorptie aan actieve kool en door membraanfiltratie (nanofiltratie, omgekeerde osmose). Afbraak van OMV’s vindt voornamelijk plaats in biologisch actieve zuiveringsstappen zoals biologische actieve zanden/of koolfilters en bij toepassing van geavanceerde oxidatie technieken (voornamelijk  $O_3/H_2O_2$ ,  $UV/H_2O_2$ ,  $UV/O_3$  en  $O_3/H_2O_2/UV$ ) [2]. Een veel gehoorde uitspraak binnen de drinkwaterbehandeling is ‘eerst voorkomen, dan verwijderen en dan afbreken’: over het algemeen krijgt dus de verwijdering (verplaatsing van voeding naar concentraatstroom) van verontreinigingen de voorkeur boven afbraak. Redenen hiervoor zijn dat afbraak middels geavanceerde oxidatieprocessen vaak vrij veel energie kost (dezelfde orde grootte als bij membraanfiltratie, maar duidelijk hoger dan van filtratie over actieve kool), en er (vaak onbekende) bij- en transformatieproducten gevormd kunnen worden. Verwijdering van verontreinigingen is echter niet altijd een optie omdat sommige, goed wateroplosbare verbindingen, moeilijk adsorberen aan bijvoorbeeld actieve kool, of te klein en te wateroplosbaar zijn om ze met behulp van membranen gemakkelijk te kunnen verwijderen. Recente voorbeelden van lastig te verwijderen stoffen zijn de verontreiniging van oppervlaktewater met pyrazool (een klein molecuul, slecht verwijderbaar met membranen) of GenX (slechte adsorptie aan actieve kool). Bovendien leveren adsorptie en membraanfiltratie ook specifieke problemen op, omdat het adsorptie oppervlak van de kool op den duur vol raakt, en omdat toepassing van membraanprocessen leidt tot de vorming van concentraat, dat nabehandeling en/of een lozingsvergunning vraagt. Kortom: een zogenaamde “silver bullet” technologie voor verwijdering van verontreinigingen bestaat tot op heden niet en het is meestal een combinatie van (geavanceerde) zuiveringstechnieken die ervoor zorgt dat het Nederlandse drinkwater van hoge kwaliteit is en blijft.

Momenteel zijn er veel ontwikkelingen op het gebied van elektrochemische processen die mogelijk toegepast kunnen worden voor OMV-verwijdering [4], hetgeen de primaire focus is van dit onderzoek. Dit naast diverse andere elektrochemische toepassingen in drinkwaterzuiveringsprocessen zoals de behandeling van concentraatstromen door selectieve verwijdering van lozings-kritische parameters en/of terugwinning van waardevolle componenten [5]–[9]. Het gaat dan om elektrocoagulatie/-floculatie, elektrodialyse, elektro-oxidatie, toepassing van elektrisch geleidende membranen en elektro-immobilisatie technieken. Hoewel de technieken tot op heden meestal nog niet op full-scale worden toegepast in de drinkwaterzuivering, lijken ze op lab- en pilotschaal veelbelovend. Voordelen van elektrochemische zuiveringstechnieken zijn onder andere dat ze gebruik maken van elektriciteit als drijvende kracht, er meerdere zuiveringsprocessen plaats kunnen vinden in één proces en er geen/minder chemicaliëngebruik nodig is ten opzichte van conventionele processen. Zo vindt bijvoorbeeld zowel filtratie en (geavanceerde) oxidatie plaats in een elektrochemisch membraanproces en wordt er dichter en sneller bezinkbaar slib geproduceerd zonder chemicaliën-dosering en -opslag bij elektrocoagulatie ten opzichte van klassieke coagulatietechnieken. Elektrochemische processen hebben mogelijk potentie om probleemstoffen aan te pakken (bijvoorbeeld perfluorverbindingen, röntgencontrastmiddelen), die met andere zuiveringstechnieken moeilijker te verwijderen zijn vanwege het gebruik van elektriciteit als drijvende kracht. Ze kunnen dan ook ingezet worden als tijdelijke en/of flexibele barrière als er bijvoorbeeld een calamiteit met een specifieke probleemstof optreedt. Elektrochemische zuiveringstechnieken zijn bovendien goed te combineren met duurzame energiebronnen zoals zon en wind.

In dit onderzoek is middels een beknopt overzicht van recente overzichtsartikelen de huidige stand van bovengenoemde elektrochemische zuiveringstechnieken in kaart worden gebracht. Vervolgens is er voor een



veelbelovend elektrochemisch zuiveringsproces een haalbaarheidsstudie uitgevoerd aan de hand van laboratoriumschaalexperimenten voor de zuivering van specifieke probleemstoffen (primaire focus: organische microverontreinigingen, secundaire focus: nitraat). De eerste ervaringen die zijn opgedaan met deze techniek en de daarop gebaseerde inschatting van de potentie van deze techniek zijn verwerkt in deze rapportage.

## 2 Literatuuroverzicht

In dit onderzoek is een grove indeling gemaakt van de hierboven genoemde elektrisch gedreven processen in drie categorieën:

- Elektro-redox gerelateerde processen:  
processen waarbij middels een elektrische potentiaal reactieve moleculen worden gegenereerd, welke vervolgens vervuilingen in het water kunnen afbreken
- Elektro-membraan gerelateerde processen:  
processen waarbij op het membraanoppervlak waar scheiding plaatsvindt gelijktijdig ook elektrisch-gedreven transportfenomenen en/of elektrochemische reacties plaatsvinden
- Elektro-immobilisatie gerelateerde processen:  
processen waarbij een elektrische potentiaal gebruikt wordt om geladen deeltjes in een waterstroom tijdelijk te immobiliseren en daarmee te verwijderen uit de waterstroom

Elektrocoagulatie/-flocculatie valt in de categorie elektro-immobilisatie gerelateerde processen. Aangezien elektrocoagulatie/-flocculatie reeds in een parallel-lopend TKI onderzoek wordt onderzocht [10], is dit specifieke elektrisch gedreven proces in deze studie buiten beschouwing gelaten. In de hieronder volgende drie paragrafen worden die drie bovenstaande categorieën elektrisch gedreven processen behandeld.

In de SCOPUS database is gezocht op overzichtsartikelen over de hierboven beschreven verschillende typen elektrisch gedreven processen die gepubliceerd zijn in 2019 of 2020. Er is geselecteerd op deze twee jaartallen vanwege 1) de sterke focus op recente ontwikkelingen van elektrochemische zuiveringstechnieken en 2) het feit dat de trendalert (die deze studie in zekere zin opvolgt) is geschreven in 2019 [4]. In Tabel 1 zijn de gebruikte zoektermen, de datum waarop de zoekopdracht is uitgevoerd, het totaal aantal hits en het uiteindelijke aantal geselecteerde artikelen weergegeven. De eerste selectie van artikelen heeft hoofdzakelijk plaatsgevonden op basis van de ingeschatte relevantie voor drinkwaterzuivering en/of verwijdering van organische micro verontreinigingen (OMVs) van de titel en de samenvatting van de artikelen. Vervolgens is de inhoud van deze grove eerste selectie artikelen gescand voor definitieve selectie.

Tabel 1: Overzicht van gebruikte zoektermen en resultaten in de SCOPUS database

Gebuurkte zoekterm	Datum zoekopdracht	Totaal aantal hits	Geselecteerde artikelen
<i>Electro oxidation review</i>	24-3-2020	71	12
<i>Electro membrane review</i>	25-3-2020	39	2
<i>Capacitive deionisation review</i>	26-3-2020	30	12

## 2.1 Elektro-redox gerelateerde processen

Tijdens elektro-redox gerelateerde processen vindt afbraak en/of omzetting van een bepaalde stof plaats middels reductie- en/of oxidatiereacties, waarbij de drijvende kracht geleverd wordt door elektriciteit. In de literatuur wordt dan ook naar deze processen verwezen middels de term “electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs)”. Twee van deze EAOPs, namelijk ‘elektro-Fenton’ en ‘anodic oxidation’ zijn in het bijzonder veelbelovend [11]. In de onderstaande paragrafen worden de belangrijkste vindingen uit de literatuur voor deze twee EAOPs samengevat. Een overzicht van de meest belangrijke conclusies per artikel is te vinden in Hoofdstuk 7 – bijlage I.

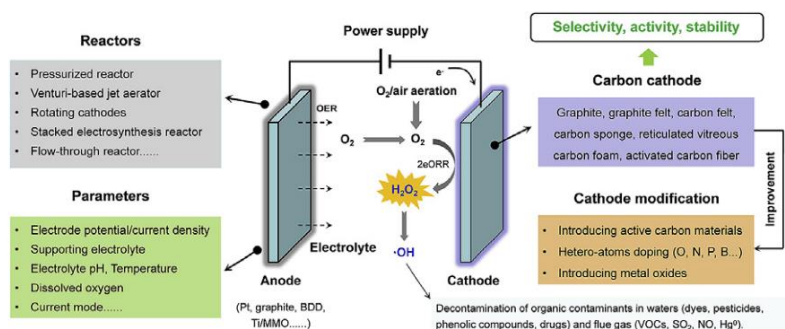
### 2.1.1 Elektro-Fenton

Bij het originele Fenton proces worden hydroxyl-radikalen en driewaardige ijzerionen gevormd door reactie tussen waterstofperoxide en een tweewaardig ijzerion in een zure oplossing (pH = 3). Deze hydroxyl-radikalen zijn in staat stabiele organische verbindingen (gedeeltelijk) af te breken. Daarnaast worden in aanwezigheid van waterstofperoxide de gevormde driewaardige ijzerionen weer terug omgezet in tweewaardige ijzerionen, zodat de afbraak van organische moleculen kan blijven doorgaan zolang er waterstofperoxide aanwezig is.

In het elektro-Fenton proces wordt de afbraak van OMV's in de bulk oplossing uitgevoerd door Fenton reagentia (hydroxyl-radikaal en peroxide-radikaal gevormd in aanwezigheid van ijzer als katalysator uit een waterstofperoxide-houdende oplossing) die geheel of gedeeltelijk gegenereerd zijn door reacties aan het elektrode-oppervlak (kathode) [12]. Waterstofperoxide wordt gevormd middels reductie van zuurstof aan de kathode van de elektrochemische cel, waardoor de noodzaak voor transport- en dosering van waterstofperoxide wegvalt [13]. Een schematisch overzicht van elektrochemische hydroxyl-radikaal formatie en daaraan gerelateerde processen, parameters en onderzoeksvelden is te zien in Figuur 1 [14]. Het huidige onderzoek richt zich met name op:

- verdere ontwikkeling van koolstof elektroden voor selectieve waterstofperoxide productie [14], [15] via het zogenaamde “2-electron oxygen reduction reaction” (ORR) proces [11], [14]
- verwerking van heterogene katalysatoren in het kathode-materiaal voor elektro-Fenton(-achtige) reacties bij neutrale pH [13], [16]
- ontwerp en optimalisatie van praktijk-reactoren [14], [17], [18] en elektroden [14], [17]
- synergetische combinaties van elektro-Fenton technologie met ozon, ultrasoon geluid, bestraling met licht en biologie-geassisteerde afbraak [16], [18]–[20]
- de invloed van chemische compositie van de te behandelen vloeistof [11], [14], [21]

Een zogenaamde “ijzer-nikkel schuim kathode” lijkt op basis van de gescande artikelen één van de meest veelbelovende kathodematerialen voor verwijdering van OMV's bij neutrale pH vanwege een veelbelovende degradatie efficiëntie van een model-stof (phenol) met aromatische koolstofverbindingen (phenyl-groepen zijn stabiel dan non-aromatische koolstofverbindingen voor oxidatie) en een verhoogde chemische en elektrochemische productie van waterstofperoxide [13], [22]. Voorbeelden van commerciële toepassingen van onder andere elektro-fenton en anodische oxidatie worden genoemd in de literatuur [16]. Doelstofgroepen voor verwijdering middels EAOP's zijn kleurstoffen, medicijn(resten) en drugs, kunstmest, pesticiden en insecticiden, oppervlakte-actieve stoffen, perfluorverbindingen (PFAS) en bacteriën [11], [14]–[16], [21], [23].



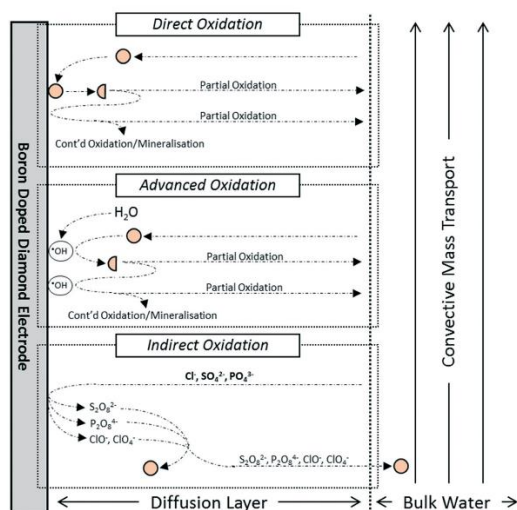
Figuur 1: Overzicht van elektrochemische hydroxyl-radikaal formatie en daaraan gerelateerde processen en parameters [14]

### 2.1.2 Anodische oxidatie

In dit elektrochemische proces worden organische stoffen op de oppervlakte van de anode afgebroken door “direct electron transfer (photo) electro-catalytic oxidation”, (P)ECO, ‘direct oxidation’) en door reactie met hydroxyl-radikalen (electrochemical anodic oxidation, EAO, geavanceerde oxidatie) [12], [24]. Deze (hydroxyl-) radikalen worden gevormd door oxidatie van water aan het oppervlak van een anode [11], [17]. Een overzicht van de mechanismen onderliggend aan radicaalvorming is gegeven in Figuur 2 [15]. Deze radikalen reageren met de in de oplossing aanwezige organische stoffen waarbij deze worden afgebroken. Een veel gebruikt en onderzocht anodemateriaal is de zogenaamde boron-doped diamond (BDD) elektrode vanwege zijn hoog katalytisch vermogen voor de vorming van hydroxyl-radikalen [11]. Hoewel het tot op heden uitgevoerde onderzoek zich met name heeft gefocust op afbraak van OMV's in een afvalwater matrix, neemt de behoefte aan toepassingen voor drinkwaterbereiding toe [15], bijvoorbeeld vanwege de veranderende kwaliteit van drinkwaterbronnen [1]. Toekomstig onderzoek richt zich met name op:

- verdere ontwikkeling van koolstof elektroden (stabiel in tijd en/of wijdere pH-range, hogere radicaalproductie, selectievere radicaal-productie) voor selectieve hydroxyl-radicaal productie [11]
- ontwerp en optimalisatie van praktijk-reactoren [17] en elektroden [11], [15] om het proces op grote(re) schaal te kunnen bedrijven
- synergetische combinaties van anodic oxidation technologie met bestraling met licht (verhoogde radicaal-productie) [12]
- oxidantvorming voor verwijdering in de bulk van de oplossing (niet zijnde hydroxyl-radikalen, ‘indirect oxidation’) [15]
- de invloed van chemische samenstelling van de te behandelen vloeistof [11] om de invloed van de watermatrix te bepalen op de efficiëntie van de processen

Doelstofgroepen voor verwijdering middels anodische oxidatie zijn kleurstoffen, medicijn(resten) en drugs, kunstmest, pesticiden en insecticiden, en perfluorverbindingen (PFAS) [11], [15], [23]. Ook bacteriën kunnen worden geïnactiveerd door middel van dit proces [15].

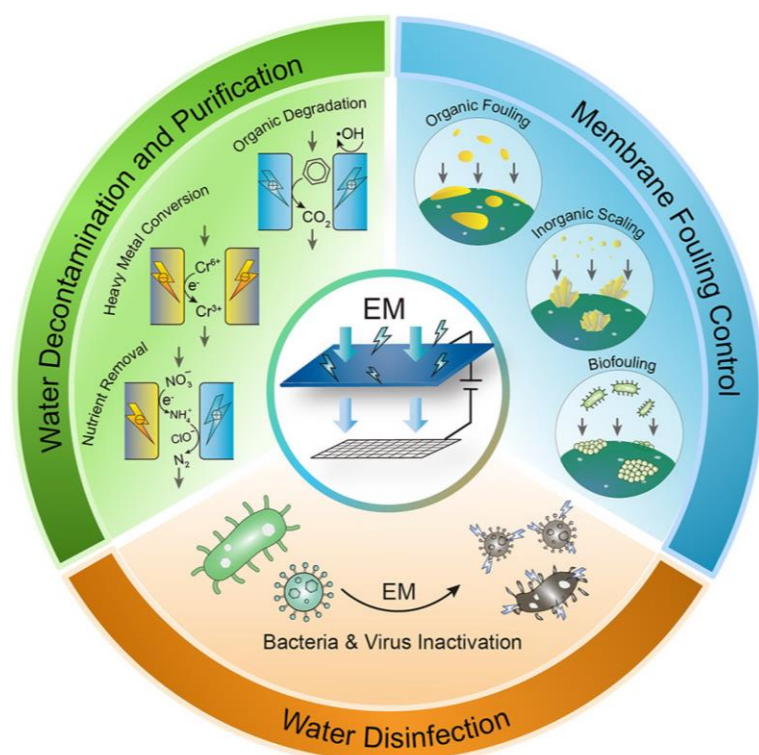


Figuur 2: Overzicht van anodische oxidatiemechanismen voor afbraak van organische componenten [15]

## 2.2 Elektro-membranen gerelateerde technieken

Toepassing van elektriciteit bij membranen kan synergistische effecten teweeg brengen, doordat gelijktijdig oxidatie en verwijdering kunnen plaatsvinden [4], [25]. Daarnaast kan toepassing van een elektrische spanning tijdens het

gebruik van elektrisch geleidende membranen fouling en scaling significant verminderen ten opzichte van conventionele membranen. In de geselecteerde literatuur wordt met name gesproken over zogenaamde “elektro-filtratie”, hetgeen een container begrip betreft [26]. Onder elektro-filtratie vallen namelijk diverse fysische en chemische fenomenen zoals elektroforese, dielektroforese, elektrostatische repulsie en elektriciteit-gedreven redox reacties. In Figuur 3 is een overzicht gegeven van diverse elektro-membraan processen [25]. Membranen waar op het membraan-oppervlak elektriciteit-gedreven redox reacties plaatsvinden worden ook wel aangeduid met de term “elektro-actieve membranen” [12]. Elektro-actieve membranen zijn membranen waarbij het membraan zelf een elektrode is waarop / waaraan elektrochemische geavanceerde oxidatie processen (electrochemical advanced oxidation processes, EAOPs) plaatsvinden. Daarnaast wordt er ook gekeken naar de positieve synergistische effecten die toepassing van membraantechnieken in combinatie met EAOPs kunnen hebben wanneer deze technieken simultaan worden toegepast. In onderstaande paragrafen worden deze twee routes separaat van elkaar behandeld.

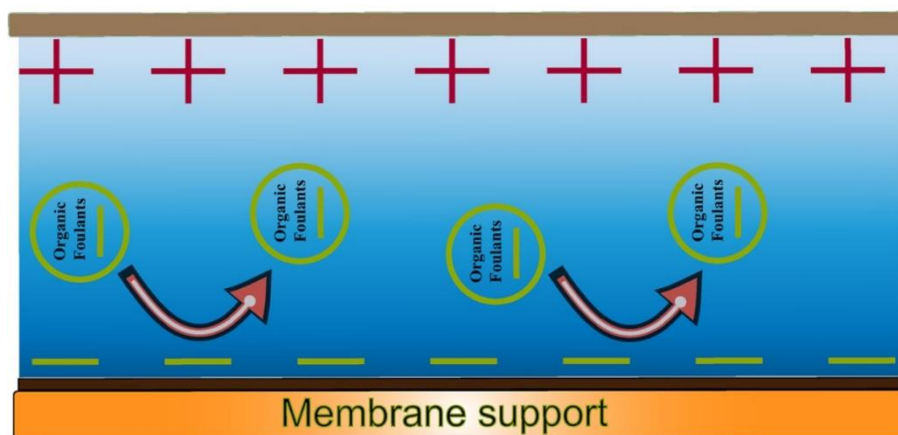


Figuur 3: Overzicht van toepassingen van elektro-membranen

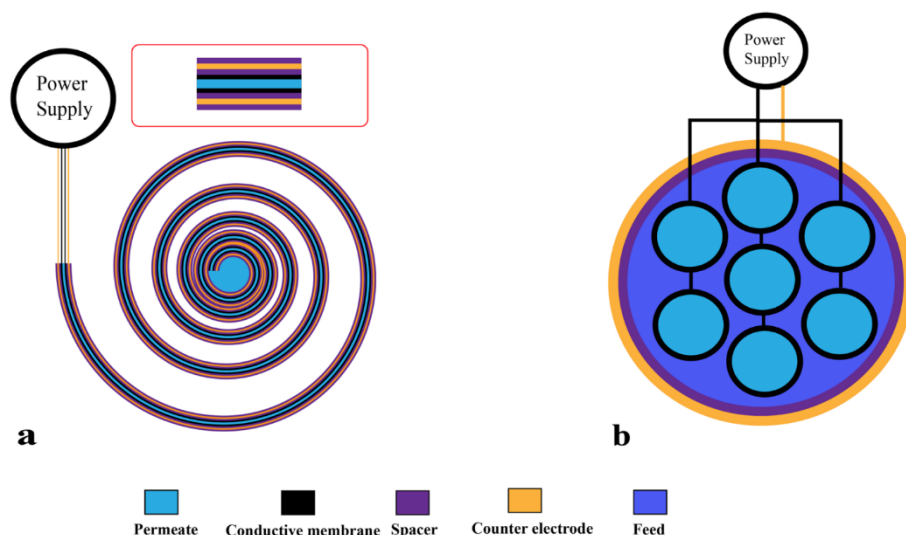
### 2.2.1 Elektro-filtratie membranen

Tot voor kort werden er bij toepassing van elektro-filtratie elektroden aan weerszijden van een (vaak ion-selectief) membraan geplaatst, waarmee door middel van grote potentiaalverschillen elektrochemische en/of elektrokinetische processen op gang werden gebracht. Denk hierbij aan processen als elektrodialyse (ED) en “reverse electrodialysis” (RED). Recente ontwikkelingen op het gebied van elektriciteit-geleidende membraanmaterialen maken het echter mogelijk om het membraanmateriaal zelf ook als elektrode te laten fungeren, waardoor elektriciteit-gedreven processen direct op het membraan/water interface plaats kunnen vinden en de energieconsumptie van elektro-filtratie processen sterk afneemt ten opzichte van ‘traditionele’ ED waarbij geen geleidende membranen worden toegepast [26]. Bovendien heeft deze moderne vorm van elektrofiltratie gunstige effecten betreft elektro-corrosie van de anode vanwege lagere benodigde potentiaalverschillen en de formatie van ongewenste bijproducten.

Binnen de watersector zou elektrofiltratie toegepast kunnen worden voor het vervuilings-vrij bedrijfsvoeren van ontzoutingsmembraaninstallaties en water hergebruik [26]. Zo kan door middel van elektrostatische repulsie van het membraanoppervlak zelf de hechting van organische vervuiling voorkomen worden door toepassing van een elektrische potentiaal (zie Figuur 4) [27]. Het mogelijk design van verwerking van de counter-elektrode in spiraal-gewonden modules en/of in holle vezel modules is weergegeven in Figuur 5. Het voorkomen/verminderen van verschillende vormen van membraanvervuiling, het schoonhouden/schoonmaken van een membraanoppervlak voor zowel minerale deposities als biologische vervuiling zijn andere voorbeelden van unieke mogelijkheden van deze membranen. Daarnaast kunnen elektrochemische reacties aan het membraanoppervlak ook componenten (gedeeltelijk) afbreken, waarover meer in paragraaf 2.2.2.



Figuur 4: Toepassing van een elektrisch veld tussen een membraan en een counter-elektrode zorgt voor verminderde hechting van organische vervuilingen. Door de aanwezigheid van hydraulische druk over het membraan kunnen positief geladen en neutrale opgeloste componenten gefiltreerd worden.[26]



Figuur 5: Doorsneden van een mogelijk design van elektromembranen. a) Spiraal-gewonden module. b) Holle vezel module [26]

Verdere ontwikkeling van de elektrische geleidbaarheid van de membraanmaterialen en corrosie-bestendige counter-elektroden is met het oog op commerciële full-scale toepassing noodzakelijk. Daarnaast zijn er ook praktische uitdagingen, met name om elektro-filtratie membranen inclusief counter-elektrode op een robuuste manier te verwerken in huidige toegepaste membraanmodules (hoofdzakelijk plate-and-frame, holle vezel en spiraalgewonden modules).

## 2.2.2 Elektro-actieve membranen

De combinatie van membraanfiltratie met elektrochemische geavanceerde oxidatie processen heeft diverse voordelen ten opzichte van separate toepassing van beide zuiveringstechnieken [12]. In het ‘water decontamination and purification’ vak van Figuur 3 is te zien hoe moleculen tijdens passage door een elektrisch-geleidende membraanporie door indirecte en/of directe reactie met het membraanmateriaal worden omgezet / afgebroken. Hoe compacter de elektroden gepakt zijn, hoe lager de benodigde spanning tussen de elektroden en het daarmee verbonden energieverbruik. Doordat het membraan-materiaal dus elektrisch geleidend is (en dus tegelijkertijd de functie van ‘membraan’ als ‘elektrode’ vervuld) kan deze afstand tussen anode en kathode worden teruggebracht ten opzichte van een niet-elektrisch geleidend membraan waar aan beide zijden een elektrode is geplaatst. Daarnaast zal de waterflux de organische verontreinigingen richting het membraanoppervlak transporteren, hetgeen ten goede komt aan het massatransport van opgeloste componenten naar het (actieve) membraanoppervlak ten opzichte van een statische elektrode [26], [28]–[31]. Gebruik van directe en/of indirecte (middels hydroxyl-radikaal vorming) anodische oxidatie op elektrisch-geleidende membraanmaterialen zoals titaniumoxide, poreus titanium en koolstof hebben potentie voor superieure anti-fouling eigenschappen en afbraak van organische verontreinigingen. Uitdagingen voor commerciële toepassing van deze materialen liggen met name in het verbeteren van de elektrochemische activiteit: de verwijderingsefficiëntie is veelal nog te laag en de totale levensduur van de elektroden is te kort. Huidig onderzoek richt zich met name op de ontwikkeling van dergelijke elektro-katalytische membranen waarvan de verwijderingsefficiëntie significant hoger ligt.

Elektro-actieve membranen waarbij elektrochemisch gedreven Fenton reagentia worden gevormd zijn in staat organische verontreinigen in de bulk oplossing op een efficiënte manier te degraderen [12]. Deze efficiëntie is echter sterk afhankelijk van de heersende pH in de oplossing en de geleidelijke uitspoeling van de katalysator uit het membraan-materiaal. Heterogene katalysatoren die toegepast kunnen worden in een wijde pH range zullen eerst ontwikkeld moeten worden, alvorens deze techniek commercieel toegepast kan worden.

Zowel anodische oxidatie als Fenton-gebaseerde elektro-actieve membraanfiltratie zijn met name getest op synthetisch water met organische verontreinigingen. De stap naar toepassing op complexe afvalwaterstromen uit de praktijk ligt nog niet voor de hand, mede vanwege de nog vereiste ontwikkelingen van het membraanmateriaal zelf.

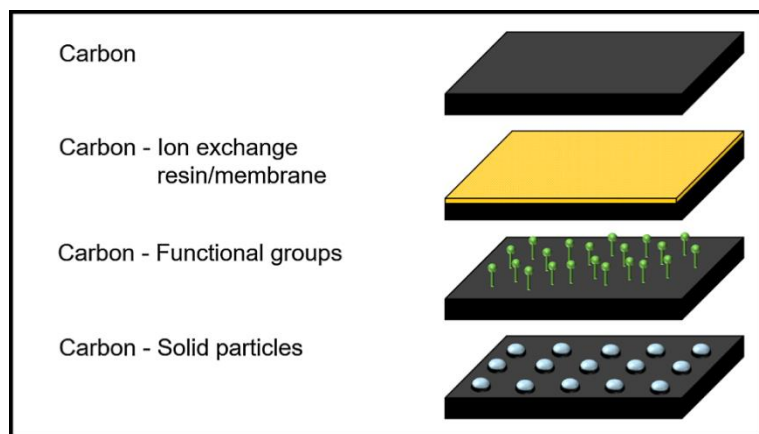
## 2.3 Elektro-immobilisatie gerelateerde technieken

Elektrochemische ionscheidingstechnieken (electrochemical ion separation, EIONS) zijn technieken waarbij elektrochemische reacties en -interacties gebruikt worden om (al dan niet selectief) ionen van elkaar te scheiden [32]. Sinds de jaren 60 worden capacitieve elektroden gebruikt voor ontzilting van een waterstroom maar vanwege diverse recente ontwikkelingen liggen nu ook toepassingen als terugwinning van waardevolle metalen en/of voedingsstoffen, zuivering en ontharding van waterstromen in het verschiet. Capacitieve elektroden (bijvoorbeeld geactiveerd koolstof) staan bekend om de lage kosten, eenvoudige productie en snel niet-selectief transport van ionen. Naast de capacitieve elektroden zijn er ook pseudo-capacitieve elektroden ontwikkeld, welke reeds worden toegepast in batterijen en veelbelovend zijn voor ionscheidingstechnologie vanwege hun grote ion-opslag capaciteit en een grote selectiviteit voor bepaalde ionen.

### 2.3.1 Capacitieve technieken

De meest representatieve techniek gebaseerd op capacitieve elektrodes is capacitieve deionisatie (CDI) [32]. CDI is een proces dat geladen deeltjes, moleculen en ionen verwijdert uit de waterfase middels een potentiaalverschil en ze tijdelijk op slaat in een elektrische dubbellaag in de poreuze elektrode (elektro-sorptie). Door de spanning om te wisselen kunnen deze ionen weer worden verwijderd, en ontstaat een concentraat (cyclisch batch-proces) [4]. Recente ontwikkelingen maken het mogelijk om selectief ionische verontreinigingen uit een stroom tijdelijk te immobiliseren [33]. De ingebouwde absorptiecapaciteit voor specifieke ionen van de elektrode of toepassing van ion-

selectieve membranen aan de oppervlakte van de elektrode, zijn de voornaamste onderliggende mechanismen die ten grondslag liggen aan deze selectiviteit. Door toepassing van een ion-selectieve membraan coating, functionele groepen en/of depositie van metaaloxide deeltjes op de elektrode (zie Figuur 6) [32], [34]–[36], kan de selectiviteit ten opzichte van mono-valente, bi-valente en/of specifieke ionen worden vergroot [33], [37]. Door toepassing van een ion-selectieve membraancoating wordt ook de efficiëntie van het proces verhoogd, aangezien een groter deel van de elektrodepotentiaal gebruikt kan worden voor het ‘vasthouden’ van tegengesteld geladen ionen in plaats van het afstoten van gelijk geladen ionen [32]. Het meest veelbelovende elektrodemateriaal voor CDI toepassingen zijn koolstofelektroden vanwege hun modificeerbaarheid en lage kosten [34], [38]. Toekomstige toepassingen van deze techniek zijn ontzilting van zeewater en brakwater [35], [39], ontharding van grondwater [39] (calcium wordt sterker aangetrokken naar het elektrodeoppervlak dan kalium en natrium en het aanbrengen van een calcium-alginaat coating op het elektrode oppervlak versterkt dit effect [32], [40]), preventie van scaling (sulfaat, fluoride, bromide) [33], verwijdering en terugwinning van stikstof (ammonium, nitraat) [32], [39], [41], [42], verwijdering van zware metalen (lood, cadmium, kwik) [33], [39], verwijdering van toxische componenten (chrom, arseen) [33], [38], verwijdering van organische micro verontreinigingen [43] en als desinfectie-techniek [43]. De superieure performance van omgekeerde osmose (RO) als ontzoutingstechniek heeft er echter voor gezorgd dat huidig onderzoek aan CDI technologie zich met name richt op selectieve verwijdering van specifieke ionen (o.a. sulfaat, fluoride, bromide, lood, cadmium, kwik, chrom en arseen) [33].



Figuur 6: Verschillende modificaties die de selectiviteit voor bepaalde ionen ten opzichte van een ‘kale’ koolstofelektrode vergroten [32]



Aangezien de typische afstand tussen twee CDI elektroden minder dan 1 millimeter bedraagt [33], is een deeltjes-vrije voedingsstroom aan te bevelen. Adequate voorbehandeling voor toepassing van CDI is daarom een vereiste, aangezien vervuiling een van de belangrijkste oorzaken is voor snelle en onomkeerbare afname van de performance [37]. Er zijn aanwijzingen dat het coating van CDI elektroden met specifieke (ion exchange) polymeren zoals poly-vinyl alcohol (PVA) en polypyrool ongewenste reacties aan het elektrode oppervlak voorkomen en daarmee de levensduur kunnen verlengen [44]. Een voorbeeld van een dergelijke ongewenste proces dat op kan treden is de aantasting van het elektrodemateriaal door reactie met water waarbij natrium uit de structuur van het elektrodemateriaal gemobiliseerd wordt. Merk op dat materialen waaronder (elektrode)coatings die gebruikt worden voor drinkwatertoepassingen een KIWA-ATA keur moeten hebben.

### 2.3.2 Pseudo-capacitieve technieken

Pseudo-capacitieve technieken zijn een vorm van capacitieve technieken waarbij niet alleen het oppervlakte van het elektrodemateriaal voor de vastlegging van ionen wordt gebruikt, maar ook de bulk van het elektrodemateriaal middels invanging (intercalatie) of een omzettingsreactie in het elektrodemateriaal [32]. Hierdoor hebben ze een veel groter capaciteit in vergelijking met capacitieve technieken. Door het inbouwen van ionen als natrium, kalium en lithium in de kristalstructuur, kunnen deze ionen uit een waterige oplossing opgenomen worden. Het versnellen van de iondiffusie in de kristalstructuur en het opheffen van limiterende reactiekinetiek zijn echter nog onderwerpen waar huidig onderzoek zich op richt, bijvoorbeeld met onderzoek naar nieuwe, veelbelovende elektrodematerialen. Een voorbeeld van een dergelijk materiaal zijn MXenes: metaal carbides met interessante elektrode eigenschappen en hoge verwijderingscapaciteit voor natriumchloride wanneer er gebruik wordt gemaakt van een elektrode met driedimensionale structuur [45], [46]. Één van de andere mogelijke oplossingen voor de limiterende reactie-kinetiek is het combineren van pseudo-capacitieve elektroden met capacitieve elektroden, zogenaamde hybride capacitieve deionisatie (HCDI) [32], [46]. Eerste testen met deze gecombineerde CDI systemen tonen aan dat per gram elektrodemateriaal er tweemaal zoveel zout verwijderd kan worden in vergelijking met reguliere CDI. Pseudo-capacitieve elektroden worden ook gebruikt voor de selectieve verwijdering van zouten uit een waterige oplossing. Een veelbelovend voorbeeld van een dergelijke elektrodematerialen combinatie is bismut/bismut oxychloride (Bi/BiOCl), een goedkoop elektrodemateriaal met een hoge opslagcapaciteit voor natrium- en chloride ionen en een breed chemisch toepassingsgebied [32], [47], [48]. Andere voorbeelden zijn selectieve lithium (terug)winning en verwijdering van trace-sporen van andere ionen bij de productie van zout met hoge zuiverheid in de chemische industrie.

### 2.3.3 Elektro-coagulatie

Elektro-coagulatie is het laten coaguleren (samenklonteren) van opgeloste of gesuspendeerde stoffen met behulp van elektriciteit. In dit elektrochemische proces worden elektroden (meestal van ijzer of aluminium) onder elektrische spanning in de te behandelen oplossing geplaatst [4]. Deze zogenaamde "sacrificial electrode" geeft metaalionen vrij die (colloïdale) deeltjes, metalen (zoals arseen en chroom door oxidatie & co-precipitatie), opgeloste stoffen, bepaalde microverontreinigingen, radionucliden en micro- organismen verwijderen, via complexvorming, ladingsneutralisatie, invangen in gevormde vlokken (vlokincapsulatie), adsorptie, of een combinatie van deze processen. Voordelen van deze techniek (ten opzichte van conventionele coagulant-dosering) zijn minder slibvorming, eenvoudiger te ontwateren slib, mogelijkheid tot snellere / nauwkeurigere sturing van het coagulatieproces en het ontbreken van de noodzaak voor het (direct) doseren van chemicaliën. Zoals reeds toegelicht in Hoofdstuk 2, zal in dit rapport elektrocoagulatie niet uitvoeriger worden behandeld. Op de website van dit TKI project is meer informatie beschikbaar [10].

### 3 Afwegingskader praktijktest

Om invulling te geven aan de beperkte praktijktest met één veelbelovende elektrochemische zuiveringstechniek voor afbraak/verwijdering van OMV's zijn de in Hoofdstuk 2 beschreven elektrochemische zuiveringstechnieken beoordeeld op technology readiness level (TRL), relevantie voor de watersector en de mate van vernieuwendheid. De definities van de Europese Unie voor de verschillende TRL niveaus zijn gebruikt (zie Bijlage II) [49]. Het TRL niveau van elk van de elektrochemische technieken inclusief korte motivering is weergegeven in Tabel 2.

Veel van de in Tabel 2 genoemde elektrochemische zuiveringstechnieken hebben zich qua concept bewezen (TRL 3) en sommige zijn gevalideerd in een lab-omgeving (TRL 4). Binnen het BTO verkennend onderzoek is het wenselijk om juist die technieken te beproeven die klaar (lijken te) zijn voor de stap naar praktijk-relevante schaal en deze stap (liefst commercieel) reeds gezet hebben. TRL 6 is gedefinieerd als een techniek die niet enkel gevalideerd (TRL 5), maar ook gedemonstreerd is in een praktijk-relevante omgeving. De elektrochemische technieken die dermate ver in hun ontwikkeling zijn zijn anodische oxidatie, capacitieve de-ionisatie en elektrocoagulatie (voor afvalwaterbehandeling). Gezien het parallel lopende TKI-project over elektrocoagulatie [10], is deze techniek in dit onderzoek verder buiten beschouwing gelaten.

Op basis van geldende financiële randvoorwaarden van het project en commerciële beschikbaarheid van een pilotschaal test-unit (0.1 – 1 m<sup>3</sup>/uur) is capacitieve deionisatie (CDI) geselecteerd voor de experimentele fase in dit project. Voltea (een Amerikaans bedrijf met een dependance in Nederland) heeft hun CapDI DiUse systeem [50] geleverd voor uitvoer van de testen. Het CapDI DiUse systeem wordt commercieel verkocht als point-of-use systeem voor algehele ontziltling (Total dissolved salts (TDS) verwijdering) van water. De CapDI technologie wordt onder andere toegepast bij bierbrouwerijen, horeca, tuinbouw, wasserettes, automobiellindustrie en koeltorens voor ontzouting<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> <https://voltea.com/resources/>

Tabel 2: Inschatting van de huidige Technology Readiness Levels (TRL's) van verschillende elektrochemische zuiveringstechnieken op basis van de TRL-definities van de Europese Unie [49] en de uitgevoerde literatuurstudie die beschreven is in Hoofdstuk 2 en de daarin gerefereerde publicaties.

Techniek	Inschatting TRL niveau	Motivering
<i>Elektro-fenton</i>	3	Operationeel op labschaal bij pH<3, robuuste operatie in pH neutrale relevant watermatrix niet aanwezig
<i>Anodische oxidatie – directe oxidatie</i>	5	Toegepast bij organische synthese van aldehyde uit alcohol
<i>Anodische oxidatie – geavanceerde oxidatie</i>	6	Elektrisch gegenereerde AOP succesvol toegepast voor verwijdering van OMV's in een relevante matrix <sup>2</sup>
<i>Anodische oxidatie – indirecte oxidatie</i>	2	Toekomstig onderzoek is gericht op niet-hydroxyl radicaal vorming
<i>Elektro-filtratie</i>	4	Werkt op labschaal, praktijk-schaal membraanmodules in ontwikkeling
<i>Elektro-actieve membranen</i>	4	Ontwikkeling elektrodemateriaal nodig voor commerciële toepassing
<i>Capacitieve deionisatie</i>	8	Commerciële toepassingen beschikbaar
<i>Selectieve capacitieve deionisatie</i>	4	Selectiviteit op labschaal aangetoond, commercieel geen toepassingen bekend
<i>Pseudo-capacitieve deionisatie</i>	3	Op labschaal veelbelovend
<i>Elektrocoagulatie</i>	4-5	Voor drinkwater tussen TRL 4 en 5, voor afvalwater reeds gevestigde techniek (TRL >7)

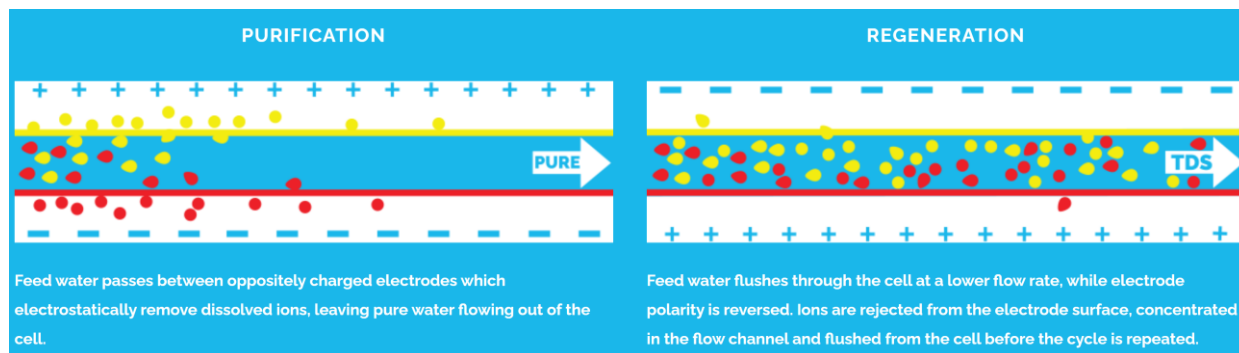
<sup>2</sup> <https://www.waterforum.net/nieuw-project-geavanceerd-oxidatieproces-zonder-chemicalien-dankzij-ter-plekke-gegenereerde-waterstofperoxide/>

## 4 CDI praktijkproef

Zoals reeds genoemd in de introductie van dit rapport en het onderliggende projectplan, zijn moeilijk verwijderbare microverontreinigingen (bijvoorbeeld perfluorverbindingen en röntgencontrastmiddelen) mogelijk middels elektrochemische processen te verwijderen. In dit hoofdstuk worden de resultaten weergegeven en bediscussieerd van de verwijderingspotentie van capacitieve de-ionisatie (CDI) voor de verwijdering van organische microverontreinigingen (OMV's). Het lijkt aannemelijk dat deze verwijdering gebaseerd zal zijn op de elektrostatische interactie (aantrekking en afstoting), adsorptie en mogelijk elektrochemische reactie van de CDI module met de OMV's.

### 4.1 Achtergrond CapDI DiUse systeem

Voltea beschrijft hun CapDI techniek als een simpel twee-staps proces waarin het te behandelen water tussen twee elektroden doorstroomt (zie Figuur 7). De koolstof elektroden en het water worden gescheiden door een tweetal ion-selectieve membranen. Door een elektrische spanning aan te brengen op beide elektroden, worden negatief geladen ionen door het anion-selectieve membraan naar de positief geladen elektrode getrokken en worden positief geladen ionen door het kation-selectieve membraan naar de negatief geladen elektrode getrokken. Het behandelde water wat tijdens de productiefase van de CDI module de cel verlaat heeft dus een verlaagd zoutgehalte.



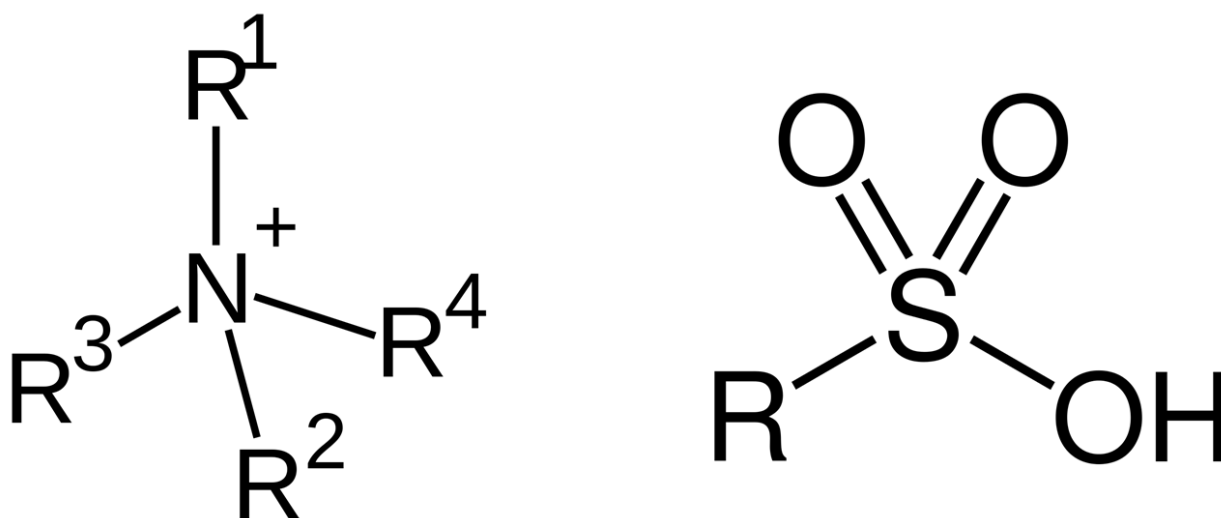
Figuur 7: Overzicht van de twee processtappen in de CapDI techniek ([www.voltea.com/technology](http://www.voltea.com/technology))

Door de module een lage target-waarde voor de elektrische geleidbaarheid van het productwater mee te geven, wordt de maximale adsorptie-capaciteit van de CDI module gebruikt om ionen uit drinkwater (tijdelijk) op te slaan. De stroom tussen de elektrodes is constant, het voltage varieert. Wanneer het water tussen de elektroden wordt ontzilt, verlaagt de geleidbaarheid van het water waardoor de elektrische weerstand van het water toeneemt. Om ionen te kunnen blijven adsorberen moet het voltage over de CDI cel toenemen. Wanneer de elektrode tegen verzadiging aanzit is een hoger voltage nodig om nog meer ionen naar de poreuze elektroden te transporteren. Hoe hoger de opslagcapaciteit van de koolstofelektroden voor ionen is, des te langer het duurt voordat er geregenereerd dient te worden.

Wanneer de koolstof-elektroden verzadigd zijn, zal het zoutgehalte in het geproduceerde water toenemen. Dit wordt gemeten door een elektrische geleidbaarheid sensor, die vervolgens de regeneratie-fase initieert. In deze fase stroomt het water langzamer door de cel, en wordt de lading van beide koolstofelektroden omgedraaid. Hierdoor worden de geabsorbeerde ionen afgestoten en geconcentreerd afgevoerd uit de cel. Nadat voldoende ionen weer

zijn afgevoerd, hebben de koolstofelektroden vernieuwde capaciteit voor het ontzouten van de volgende batch productwater.

Dat het bovenstaande principe werkt voor ionen blijkt uit de diverse commerciële toepassingen voor het demineraliseren van water bij bierbrouwerijen, horeca, tuinbouw, wasserettes, automobiellindustrie en koeltorens door Voltea [51]. In hoeverre dit principe ook werkt bij (geladen) microverontreinigingen, is onderwerp van dit onderzoek. Afhankelijk van de pH en de chemische structuur van de microverontreiniging, kan het molecuul een overall positieve of negatieve lading hebben of ongeladen (neutraal) zijn. Geladen microverontreinigingen (danwel positief of negatief) zullen elektrostatische aantrekking voelen tot één van de elektroden. Dit betekent echter nog niet dat de betreffende microverontreinigingen zullen worden geïmmobiliseerd. Naast elektrostatische interactie is ook een chemische interactie tussen de microverontreinigingen en de functionele groepen van de ion-selectieve membranen mogelijk, die immobilisatie tot gevolg kan hebben. De ion-selectieve membranen in de CapDI DiUse module bevatten sulfonzuur-groepen (kathode) en quaternaire ammonium groepen (anode) (zie Figuur 8) [51]. Ook valt een (elektro)chemische reactie tussen de microverontreinigingen en de geladen elektroden en/of de functionele groepen van de ion-selectieve membranen niet uit te sluiten. Dit kan onder andere afhankelijk zijn van het voltage op het CDI onderdeel dat in contact is met het water en de potentie van dat CDI materiaal zelf om oxidatieve species te vormen uit water of andere aanwezige opgeloste stoffen/moleculen, in hoeverre de moleculen in oplossing verbindingen bevatten die geoxideerd kunnen worden door deze species en of deze species überhaupt in staat zijn om naar de moleculen te diffunderen / migreren. In Tabel 3 zijn deze mogelijke reacties overzichtelijk weergegeven, inclusief het verwachte effect op de massabalans voor een bepaalde microverontreiniging.



*Figuur 8: Functionele groepen van de ion-selectieve membranen in een Voltea CapDI module: quaternaire ammonium groep (links) en sulfonzuur groep (rechts)*

## 4.2 Selectie microverontreinigingen

De stofgroep organische microverontreinigingen omvat een zeer breed spectrum aan stoffen en er is geavanceerde analyseapparatuur nodig voor analyse. Er is om deze reden gebruik gemaakt van een selectie van 21 OMV's die met eenzelfde analysetechniek geanalyseerd konden worden. Deze 21 parameters (zie 4.4.1) volgen uit een lijst van totaal 30 OMV's die ieder representatief zijn voor een bepaalde stofcategorie van OMV's die relevant zijn in/voor de watersector [52].

Tabel 3: Overzichtstabel van mogelijke reacties en interacties van microverontreinigingen tijdens behandeling met de DiUse module van Voltea. Symbolen: '↓': lager, '↑': hoger, '=': blijft gelijk.

Soort interactie	Type microverontreiniging	Geladen		Ongeladen
		positief	negatief	
Elektro-statische interactie	Interactie verwacht?	Ja	Ja	Nee
	Effect op massabalans bij immobilisatie	Product: ↓ Regeneraat: ↑	Product: ↓ Regeneraat: ↑	Product: = Regeneraat: =
Chemische interactie	Interactie verwacht?	Mogelijk	Mogelijk	Mogelijk
	Effect op massabalans bij immobilisatie	Product: ↓ Regeneraat: ↓	Product: ↓ Regeneraat: ↓	Product: ↓ Regeneraat: <
(Elektro)-chemische reactie en omzetting	Interactie verwacht?	Mogelijk	Mogelijk	Mogelijk
	Effect op massabalans bij omzetting	Product: ↓ Regeneraat: ↓	Product: ↓ Regeneraat: ↓	Product: ↓ Regeneraat: ↓

### 4.3 Materialen en methoden

De gebruikte hardware voor uitvoering van de OMV-verwijderingstesten betreft het Voltea CapDI DiUse systeem. Hiernaast is een tandrad-aanvoerpomp aanwezig voor de benodigde voordruk (min. 3 bar) op het voedingswater en een voedingsjerrycan op een bovenweger zodat het behandelde gewicht (= volume) per CDI fase / cyclus kon worden bepaald. Een overzichtsfoto van de gebruikte opstelling is te zien in Figuur 9. De voedingsjerrycan kan circa 21 liter bevatten, in theorie genoeg voor vier volledige CDI cycli (circa 4L per CDI cyclus bij gebruikte instellingen). Aangezien de uitstroom van de voedingsjerrycan zich niet helemaal op de bodem van de jerrycan bevindt, is ervoor gekozen om tijdens de 3<sup>de</sup> run op het OMV-bevattende voedingswater samples van het CDI product en de CDI regeneraatstroom te nemen. Het interne volume van de CapDI module is 2-3 liter [51]. Dit betekent dat gedurende de eerste twee cycli dit interne volume circa 3-4x verversd wordt alvorens de 3<sup>de</sup> run met monsternamen gestart wordt.

Één CDI cyclus bestaat uit een viertal opeenvolgende fases: 1) de voorbereiding tot productie fase (pre-purify, 15 seconden), 2) de productie fase (purify, 165 seconden), 3) de regeneratie fase (waste, 180 seconden) en 4) de hoge flow regeneratie-fase (high-flow waste, 5 seconden). In totaal duurt één volledige CDI cyclus dus 365 seconden, circa 6 minuten. De flow door de module tijdens de eerste, tweede en vierde fase van het CDI proces was circa 1 L/min en tijdens fase 3 was flow circa 0.35 L/min (zie bijlage IV). Het water dat tijdens de productie fase uit het apparaat komt, is als product water gelabeld. Het water dat tijdens de overige drie stages wordt geproduceerd is verzameld in één Scott-fles en wordt in het vervolg gelabeld als regeneraatwater. Het CDI systeem is voor uitvoer van iedere test geconditioneerd met regulier drinkwater door ten minste acht volledige cycli uit te voeren waarbij het productwater van de laatste 3 cycli dichtbij de gewenste elektrisch geleidend vermogen(target EC) waarde van 25  $\mu\text{S}/\text{cm}$  moest liggen. Het toepassen van deze doorspoel-procedure is uitgevoerd met het oog op stabilisatie van het apparaat en de CDI module alvorens er experimenten mee uitgevoerd werden. Vervolgens werd het systeem gevoed met drinkwater waarin de OMV's en nitraat (45 mg/L) werden gespiked.

De achterliggende reden om juist nitraat toe te voegen zijn in willekeurige volgorde:

- Er is een snelle en praktische Hach analysekit voor nitraat beschikbaar;
- Nitraatverwijdering uit waterstromen is relevant met betrekking tot waterkwaliteitseisen die gesteld worden aan bijvoorbeeld drinkwater en oppervlaktewater;
- Nitraat is een monovalent negatief geladen ion, waardoor het in staat zou moeten zijn om door het an-ion selectieve membraan in de CDI module te bewegen.

Tijdens de derde run op dit gespikte voedingswater werden samples van het product en regeneraatstroom genomen en achtereenvolgens gewogen, gehomogeniseerd, overgebracht in een sample-fles en bewaard op -20 graden Celcius.

Direct na monsternamen en verwerking is de CDI module achtereenvolgens 4-maal met drinkwater, 2-maal met een 0.15 wt% NaCl oplossing en 6-maal wederom met drinkwater doorgespoeld om eventueel resterend nitraat en/of OMV's in de module uit te spoelen. Tijdens de eerste vier spoelcycli met drinkwater en tijdens de allerlaatste spoelcyclus is de nitraat-concentratie in de regeneraatstroom bepaald.

Het uitgebreide(re) experimentele protocol en de specifieke instellingen van de CDI DiUse module zijn terug te vinden in Bijlage III en Bijlage IV, respectievelijk. Merk op dat de gekozen instellingen gericht zijn op maximale verwijdering van geladen opgeloste stoffen met als doel de eventuele potentie van CDI als verwijdering zo duidelijk mogelijk in beeld te brengen.



*Figuur 9: Overzichtsfoto van de CapDI DiUse opstelling tijdens één van de experimentele runs. Vanuit het voedingsvat op de bovenweger (midden op de tafel) wordt via de tandradpomp (links op de tafel) het water gevoed aan de CDI module (rechts op de tafel). De product- en regeneraatstroom worden separaat opgevangen in glaswerk.*

## 4.4 Resultaten en discussie

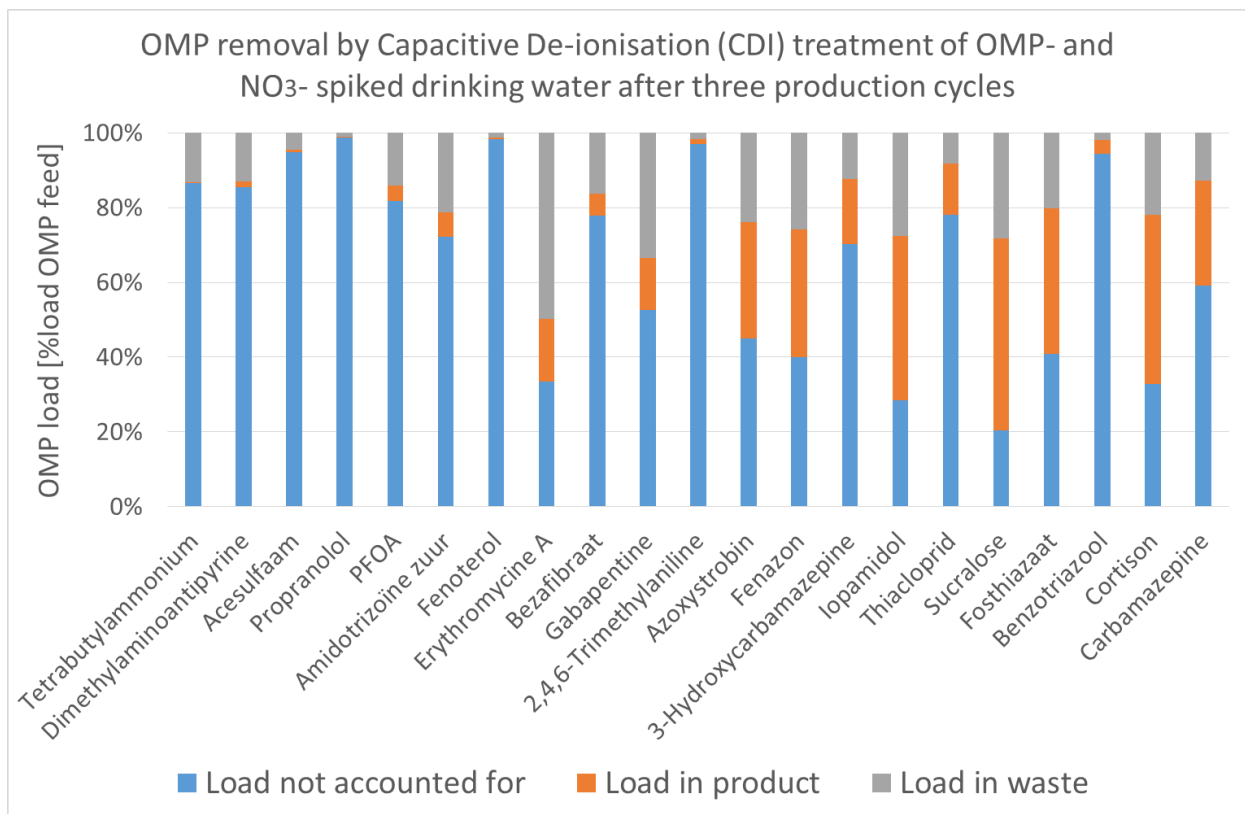
### 4.4.1 Verwijdering van organische microverontreinigingen

De rapportage van de OMV analyseresultaten (zie Bijlage V) is in concentraties. Aangezien het totale volume van het product water afwijkt met het totale volume van de regeneraatsroom (circa 67% van het voedingswater wordt productwater, circa 33% vormt de uiteindelijke regeneraatsroom), geven deze concentraties met betrekking tot de verwijdering van OMV's een vertekend beeld. Tijdens de productie-fase worden er namelijk mogelijk zouten en/of OMV's geïmmobiliseerd en tijdens de regeneratie-fase kan door het omkeren van de lading van de elektroden de geladen ionen niet de CDI module instromen vanwege de ion-selectieve membranen die op de elektroden zitten. In de regeneratie-fase wordt is het debiet lager, kunnen er geen opgeloste ionen uit het voedingswaterkanaal ontsnappen en komen er eerder geadsorbeerde / geïmmobiliseerde moleculen vrij uit de CDI module. Wat een eerlijk vergelijking mogelijk maakt, is het uitrekenen van de totale vracht in de voeding en dat uitzetten tegen de vracht in de product- en regeneraatsroom. Uitgaande van een dichtheid van het sample-water van 1000 kg/m<sup>3</sup> en een vastgesteld gewicht van 1.32 kg regeneraatsroomregeneraatsroom en 2.65 kg product stroom (dus voedingsstroom = 3.97 kg) kunnen de vrachten per stroom voor iedere OMV individueel worden berekend. Wanneer een component totaal geen voorkeur heeft voor product- of regeneraatsroom bij behandeling met CDI, zal circa 67% van de totaalvracht van deze component in de productstroom zitten en circa 33% van de totaalvracht in de regeneraatsroom. Een optelsom van de vracht in de product en regeneraatsroom is in theorie gelijk aan de vracht van de voedingsstroom, tenzij de specifieke component accumuleert en/of transformeert tijdens de CDI behandeling. Wanneer een component door de CDI behandeling wordt geïmmobiliseerd tijdens de productiefase, zal de vracht in de regeneraatsroom dus >33% procent zijn ten opzichte van de totale vracht van die component in de voedingsstroom. In onderstaande grafiek (Figuur 10) wordt de vrachtvracht in de productstroom (oranje), in de regeneraatsroom (grijs) en de eventueel ontbrekende vracht (blauw) weergegeven ten opzichte van de vracht die in de voedingsstroom aanwezig was (100%) voor iedere specifieke component.

Wat direct opvalt is dat voor het merendeel van de 21 OMV's de vracht in de voeding niet teruggevonden wordt in de gecombineerde vrachten van de product en regeneraatsroom. Gegeven het feit dat er een duplo-meting is uitgevoerd en de standaarddeviatie tussen de verschillende runs in zowel voeding, product als regeneraatsroom laag is (zie Bijlage V), wijst dit op interne adsorptie in de CDI module of (elektro)chemische afbraak van deze OMV's gedurende de CDI behandeling. Om deze observatie toe te kunnen schrijven aan (elektro)chemische afbraak en/of interne adsorptie in de CDI module is de huidige dataset ontoereikend (zie hoofdstuk 5 voor aanbevelingen verder onderzoek). Wanneer de niet-teruggevonden vracht opgenomen wordt in de berekening van de verwijderingspercentages, varieert de verwijdering naar de regeneraatsroom tussen de 48,6% en 99,8% waarbij een 14-tal van in totaal 21 OMV's voor meer dan 80% verwijderd worden (Tetrabutylammonium: 99,8%, Propranolol: 99,7%, Fenoterol: 99,6%, Acesulfaam: 99,3%, 2,4,5-Trimethylaniline: 98,6%, Dimethylaminoantipyrine: 98,5%, Benzotriazol: 96,3%, Perfluorooctaanzuur (PFOA): 95,8%, Benzafibraat: 94,1%, Amidotrizoïne zuur: 93,4%, Thiacloprid: 86,2%, Gabapentine: 86,2%, Erythromycine A: 83,3% en 3-Hydroxycarbamazepine: 82,4%).



Uit nadere analyse van de totaalvracht OMV's van de product- en regeneraatstroom (dus los van de voedingsvracht) valt op dat de verhouding waarin OMV's zich in voeding en product bevinden verschilt (Tabel 4). Voor de componenten Tetrabutylammonium, Dimethylaminophenazone, Acesulfaam, Propranolol, Perfluorooctaanzuur (PFOA; component die valt onder verzamelnaam PFAS), Amidotrizoïne zuur, Fenoterol, Erythromycine A, Benzafibraat en Gabapentine geldt dat de aangetroffen vracht voor >70%-99% in de regeneraatstroom is aangetroffen; significant hoger dan de 33% 'verwijdering' naar de regeneraatstroom die je voor een volledig inert molecuul zou mogen verwachten. Voor de componenten 2,4,6-trimethylaniline, Azoxystrobin, Fenazon en 3-hydroxycarbamazepine geldt dat 41%-55% van de teruggevonden voedingsvracht zich in de regeneraatstroom bevindt; deze componenten lijken een minder sterke maar nog steeds significante voorkeur voor de regeneraatstroom te hebben. De componenten lopamidol, Thiacloprid, Sucralose, Fosthiazaat, Benzotriazool, Cortison en Carbamazepine geldt dat 31%-39% van de teruggevonden voedingsvracht zich in de regeneraatstroom bevindt; het lijkt er dus op dat toepassing van CDI voor deze OMV's geen sterke invloed heeft op hun verdeling over de product- en regeneraatstroom.



Figuur 10: OMV-specifieke vracht gevonden in de product en regeneraatstroom van de CDI module ten opzichte van de vracht in de voedingsstroom.

Tabel 4: Vrucht(verdeling) van OMV's over de voedings-, product-, en regeneraatstroom van de CDI module

Organische microverontreiniging	Vracht in product en regeneraatstroom t.o.v. vrucht in voedingsstroom [%]	Vrachtverdeling [%]	
		Product stroom	Regeneraatstroom
Tetrabutylammonium (TBA)	13%	1%	99%
Dimethylaminoantipyrine	14%	10%	90%
Acesulfaam	5%	14%	86%
Propranolol	1%	20%	80%
Perfluorooctaanzuur (PFOA)	18%	23%	77%
Amidotrizoïne zuur	28%	24%	76%
Fenoterol	2%	25%	75%
Erythromycine A	67%	25%	75%
Bezafibraat	22%	27%	73%
Gabapentine	47%	29%	71%
2,4,6-Trimethylaniline	3%	45%	55%
Azoxystrobin	55%	56%	44%
Fenazon	60%	57%	43%
3-Hydroxycarbamazepine	30%	59%	41%
Iopamidol	72%	61%	39%
Thiacloprid	22%	62%	38%
Sucralose	80%	65%	35%
Fosthiazaat	59%	66%	34%
Benzotriazol	6%	67%	33%
Cortison	67%	67%	33%
Carbamazepine	41%	69%	31%

Op basis van gemeten vruchtverdeling tussen de product- en regeneraatstroom (zie Tabel 4 op pagina 15) en chemische eigenschappen van de OMV's uit de test (zie Tabel 5 op pagina 25) lijkt er geen verband te bestaan tussen het OMV molecuulgewicht en vrucht-verdeling tussen product- en regeneraatstroom (zie Figuur 11) en ook niet tussen molecuulgewicht en het percentage van teruggevonden vrucht in de product- en regeneraatstroom ten opzichte van de vrucht van de voedingsstroom. Zo komen bijvoorbeeld de laag-moleculaire OMV's Carbamazepine (236 gram/mol) en Tetrabutylammonium (242 gram/mol) voor 31% en 99% van de teruggevonden vrucht voor in de regeneraatstroom, respectievelijk. De hoog-moleculaire OMV's Erythromycine A (734 gram/mol) en Iopamidol (777 gram/mol) worden voor respectievelijk 75% en 39% teruggevonden in de regeneraatstroom vrucht.

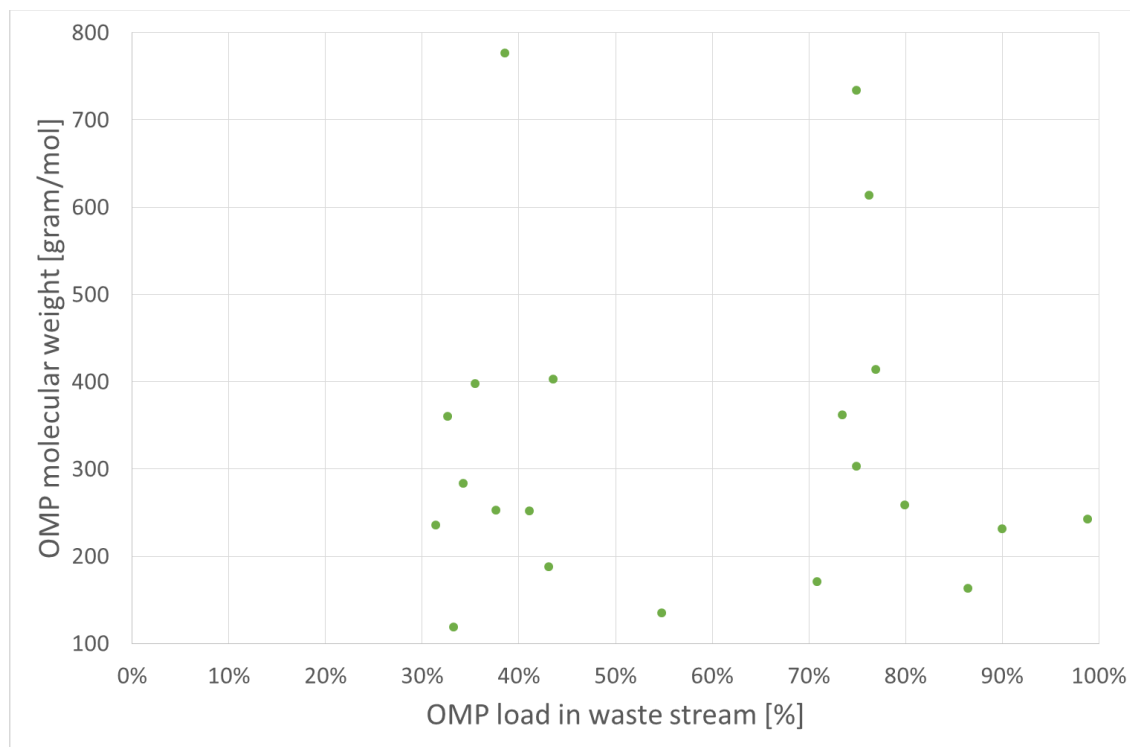
De overall-lading van de OMV's bij pH van 8.0 (de pH van de voedingsstroom tijdens de duplotest varieerde tussen 7.8 en 7.9) is softwarematig bepaald middels het programma Chemicalize van ontwikkelaar ChemAxon [53]. Op basis van gemeten vruchtverdeling tussen de product- en regeneraatstroom (zie Tabel 4) en chemische eigenschappen van de OMV's uit de test (zie Tabel 5) lijkt er een verband te bestaan tussen de lading van de OMV en de voorkeur voor aanwezigheid in de regeneraatstroom (zie Figuur 12).

Op zes OMV's na (Dimethylaminophenazone; 90%, Gabapentine; 71%, 2,4,6-Trimethylaniline; 55%, Azoxystrobin; 44%, Fenazon; 43% en 3-hydroxycarbamazepine; 41%) zijn alle neutrale OMV's voor <40% van de teruggevonden vracht aanwezig in de regeneraatstroom. Voor Dimethylaminophenazone, 2,4,6-Trimethylaniline en 3-hydroxycarbamazepine geldt dat een groot deel (>70%) van de vracht in de voedingsstroom niet is teruggevonden in de gecombineerde vracht van product en regeneraatstroom, hetgeen het beeld van verwijderingsgedrag aanzienlijk kan beïnvloeden. Voor Gabapentine, Azoxystrobin en Fenazon gaat deze verklaring echter niet op, aangezien de vracht uit de voedingsstroom voor >47% is teruggevonden in de totale vracht van product en regeneraatstroom. Aanvullend onderzoek is nodig om het opvallende gedrag van dit drietal OMV's inzichtelijk te maken. Een verklaring zou gezocht kunnen worden in een specifieke chemische interactie met functionele groepen van het an-ion en/of cat-ion selectieve membraan.

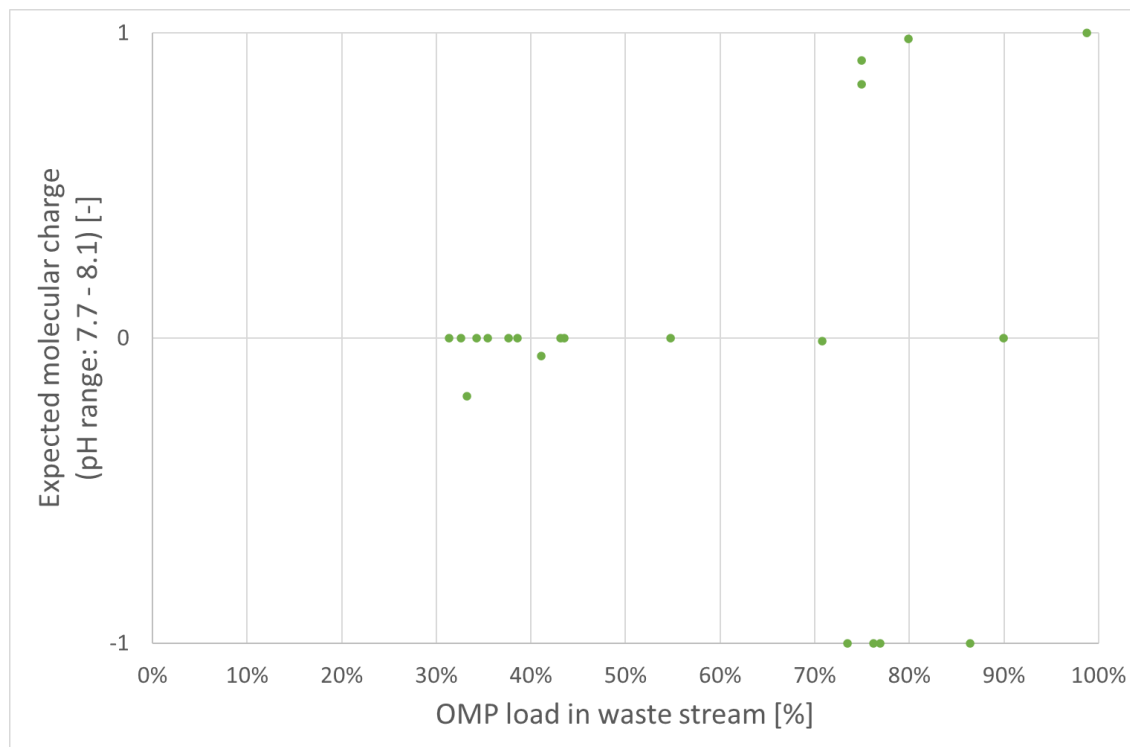
Zowel voor alle positief en negatief geladen OMV's geldt dat >73% teruggevonden in de regeneraatstroom. Dit gedrag is conform verwachting, gezien het feit dat CDI van elektrostatische interactie gebruik maakt om geladen moleculen / ionen (tijdelijk) te immobiliseren waardoor de productstroom een verlaagde concentratie van deze moleculen / ionen bevat.

Merk op dat in deze studie de instellingen van de CDI module (in overleg met Voltea [51]) geoptimaliseerd zijn voor elektrochemische interactie tussen opgeloste (geladen) stoffen en de CDI module (en dus niet op recovery en/of behandelings-efficiëntie van de CDI module). Bij deze instellingen is echter wel gebleken dat OMV's waarvan de vracht in de voeding grotendeels overeenkomt met de gecombineerde vracht van product- en regeneraatstroom, een duidelijke voorkeur kunnen hebben voor de regeneraatstroom hetgeen gezien kan worden als een 'proof of principle'. Concrete voorbeelden zijn Erythromycine A (grotendeels in regeneraatstroom) en Sucralose (geen voorkeur voor product- of regeneraatstroom).

Het algehele beeld wat uit de CDI-testen naar voren komt betreft OMV's is dat middels CDI behandeling de geladen OMV's gescheiden kunnen worden van de neutrale OMV's. Deze observatie kan zeer relevant zijn voor drinkwaterproductielocaties waar de drinkwaterbron specifiek op enkele typische OMV's gezuiverd moet worden. Door OMV's te scheiden op basis van hun chemische eigenschappen, kunnen nageschakelde zuiveringstechnieken wellicht efficiënter deze OMV's scheiden danwel afbreken. Daarnaast is het interessant dat een groot deel van de vracht uit de voeding überhaupt niet teruggevonden wordt in de vracht van het product en de regeneraatstroom. In het geval dat deze verwijdering door elektrochemische reacties in de CDI module bewerkstelligd wordt (en niet door interne adsorptie), opent dit perspectieven voor toepassing van CDI als elektrochemische zuiveringstechniek. Aanvullend onderzoek is nodig om dit beter te kunnen vaststellen (zie hoofdstuk 5– Aanbevelingen).



Figuur 11: Vrucht van de OMV gevonden in de regeneraatstroom en het molecuulgewicht van de OMV's weergegeven in een scatterplot. Het percentage van de vrucht van een OMV in de regeneraatstroom is gerelateerd aan de gesommeerde vrucht van diezelfde OMV gevonden in zowel de productstroom en de regeneraatstroom van de CDI module. Er is geen duidelijk verband zichtbaar tussen het molecuulgewicht en de vruchtverdeling tussen product- en regeneraatstroom.



Figuur 12: Relatie tussen devrucht van de OMV gevonden in de regeneraatstroom en de ingeschatte totale molecuullading van de OMV's weergegeven in een scatterplot. Het percentage van de vrucht van een OMV in de regeneraatstroom is gerelateerd aan de gesommeerde vrucht van diezelfde OMV gevonden in zowel de productstroom en de regeneraatstroom van de CDI module. Een relatief groot deel van de ongeladen OMV's heeft een relatief lage voorkeur voor de regeneraatstroom (volledig inert molecuul zou voor 33% in regeneraatstroom aanwezig zijn, zie 4.4.1).

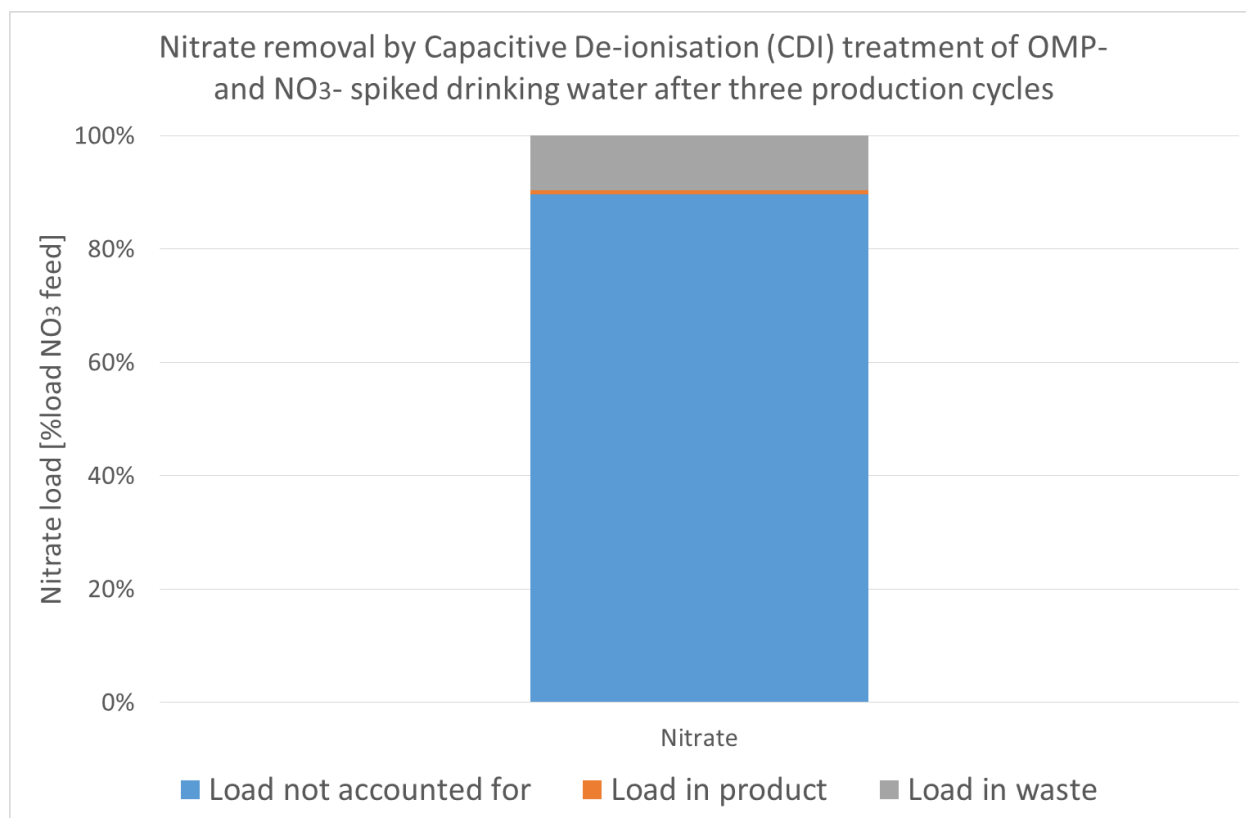
Tabel 5: Chemische eigenschappen van elk van de OMV's in de test: molecuulgewicht, pKa-waarde en ingeschatte totale molecuullading

Organische microverontreiniging	Molecuulgewicht [gram/mol] [54]	Overall molecuul-lading bij pH=8 berekend door Chemicalize [-] [53]	Strongest pKa [53]
Tetrabutylammonium (TBA)	242.5	1 (positief)	Geen ioniseerbare atomen gevonden
Dimethylaminoantipyrine	231.3	0 (neutraal)	3.66 (basisch)
Acesulfaam	163.2	-1 (negatief)	3.02 (zuur)
Propranolol	259.3	0.98 (positief)	14.09 (zuur) 9.67 (basisch)
Perfluorooctaanzuur (PFOA)	414.1	-1 (negatief)	-4.2 (zuur)
Amidotrizoïne zuur	613.9	-1 (negatief)	2.17 (zuur)
Fenoterol	303.4	0.83 (positief)	8.85 (zuur) 9.63 (basisch)
Erythromycine A	733.9	0.91 (positief)	12.45 (zuur) 9 (basisch)
Bezafibraat	361.8	-1 (negatief)	3.83 (zuur) -0.84 (basisch)
Gabapentine	171.2	-0.01 (neutraal)	4.63 (zuur) 9.91 (basisch)
2,4,6-Trimethylaniline	135.2	0 (neutraal)	4.65 (basisch)
Azoxystrobin	403.4	0 (neutraal)	1.94 (basisch)
Fenazon	188.2	0 (neutraal)	0.49 (basisch)
3-Hydroxycarbamazepine	252.3	-0.06 (neutraal)	9.19 (zuur)
Iopamidol	777.1	0 (neutraal)	11 (zuur) -1.55 (basisch)
Thiacloprid	252.7	0 (neutraal)	1.62 (basisch)
Sucralose	397.6	0 (neutraal)	11.91 (zuur)
Fosthiazaat	283.4	0 (neutraal)	Geen ioniseerbare atomen gevonden
Benzotriazool	119.1	-0.19 (neutraal)	9.04 (zuur) 0.22 (basisch)
Cortison	360.4	0 (neutraal)	12.58 (zuur)
Carbamazepine	236.3	0 (neutraal)	15.96 (zuur)

#### 4.4.2 Verwijdering van nitraat

Naast organische microverontreinigingen (typisch  $<1 \mu\text{g/L}$ ) zitten er ook zouten (typisch  $>100 \mu\text{g/L}$ ) in drinkwater. Specifiek voor deze testen is er een verhoogde concentratie nitraat ( $45 \text{ mg/L NO}_3$ ) toegevoegd aan het drinkwater.

Uit de resultaten blijkt dat de vracht aan nitraat die in de voeding aanwezig is voor slechts 10% teruggevonden wordt in de gesommeerde vracht van nitraat in de product en regeneraatstroom (zie Figuur 13). Uit de verhouding tussen de vracht in de product- en regeneraatstroom blijkt echter dat het overgrote deel van het nitraat (circa 93%) zich in de regeneraatstroom bevindt (zie Tabel 6). Aangenomen dat er geen (elektro)chemische reactie met het nitraat plaatsvindt in de CDI module waarbij het nitraat omgezet en/of permanent geïmmobiliseerd wordt, wordt nitraat deels tijdelijke geïmmobiliseerd en succesvol gemobiliseerd tijdens de waste- en high-flow waste stage van de CDI cyclus.

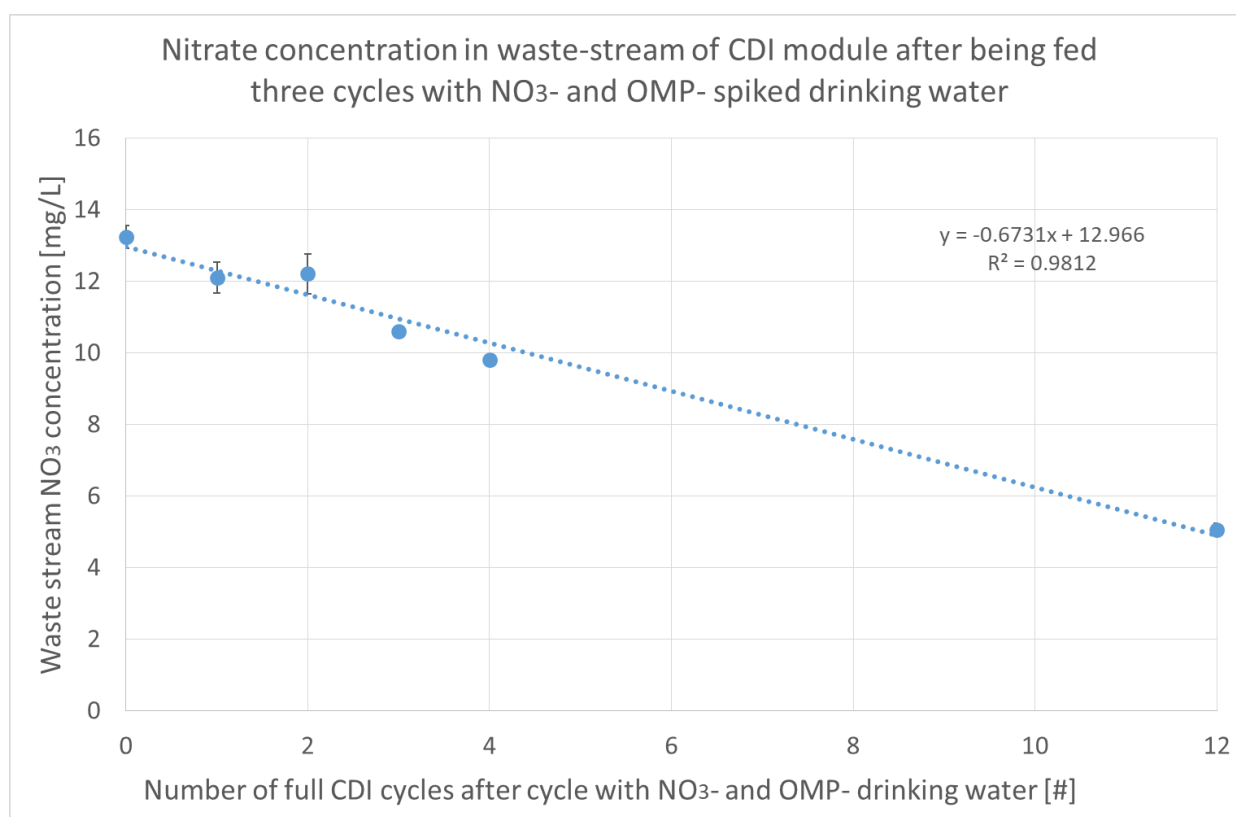


Figuur 13: Nitraat-specifieke vracht gevonden in de product en regeneraatstroom van de CDI module ten opzichte van de vracht in de voedingsstroom

Tabel 6: Vrucht(verdeling) van nitraat over de voedings-, product-, en regeneraatstroom van de CDI module

Zout	Vracht in product en regeneraatstroom t.o.v. vrucht in voedingsstroom [%]	Vrachtverdeling [%]	
		Product stroom	Regeneraatstroom
Nitraat	10%	7%	93%

Analyse van de nitraatconcentratie in de regeneraatstroom van de CDI module in de twaalf volledige CDI cycli op regulier drinkwater laat zien dat de CDI module in opvolgende cycli langzaam nitraat afgeeft (zie Figuur 14). Spoelcyclus #5 en #6 zijn uitgevoerd met een 0.15 massa% NaCl oplossing, de overige spoelcycli met regulier drinkwater. Het reguliere drinkwater bevatte  $1.6 \pm 0.3$  mg/L  $\text{NO}_3$ , ten opzichte van  $45.5 \pm 0.1$  mg/L  $\text{NO}_3$  in het gemodificeerde drinkwater wat als voeding voor de test werd gebruikt. Uit deze test blijkt dat voor zouten het enkele tientallen cycli kan duren voordat de CDI module niet (meer) nalevert (of schoon / 'in evenwicht' is met een bepaalde voeding-samenstelling). Hoewel 1) het verschil in nitraat-concentratie circa een factor 45 was tussen het gespikte water en regulier kraanwater en 2) het niet gezegd is dat dit gedrag ook 1:1 geldig is voor OMV's, draagt deze observatie wel bij aan de aanbeveling om in vervolgonderzoek langdurigere CDI cyclussen te herhalen met & zonder recirculatie van de product- en regeneraatstroom. Door deze testen uit te voeren kan een beter inzicht verkregen worden van de scheiding van zouten en opgeloste stoffen in de steady state (zonder recirculatie) en onderzocht worden of (en zo ja, in welke mate) er elektrochemisch gedreven afbraak plaatsvindt van opgeloste stoffen in de CDI module (met recirculatie).

Figuur 14: Nitraat-concentratie in regeneraatstroom van CDI module direct na het driemaal behandelen van  $\text{NO}_3^-$ - en OMV- gespiked drinkwater.

## 5 Conclusies, aanbevelingen & outlook

Uit dit rapport over elektrochemische zuiveringsprocessen kunnen de volgende *conclusies* worden getrokken:

- Er zijn diverse elektro-redox, elektro-membranen en elektro-immobilisatie technieken in ontwikkeling op labschaal die potentie hebben voor (in)directe elektrochemische verwijdering van organische microverontreinigingen;
- Van deze technieken zijn anodische oxidatie, capacitieve de-ionisatie en elektrocoagulatie het dichtst bij de stap naar commercialisering en bijbehorende schaalvergroting benodigd voor praktijk-installaties;
- Op basis van de uitgevoerde verkennende praktijktest lijkt capacitieve de-ionisatie scheidend vermogen te bezitten om geladen en neutrale OMV's van elkaar te scheiden waarbij geladen OMV's in verhoogde concentratie in de regeneraat stroom terechtkomen;
- De drie in duplo uitgevoerde aaneengesloten batchtesten (3x een run van 6 minuten) hebben aangetoond dat toepassing van CDI op de 21 geteste OMV's een verwijdering gebaseerd op vrachtberekening van ten minste 48% realiseerde, waarbij 14 OMV's zelfs vracht-verwijderingspercentages lieten zien van meer dan 80%.

Om de potentie van capacitieve de-ionisatie verder in kaart te brengen wordt *aanbevolen* om een tweetal duurproeven met de CDI module op te zetten:

- 1) De product en regeneraatstroom worden gerecirculeerd naar het voedingsvat van de CDI module. Door de opstelling vervolgens in de tijd te monitoren en regelmatig samples te nemen, kan de totale adsorptie-capaciteit van de CDI module bepaald worden voor de stabiele OMV's (OMV's die niet door tijd, temperatuur, pH verschillen, vluchtigheid, (elektro)chemische reacties met de watermatrix of de CDI module worden omgezet, afgebroken of anderszins verwijderd uit oplossing). Uitvoering van deze test in combinatie met een blanco referentie-experiment (recirculatie over een vat zonder CDI module) moet inzicht geven in OMV's die mogelijk door elektrochemische reacties afgebroken worden;
- 2) Door het systeem op drinkwater te bedrijfsvoeren waaraan continue OMV's worden gedoseerd voor een geruimere periode, kan de selectieve verwijderingscapaciteit van de CDI module voor elk van de OMV's met hogere betrouwbaarheid worden vastgesteld.

Naast de toegepaste instellingen van het CDI apparaat in dit onderzoek (gericht op maximale OMV afscheiding) moet ook getest worden in hoeverre de CDI systeem zijn werking behoud wanneer er andere CDI proces-instellingen worden gekozen met het oog op waterbehandelings- en energie-efficiëntie. De hierboven beschreven duurtesten zouden dus bij een tweetal instellingen van het CDI apparaat moeten worden getest en vergeleken: de instellingen gericht op maximale OMV afscheiding en instellingen gericht op efficiënte waterbehandeling.



Met het oog op mogelijke toepassingsgebieden en implicaties (outlook) van dit onderzoek voor de toepassing van CDI binnen de drinkwatersector:

- CDI is schaalbaar: Voltea heeft individuele modules commercieel beschikbaar met een maximale capaciteit van 30 m<sup>3</sup> per uur <sup>3</sup>;
- CDI is een elektrisch gedreven scheidingsproces (en mogelijk: elektrisch gedreven verwijderingsproces) waarbij opgeloste bestanddelen in een vloeibaar medium (dit onderzoek: organische microverontreinigingen en zouten in drinkwater) op basis in ieder geval molecuul-lading met enige selectiviteit naar de regeneraatsroom worden gescheden;
- Geschikt voedingswater voor CDI heeft een pH tussen de 2 – 10 en bevat minder dan 4 mg/L aan gesuspendeerde stoffen, minder dan 10 mg/L totaal organisch koolstof en minder dan 2000 mg/L aan opgeloste bestanddelen.

Hoewel de maximale capaciteit van individuele CDI modules doet denken aan concentraat-, regeneraat- en/of reststroom behandeling, liggen deze toepassingen gezien de maximale gehalten gesuspendeerde stoffen (4 mg/L) en/of opgeloste stoffen (2 g/L) niet voor de hand zonder passende voorbehandeling. Eerder moet gedacht worden aan behandeling van met zandfiltratie en/of ultrafiltratie voorbehandeld oppervlaktewater of anaeroob grondwater. Het splitsen van een waterstroom in een zout-rijke en zoutarme deelstroom inclusief verdeling van de overige opgeloste stoffen over deze twee separate stromen maakt alternatieve zuiverings-schema's denkbaar waarbij op zowel de product- als regeneraatsroom verder wordt behandeld voor de productie van drinkwater. Voor verder onderzoek valt hierbij te denken aan toepassing van RO op de zoutarme productstroom van het CDI systeem met hoofdzakelijk neutrale OMV's op (zeer) hoge recovery (>85%-95%) en behandeling van de zoutrijke regeneraatsroom van CDI met hoofdzakelijk geladen OMV's middels bijvoorbeeld (capillaire) nanofiltratie.

---

<sup>3</sup> [https://voltea.com/wp-content/uploads/2021/05/402D094\\_Rev04\\_Voltea-CapDI-Tech-Specs-2020-IS-Systems.pdf](https://voltea.com/wp-content/uploads/2021/05/402D094_Rev04_Voltea-CapDI-Tech-Specs-2020-IS-Systems.pdf)

## 6 Referenties

- [1] S. Kools, A. van Loon, R. Sjerps, and L. Rosenthal, "De kwaliteit van bronnen van drinkwater in Nederland (KWR 2019.072)," 2019.
- [2] C. H. M. Hofman-Caris, W. G. Siegers, B. A. Wols, and D. J. H. Harmsen, "Geavanceerde oxidatie en reductie : trends , ontwikkelingen en mogelijkheden (BTO 2017.063)," 2017.
- [3] A. M. Brunner *et al.*, "Integration of target analyses, non-target screening and effect-based monitoring to assess OMP related water quality changes in drinking water treatment," *Sci. Total Environ.*, vol. 705, p. 135779, 2020.
- [4] R. Hofman-Caris, "BTO VO 'Ogen-en-oren' Elektrochemische technieken in drinkwaterzuivering (BTO 2019.043)," 2019.
- [5] S. Garcia-Segura, M. M. S. G. Eiband, J. V. de Melo, and C. A. Martínez-Huitle, "Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 801, no. November 2016, pp. 267–299, 2017.
- [6] F. C. Moreira, R. A. R. Boaventura, E. Brillas, and V. J. P. Vilar, "Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 202, pp. 217–261, 2017.
- [7] D. T. Moussa, M. H. El-Naas, M. Nasser, and M. J. Al-Marri, "A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges," *J. Environ. Manage.*, vol. 186, pp. 24–41, 2017.
- [8] V. Poza-Nogueiras, E. Rosales, M. Pazos, and M. Á. Sanromán, "Current advances and trends in electro-Fenton process using heterogeneous catalysts – A review," *Chemosphere*, vol. 201, pp. 399–416, 2018.
- [9] H. Särkkä, A. Bhatnagar, and M. Sillanpää, "Recent developments of electro-oxidation in water treatment - A review," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 754, pp. 46–56, 2015.
- [10] R. Jong and W. Siegers, "Toepassing van elektrocoagulatie op water met lage geleidbaarheid," 2021. [Online]. Available: <https://www.tkiwatertechnologie.nl/projecten/toepassing-van-elektrocoagulatie-op-water-met-lage-geleidbaarheid/>. [Accessed: 23-Jun-2021].
- [11] D. Ghime and P. Ghosh, "Removal of Organic Compounds Found in the Wastewater through Electrochemical Advanced Oxidation Processes: A Review," *Russ. J. Electrochem.*, vol. 55, no. 7, pp. 591–620, 2019.
- [12] Z. Pan *et al.*, "Membrane technology coupled with electrochemical advanced oxidation processes for organic wastewater treatment: Recent advances and future prospects," *Chem. Eng. J.*, vol. 376, no. January, p. 120909, 2019.
- [13] E. Brillas and S. Garcia-Segura, "Benchmarking recent advances and innovative technology approaches of Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and related processes: A review on the relevance of phenol as model molecule," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 237, no. November 2019, p. 116337, 2020.
- [14] W. Zhou, X. Meng, J. Gao, and A. N. Alshwabkeh, "Hydrogen peroxide generation from O<sub>2</sub> electroreduction for environmental remediation: A state-of-the-art review," *Chemosphere*, vol. 225, pp. 588–607, 2019.

- [15] S. T. McBeath, D. P. Wilkinson, and N. J. D. Graham, "Application of boron-doped diamond electrodes for the anodic oxidation of pesticide micropollutants in a water treatment process: A critical review," *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, vol. 5, no. 12, pp. 2090–2107, 2019.
- [16] J. Casado, "Towards industrial implementation of Electro-Fenton and derived technologies for wastewater treatment: A review," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 1, p. 102823, 2019.
- [17] O. M. Cornejo, M. F. Murrieta, L. F. Castañeda, and J. L. Nava, "Characterization of the reaction environment in flow reactors fitted with BDD electrodes for use in electrochemical advanced oxidation processes: A critical review," *Electrochim. Acta*, vol. 331, 2020.
- [18] H. Monteil, Y. Péchaud, N. Oturan, and M. A. Oturan, "A review on efficiency and cost effectiveness of electro- and bio-electro-Fenton processes: Application to the treatment of pharmaceutical pollutants in water," *Chem. Eng. J.*, vol. 376, no. May 2018, p. 119577, 2019.
- [19] M. Hassan, H. Olvera-Vargas, X. Zhu, B. Zhang, and Y. He, "Microbial electro-Fenton: An emerging and energy-efficient platform for environmental remediation," *J. Power Sources*, vol. 424, no. March, pp. 220–244, 2019.
- [20] Z. Al-Qodah and M. Al-Shannag, "On the Performance of Free Radicals Combined Electrocoagulation Treatment Processes," *Sep. Purif. Rev.*, vol. 48, no. 2, pp. 143–158, 2019.
- [21] E. Marlina and Purwanto, "Electro-Fenton for Industrial Wastewater Treatment: A Review," *E3S Web Conf.*, vol. 125, no. 2019, pp. 1–5, 2019.
- [22] F. Deng, H. Olvera-Vargas, O. Garcia-Rodriguez, S. Qiu, J. Yang, and O. Lefebvre, "The synergistic effect of nickel-iron-foam and tripolyphosphate for enhancing the electro-Fenton process at circum-neutral pH," *Chemosphere*, vol. 201, pp. 687–696, 2018.
- [23] D. Lu, S. Sha, J. Luo, Z. Huang, and X. Zhang Jackie, "Treatment train approaches for the remediation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): A critical review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 386, no. October 2019, p. 121963, 2020.
- [24] R. Rajeev, B. Sharma, A. T. Mathew, L. George, S. Y. N, and A. Varghese, "Electrocatalytic Oxidation of Alcohols Using Chemically Modified Electrodes: A Review," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, no. 13, p. 136508, Sep. 2020.
- [25] M. Sun *et al.*, "Electrified Membranes for Water Treatment Applications," *ACS ES&T Eng.*, vol. 1, no. 4, pp. 725–752, 2021.
- [26] X. Zhu and D. Jassby, "Electroactive Membranes for Water Treatment: Enhanced Treatment Functionalities, Energy Considerations, and Future Challenges," *Acc. Chem. Res.*, 2019.
- [27] A. V. Dudchenko, J. Rolf, K. Russell, W. Duan, and D. Jassby, "Organic fouling inhibition on electrically conducting carbon nanotube-polyvinyl alcohol composite ultrafiltration membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 468, pp. 1–10, 2014.
- [28] Y. T. Tsai, Y. H. Weng, A. Y. C. Lin, and K. C. Li, "Electro-microfiltration treatment of water containing natural organic matter and inorganic particles," *Desalination*, vol. 267, no. 2–3, pp. 133–138, 2011.
- [29] A. D. Tafti, S. M. Seyyed Mirzaii, M. R. Andalibi, and M. Vossoughi, "Optimized coupling of an intermittent DC electric field with a membrane bioreactor for enhanced effluent quality and hindered membrane fouling," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 152, pp. 7–13, 2015.
- [30] B. Sarkar and S. De, "Prediction of permeate flux for turbulent flow in cross flow electric field assisted ultrafiltration," *J. Memb. Sci.*, vol. 369, no. 1–2, pp. 77–87, 2011.

- [31] M. Hakimhashemi, A. Y. Gebreyohannes, H. Saveyn, P. Van der Meeren, and A. Verliefde, "Combined effects of operational parameters on electro-ultrafiltration process characteristics," *J. Memb. Sci.*, vol. 403–404, pp. 227–235, 2012.
- [32] H. Yoon, J. Lee, S. Kim, and J. Yoon, "Review of concepts and applications of electrochemical ion separation (EIONS) process," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 215, no. December 2018, pp. 190–207, 2019.
- [33] X. Zhang, K. Zuo, X. Zhang, C. Zhang, and P. Liang, "Selective ion separation by capacitive deionization (CDI) based technologies: A state-of-the-art review," *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, vol. 6, no. 2, pp. 243–257, 2020.
- [34] O. Sufiani, J. Elisadiki, R. L. Machunda, and Y. A. C. Jande, "Modification strategies to enhance electrosorption performance of activated carbon electrodes for capacitive deionization applications," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 848, 2019.
- [35] M. A. Luciano, H. Ribeiro, G. E. Bruch, and G. G. Silva, "Efficiency of capacitive deionization using carbon materials based electrodes for water desalination," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 859, p. 113840, 2020.
- [36] Y. Cheng *et al.*, "A review of modification of carbon electrode material in capacitive deionization," *RSC Adv.*, vol. 9, no. 42, pp. 24401–24419, 2019.
- [37] S. Pawlowski, R. M. Huertas, C. F. Galinha, J. G. Crespo, and S. Velizarov, "On operation of reverse electro-dialysis (RED) and membrane capacitive deionisation (MCDI) with natural saline streams: A critical review," *Desalination*, vol. 476, no. July 2019, p. 114183, 2020.
- [38] P. Ratajczak, M. E. Suss, F. Kaasik, and F. Béguin, "Carbon electrodes for capacitive technologies," *Energy Storage Mater.*, vol. 16, no. May 2018, pp. 126–145, 2019.
- [39] J. Choi, P. Dorji, H. K. Shon, and S. Hong, "Applications of capacitive deionization: Desalination, softening, selective removal, and energy efficiency," *Desalination*, vol. 449, no. March 2018, pp. 118–130, 2019.
- [40] H. Yoon *et al.*, "Capacitive deionization with Ca-alginate coated-carbon electrode for hardness control," *Desalination*, vol. 392, pp. 46–53, 2016.
- [41] Y. J. Kim and J. H. Choi, "Selective removal of nitrate ion using a novel composite carbon electrode in capacitive deionization," *Water Res.*, vol. 46, no. 18, pp. 6033–6039, 2012.
- [42] J. H. Yeo and J. H. Choi, "Enhancement of nitrate removal from a solution of mixed nitrate, chloride and sulfate ions using a nitrate-selective carbon electrode," *Desalination*, vol. 320, pp. 10–16, 2013.
- [43] A. Kalfa, B. Shapira, A. Shopin, I. Cohen, E. Avraham, and D. Aurbach, "Capacitive deionization for wastewater treatment: Opportunities and challenges," *Chemosphere*, vol. 241, p. 125003, 2020.
- [44] X. Liu, S. Shanbhag, and M. S. Mauter, "Understanding and mitigating performance decline in electrochemical deionization," *Curr. Opin. Chem. Eng.*, vol. 25, no. Cdi, pp. 67–74, 2019.
- [45] I. Ihsanullah, "Potential of MXenes in Water Desalination: Current Status and Perspectives," *Nano-Micro Lett.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–20, 2020.
- [46] B. Han, G. Cheng, Y. Wang, and X. Wang, "Structure and functionality design of novel carbon and faradaic electrode materials for high-performance capacitive deionization," *Chem. Eng. J.*, vol. 360, no. December 2018, pp. 364–384, 2019.
- [47] F. Chen, Y. Huang, L. Guo, L. Sun, Y. Wang, and H. Y. Yang, "Dual-ions electrochemical deionization: A desalination generator," *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 10, pp. 2081–2089, 2017.
- [48] D. H. Nam and K. S. Choi, "Bismuth as a New Chloride-Storage Electrode Enabling the Construction of a

- Practical High Capacity Desalination Battery,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 32, pp. 11055–11063, 2017.
- [49] European Commission, “Technology readiness levels (TRL),” *Horiz. 2020 – Work Program. 2014-2015 Gen. Annex. Extr. from Part 19 - Comm. Decis. C*, no. 2014, p. 4995, 2015.
- [50] Voltea, “CapDI DiUse TECHNICAL SPECIFICATIONS,” 2020. [Online]. Available: [https://voltea.com/wp-content/uploads/2020/11/402D091\\_Rev02\\_Voltea-CapDI-Tech-Specs-2020-DiUse.pdf](https://voltea.com/wp-content/uploads/2020/11/402D091_Rev02_Voltea-CapDI-Tech-Specs-2020-DiUse.pdf). [Accessed: 08-Mar-2021].
- [51] “Pers. comm. Joshua Summers (Voltea).” 2021.
- [52] R. Hofman-Caris, B. Wols, D. Vries, M. Korevaar, and W. Siegers, “Voorspelling en validatie van de verwijdering van organische microverontreinigingen uit water; deel 1: stofselectie (BTO 2020.056),” 2020.
- [53] ChemAxon, “Chemicalize.” 2021.
- [54] National Institutes of Health, “PubChem,” 2021. [Online]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>. [Accessed: 23-Jun-2021].
- [55] Nederlandse overheid, *Drinkwaterbesluit - Bijlage A*. 2020.

## 7 Bijlagen / Appendix

### I Overzichtstabel literatuur elektro-redox

	<i>Belangrijkste conclusie(s)</i>	Electo-electrode techniek(en)	Referentie
	<i>Recently, the field has witnessed a growing interest and understanding in electrochemical H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production from O<sub>2</sub> reduction. However, these studies are still far from sufficient, especially for practical applications. Cathode materials are the fundamental factor that directly determines the selectivity, activity and stability of cathodes towards 2-electron oxygen reduction reaction (ORR).</i>	Waterstofperoxide productie aan speciaal gemaakte elektrode (cathode) door "2-electron oxygen reduction reaction (ORR)"	[14]
	<i>Alone or, preferably, in combination with other treatments of low economic impact, such as biological digesters, EF processes are powerful tools for decontamination of heavily polluted wastewaters containing persistent organics and other hazardous pollutants with high efficiencies at affordable costs. EF and derived processes have proven their technical/economic feasibility for the treatment of wastewater effluents from oil and gas, chemical and petrochemical, pharmaceutical, textile, tannery, food, electronics and automotive industries, as well as groundwater and landfill leachates, among others.</i>	Electro-Fenton, photoelectro-Fenton, solar photoelectro-Fenton, Sonoelectro-Fenton, peroxi-coagulation, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> generating cathodes, heterogeneous catalysis,	[16]
	<i>This critical review focuses on the characteristics of different flow reactors using boron-doped diamond (BDD) electrodes and carries out a rigorous analysis of the reaction environment in such reactors. The challenges for improving our knowledge and the performance of filter-press type cells with BDD plates requires sophisticated mathematical modeling in which computational fluid dynamics (CFD) techniques are used to describe the flow dispersion, mass and heat transport, current distribution, space-time yield and conversion during electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) in multicell stacks.</i>	Toepassing van boron-doped diamant electrodes in anodic oxidation, electro-Fenton, photoelectro-Fenton en solar photoelectron-Fenton processen.	[17]
	<i>Among advanced oxidation processes (AOPs), Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs), especially "Anodic Oxidation" and "Electro-Fenton," have revealed good potential for mitigation of pollution caused by the presence of aqueous organic compounds in wastewater. EAOPs processes are very much dependent on the</i>	Anodic oxidation en electro-fenton	[11]

parameters such as pH, temperature, applied current density, hydrogen peroxide concentration, distance between electrodes, ferrous ion concentration and the nature of the supporting electrolytes in the cell. The elimination of the various water pollutants consisting of dyes, phenolic compounds, pesticides and insecticides, pharmaceuticals, etc. by the EAOPs were evaluated in this review.

This article focuses on the effects of various operating parameters and recent developments in the electro-Fenton process, and then their optimum ranges for maximum pollutant removal and various pollutants removed by this process is observed.

This paper provides new insight of the recently reported treatment train studies selected from approximately 150 different publications with regards to the remediation of PFAS and discusses their innovative designs, remediation performances, present limits, and possible improvements.

Based on a comprehensive review of the current treatment train studies, this review work proposes a new design that consists of three individual technologies, namely, nanofiltration, electrochemical anodic oxidation, and electro-Fenton degradation, to maximize economic and environmental benefits of PFAS remedial measures.

In this review work, the selected studies using treatment train processes are categorized into two main strategies: (1) tandem arrangement of an adsorptive/filtering method followed with a degradative /destructive technology and (2) parallel arrangement of multiple degradative/destructive technologies. Among these studies, we believe the tandem connection of nanofiltration with electrochemical anodic oxidation (NF-EO) and the parallel combination of electro-Fenton and electrochemical anodic oxidation (EF/EO) are the most outstanding systems in each category.

Despite the outstanding performance of MEF systems, there are still some limitations and challenges ahead which need to be addressed to make this promising technology a cost-effective option paving towards scaled-up systems with the aim of meeting the increasingly strict wastewater discharge criteria. The main drawbacks of current MEF systems are: 1) the price of membrane materials, 2) low mineralization efficiencies (COD and TOC removal), 3) low production of current density, 4) several pH adjustment steps in the cathodic compartment, 5) high concentrations of Fe catalyst which entail the generation of secondary sludge, 6) limited research on real wastewaters and 7) lack of efficient reactor designs for scalable systems

The majority of research studies undertaken to-date have focused on the application of BDDs for the remediation of wastewater contaminants, however there is an increasing need for a suitable technology to address recalcitrant

Electro-Fenton	[21]
Anodic oxidation, electro-Fenton, nanofiltration	[23]
Microbial electro-Fenton	[19]
Anodic oxidation	[15]

*micropollutants in a drinking water context. Boron-doped diamond (BDD) electro-oxidation was found to be effective for the degradation of pesticides with the degradation performance proportional to the electrolytic current, due principally to the increased generation of ·OH radicals. Although the current cost of BDD anodes may be an obstacle for the wide-scale adoption of the process in practice, further piloting of the technology would be useful for niche applications such as small and remote community drinking water treatment and decentralised point-of-entry systems to demonstrate its cost-effectiveness. the in situ generation of various other strong oxidants with greater stability and/or more targeted oxidation (e.g. ferrate, manganate, etc.), represents a potentially powerful feature of the BDD technology that has yet to be investigated thoroughly. BDD electro-oxidation is limited to the treatment of the influent flow very near to the anode surface due to the highly unstable nature of hydroxyl radicals. The generation of more stable oxidants capable of diffusing to the bulk water solution may substantially increase pollutant degradation, as the process may no longer be limited to the diffusion of pollutants to the anode surface.*

*Different combinations of free radical mechanisms were cited in the literature including ozone, advanced oxidation and ultrasound energy-assisted EC. It seems from the results that the ozone-assisted EC is the most efficient combination since its removal efficiency is high in most applications. On the other hand, the combination of ultrasonic energy with EC was reported to reduce electrode passivation. Most of the performed studied used synthetic rather than real wastewaters. Additional reviews are required to discuss and compare the performance of other assisted treatment processes with EC process such chemical coagulation, biological treatment, magnetic field and adsorption*

*This critical review provides a benchmark framework of understanding on the state of the art of Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton and related technologies and their recent advances based on the oxidation of phenol as model compound. Especial emphasis is given to recent breakthroughs to overcome technology implementation barriers such as the narrow pH conditions. There is an urgent need of defining Fenton technologies in terms of techno-economic applicability and cost-performance evaluation. The use of iron oxides (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) in heterogeneous Fenton process allows extending the phenol degradation up to neutral pH with excellent phenol degradation, but with leaching of small content of Fe.*

*This review is first addressing ways to improve the degradation efficiency and to reduce the cost of the electro-Fenton (EF) process, with a focus on new types of reactors. Secondly, the combination of the EF process with a biological treatment for efficient removal of pharmaceuticals is overviewed with focus on the cost, the treatment efficiency and the order (pre- or post-) of treatment. As highlighted in different publications, the EF process is faster,*

Electrocoagulation	[20]	
Homo- and heterogeneous Fenton, homo- and heterogeneous photo-Fenton, zero-valent iron, homo- and heterogeneous electro-Fenton	[13]	
Electro-Fenton	[18]	



*more efficient and more cost-effective on concentrated solutions of pharmaceuticals. EF process has demonstrated its efficiency but the treatment cost is still very high (at least 0.39 Wh (g TOC)<sup>-1</sup> and a good way for saving energy in order to industrialize it, is to combine one of this EF apparatus with a biological treatment.*

*In this work, we intend to present a comprehensive review on the recent developments on the coupled processes integrating membrane filtration with EAOPs. Current work on wastewater treatment with membrane-EAOPs based on membrane-(electrochemical anodic oxidation) (EAO), membrane-(electro-catalytic oxidation) (ECO), membrane-(photoelectron-catalytic oxidation) (PECO), and membrane-(electro-Fenton) (E-Fenton) reaction was evaluated.*

*the one-pot mode, which adopts a conductive membrane as the electrode, has several advantages. On the one hand, this makes the coupling system more compact, allowing it to achieve higher removal efficiency at the same voltage, thus reducing energy consumption (Fig. 4) [18,28]. On the other hand, the flow of the feed solution will drag the organic pollutants toward the surface of the membrane/electrode, which enhance the mass transfer coefficient in the liquid phase effectively [29,30].*

	[12]

Een groot deel van de aanwezige EAOPs zijn gebaseerd op het zogenaamde Fenton-proces. In dit proces worden hydroxyl-radikalen gevormd door de reactie tussen elektro-gegenereerd waterstofperoxide met een metaal-ion (veelal Fe(II)) [11]. Deze hydroxyl-radikalen breken vervolgens de organische verbindingen af tot koolstofdioxide en water (volledige mineralisatie) en in sommige gevallen tot kleinere organische moleculen (gedeeltelijke mineralisatie). Hoewel deze kleinere organische moleculen over het algemeen beter bio-degradeerbaar zijn, is complete mineralisatie tot koolstofdioxide en water echter gewenst. Voor veel van deze Fenton-processen is de pH range waarin ze werkzaam zijn echter laag (pH ~ 3), hetgeen praktische toepassing in veel gevallen in de weg staat [13]. De elektrochemische varianten op dit Fenton-proces waarbij de optimale pH significant hoger ligt zijn [13]:

- Homogeneous Fenton-like (optimum pH: 6)

Door toepassing van koper-ionen in plaats van ijzer ionen als katalysator, kan de radicaal-productie plaatsvinden bij hogere pH. Voor de concentratie van koper in drinkwater geldt echter een limiet van 2 mg/L [55], waardoor toepassing in drinkwaterzuivering mogelijk in de weg staat.

- Heterogeneous Fenton (optimum pH: 7)

Ijzer-ionen op een substraat, ijzeroxiden en diverse andere ijzerhoudende moleculen zijn getest als heterogene Fenton katalysator. Massa transport van en naar het oppervlakte van deze katalysatoren is echter beperkend voor de efficiëntie van deze processen en daarmee de maximaal haalbare conversie.

- Heterogeneous Fenton-like (optimum pH range: 4 – 7)

Door bi- of trimetallische ijzerlegeringen toe te passen, kunnen unieke oppervlakte-eigenschappen ontstaan die radicaalvorming stimuleren. Tot op heden zijn er echter geen ijzerlegeringen gevonden die zowel stabiel zijn in de tijd onder standaard condities en die geen verhoging veroorzaken van de ijzerconcentratie in de te behandelen oplossing. Van de niet-ijzerhoudende katalysatoren zijn sommige koperhoudende katalysatoren veelbelovend, maar het is niet bekend in welke mate er koper uit deze katalysatoren wordt afgegeven aan de te behandelen oplossing. Metallisch ijzer (zero-valent iron) kan direct organische stof reduceren, maar wordt per voorkeur gebruikt voor de productie van Fe(II) voor de vorming van hydroxylradikalen. Gemakkelijke optreding van corrosie, het verhogen van de concentratie ijzer in de te behandelen stroom en sterke vermindering van reactiviteit bij pH > 4-5 zijn echter vaak genoemde nadelen van deze katalysator.

- Heterogeneous photo-Fenton (optimum pH range: 5 – 7)

Bekende afbraakproducten van aromatische organische stoffen zijn carboxylzuren, waarvan bekend is dat deze carboxylaat-complexen vormen met Fe(III). Wanneer er middels een Fenton-proces aromatische verbindingen worden verbroken, kan het voorkomen dat de Fenton reactie stopt vanwege een gebrek aan vrij Fe(II) om de katalysator Fe(II) te kunnen regenereren. Carboxylaat-complexen met Fe(III) zijn echter sensitief voor UV-A licht, waardoor verdere mineralisatie van het organische molecuul en regeneratie van Fe(II) optreedt. Daarnaast heeft beschijnen met licht diverse andere veelal positieve gevolgen betreft de mineralisatie van organische componenten. Wanneer direct zonlicht gebruikt wordt, spreekt met van solar photo-Fenton, een duurzaam alternatief voor gebruik van UV-A, UV-C en zichtbaar licht lampen.

- Heterogeneous photo-Fenton-like (optimum pH range: 3 – 7)

Toepassing van bi- of trimetallische ijzerlegeringen in combinatie met UV-A en UV-C licht resulteerde in afbraak van organische (aromatische) moleculen, maar ieder van de katalysatoren zorgde voor een toename

van de ijzerconcentratie in de te behandelen vloeistof. Dit betekent dat de katalysator niet stabiel was, hetgeen praktische toepassingen van deze techniek vooralsnog in de weg staat.

- Heterogeneous elektro-Fenton (optimum pH range: 3 – 6)

Tijdens een elektro-Fenton proces worden hydroxyl-radikalen in-situ gevormd door een met elektrische energie gedreven proces. Recent onderzoek beschrijft de formatie, karakterisatie en praktische toepasbaarheid van nieuwe heterogene katalysatoren en metaal-cathodes. Tot op heden is er nog geen stabiele katalysator gevonden die bij neutrale pH een goede omzetting van organische producten behaalt.

## II Technology readiness levels

*HORIZON 2020 – WORK PROGRAMME 2014-2015*  
General Annexes

### G. Technology readiness levels (TRL)

Where a topic description refers to a TRL, the following definitions apply, unless otherwise specified:

- TRL 1 – basic principles observed
- TRL 2 – technology concept formulated
- TRL 3 – experimental proof of concept
- TRL 4 – technology validated in lab
- TRL 5 – technology validated in relevant environment (industrially relevant environment in the case of key enabling technologies)
- TRL 6 – technology demonstrated in relevant environment (industrially relevant environment in the case of key enabling technologies)
- TRL 7 – system prototype demonstration in operational environment
- TRL 8 – system complete and qualified
- TRL 9 – actual system proven in operational environment (competitive manufacturing in the case of key enabling technologies; or in space)

### III Protocol OMV verwijderingstesten

- Get fresh drinking water from tap at LMC laboratory, and leave it in the proefhal to warm up
- Flush the CDI device by performing 10 cycles with bedrijfswater, and check if product conductivity is between 5 – 15  $\mu\text{S}/\text{cm}$  when target setting is 25  $\mu\text{S}/\text{cm}$
- Spike one 20L jerrycan containing fresh drinking water with 1468 mg  $\text{KNO}_3$  (45 mg/L  $\text{NO}_3$  in 20L) and 5 mL OMP-stock
- Homogenize the jerrycan by shaking for 3 minutes
- Transfer the spiked feed water to the feed jerrycan of the CDI device
- Take samples for OMP,  $\text{NO}_3$  and pH/EGV from the feed jerrycan
- Store the samples at 4 degrees
- Dry the scales, tare it, then place the feed jerrycan containing the spiked feed solution and connect the pump over overpressure valve
- Take a picture of the weight of the full jerrycan
- Start the pump, then start the CDI device
- For the first two full cycles, take pictures of the weight at the end of every stage (pre-purify, purify, waste, high-flow waste)
- In the third cycle, collect the pre-purify, waste and high-flow waste in a waste sample beaker and collect the purify water in another sample beaker of known weight (glassware).
- Weigh the sample beaker on scales
- Stir the sample beakers
- Take samples for  $\text{NO}_3$  analysis, OMP analysis and pH/EGV analysis of both product and waste sample beakers
- Store the samples at 4 degrees.
- Empty the feed jerry can in an OMP-waste container
- Flush the feed jerry can 3 times with a 2L of bedrijfswater
- Fill the feed jerrycan with 20L of bedrijfswater
- Perform 4 consecutive cycles on bedrijfswater and collect pre-purify, waste, high flow waste in waste beaker (glass) and purify in product beaker (glass)

- For each of the four cycles, stirr samples well and take samples for NO<sub>3</sub> analysis, store them at 4 degrees Celsius.
- Make 20L bedrijfswater with 30 gram NaCl added (1500 TDS, 0.15% NaCl solution in drinking water matrix), and perform 2 full cycles to flush / clean the system
- Flush the system 5 times with bedrijfswater by performing 5 full cycles on bedrijfswater
- Stop the system after the 5th full cycle on bedrijfswater and place the product and waste tube in a separate (clean) container of 3L and 2L volume, respectively.
- Run the 6th full cycle on bedrijfswater and measure nitrate and pH/EGV in the feed, product and waste sample of this cycle.

## IV Instellingen Voltea CapDI DiUse systeem

Setting	Allowed range	Chosen value	Motivation
Pure EC target	0 – 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$	25 $\mu\text{S}/\text{cm}^*$	'big hammer' removal, to show potential for OMP removal
Washing time		180 seconds	Standard value Voltea
Pre-purify time		15 seconds	During this time the purified feed goes to waste.
Purify time		165 seconds	Standard value Voltea
P max volt	0 – 2 Volts	1.4 Volts	Standard value Voltea
W max volt	0 – 2 volts	1.4 volts	Standard value Voltea
Flow K factor	0 – 2000	720	Standard value Voltea
Pump P factor	0.25 – 2.0	0.40	Standard value Voltea
Dyna P factor	0.0 – 9.99	0.05	Standard value Voltea
High flow channel (feed)	0.50 – 2.70 L/min	0.50 L/min	Measurement gives 1.0 L/min (lime restrictor)
Low flow channel (backwash)	0.25 – 2.15 L/min	0.25 L/min	Measurement gives 0.35 L/min (red restrictor)
High flow waste time	0-500 sec	5 sec	Standard value Voltea
P flow target	0.0 – 10.0	0.5 L/min	Based on lime flow restrictor
Low flow P alarm	0.0 – 10.0	0.4 L/min	Based on lime flow restrictor
Low flow W alarm	0.0 – 10.0	0.1 L/min	Based on red flow restrictor

\* Voltea recommends 147  $\mu\text{S}/\text{cm}$  standard solution if pure outlet removal target is between 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$  to 200  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Contact Voltea if desired removal target is outside this range.

For these experiments chosen not to follow this, just measure EC that matters in LMC lab.

# V OMV analyserapport LMC KWR



## Analyserapport

Definitief rapport  
Rapportnummer: 3026

CvO [BTO 2018-2023]  
De heer L. de Waal Msc  
Postbus 1072  
3433 BB NIEUWEGEIN  
Nederland

Groningenhaven 7  
Postbus 1072  
3430 BB NIEUWEGEIN

T +31 30 606 9511  
F +31 30 606 1165  
I [www.kwrwater.nl](http://www.kwrwater.nl)

Uw kenmerk	OMP-verwijderingstesten middels CDI - Luuk.
Bijlagen	-
Informatie	+31 30 606 9522
E-mail	<a href="mailto:Karin.Arondeus@kwrwater.nl">Karin.Arondeus@kwrwater.nl</a>
Datum	11-05-2021
Ons kenmerk	402045-183/002

Geachte heer Waal Msc,

Op 07-01-2021 hebben wij van u zes monsters ontvangen ter analyse.

De resultaten van deze analyses zijn vermeld op de volgende bladzijden. Deze resultaten hebben uitsluitend betrekking op de monsters, zoals deze door u ter analyse werden aangeboden. KWR is niet verantwoordelijk voor de door u aangeleverde informatie, zoals codering opdrachtgever, datum/tijd monsternamen, monsteromschrijving, matrix en/of bemonsterd volume, die mogelijk van invloed kunnen zijn op de analyseresultaten.

Wij vertrouwen u hiermee van dienst te zijn geweest.

Met vriendelijke groet,  
KWR Water Research Institute

ing. R. Itallaander  
Hoofd Laboratorium Microbiologie en Chemie

Handelsregister Regio  
Utrecht, 27279653

KWR Water Research Institute is de handelsnaam  
van KWR Water B.V.

Pagina 1 van 4



Opdrachtgever: CvO [BTO 2018-2023]  
 Uw kenmerk: OMP-verwijderingstesten middels CDI - Luuk.  
 Ons kenmerk: 402045-183/002  
 Datum opdracht: 23-11-2020  
 Analysedatum: 15-04-2021 t/m 10-05-2021

Codering opdrachtgever	Datum/tijd monstername	Monsterschrijving / Matrix	Codering KWR
Run 2 Feed	06/01/2021, 11:00	11:00 uur - C18 OMP Lijst Roberta - Drinkwater (behandeld)	111517
Run 2 Product	06/01/2021, 12:30	12:30 uur - C18 OMP Lijst Roberta - Drinkwater (behandeld)	111518
Run 2 Waste	06/01/2021, 12:30	12:30 uur - C18 OMP Lijst Roberta - Drinkwater (behandeld)	111519
Run 3 Feed	15/01/2021, 09:00	09:00 uur - C18 OMP Lijst Roberta - Drinkwater (behandeld)	112002
Run 3 Product	15/01/2021, 10:00	10:00 uur - C18 OMP Lijst Roberta - Drinkwater (behandeld)	112003
Run 3 Waste	15/01/2021, 10:00	10:00 uur - C18 OMP Lijst Roberta - Drinkwater (behandeld)	112004

Analyse	Eenheid	Run 2 Feed 111517	Run 2 Product 111518	Run 2 Waste 111519
Iopamidol	µg/l	12	7,4	10
Amidotrizoïne zuur	µg/l	10	0,68	5,5
Acesulfaam	µg/l	6,7	<0,05	0,85
Dimethylaminoantipyrine	µg/l	0,92	0,02	0,56
Gabapentine	µg/l	5,9	1,1	5,5
Fenoterol	µg/l	0,92	<0,01	0,03
Benzotriazool	µg/l	1,3	0,07	0,06
Sucralose	µg/l	12	8,3	9,5
Fenazon	µg/l	1,3	0,66	1,0
2,4,6-Trimethylaniline	µg/l	1,7	0,03	0,14
Propranolol	µg/l	1,2	<0,01	0,04
3-Hydroxycarbamazepine	µg/l	1,1	0,27	0,40
Erythromycine A	µg/l	0,02	<0,01	0,04
Thiacloprid	µg/l	1,1	0,21	0,30
Cortison	µg/l	2,5	1,6	1,6
Carbamazepine	µg/l	1,3	0,52	0,51
Tetrabutylammonium	µg/l	2,0	<0,01	0,82
Fosthiazaat	µg/l	1,1	0,62	0,68
Bezafibraat	µg/l	2,1	0,16	1,0
Azoxystrobin	µg/l	0,55	0,24	0,41
PFOA	µg/l	0,73	0,04	0,33

*Dit rapport mag niet anders dan in zijn geheel,  
 en met toestemming van KWR, worden gereproduceerd.*

Analyse	Eenheid	Run 3 Feed	Run 3 Product 112003	Run 3 Waste 112004
Iopamidol	µg/l	12	8,4	9,9
Amidotrizoïne zuur	µg/l	6,9	1,0	5,3
Acesulfaam	µg/l	6,6	0,07	0,94
Dimethylaminoantipyrine	µg/l	0,92	0,02	0,16
Gabapentine	µg/l	5,7	1,3	6,2
Fenoterol	µg/l	0,76	<0,01	0,03
Benzotriazool	µg/l	1,2	0,07	0,08
Sucralose	µg/l	11	9,4	10
Fenazon	µg/l	1,4	0,72	1,1
2,4,6-Trimethylaniline	µg/l	1,7	0,04	0,03
Propranolol	µg/l	1,4	<0,01	0,04
3-Hydroxycarbamazepine	µg/l	0,99	0,28	0,37
Erythromycine A	µg/l	0,02	<0,01	0,02
Thiacloprid	µg/l	1,2	0,26	0,27
Cortison	µg/l	2,8	2,0	1,9
Carbamazepine	µg/l	1,3	0,57	0,49
Tetramethylammonium	µg/l	2,1	<0,01	0,82
Fosthiazaat	µg/l	1,2	0,72	0,72
Bezafibraat	µg/l	2,0	0,20	1,0
Azoxystrobin	µg/l	0,59	0,29	0,41
PFOA	µg/l	0,85	0,06	0,34

*Informatie omtrent de kengetallen bij de parameters (rapportagegrenzen, reproduceerbaarheden, meetonzekerheden, etc.) zijn opvraagbaar.*

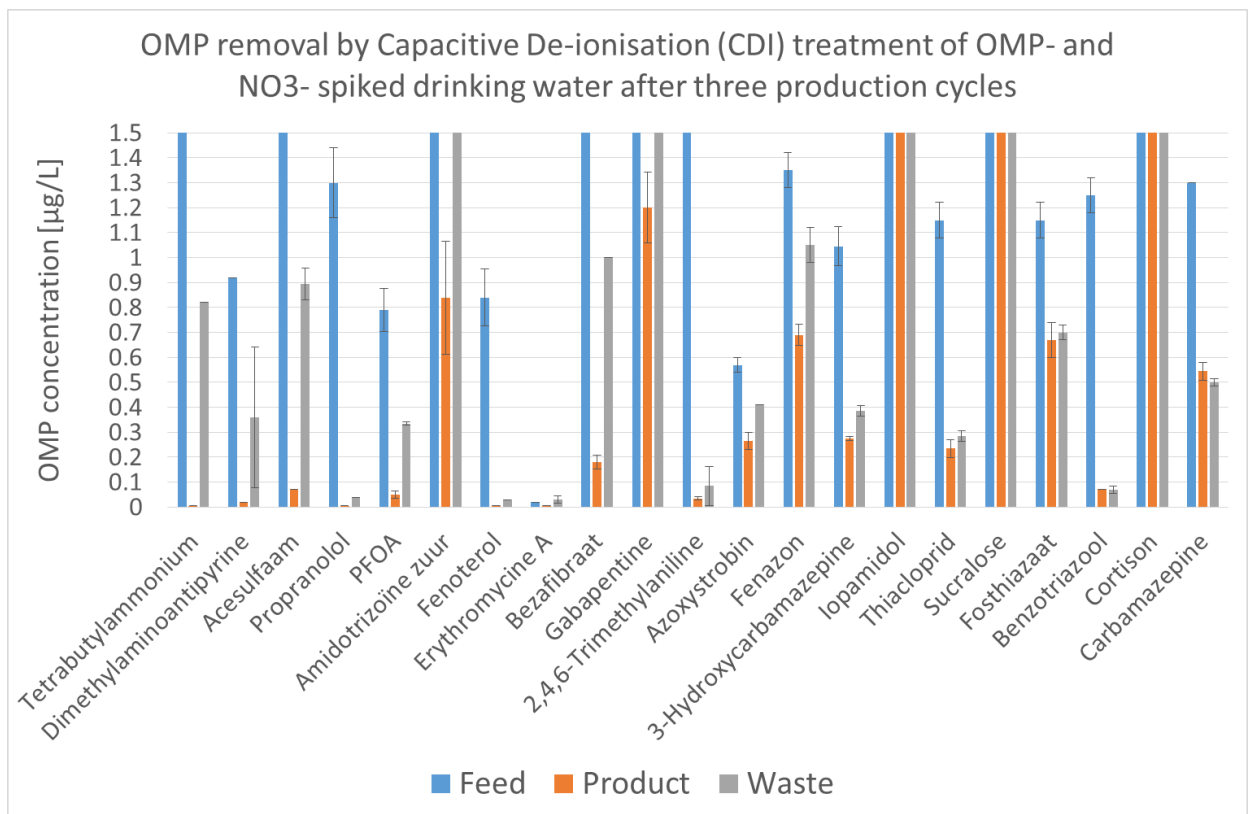
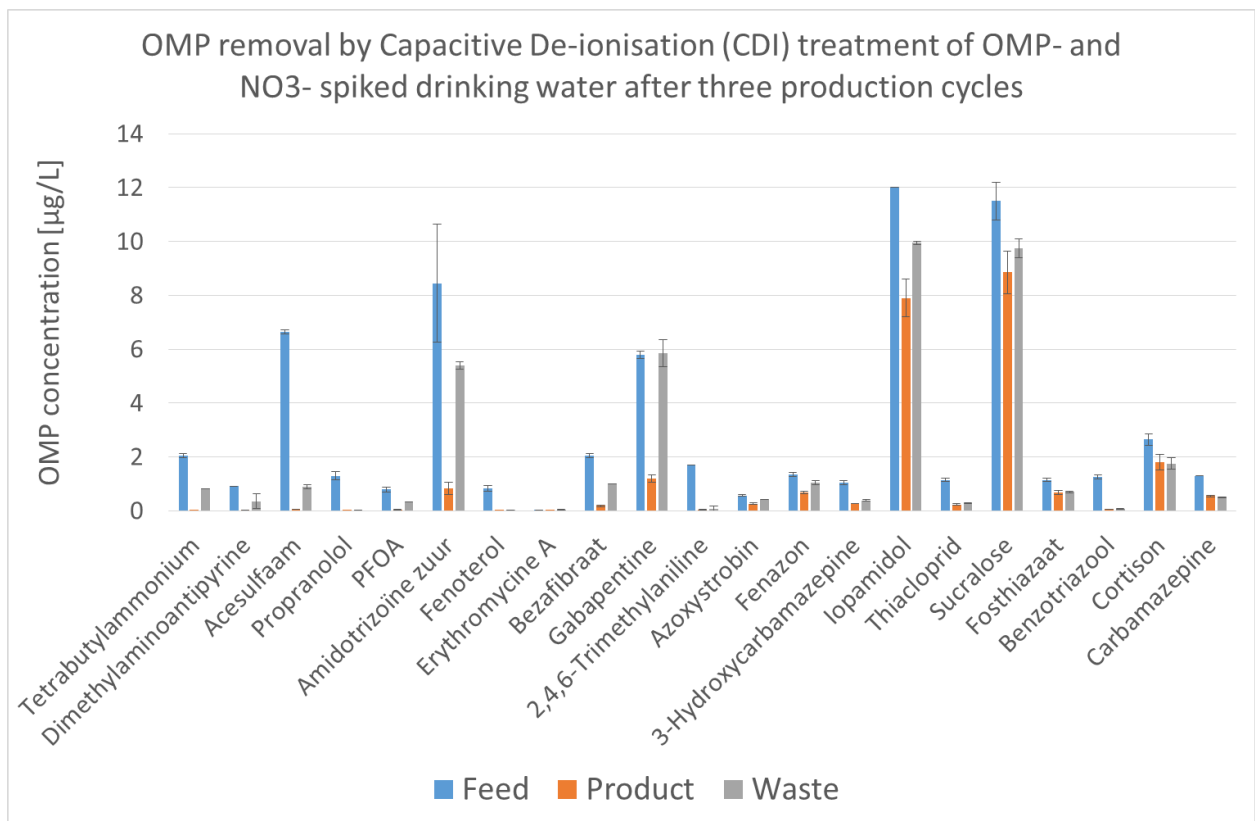
*Dit rapport mag niet anders dan in zijn geheel,  
en met toestemming van KWR, worden gereproduceerd.*



**Gebruikte methodes**

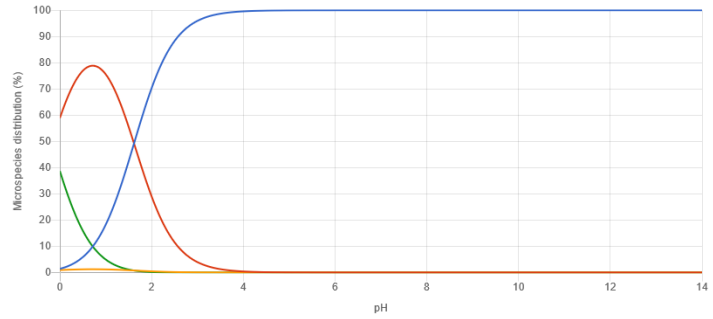
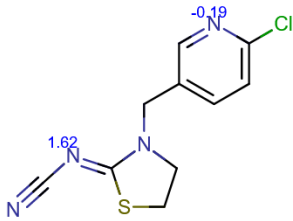
<b>Code</b>	<b>Omschrijving</b>
C18 methode	Bepaling van organische microverontreinigingen met behulp van UHPLC-MS/MS.

*Dit rapport mag niet anders dan in zijn geheel,  
en met toestemming van KWR, worden gereproduceerd.*

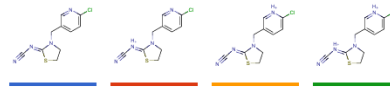


# VI Totaalading OMV's – resultaten Chemicalize

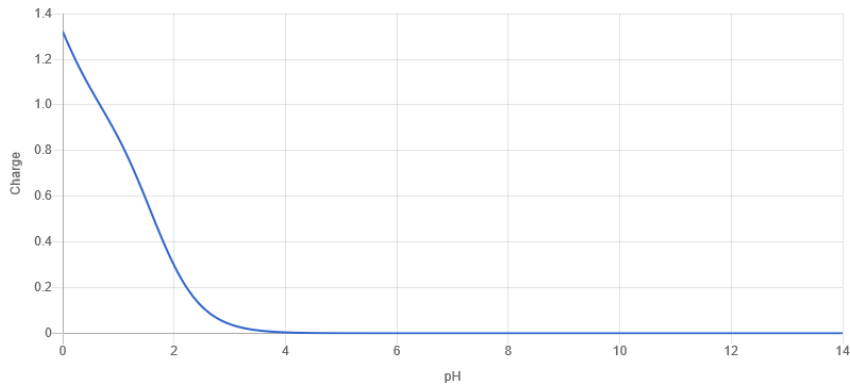
Thiacloprid  
pKa



Strongest basic pKa: 1.62



Isoelectric point

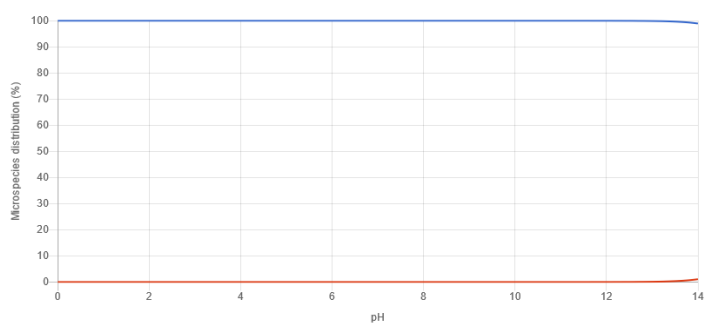
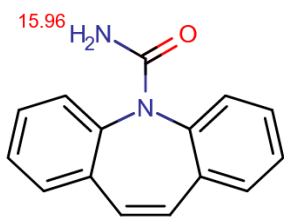


Isoelectric point: N/A

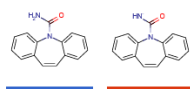
pH	Charge
1.7	0.46
4.6	0.00
6.5	0.00
7.4	0.00
8.0	0.00

# Carbamazepine

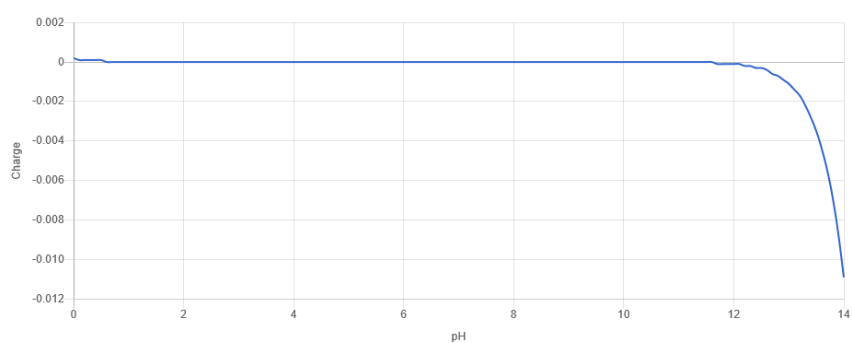
pKa



Strongest acidic pKa: 15.96



## Isoelectric point



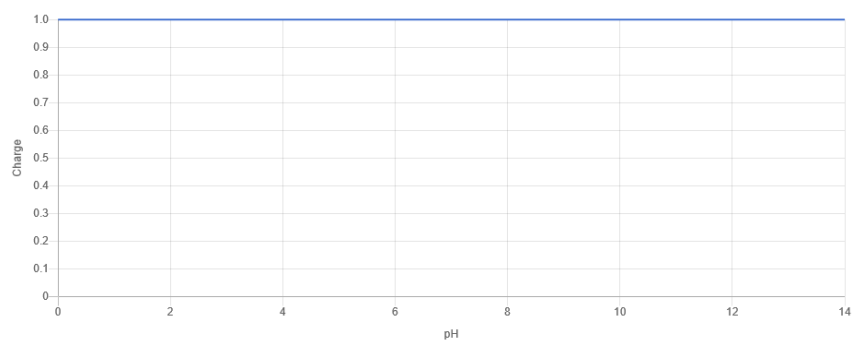
Isoelectric point: N/A

pH	Charge
1.7	0.00
4.6	0.00
6.5	-0.00
7.4	-0.00
8.0	-0.00

# TBA

pKa: no ionizable atoms found

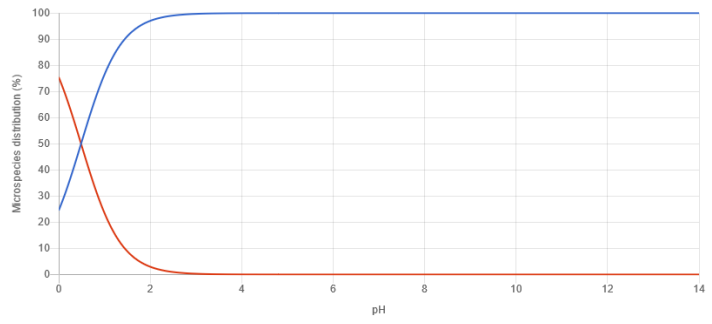
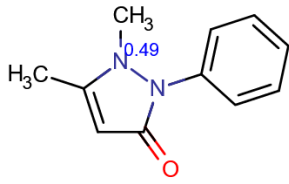
## Isoelectric point



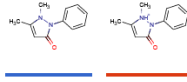
Isoelectric point: N/A

pH	Charge
1.7	1.00
4.6	1.00
6.5	1.00
7.4	1.00
8.0	1.00

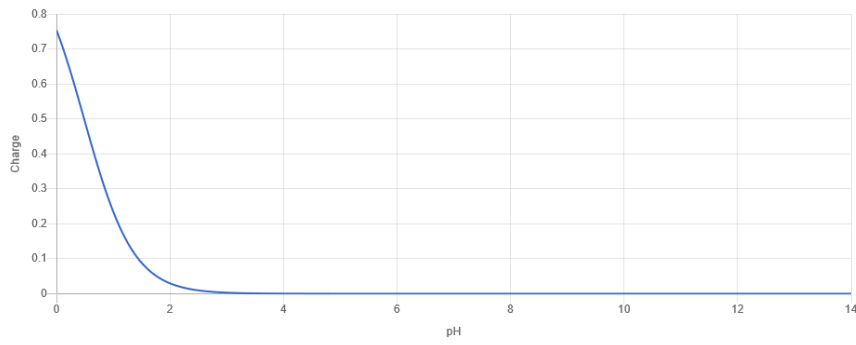
Phenazone  
pKa



Strongest basic pKa: 0.49



Isoelectric point



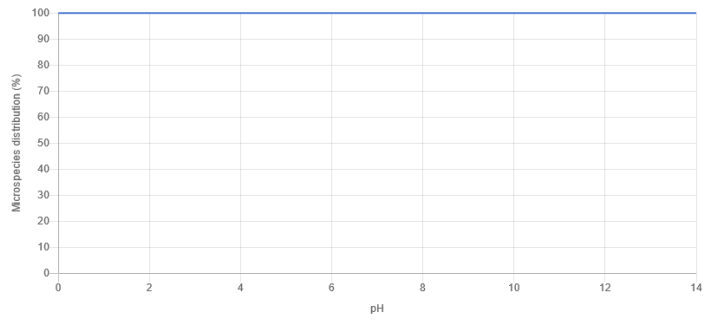
Isoelectric point: N/A

pH	Charge
1.7	0.06
4.6	0.00
6.5	0.00
7.4	0.00
8.0	0.00

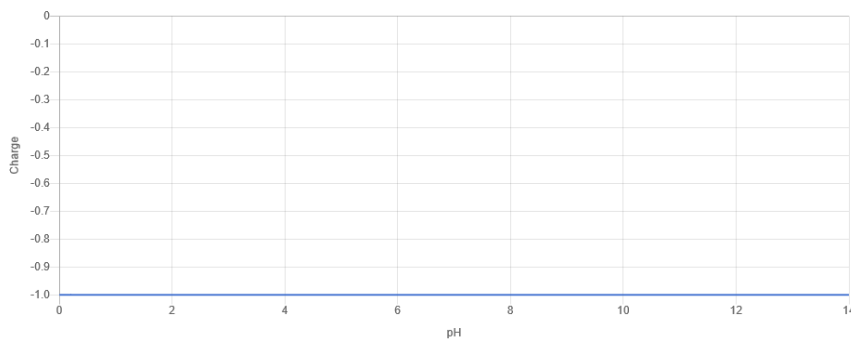
PFOA  
pKa



Strongest acidic pKa: -4.2



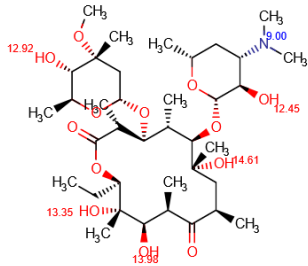
Isoelectric point



Isoelectric point: N/A

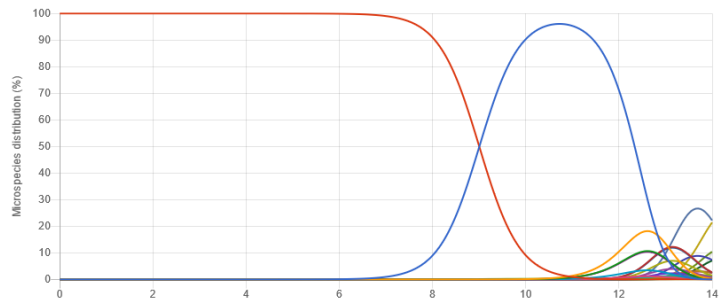
pH	Charge
1.7	-1.00
4.6	-1.00
6.5	-1.00
7.4	-1.00
8.0	-1.00

Erythromycin A  
pKa

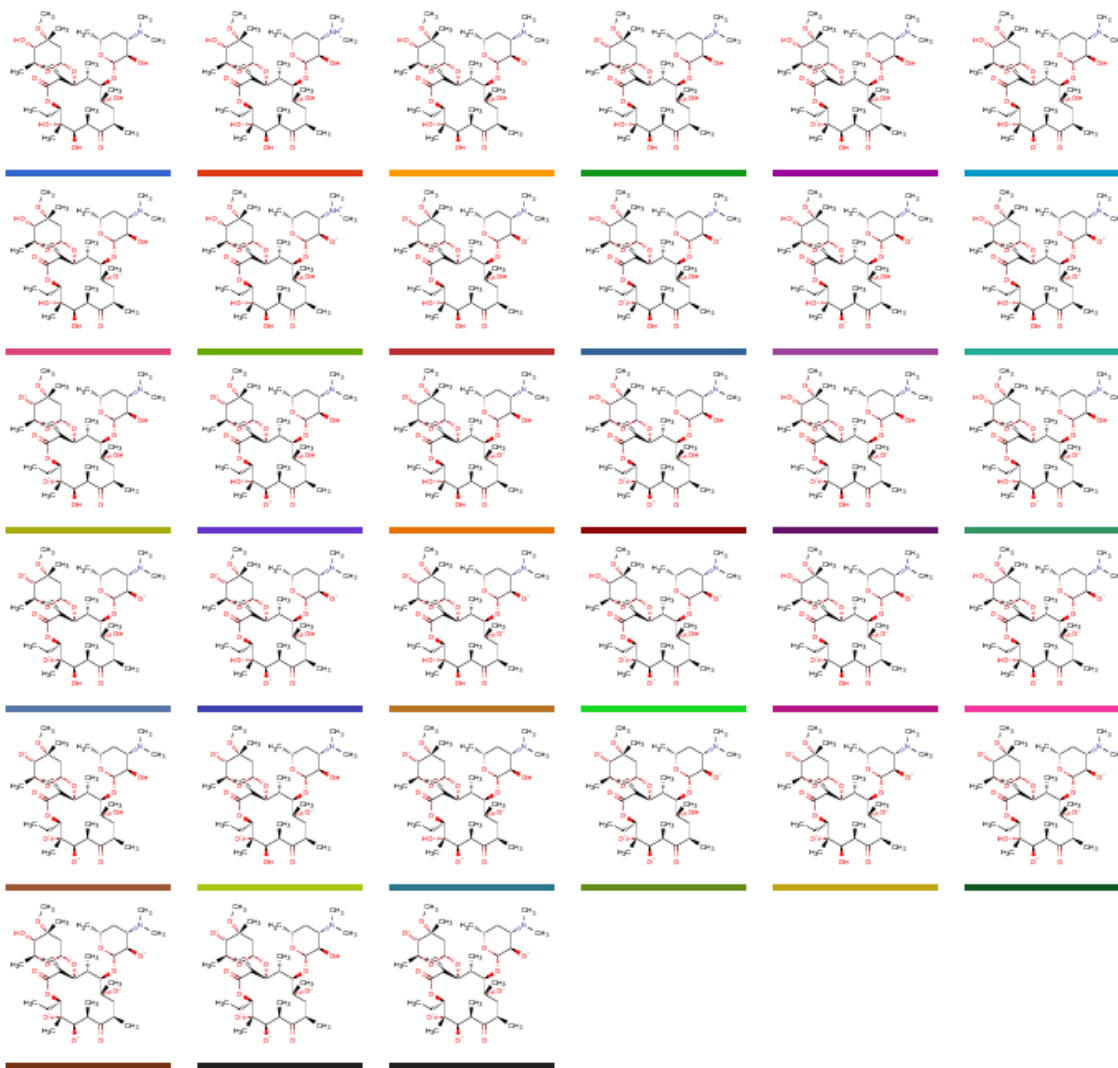


Strongest acidic pKa: 12.45

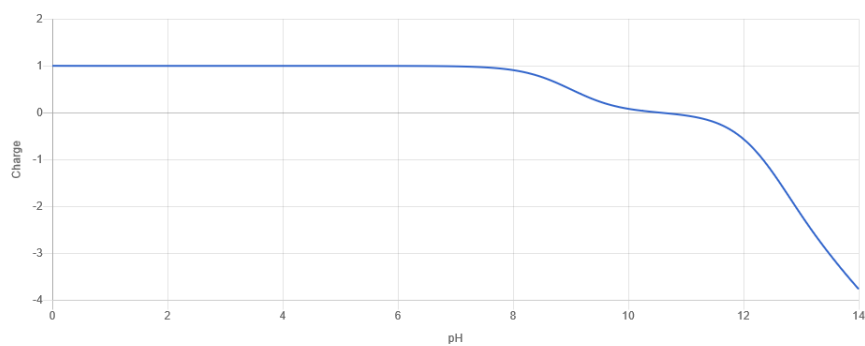
Strongest basic pKa: 9







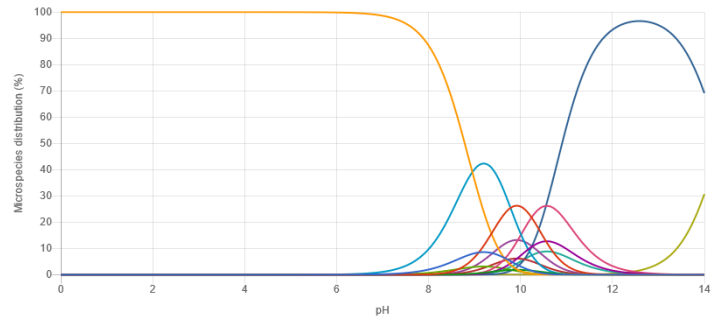
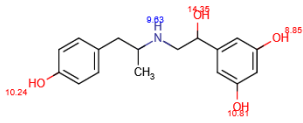
### Isoelectric point



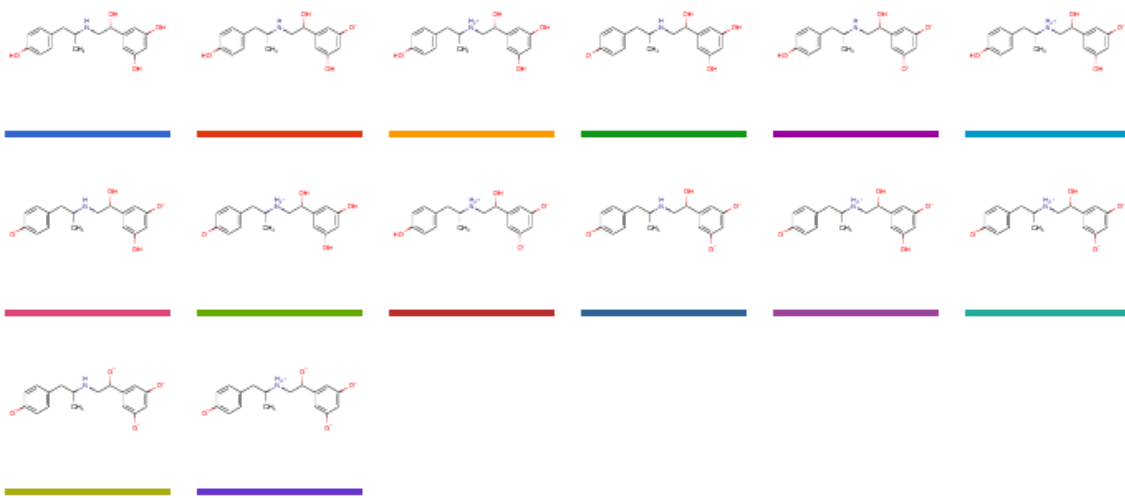
Isoelectric point: 10.57

pH	Charge
1.7	1.00
4.6	1.00
6.5	1.00
7.4	0.98
8.0	0.91

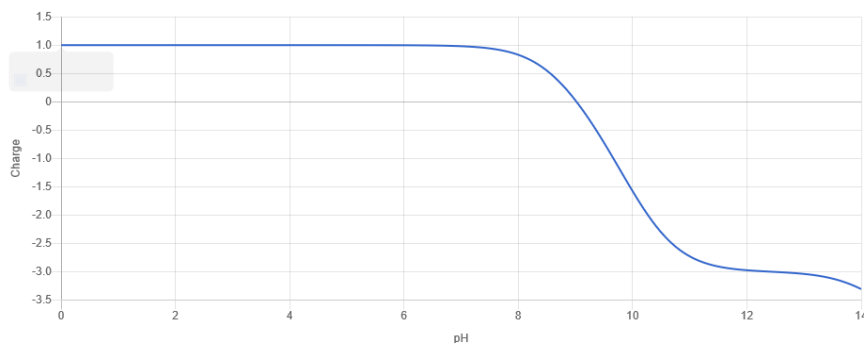
Fenoterol  
pKa



Strongest acidic pKa: 8.85  
Strongest basic pKa: 9.63



Isoelectric point

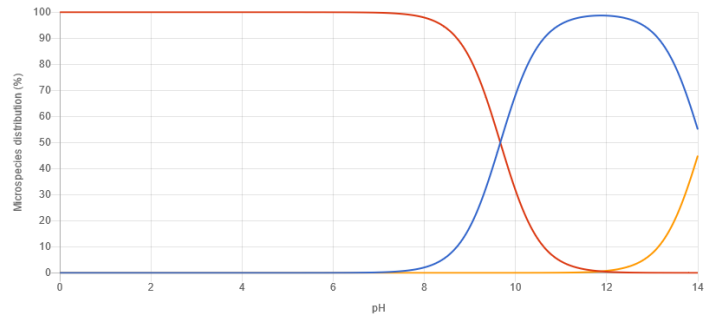
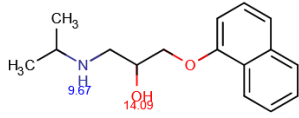


Isoelectric point: 9.02

pH	Charge
1.7	1.00
4.6	1.00
6.5	0.99
7.4	0.95
8.0	0.83

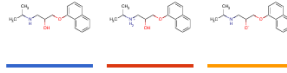
# Propranolol

## pKa

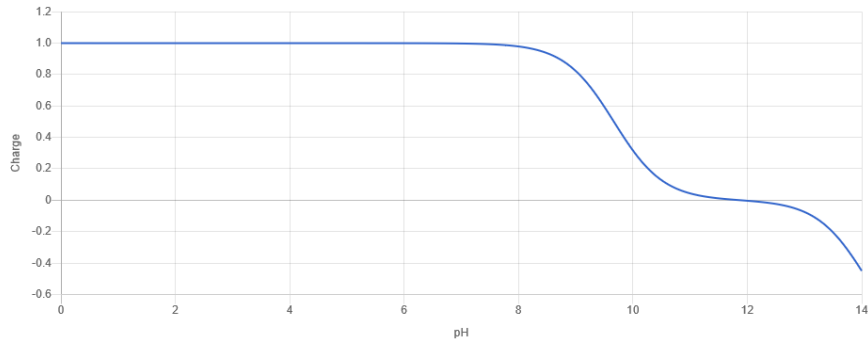


Strongest acidic pKa: 14.09

Strongest basic pKa: 9.67



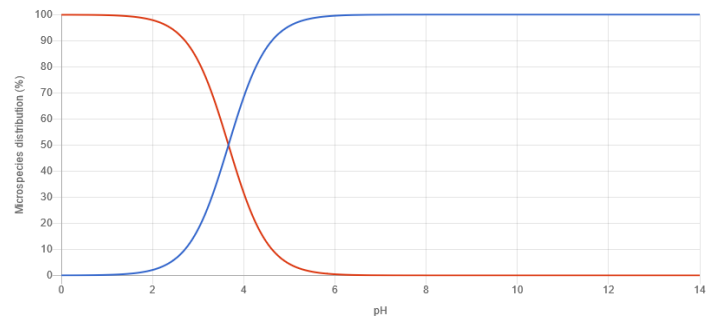
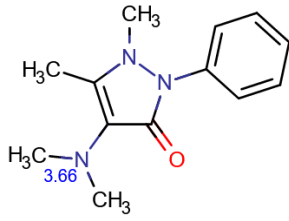
## Isoelectric point



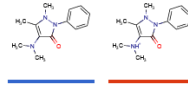
Isoelectric point: 11.88

pH	Charge
1.7	1.00
4.6	1.00
6.5	1.00
7.4	0.99
8.0	0.98

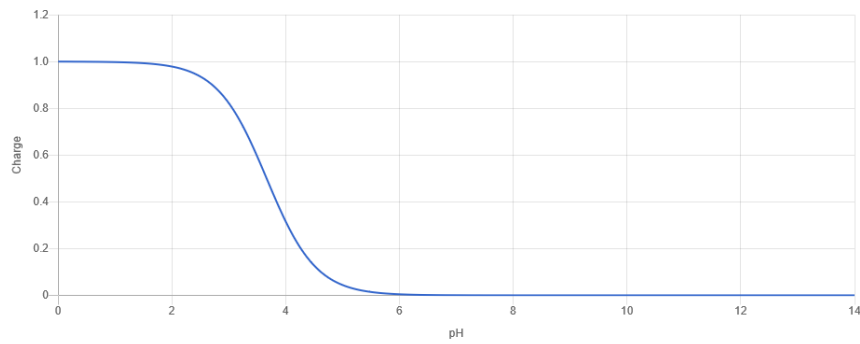
Dimethylaminophenazone  
pKa



Strongest basic pKa: 3.66



Isoelectric point

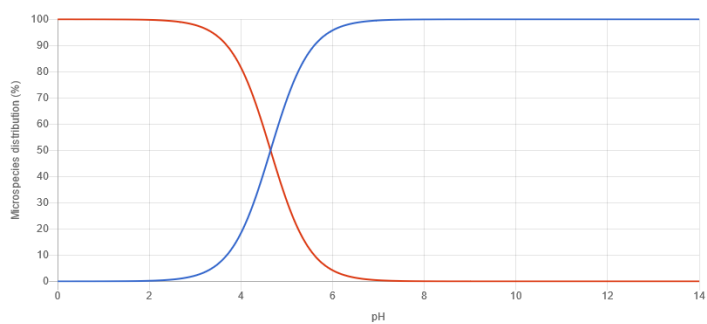
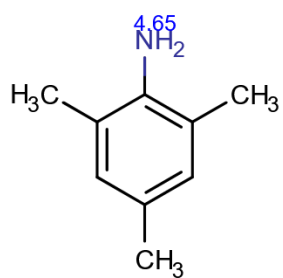


Isoelectric point: N/A

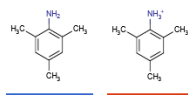
pH	Charge
1.7	0.99
4.6	0.10
6.5	0.00
7.4	0.00
8.0	0.00

# 2,4,6-Trimethylaniline

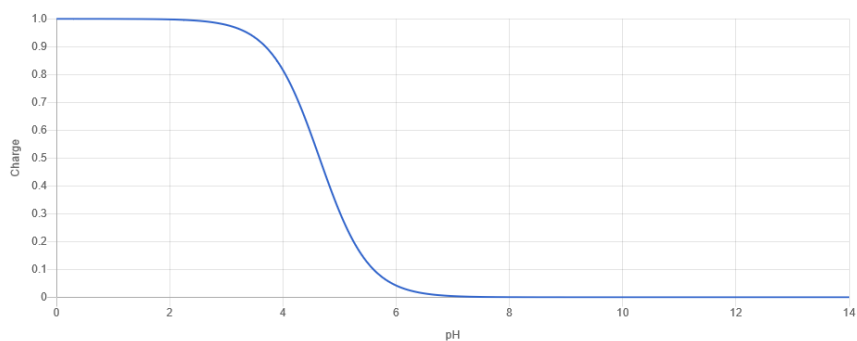
pKa



Strongest basic pKa: 4.65



## Isoelectric point

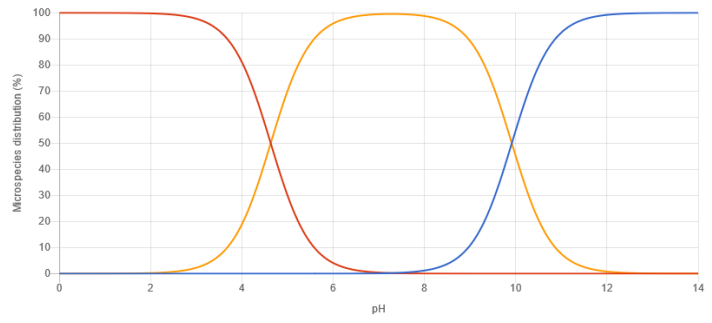
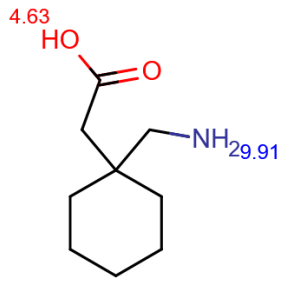


Isoelectric point: N/A

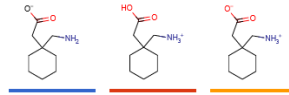
pH	Charge
1.7	1.00
4.6	0.53
6.5	0.01
7.4	0.00
8.0	0.00

# Gabapentine

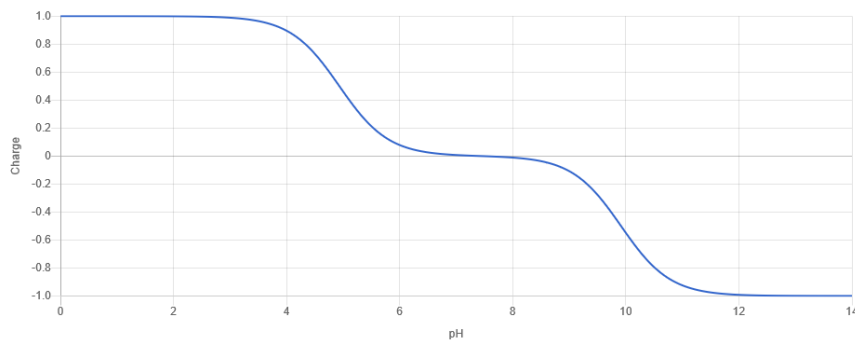
pKa



Strongest acidic pKa: 4.63  
Strongest basic pKa: 9.91



## Isoelectric point

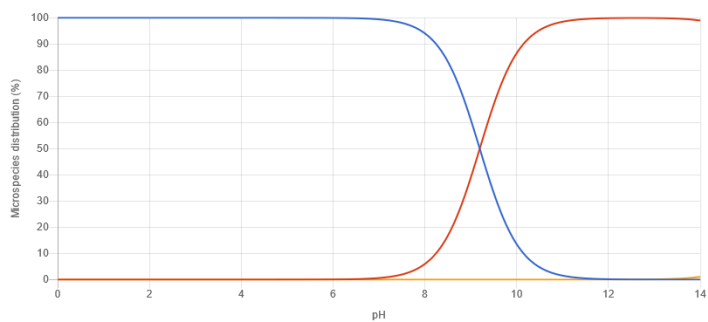
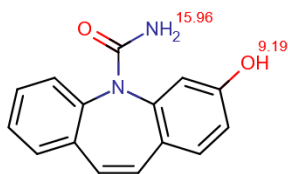


Isoelectric point: 7.42

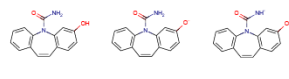
pH	Charge
1.7	1.00
4.6	0.68
6.5	0.03
7.4	0.00
8.0	-0.01

# 3-hydroxy Carbamazepine

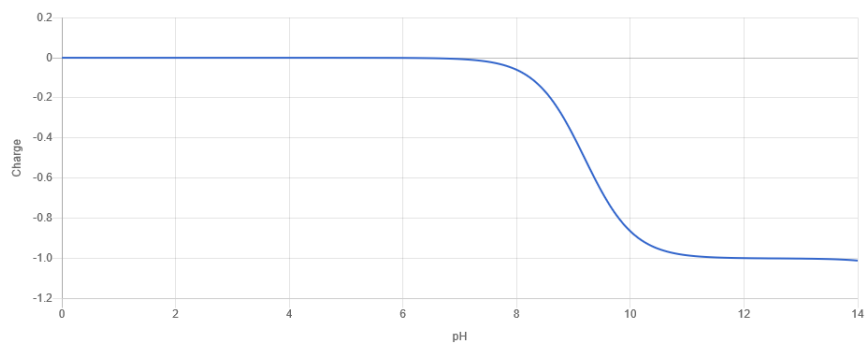
pKa



Strongest acidic pKa: 9.19



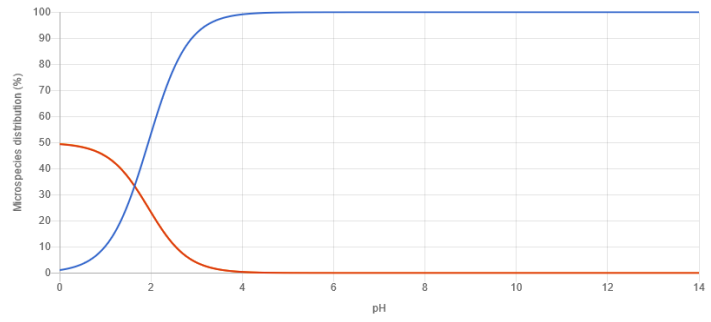
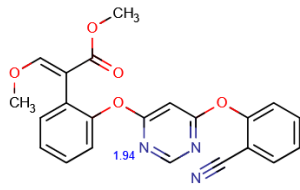
## Isoelectric point



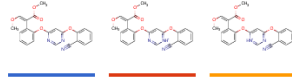
Isoelectric point: N/A

pH	Charge
1.7	0.00
4.6	-0.00
6.5	-0.00
7.4	-0.02
8.0	-0.06

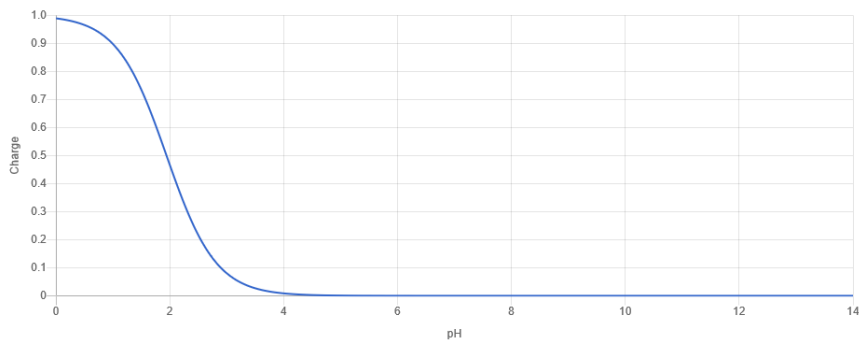
Azoxystrobin  
pKa



Strongest basic pKa: 1.94



Isoelectric point



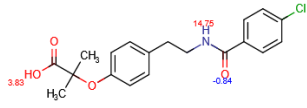
Isoelectric point: N/A

pH	Charge
1.7	0.63
4.6	0.00
6.5	0.00
7.4	0.00
8.0	0.00

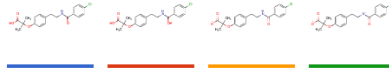
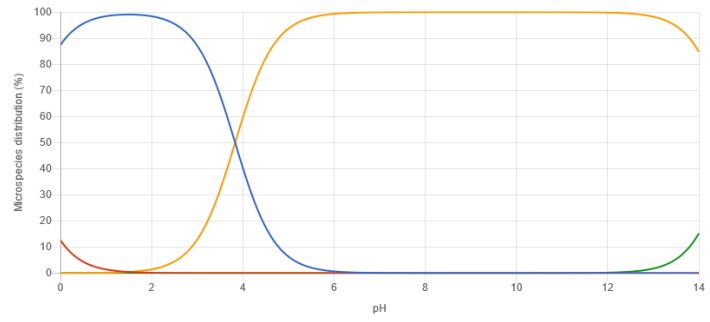


# Bezafibrate

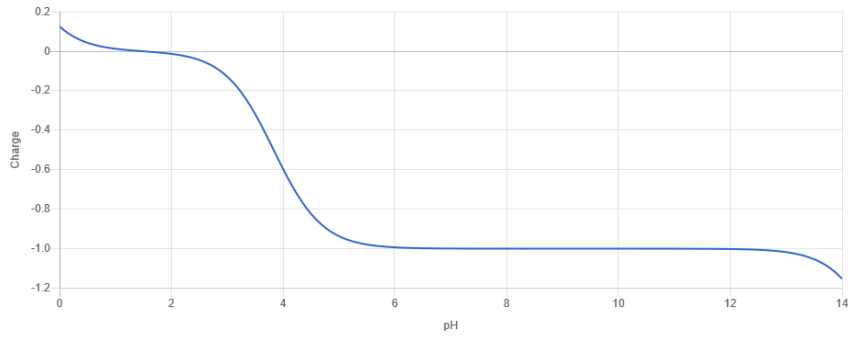
pKa



Strongest acidic pKa: 3.83  
 Strongest basic pKa: -0.84



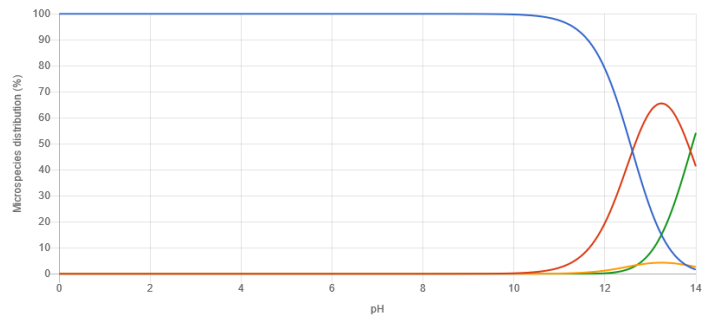
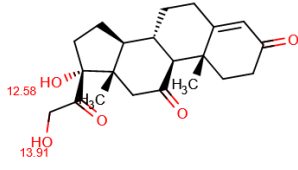
## Isoelectric point



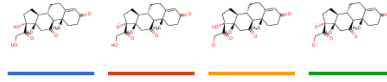
Isoelectric point: 1.49

pH	Charge
1.7	-0.00
4.6	-0.86
6.5	-1.00
7.4	-1.00
8.0	-1.00

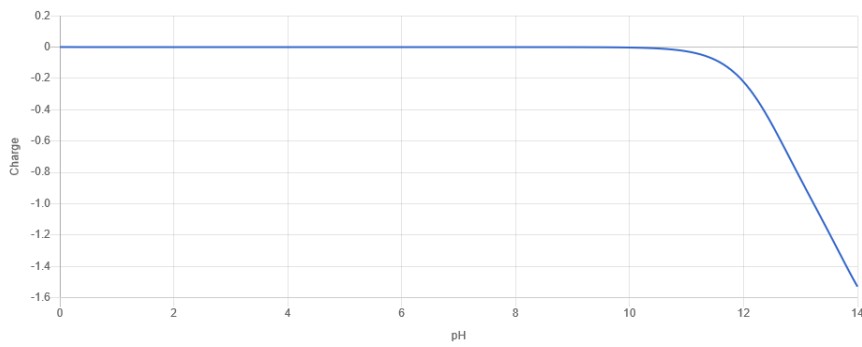
Cortisone  
pKa



Strongest acidic pKa: 12.58



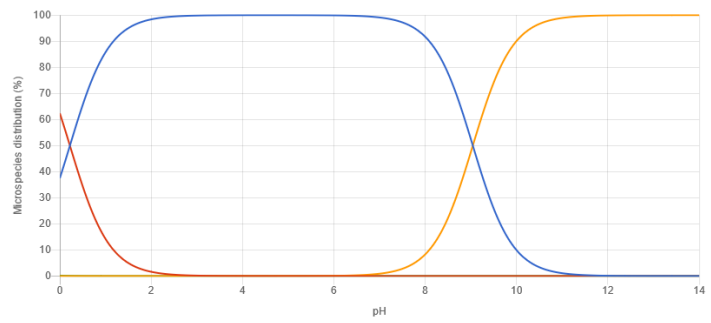
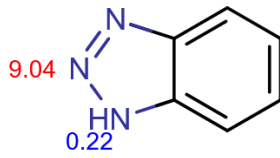
Isoelectric point



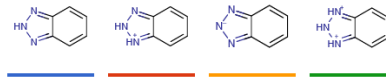
Isoelectric point: N/A

pH	Charge
1.7	0.00
4.6	0.00
6.5	-0.00
7.4	-0.00
8.0	-0.00

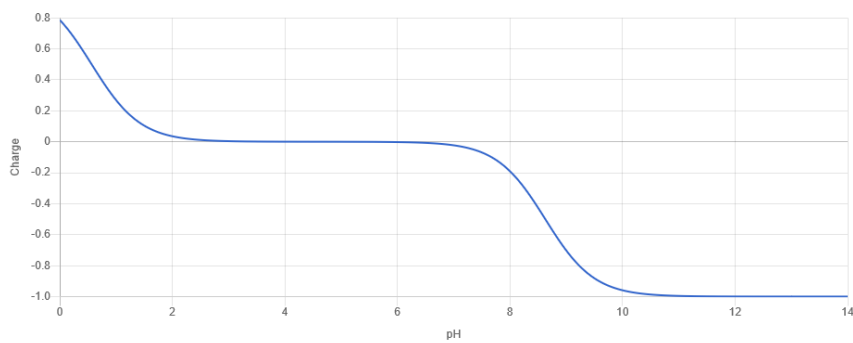
Benzotriazole  
pKa



Strongest acidic pKa: 9.04  
Strongest basic pKa: 0.22



Isoelectric point

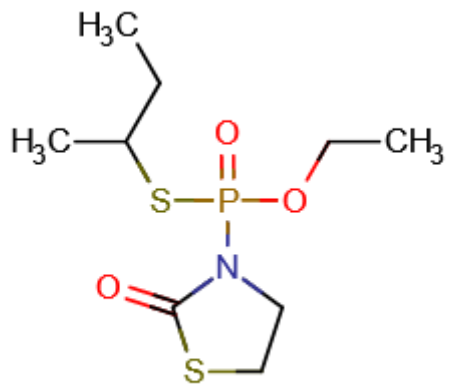


Isoelectric point: 4.6

pH	Charge
1.7	0.07
4.6	-0.00
6.5	-0.01
7.4	-0.06
8.0	-0.19

Fosthiazate

pKa

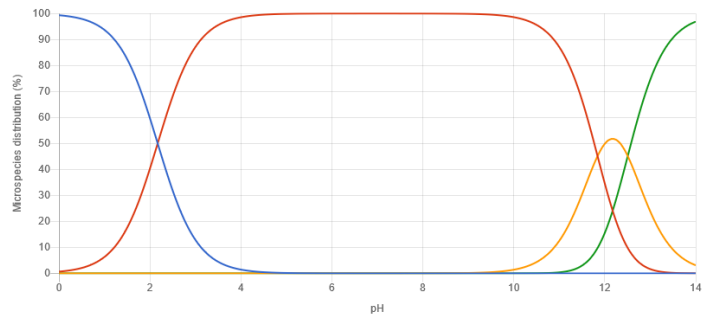
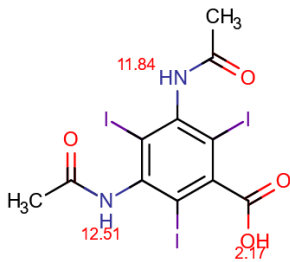


No ionizable atoms found.

**Isoelectric point**

No ionizable atoms found.

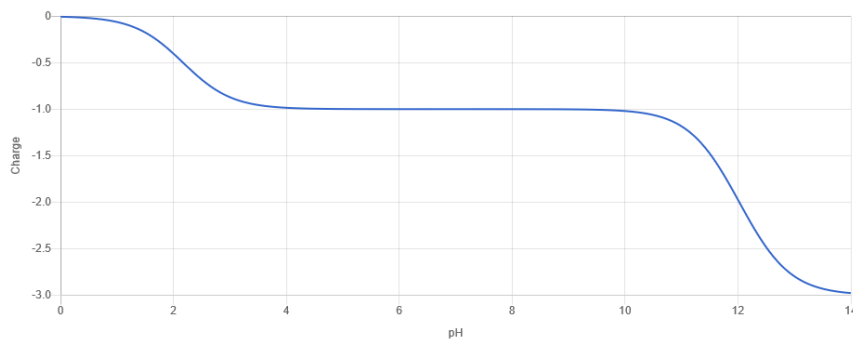
Amidotrizoate  
pKa



Strongest acidic pKa: 2.17



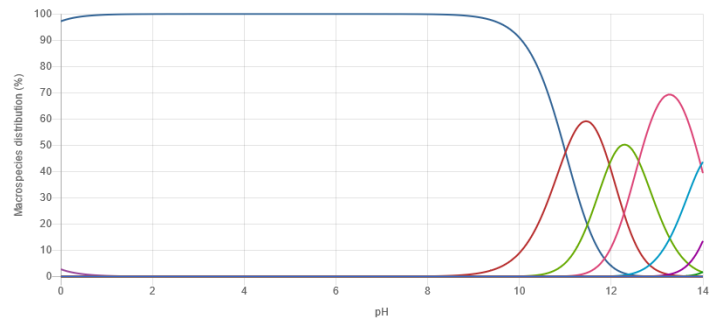
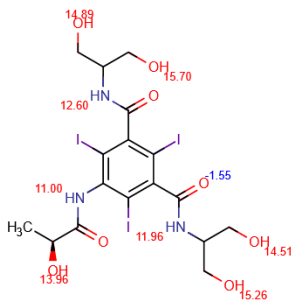
Isoelectric point



Isoelectric point: N/A

pH	Charge
1.7	-0.25
4.6	-1.00
6.5	-1.00
7.4	-1.00
8.0	-1.00

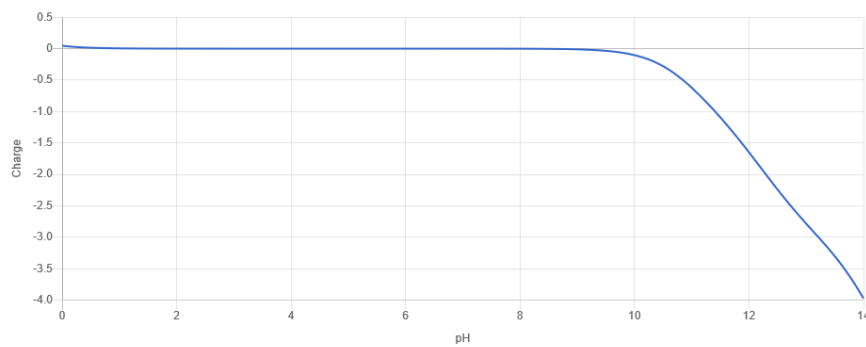
Iopamidol  
pKa



Strongest acidic pKa: 11

Strongest basic pKa: -1.55

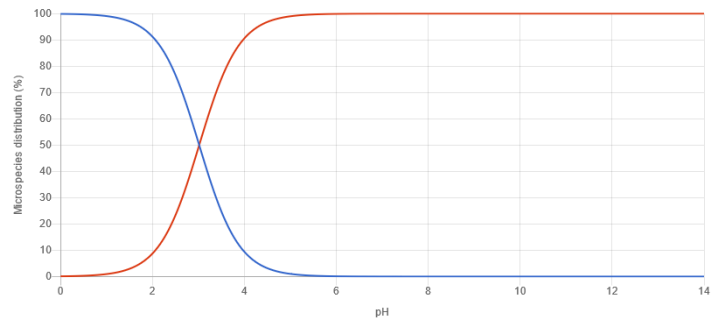
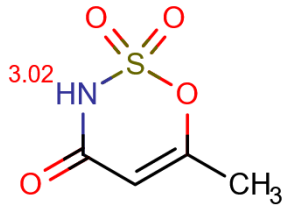
Isoelectric point



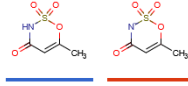
Isoelectric point: 4.81

pH	Charge
1.7	0.00
4.6	0.00
6.5	-0.00
7.4	-0.00
8.0	-0.00

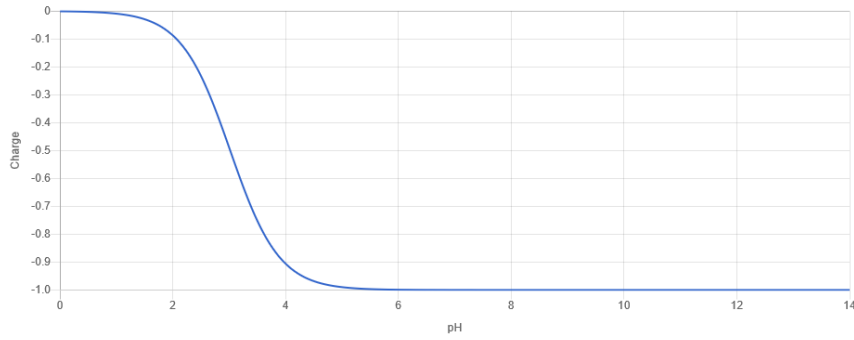
Acesulfame  
pKa



Strongest acidic pKa: 3.02



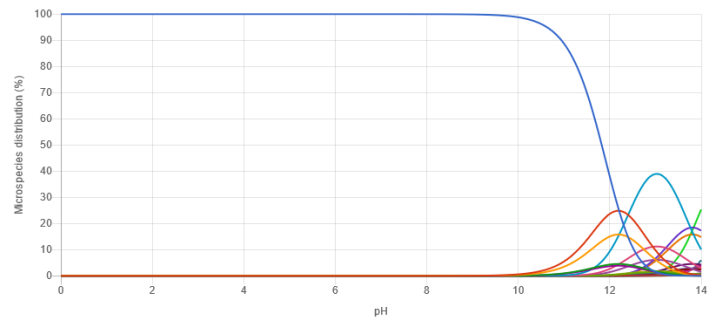
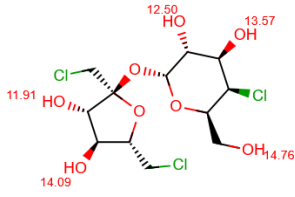
Isoelectric point



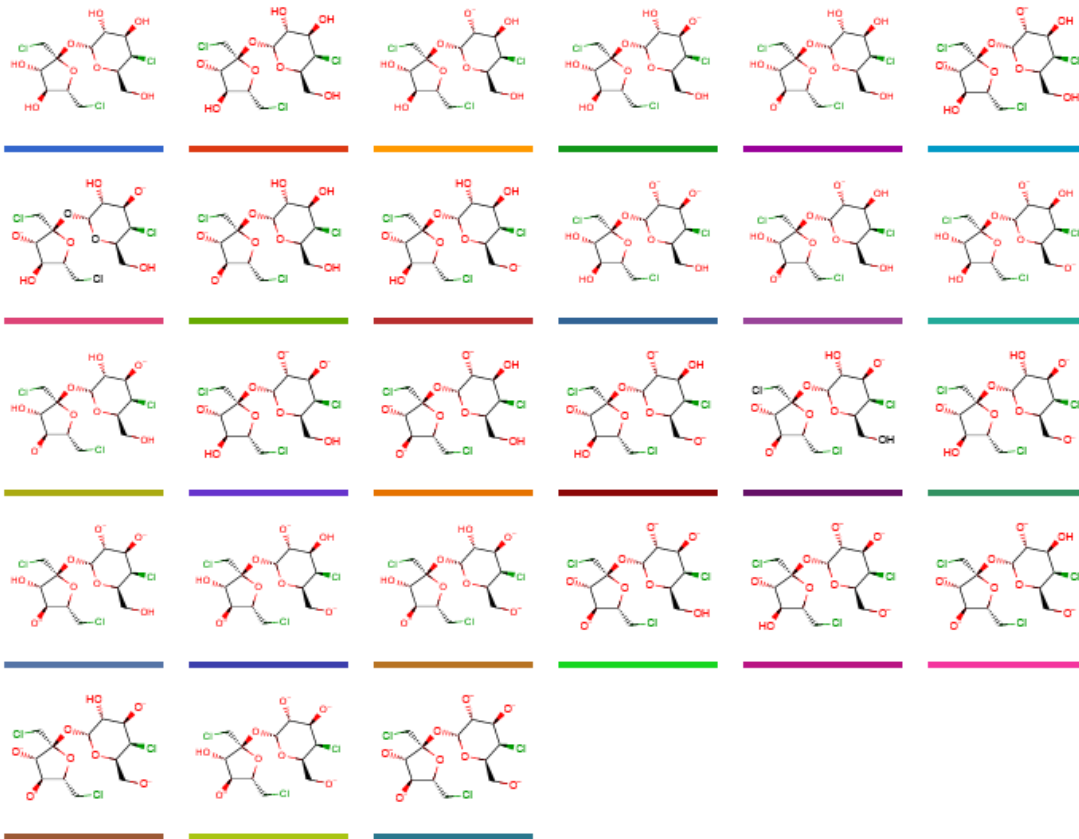
Isoelectric point: N/A

pH	Charge
1.7	-0.05
4.6	-0.97
6.5	-1.00
7.4	-1.00
8.0	-1.00

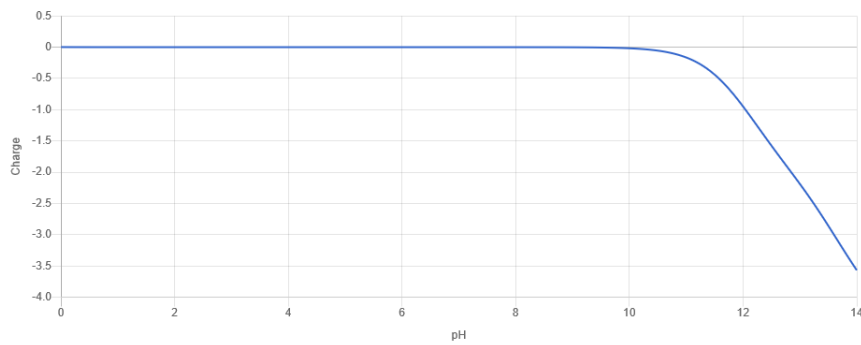
Sucralose  
pKa



Strongest acidic pKa: 11.91



Isoelectric point



Isoelectric point: N/A

pH	Charge
1.7	0.00
4.6	-0.00
6.5	-0.00
7.4	-0.00
8.0	-0.00