A network diagram consisting of various sized light blue circles connected by thin white lines, set against a solid blue background. The circles vary in size, with some being significantly larger than others, and they are interconnected in a complex, non-linear fashion.

Bedrijfstakonderzoek
BTO 2023.032 | Maart 2023

Verwijdering van monovalente ionen in reststromen

Rapport

Verwijdering van monovalente ionen in reststromen

BTO 2023.032 | Maart 2023

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

Opdrachtnummer

402045-265

Projectmanager

Bas Wols

Opdrachtgever

BTO - Verkennend onderzoek

Auteur(s)

L. (Luuk) de Waal, MSc.
Ing. H. Huiting (H₂O&A)

Kwaliteitsborger(s)

Prof. dr. ir. E.R. (Emile) Cornelissen

Verzonden naar

Dit rapport is verspreid onder BTO-participanten.

Een jaar na publicatie is het openbaar.

Keywords

Verziltting, reststroommanagement, drinkwaterzuivering, WATER-GEM, massabalans, energiebalans

Jaar van publicatie
2023

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

PO Box 1072
3430 BB Nieuwegein
The Netherlands

T +31 (0)30 60 69 511
F +31 (0)30 60 61 165
E info@kwrwater.nl
I www.kwrwater.nl

KWR

Maart 2023 ©

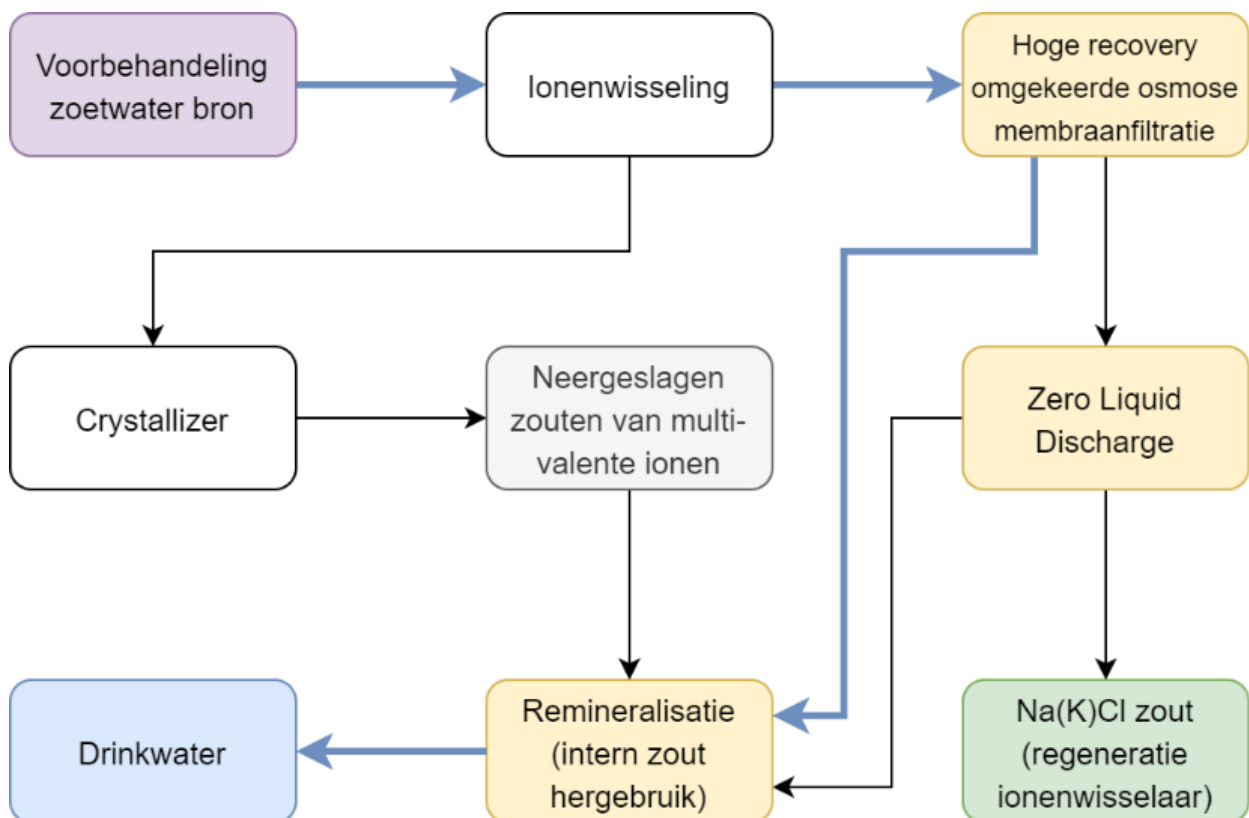
Alle rechten voorbehouden aan KWR. Niets uit deze uitgave mag - zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van KWR - worden veeelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen,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

Managementsamenvatting

Behandelingstechnieken (en combinaties daarvan) om de concentraties monovalente ionen in complexe en geconcentreerde reststromen te verlagen

Auteur(s): Luuk de Waal

Verkennd onderzoek heeft laten zien dat combinaties van behandelingstechnieken interessante zuiveringsconcepten opleveren die kunnen leiden tot een financieel- en/of praktisch haalbare methode om monovalente ionen uit complexe en geconcentreerde reststromen te verwijderen. Geen van de 13 vooraf geselecteerde zuiveringstechnieken lijken daartoe individueel in staat. Het omgekeerde osmose concentraat – directe nanofiltratie (ROC-dNF) concept en het ionenwisseling – high recovery omgekeerde osmose – zero liquid discharge (IEX-HRRO-ZLD) concept zijn conceptueel beschreven. Er zijn aanbevelingen opgesteld voor op welke manier(en) deze en/of andere zuiveringsconcepten efficiënt verder beproefd kunnen worden.



Een visuele weergave van het IEX-HRRO-ZLD concept waarbij monovalente zouten uit een complexe vloeibare matrix worden afgescheiden naar een vaste fase

Belang: Bestaande en nieuwe zuiveringsinstallaties aanpassen aan opkomende uitdagingen

Verziltning, opkomende vervuilingen en/of een stijgende lokale watervraag creëren (nieuwe) uitdagingen voor bestaande en nieuwe zuiveringslocaties. Conventionele grond- en oppervlaktewaterzuiveringen zijn niet ontworpen voor de verwijdering van monovalente ionen als natrium en chloride (keukenzout). Om waterbedrijven in staat te stellen in hun situatie onderbouwd te kiezen tussen nieuwe en/of bestaande zuiveringstechnieken is meer overzicht nodig van de beschikbare technieken voor verwijdering van monovalente ionen.

Aanpak: Literatuuroverzicht en multi-criteria-analyse

Op basis van de literatuur zijn 13 zuiverings-technieken geïdentificeerd die de concentratie monovalente ionen kunnen beïnvloeden in een complexe en geconcentreerde watermatrix. Uit deze 13 technieken zijn vijf technieken geselecteerd die het meest geschikt leken voor (praktijk)toepassing in de drinkwatersector. Daarop is een multi-criteria-analyse uitgevoerd waarin de beoogde toepassing, belemmering(en), kans(en), schaalbaarheid, staat van onderzoek en/of ontwikkeling (lab/pilot/praktijk), mate van toepasbaarheid op zoute(re) reststromen en de enkelwaardige ionen die (naar verwachting / deels) verwijderd worden voor elk van de 13 geïnventariseerde zuiveringstechnieken.

Resultaten: Slimme combinaties van technieken in één concept: ROC-dNF en IEX-HRRO-ZLD

Geen van de 13 individuele zuiveringstechnieken blijkt in staat is monovalente ionen op een financieel en/of operationeel haalbare manier te verwijderen. Wel zijn combinaties van zuiveringstechnieken denkbaar die dit wel kunnen. Twee van deze combinaties zijn conceptueel uitgewerkt en beschreven.

ROC-dNF

Het ROC-dNF concept (omgekeerde osmose concentraat – directe nanofiltratie) volgt de insteek dat monovalente ionen uit de voedingsstroom zoveel als wettelijk mogelijk naar de productstroom (drinkwaterstroom) moeten worden gestuurd, zodat

de overblijvende reststroom minder hoge concentraties van deze monovalente ionen bevat.

IEX-HRRO-ZLD

Het IEX-HRRO-ZLD concept (ionenwisseling – high recovery omgekeerde osmose – zero liquid discharge) richt zich op het uitwisselen van multivalente ionen voor monovalente ionen, om vervolgens, na indikking, de monovalente ionen in vaste vorm te scheiden van de waterstroom.

Om de uitdagingen aan te gaan die opkomen op bestaande en nieuwe zuiveringslocaties zal voor verwijdering van monovalente ionen uit complexe, geconcentreerde reststromen en combinatie van zuiveringstechnieken moeten worden ingezet.

Toepassing: ROC-dNF- en IEXHHRO-ZLD-concepten verdiepen, samen nieuwe combinaties creëren

Het beproeven van zuiveringsconcepten voor de selectieve verwijdering van monovalente ionen uit reststromen is complexer dan het testen van één of meer individuele zuiveringstechnieken. Zowel voor het experimentele ontwerp als voor een eerste praktische haalbaarheidstest kan het een uitkomst zijn voor het concept een massabalans op te stellen. De (verdere) ontwikkeling van het generieke energie- en massabalans model dat conceptueel is opgezet in dit Verkennende project (WATER-GEM) zou daarbij enorm van waarde kunnen zijn. Naast verdieping van de ROC-dNF en IEX-HRRO-ZLD-concepten is het van belang de aanwezige kennis en creativiteit in de sector in te zetten om tot nieuwe combinaties van zuiveringstechnieken te komen die gezamenlijk een duurzame oplossing bieden voor hoge(re) concentraties monovalente ionen in geconcentreerde reststromen.

Rapport

Dit Verkennend onderzoek is beschreven in het rapport *Verwijdering van monovalente ionen in reststromen* (BTO-2022.074).

Meer informatie

Luuk de Waal, MSc.
T 030-6069551
E Luuk.de.Waal@kwrwater.nl

PO Box 1072
3430 BB Nieuwegein
The Netherlands

Inhoud

Rapport	2
Managementsamenvatting	Error! Bookmark not defined.
Inhoud	3
1 Inleiding	5
2 Literatuuroverzicht scheidingstechnieken monovalente ionen	7
2.1 Biologische ontziltling	8
2.1.1 Biosorptie middels fyto-extractie	8
2.1.2 Bio-desalination plants	10
2.2 Eutectische vrieskristallisatie	11
2.3 Solvay proces	14
2.3.1 Achtergrond Solvay proces	14
2.3.2 Toepassing Solvay-proces	17
2.4 Synthetische membranen	20
2.5 Vloeistof-vloeistof extractie	22
2.6 Capacitieve de-ionisatie	23
2.7 Crystallizers	25
2.8 Donnan Dialyse	26
2.9 Selectieve elektrodialyse (selectrodialysis)	27
2.10 Ionenwisseling	30
2.11 Metal-organic frameworks	31
2.12 Nanofiltratie	32
3 Multi-criteria afwegingskader	34
3.1 Overzichtstabel	34
3.2 Synthese	39
4 Beschrijving tweetal kansrijke concepten	41
4.1 Reverse Osmosis Concentrate – Direct Nanofiltration Treatment (ROC-dNF) concept	41
4.2 Ion Exchange – High Recovery Reverse Osmosis – Zero Liquid Discharge (IEX-HRRO-ZLD) concept	46
5 Conclusie	47
6 Aanbevelingen	48

Meer informatie

Luuk de Waal, MSc.
T 030-6069551
E Luuk.de.Waal@kwrwater.nl

PO Box 1072
3430 BB Nieuwegein
The Netherlands



7	Referenties	49
8	Bijlagen	59
8.1	Conceptuele opzet van de WATER-GEM tool	59
8.2	Conceptueel zuiverings-schema voor gecombineerde inzet van capacitieve de-ionisatie en het ROC-dNF concept	60
8.3	Recovery-verloop van ROC-dNF & volstroom RO-concept bij massabalansberekening	61
8.4	Samenstelling voedingswater, RO-concentraat en IEX-regeneraat	62
8.5	Vergelijking ROC-dNF concept & volstroom RO - brak grondwater - 50% recovery	64
8.6	Vergelijking ROC-dNF concept & volstroom RO - duinfiltraat - 75% recovery	65
8.7	Vergelijking ROC-dNF concept & volstroom RO - oeverfiltraat - 75% recovery	66
8.8	Vergelijking ROC-dNF concept & volstroom RO - oppervlaktewater - 75% recovery	67
8.9	Vergelijking ROC-dNF concept & volstroom RO – zoet grondwater - 75% recovery	68

1 Inleiding

Verziltiging van drinkwaterbronnen komt op steeds meer locaties in Nederland voor en wordt mede veroorzaakt door klimaatverandering geïnduceerde stijging van de zeespiegel en extremere weersomstandigheden waardoor rivieren vaker extreme afvoerdebieten laten zien. Dit is terug te zien in het zoutgehalte van de drinkwaterbronnen zowel grondwater als oppervlaktewaterbedrijven [1]. Binnen de conventionele drinkwaterzuivering zijn er geen barrières voor monovalente ionen, waardoor in de toekomst op diverse productielocaties aanvullende (geavanceerde) zuiveringstechnieken nodig zijn om aan de gewenste drinkwaterkwaliteit te blijven voldoen.

Reststromen die vrijkomen bij productie van drinkwater middels zowel conventionele- als geavanceerde drinkwaterzuiveringstechnieken bevatten naast vaste stoffen en gesuspendeerde stoffen ook opgeloste stoffen. Deze opgeloste stoffen fractie bestaat voornamelijk uit organische moleculen en zouten. Deze zoutfractie bestaat veelal uit een mengsel van mono- en multivalente ionen. Voorbeelden van dergelijke reststromen uit de conventionele drinkwaterbehandeling zijn spoelwaterslib (waterijzer) en coagulatieslib. Enkele uitzonderingen nagelaten zijn de concentraties van veel ionen in deze reststromen vergelijkbaar met de concentratie van diezelfde ionen in de drinkwaterbron.

Recent is de additionele zuiveringsinspanning die de Nederlandse waterbedrijven leveren vanwege de verslechterende bronkwaliteit in kaart gebracht [2]. De in dit overzichtsrapport gedefinieerde geavanceerde zuiveringstechnieken die een reststroom opleveren zijn ionenwisseling (IEX), nanofiltratie (NF) en omgekeerde osmose (RO). Wanneer deze waterbehandelingstechnieken worden toegepast in de zuivering, ontstaan reststromen waarin typisch enkele en/of alle ionen uit de drinkwaterbron een factor 3-4 (omgekeerde osmose en nanofiltratie) of meer (regeneraatstroom ionenwisseling) in concentratie zijn toegenomen. Zo levert IEX een productstroom met een hogere concentratie monovalente ionen en een met multivalente ionen verontreinigde regeneraatstroom op, toepassing van NF levert een productstroom verrijkt in monovalente componenten en een concentraatstroom verrijkt in multivalente componenten en RO levert een concentraatstroom waarin alle in de voedingsstroom aanwezige componenten in hogere concentratie aanwezig zijn.

Voor toepassing van (geavanceerde) membraanfiltratietechnieken (NF, RO) is bekend dat de toepassing van dergelijke technieken in de komende 10 jaar op steeds meer locaties zal worden toegepast [3]. Geavanceerde zuiveringstechnieken zijn nodig voor de bereiding van drinkwater uit alternatieve (vaak meer vervuilde en/of zoutere) drinkwaterbronnen om aan de verwachte stijgende watervraag te kunnen voldoen. Het is dus ook aannemelijk dat bovengenoemde reststromen op meer locaties en/of in grotere volumes geproduceerd zullen worden. Indien noodzakelijk of gewenst voor verwerking van deze reststromen, kunnen multivalente componenten (zoals ijzer, mangaan, fosfaat en calcium) middels oxidatie en/of precipitatie worden verwijderd uit de reststroom. Monovalente ionen zijn echter lastiger te verwijderen. Toenemende verziltiging en strenger wordende lozingseisen zorgen ervoor dat de concentratie aan monovalente ionen steeds vaker kritisch wordt met het oog op oppervlaktewaterlozing en/of diepinfiltratie.

Naast de huidige praktijk van reststroommanagement, biedt valorisatie van de in de reststroom aanwezige componenten kansen in de circulaire economie. Denk hierbij aan de productie van ijzerpellets voor toepassing als adsorptief filtermateriaal dat fosfaat en/of arseen bindt, terugwinning van natriumzouten uit IEX-regeneraat en/of productie van een geconcentreerde organische stroom voor toepassingen in de landbouw (Vitens HumVi [4]) uit IEX-regeneraat.

De focus van dit rapport ligt op de verwijdering van monovalente ionen uit geconcentreerde reststromen. Conventionele grond- en oppervlaktewater zuiveringen zijn niet ontworpen voor verwijdering van monovalente

ionen zoals natrium en chloride (keukenzout). Om de keuze voor implementatie van nieuwe en/of bestaande zuiveringstechnieken te kunnen maken is het hebben van een overzicht van beschikbare technieken gericht op de verwijdering van monovalente ionen belangrijk.

2 Literatuuroverzicht scheidingstechnieken monovalente ionen

In dit hoofdstuk wordt een overzicht gegeven van zuiveringstechnieken die monovalente ionen (selectief) kunnen verwijderen/scheiden uit complexe (rest)stromen. De technieken die in dit overzicht zijn opgenomen zijn deels opgenomen omdat ze (i) in eerder BTO-onderzoek [3], [5]–[7] ter sprake zijn gekomen (biologische ontzilting – biosorptie middels fyto-extractie (2.1.1), eutectische vries kristallisatie (2.2) & het Solvay proces (2.3)), (ii) uit de screening van de SCOPUS-literatuurdatabase naar boven kwamen (artificiële membranen (2.4) & vloeistof-vloeistof extractie (2.5)) en (iii) in eerder BTO-onderzoek en uit de SCOPUS-literatuurdatabase-screening naar voren kwamen (biologische ontzilting – bio-desalination plants (2.1.2), capacitieve de-ionisatie (2.6), crystallizers (2.7), donnan dialyse (2.8), selectieve elektrolyse (2.9), ionenwisseling (2.10), metal-organic frameworks (2.11) & nanofiltratie (2.12)).

De in januari 2022 uitgevoerde screening (gebruikte zoekterm: “selective monovalent ion separation”) van de SCOPUS-literatuurdatabase leverde initieel 212 hits op. De titels van deze hits zijn kwantitatief beoordeeld op hun mogelijke relevantie voor verwijdering van monovalente ionen uit complexe (rest)stromen. Van de resulterende selectie van circa 80 artikelen is op basis van de titel en samenvatting van ieder artikel de meest relevante informatie opgenomen in onderstaande paragrafen. Hoofdzakelijk gaat het hierbij om 1) welke monovalente ionen verwijderd/gescheiden kunnen worden, 2) met welke selectiviteit ten opzichte van andere ionen deze monovalente ionen verwijderd/gescheiden kunnen worden, 3) in welke omgeving (laboratorium, praktijkomgeving, labschaal, pilotschaal, ...) de testen uitgevoerd zijn. Daarnaast zijn er enkele overzichtsartikelen gevonden waaronder een overzichtsartikel dat zich specifiek richt op de scheiding van ionen middels membranen [8], [9].

2.1 Biologische ontzilting

2.1.1 Biosorptie middels fyto-extractie

Fyto-extractie is een proces waarin planten specifiek bepaalde elementen en/of componenten opnemen uit grond en/of water via de wortelkanalen [3]. Deze opgenomen stoffen worden vervolgens ingebouwd in hun eigen celstructuur en/of uitgescheiden op het bladoppervlak. Wanneer dit procesgericht plaats vindt in bijvoorbeeld een helofytenfilter, spreekt men van de techniek 'biosorptie'. Afhankelijk van het type vegetatie kunnen onder andere (voor lozing relevante) componenten arseen, cadmium, fosfor, kalium, kobalt, mangaan, natrium, nikkel, seleen, stikstof, thallium en zink verwijderd worden uit de waterfase [3], [10], [11]. Van deze elementen komen kalium, kobalt, natrium, nikkel en arseen (bij neutrale pH en in aanwezigheid van oxy-anionen) voor als monovalente (met zuurstof gebonden) ion(complex)en.

Voor veruit het grootste deel van de plantsoorten op aarde geldt dat de groei geremd wordt door verhoogde zoutconcentraties in de bodem [12]. Planten die juist bij verhoogde zoutconcentraties optimaal kunnen groeien, worden halofyten genoemd. Voor behandeling van geconcentreerde reststromen middels fyto-extractie, zijn halofyten dus de aangewezen plantensoorten. Het optimale NaCl gehalte voor groei van enkele typen halofyten is weergegeven in Tabel 1, waaruit de optimale zoutconcentratie kan oplopen tot 14,9 g NaCl/L (S. Martima). Het natriumchloride-gehalten van IEX-regeneraat (11.5 gram NaCl/L) en de berekende Nederlands gemiddelde RO-concentraat van brak grondwater, duinfiltraat, oeverfiltraat, oppervlaktewater en zoet grondwater zijn 9.4, 0.8, 0.6, 0.5 en 0.3 gram NaCl/L, respectievelijk (zie Bijlage 8.4). Dit betekent dat, in theorie, fyto-extractie middels halofyten mogelijk is voor vrijwel iedere geconcentreerde reststroom die op dit moment geproduceerd wordt, mits de overige omstandigheden (temperatuur, luchtvochtigheid, bodemsamenstelling, ...) ook geschikt zijn voor deze plantsoort.

Tabel 1: Overzicht van enkele halofyten en de daarbij behorende (gemiddelde) optimale NaCl concentraties

Halofyt	Optimale zoutconcentratie [gram NaCl/L]
Salicornia bigelowii	9,9
S. europea	11,3
Sueda depressa	9,9
S. maritima	14,9
S. vulgaris	9,9
Atriplex halimus	3,6
A. hastata	5,8
A. inflata	2,9
A. nummularia	8,8
A. Polycarpa	13,6
A. vesicaria	1,2
Avicennia maritima	2,3
Aster tripolium	8,9
Mesembryanthemum crystallinum	11,7

De halofyt *S. maritima* (Schorrenkruid) komt van nature voor in Nederland [12]. Deze plant heeft een groeisnelheid van 120 mg drooggewicht/plant/dag [13]. Uitgaande van een groeiperiode van 180 dagen per jaar en een beplantingsdichtheid van 25 planten per vierkante meter zal een halofytenfilter in een jaar 540 gram drooggewicht/m²/jaar opnemen in de biomassa, uitgaande van optimale omstandigheden en een NaCl concentratie van 14.9 gram NaCl/L. Bij circa een tiende van deze concentratie (bijvoorbeeld RO-concentraat van duinfiltraat), kan er worden uitgegaan van 90% van de maximale groei [14]: 486 gram drooggewicht/m²/jaar. De NaCl opname van *S. maritima* is 0.32 gram NaCl/gram drooggewicht [13]. Per vierkante meter halofyten-filteroppervlak kan er dus per jaar circa 156 gram NaCl worden opgenomen. Ter referentie: per kubieke meter brak grondwater RO-concentraat productiecapaciteit is dus circa 53 hectare (78 voetbalvelden) aan filteroppervlak nodig. In een dichtbevolkt land als Nederland met sterk wisselende seizoen temperaturen lijkt toepassing van deze techniek voor deze volumia dus niet bepaald voordehandliggend en/of haalbaar.

Recent onderzoek naar toepassing van deze techniek op watertypen met verhoogde zoutconcentraties is slechts beperkt aanwezig maar wijst wel op de mogelijke potentie van deze techniek [15]. Een scan van de SCOPUS-literatuurdatabank (uitgevoerd: 21-12-2021, zoekterm 'fyto-extractie', 64 hits) laat zien dat in de recente literatuur (2019-2021) diverse onderzoeken zijn gepubliceerd rondom dit onderwerp. Zo is de plant *Salicornia europaea* ingezet om zink, lood, nikkel en cadmium te verwijderen uit een reststroom die vrijkomt bij activiteiten in een zink-mijn [16]. Daarnaast is de potentie van een spinazie-soort (*Talinum triangulare*) voor de verwijdering van chroom uit verontreinigde grond bestudeerd [17].

Naast laboratoriumonderzoek vindt er ook op pilot-schaal plaats zoals in België waar de potentie van RO-concentraat behandeling middels een wilgenveld (28 vierkante meter) [18] in combinatie met een nageschakeld elektrodialyse systeem op pilot-schaal is beproefd [19]. Het wilgenveld was in staat om 20% van de COD, 32% van de totale hoeveelheid stikstof en 32% van de totale hoeveelheid fosfor op te nemen. Zowel de zuurgraad als de elektrische geleidbaarheid vertoonden geen significante verandering door toepassing van het wilgenveld; het lijkt erop dat hoofdzakelijk nutriënten werden opgenomen maar niet de zouten zelf. Na behandeling van het (deeltjes-arme) effluent van het wilgenveld met elektrodialyse, kon het RO-concentraat geloosd worden op de nabijgelegen afvalwaterzuivering.

Naast pilot-schaal onderzoek bestaan er ook praktijk-installaties zoals een systeem in de Mojave woestijn in Californië [12] waar 100 m³/dag (afval)water wordt behandeld met een totaal opgelost stofgehalte van 1,8 gram per liter (hoofdzakelijk natrium, chloride en sulfaat). Om deze stroom te ontzouten is een gebied van 60.000 m² beplant met de daar inheemse halofyt *Atriplex lentiformis*. Interessant detail hierbij is dat het gebied wordt bevoeid met het afvalwater volgens de Deficit Irrigation strategie. Deze strategie houdt in dat de planten zo weinig mogelijk water krijgen zodat al het water wordt opgenomen en er geen water verder langs de wortels kan vloeien. Zo kunnen de zouten die door evapotranspiratie in de bodem zijn blijven zitten niet in het grondwater terecht komen en worden daarmee effectief verwijderd door neerslag in de bodem (en niet door opname in het plantmateriaal). Dit resulteert in een zout verwijderingscapaciteit van 3 gram zout per dag per vierkante meter oppervlak.

2.1.2 Bio-desalination plants

In zogenaamde bio-desalination plants worden halofiele micro-organismen ingezet om onder andere relevante nutriënten zoals stikstof en fosfaat te verwijderen uit geconcentreerde reststromen zodat er bij lozing van de resterende stroom op oppervlaktewater geen algengroei ontstaat [20]. De inzet van micro-algen voor de behandeling van RO-concentraat van afvalwaterbehandeling wordt als potentievolle toepassing genoemd in recente literatuur [21]. Uitgaande van de geselecteerde artikelen uit de literatuurstudie is het (ook) mogelijk om:

- met *Nannochloropsis* sp. algen circa 8,6% natrium, 8,4% chloride, 21% magnesium, circa 20% kalium, 67% fosfaat en 99% totaal stikstof te verwijderen uit concentraatstromen van een zeewater ontziltingsinstallatie onder geoptimaliseerde condities [22]
- met een diatomeeën-algenreactor 95% silica verwijdering binnen 72 uur te behalen met de behandeling van brak grondwater RO-concentraat [23]
- met een reguliere algen-reactor kon circa 100% fluoride, 10% chloride, 10% sulfaat, circa 100% fosfaat, 10% kalium, 10% natrium, 10% magnesium en 20% calcium worden verwijderd (onder optimale omstandigheden) uit brak grondwater concentraat. De gegenereerde biomassa potentieel kan ingezet worden als (grondstof voor) biobrandstof [24]
- met halofiele bacteriën in zogenaamde microbial electrolysis desalination and chemical production cells een mengsel van zoutzuur en salpeterzuur en 96% zuiver natronloog te produceren waarbij natrium ionen van calcium- en magnesium ionen gescheiden met een respectievelijke efficiëntie van circa 42%-72% en 53%-87% in een model matrix [25]

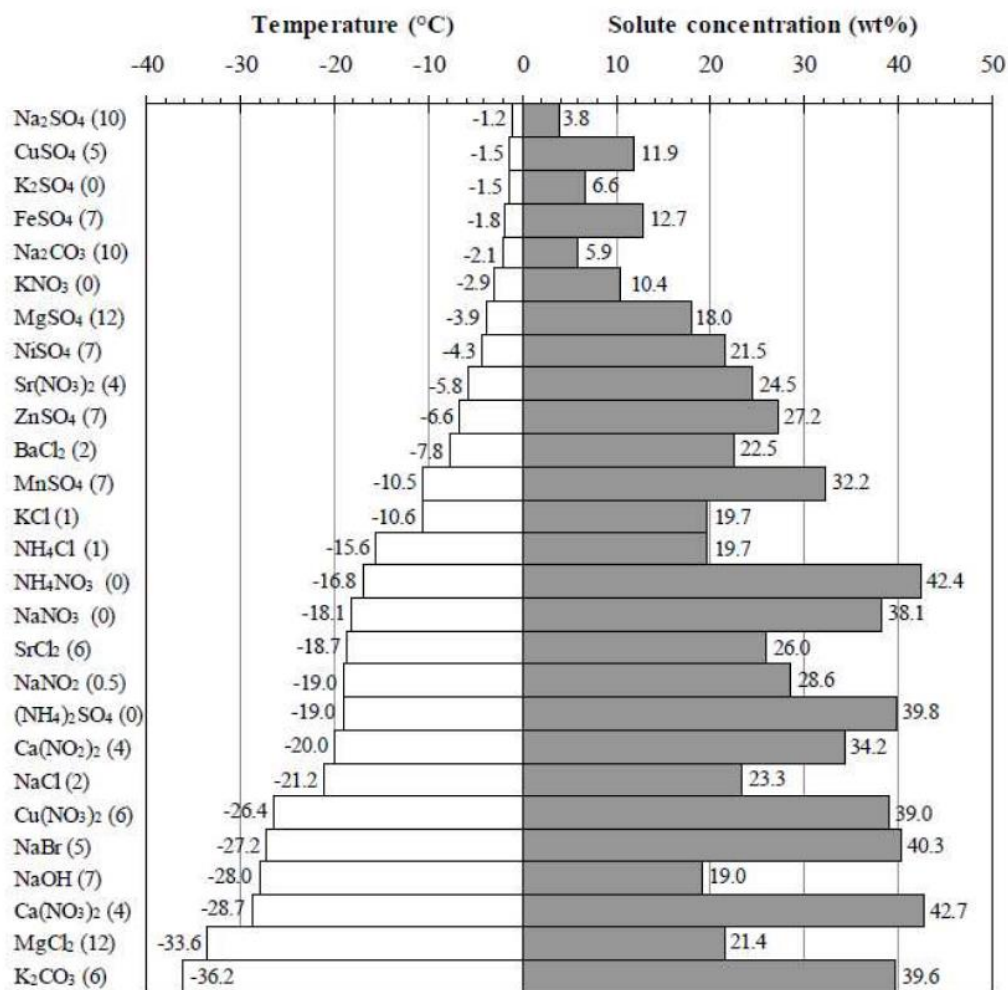
Samenvatting/take-home-message:

Fyto-extractie is een bewezen techniek; het feit dat planten groeien en bloeien demonstreert duidelijk dat planten in staat zijn mono- en multivalente zouten en water uit de bodem op te nemen. Er bestaan halofyten, planten die kunnen groeien onder zilte omstandigheden, die op de typische zoutgehalte(n) van geconcentreerde reststromen kunnen groeien en op sommige locaties wordt deze vorm van ontzouting op grote schaal toegepast. Belangrijkste uitdagingen van biosorptie als ontziltingstechniek zijn 1) de geringe maximale opnamecapaciteit van NaCl per vierkante meter halofyten-filteroppervlakte en 2) de temperatuur afhankelijke/seizoensgebonden opname van NaCl door de planten in het filter. Behandeling van RO concentraat van zoete bronnen zoals oppervlaktewater, oever- & duinfiltraat en grondwater zal qua ruimte een minder groot beslag nemen in vergelijking met zoute(re) reststromen zoals brak grondwater RO concentraat en ionenwisselaarsregeneraat. Aangezien de zoutverwijderingscapaciteit in de orde grootte van grammen zout per vierkante meter halofytenoppervlak per jaar ligt, lijkt biosorptie middels fyto-extractie geen voordehandliggende techniek voor een dichtbevolkt en relatief koud land als Nederland.

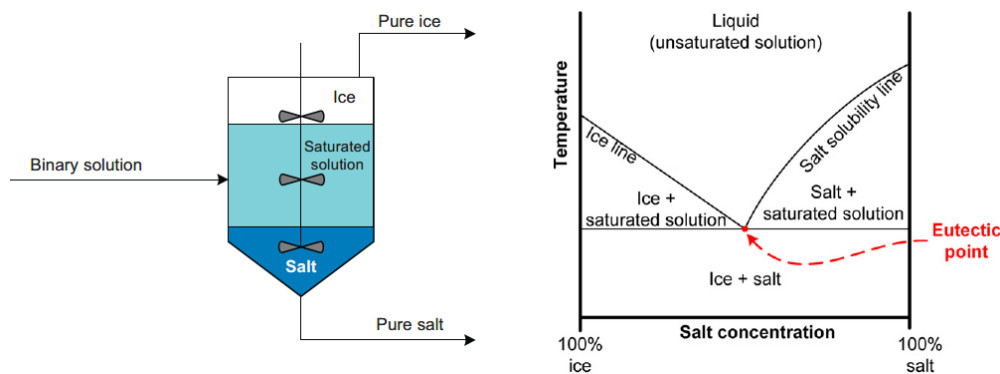
Puur technisch gezien is toepassing van halofiele organismen mogelijk onder geoptimaliseerde condities, maar de zuiveringstechniek is nog niet specifiek toegepast voor verwijdering van monovalente ionen. De mogelijkheid voor diatomeeën (algen) om silica op te nemen uit een complexe stroom verdient een speciale vermelding aangezien silicaten bij verdere concentratieverhoging van complexe reststromen neerslag kunnen vormen (scaling) en er weinig tot geen alternatieve zuiveringstechnieken geïdentificeerd zijn die selectief/specifiek silicaat kunnen verwijderen. De focus in de beschreven onderzoeken ligt echter hoofdzakelijk op afbraak van nutriënten (stikstof, fosfor) en organisch materiaal maar niet op de verwijdering van (monovalente) zouten.

2.2 Eutectische vrieskristallisatie

Vrieskristallisatie (Freeze crystallization, FC) maakt gebruik van kristalvorming van zowel het oplosmedium als van de componenten die vervolgens gescheiden worden op basis van het verschil in dichtheid [26], [27]. Wanneer er tijdens het vrieskristallisatieproces specifieke condities worden toegepast, namelijk de eutectische condities voor één bepaald zout, spreekt men van eutectische vrieskristallisatie (EFC). Voor elke zoutoplossing bestaat een eutectisch punt (EP). Op het EP van een zoutoplossing zijn er drie fasen in evenwicht: ijs, zout en oplossing met een specifieke concentratie van dat zout. Deze specifieke zoutconcentratie wordt de eutectische concentratie genoemd en de temperatuur waarop dit evenwicht zich instelt wordt de eutectische temperatuur genoemd. Wanneer een zoutoplossing meerdere positief en negatief geladen ionen bevat heeft elk zout een specifieke eutectische concentratie en eutectische temperatuur (zie Figuur 1) [28]. Doordat zoutkristallen een hogere dichtheid en waterkristallen (ijs) een lagere dichtheid hebben dan de verzadigde oplossing vindt er scheiding tussen zoutkristallen en ijs plaats (zie Figuur 2, aangepast uit [29]). In de praktijk worden de gevormde zoutkristallen en het gevormde ijs na het verlaten van de reactor gewassen met respectievelijk verzadigde oplossing en zuiver water. De thermische scheidingstechniek (eutectische) vrieskristallisatie is in theorie zevenmaal meer energie-efficiënt in vergelijking met verdampingstechnieken omdat de stollingswarmte van water ($6,01 \text{ kJ mol}^{-1}$) bijna zeven keer lager is dan de warmte die nodig is voor verdamping van water ($40,6 \text{ kJ mol}^{-1}$) [30].



Figuur 1: Eutectische temperatuur en eutectische concentratie van verschillende zouten [28]



Figuur 2: Schematische weergave EFC-reactor (links) en fase-diagram (rechts)

Uit Figuur 1 wordt duidelijk dat EFC in ieder geval potentie heeft voor verwijdering van de volgende mono-valente ion-houdende zouten: Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Na_2CO_3 , KNO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, BaCl_2 , KCl , NH_4Cl , NH_4NO_3 , NaNO_3 , SrCl_2 , NaNO_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$, NaCl , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, NaBr , NaOH , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, MgCl_2 en K_2CO_3 . Specifiek gaat het dan dus om verwijdering van de volgende mono-valente ionen: ammonium, bromide, chloride, hydroxide, kalium, natrium, nitraat en nitriet. Veel van deze zouten hebben echter een eutectisch punt bij ofwel een temperatuur diep onder het vriespunt en/of een eutectische concentratie van meer dan enkele massaprocenten. Om hoge massapercentages te halen moet relatief gezien veel water worden bevroren wat terugwinning van deze zouten relatief energie-intensiever maakt.

Praktisch gezien ligt daarom de selectieve verwijdering van natrium en kalium als sulfaat-zout en natrium als carbonaat-zout het meest voor de hand. Beide sulfaat-zouten kristalliseren uit bij een temperatuur dichtbij het vriespunt (natriumsulfaat: $-1,2\text{ }^\circ\text{C}$ en kaliumsulfaat: $-1,5\text{ }^\circ\text{C}$) en een relatief lage eutectische concentratie (natriumsulfaat: 3,8 wt% en kaliumsulfaat: 6,6 wt%). Voor natriumcarbonaat geldt een eutectische temperatuur van $-2,1\text{ }^\circ\text{C}$ en een eutectische concentratie van 5,9 wt%. Voor alle overige mono-valente ion-houdende zouten uit Figuur 1 geldt dat de eutectische concentratie $>10\text{ wt\%}$ bedraagt en de eutectische temperatuur enkele tot enkele tientallen graden Celsius lager liggen dan de eerdergenoemde.

In een eerder uitgevoerde literatuurstudie [27] zijn diverse aspecten van de EFC-techniek reeds uitgewerkt:

- De technology readiness level (TRL) van EFC wordt ingeschat op niveau 5 gebaseerd op de niveau-definitie van de Europese Unie.
- EFC is met succes gebruikt om zouten terug te winnen uit membraanconcentraat stromen en andere synthetische geconcentreerde reststromen [31]. Het lijkt mogelijk om zuiver ($>95\%$) zout terug te winnen uit een complexe voedingsstroom zoals afvalwater uit de mijnindustrie
- Het bouwen van een full-scale installatie met een capaciteit van $3\text{ m}^3/\text{uur}$ kost circa 2,5 miljoen euro en gebruikt circa 35 kWh/m^3 aan energie en 2.400 L koelwater per m^3 geproduceerd water ("Persoonlijke communicatie Ben Brocades - COOL Separations," 2017).

Samenvatting/take-home-message:

Eutectische vrieskristallisatie is een van de weinige technieken die één specifiek zout kan verwijderen uit een complexe matrix met een hoge zuiverheid. Terugwinning van sulfaat-zouten heeft met name potentie, aangezien de eutectische temperatuur van sulfaat-zouten niet ver onder het vriespunt zit en het sulfaatconcentraties in oppervlaktewater kritisch zijn met het oog op de Europese eisen aan de kwaliteit van oppervlaktewater waaruit voor menselijke consumptie geschikt drinkwater geproduceerd mag worden [28], [32]. Lettend op de hoge solute concentrations uit Figuur 1 (3,8 – 42,7 wt%) is eutectische vrieskristallisatie toepasbaar voor hoog- tot zeer hoog-zoute reststromen. Toepassing op lager geconcentreerde reststromen is ook mogelijk maar zal tot een forse energie-

input voor vorming van ijskristallen leiden. Technisch lijkt terugwinning van (monovalente) zouten dus haalbaar middels eutectische vries kristallisatie, maar de economische haalbaarheid is sterk afhankelijk van de totaal benodigde energie-input en samenstelling van de (bij voorkeur) geconcentreerde reststroom.

2.3 Solvay proces

Het originele Solvay proces is uitgebreid beschreven in een review paper uit 2008 [33]. In een recente overzichtsstudie wordt een aangepast Solvay Proces specifiek genoemd als brijn-managementmethode voor concentraatstromen in zowel kust- als binnenslandse gebieden [34] met als doel componenten uit de concentraatstroom om te zetten in nuttige en herbruikbare producten en waarbij de ontzilte concentraatstroom gebruikt kan worden voor irrigatie-doeleinden [35]. Aangezien het voornaamste product van dit (aangepaste) Solvay proces een monovalent zout is (natriumbicarbonaat), is 1) de achtergrond van dit proces in meer detail beschreven en 2) is er specifiek gezocht naar mogelijke behandel mogelijkheden voor RO-concentraat stromen en IEX-regeneraat stromen middels het (aangepaste) Solvay proces.

2.3.1 Achtergrond Solvay proces

Het Solvay proces heeft zijn naam te danken aan Ernst Solvay die het proces ontwikkelde en voor het eerst succesvol gebruikte in 1881 [34]. Het proces wordt toegepast op natrium-rijke reststromen voor de productie van natriumcarbonaat [34], [36], [37]. Door ammoniak- en koolstofdioxide gas (reactie 1 en 2) door een (verzadigde) natriumchloride oplossing te bubbelen, ontstaat ammoniumcarbamaat (reactie 3). Ammoniumcarbamaat reageert langzaam met water tot ammoniak en bicarbonaat (reactie 4). Deze bicarbonaat-ionen worden vervolgens omgezet in vast natriumbicarbonaat en opgelost ammoniumchloride door reactie met natriumchloride in aanwezigheid van ammonium (reactie 5). Door het opgeloste ammoniumchloride te laten reageren met calciumhydroxide (reactie 6; [34]) en te verwarmen [38] wordt het ammoniak geregenereerd waardoor het weer beschikbaar wordt voor reactie (3).



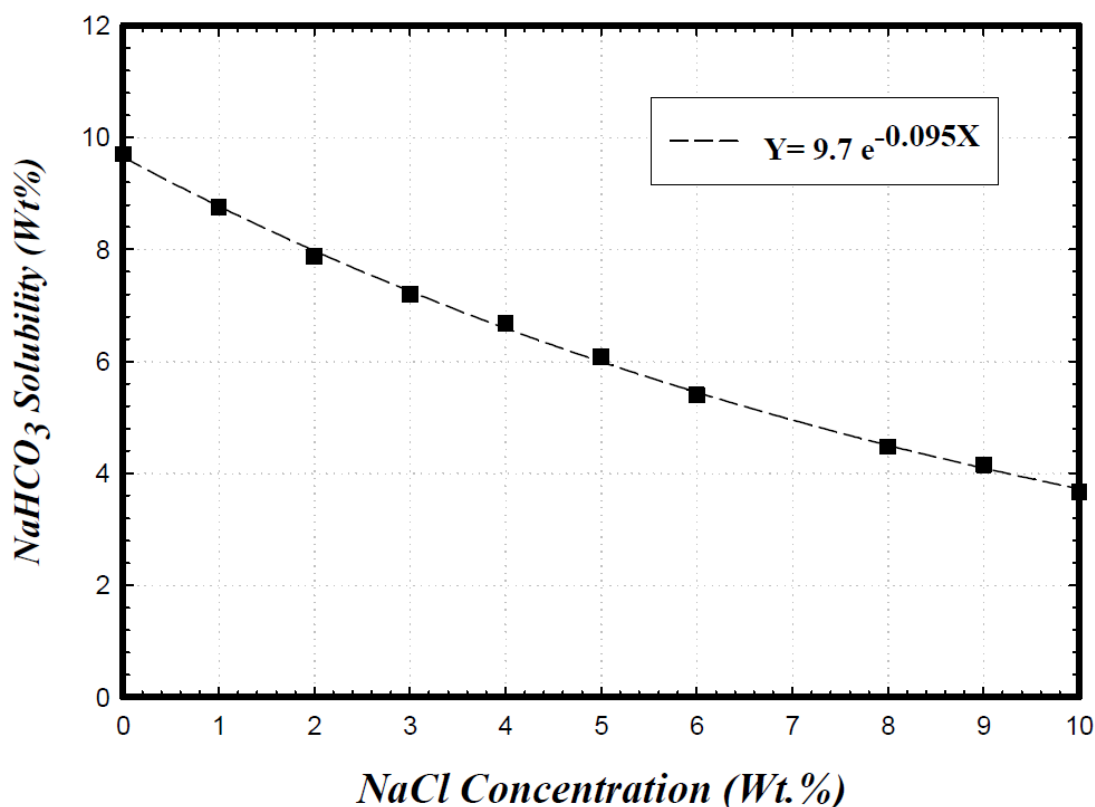
Samengestelde reactie (1) en (2):



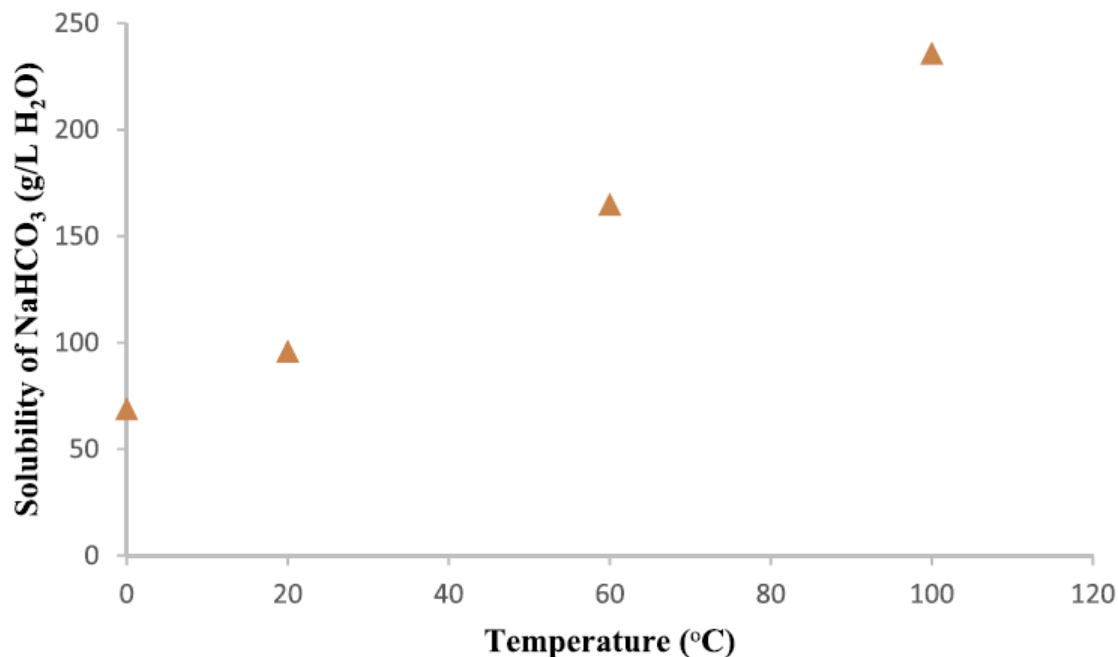
In het aangepaste Solvay proces gaat het bij natrium-rijke concentraatstromen om het minimaliseren van de oplosbaarheid van natriumbicarbonaat c.q. het maximaliseren van de verwijdering van natrium uit oplossing [39]. Door neerslag van natriumbicarbonaat wordt de beoogde zoutverwijdering bewerkstelligd uit natrium-rijke reststromen. Factoren die hier invloed op hebben zijn onder andere:

- De concentratie van andere natriumzouten in de oplossing
Omdat 1) zowel natriumchloride en natriumbicarbonaat in evenwicht zijn met hun ionische vormen in een oplossing en 2) omdat de oplosbaarheid van natriumchloride (360 gram/L) circa 3,6x hoger ligt dan de oplosbaarheid van natriumbicarbonaat (100 gram/L), zorgt toevoeging van meer natrium-ionen aan de oplossing ervoor dat de oplosbaarheid van natriumbicarbonaat daalt. Naast natriumchloride kunnen ook andere natriumzouten worden toegepast, zolang ze maar beter oplosbaar zijn dan natriumbicarbonaat (voorbeeld: natriumsulfaat) [33]. In Figuur 3 is te zien hoe de oplosbaarheid van natriumbicarbonaat afneemt als functie van de NaCl concentratie in dezelfde oplossing [39]. Een verzadigde NaCl-oplossing kan 360 gram/L NaCl bevatten (36 wt%), hetgeen volgens de afgeleide exponentiele afnamefunctie ($y = 9,7e^{-0,095x}$) zou resulteren in een oplosbaarheid van natriumbicarbonaat van slechts 3 gram/L.

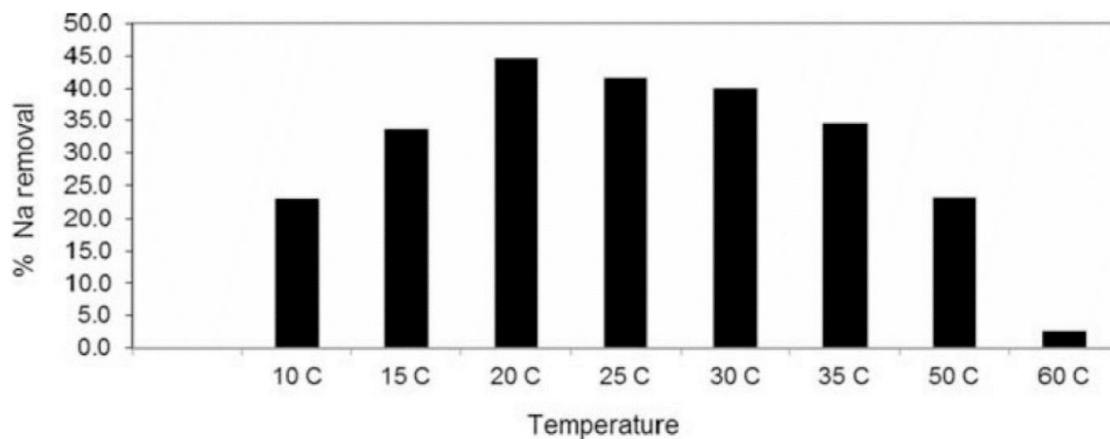
- **Temperatuur van de oplossing**
Over het algemeen neemt bij toenemende temperatuur de oplosbaarheid van zouten (met monovalente kationen) in water toe en neemt de oplosbaarheid van koolstofdioxide-gas in water af [36]. De temperatuur-afhankelijkheid van de oplosbaarheid van natriumbicarbonaat in functie van de temperatuur is weergegeven in Figuur 4. Hoe hoger de temperatuur, hoe minder CO₂ in de ammoniak-gesatureerde brijn kan oplossen, en des te trager de snelheidsbepalende reactie (3) zal verlopen [34]. Echter, de temperatuur heeft echter ook invloed op reactiekinetiek en op de precieze samenstelling van de gevormde producten [36]. In Figuur 5 is het effect van de temperatuur op de verwijdering van natrium uit de oplossing weergegeven [40]. De optimale temperatuur voor verwijdering van natrium uit de oplossing ligt rond de 20 graden Celsius [34], [40]. Bij lagere temperatuur neem de reactiesnelheid af.
- **De reactietijd**
Meerdere studies hebben aangetoond dat natrium-rijke Solvay reactiemengsels ten minste 40 minuten en optimaal circa 100 tot 120 minuten reactietijd nodig hebben om de maximale conversie van natriumionen en CO₂ naar vast natriumbicarbonaat te bewerkstelligen [36]
- **Aanwezigheid van een katalysator**
Carbonic anhydrase, een zink-metaalenzym, is een veelbelovende katalysator die de omzetting van CO₂ naar waterstofbicarbonaat (reactie (3)) kan versnellen [41]. Naast diverse andere organische katalysatoren, kunnen nikkel nanodeeltjes (een anorganische katalysator) gebruikt worden om de CO₂-opname snelheid te verhogen [42]. Meer onderzoek is nodig om alternatieve katalysatoren te identificeren en te ontwikkelen.



Figuur 3: het effect van NaCl op de oplosbaarheid van natriumbicarbonaat bij 25 graden Celsius (El-Naas, 2011)(El-Naas, 2011)



Figuur 4: Oplosbaarheid van natriumbicarbonaat in water bij verschillende temperaturen [36]



Figuur 5 Verwijderingsefficiëncy van natrium uit Produced Water bij verschillende temperaturen (Chaalal et al, 2015)

De aanwezigheid van ammoniak, voornamelijk van belang voor het bufferen van de reactie-oplossing op hoge pH, wordt echter om diverse redenen als ongewenst beschouwd (bij afwezigheid van ammonia zou de lage(re) zuurgraad van de brijnstroom uiteindelijk de neerslagreactie van natriumbicarbonaat (ver)hinderen) [38]:

- Veiligheidsrisico: blootstelling aan hoge concentraties ammoniak kan het weefsel van de huid, neus, keel en longen permanent beschadigen;
- Energie-intensiviteit: het regenereren van ammoniak uit ammoniumchloride is een energie-intensieve stap die negatief bijdraagt aan de kosten- en energie-efficiëntie van het proces.

Om deze redenen zijn alternatieve reagentia onderzocht/gebruikt [36]: CaO/MgO (fly ash), Na₂CO₃, diverse amines [33], [36] zoals 2-amino,2-methylpropanol (AMP), monoethanolamine (MEA) en piperazine (PZ) die bij toepassing op zeewater concentraat de hoogste CO₂-conversie behaalde [43]. Door een reststroom eerst te behandelen met natriumhydroxide in aanwezigheid van het amine MEA, kon uit een mengsel van calcium- en magnesiumhydroxide 96,5% zuiver calciumcarbonaat geproduceerd worden [44]. Hoewel amines potentie hebben om ammoniak als katalysator te vervangen in het Solvay proces, is verder onderzoek nodig om toepassing op zeewaterontzouting

concentraatstromen mogelijk te maken [45] en is verder onderzoek naar energie- en chemicaliën-arme regeneratiemethodes van deze amines nodig [36].

Naast de productie van natriumbicarbonaat zijn (modificaties van) het Solvay Process ook ingezet voor de productie van onder andere vast ammoniumchloride (kunstmest), magnesiumchloride (grondstof voor magnesium-metaal), productie van zoutzuur en calciumcarbonaat (vulmiddel cosmetische industrie) [33], [36]. Naast terugwinning van zouten uit RO-concentraten worden er ook middels het Solvay proces zouten teruggewonnen uit vlieggas van verbrandingsovens, restproducten van de staalindustrie, zogenaamd 'cement-stof', bauxiet residu van aluminiumproductie, diverse gemixte metaaloxiden en calcium- en magnesium-rijke brijnstromen, al dan niet met behulp van elektrolyse en/of bipolaire membranen [36].

In het recente verleden zijn er ook studies gedaan naar de toepassing van elektrolyse op zoute reststromen [46]–[48]. Bij de elektrolyse van zoute oplossingen ontstaat aan de kathode een basische oplossing (met name NaOH) en aan de anode een zure oplossing (met name HCl). Door deze oplossingen gescheiden te houden middels bijvoorbeeld een semi permeabel membraan kan de zoute loogoplossing gebruikt worden voor de CO₂ capture. Door de hoge pH wordt CO₂ omgezet in HCO₃ (en vervolgens in CO₃), wat vervolgens, afhankelijk van de pH, precipiteert met calcium of natrium tot CaCO₃ of NaHCO₃ in het Solvay proces.

2.3.2 Toepassing Solvay-proces

Het toepassingsgebied van het originele Solvay Proces en de verschillende varianten daarvan is de behandeling van hoog geconcentreerde natriumrijke reststromen met TDS-concentraties in de ordergrootte van 35.000 tot 300.000 mg/L [37], [43], [49]. Voorbeelden daarvan zijn concentraatstromen van zeewater ontzoutingsinstallaties in onder andere het Midden-Oosten [37]. Maar ook industriële reststromen (bijvoorbeeld van raffinage zoutproductie [44], Produced Water [40], etc) zijn interessant stromen voor toepassing van het Solvay-proces.

Veel van de varianten op het Solvay Proces zijn onderzocht voor Carbon Capture toepassingen, waarbij CO₂ uit afgassen wordt afgevangen en afgescheiden als natriumbicarbonaat. In Tabel 2 is een overzicht gegeven van verschillende studies naar varianten van het Solvay proces voor Carbon Capture toepassingen.

Een hoge CO₂-conversie wordt behaald bij hoge natriumconcentraties, doordat bij toenemende natriumconcentraties de oplosbaarheid van natriumbicarbonaat afneemt. De oplosbaarheid neemt ook af bij lage watertemperatuur, de optimale temperatuur ligt in de ordergrootte van 20 – 22 °C. Bij lagere temperaturen neemt de oplosbaarheid van CO₂ wel toe, maar neemt de reactiesnelheid af.

Uit de verschillende onderzoeken blijkt echter dat het restgehalte natrium in het water na de afscheiding van het vaste natriumbicarbonaat nog relatief hoog is. Bij 40 °C circa 5.500 – 6.200 mg/L [43] en bij 22 °C circa 2.900 mg/L natrium [37]. Naast verwijdering van natrium zal, bij aanwezigheid van calcium en magnesium in de reststroom, ook precipitatie plaatsvinden van calcium- en magnesiumcarbonaten. Hierbij ligt bijvoorbeeld het restgehalte magnesium in de ordergrootte van 350 mg/L [50].

De functie van het ammonium en/of de amines is tweeledig: 1) het verbeteren van de opname van CO₂ door de snelle vorming van het ammoniumcarbamaat en 2) het verhogen van de pH waardoor CO₂ wordt omgezet naar bicarbonaat en afhankelijk van de pH-verhoging naar carbonaat. Er is geen eenduidige optimale ratio NH₃/TDS te halen uit de verschillende onderzoeken. Ratio's uit de literatuur variëren tussen 1.2 (bij 22 °C) [37] tot 2.0 (bij 20 °C) voor een synthetische brijn [34] en zelfs een ratio van 3.0 voor RO-brijn [34].

Tabel 2 Proces condities CO₂ Capture studies met aangepast Solvay proces

Auteur	Test oplossing	Natrium Concentratie	Additieven / Katalysator	Ratio range Add. : NaCl	Optimale ratio	Temp. range °C	Optimale temp.	pH	Reactietijd	Natrium reductie	Rest Natrium mg/l	Gevormde producten
[40]	Produced Water	30.900 mg/l	NH ₃	0,25 – 2,0	1,0 – 1,5	10 – 60	20 (– 25)	n.b.	120 min	~ 45%	17.000	NaHCO ₃
[43]	Synthetische NaCl brijn	0,6 M & 1,8 M	AMP, DEA, MEA, MDEA, PZ	0.3	n.b.	40	n.b.	n.b.	7 uur	Met AMP 60 resp. 85%	5.500 resp. 6.200	NaHCO ₃
[34]	Synthetische & RO-brijn	27.500-31.500 mg/l	NH ₃	0,5 – 3,5	Synth 2,0 RO 3,0	10 – 60	20	> 9	150 min	42%	~17.500	NaHCO ₃
[50]	Synthetische MgCl ₂ brijn	7.000 mg/l Mg	NH ₃	0.7	n.b.	20 ± 2	n.b.	7,8 – 8,2	50 min	n.b.	n.b.	MgCO ₃ .3H ₂ O
[37]	Synthetische NaCl brijn	1,7 – 5,1 M	NH ₃	0,5 – 3,7	1,2	10 - 50	22	8 – 9	120 min	82%	2.900	NaHCO ₃ , Na ₂ CO ₃ , NH ₄ Cl
[51]	Zeewater brijn	3 M	NaOH voor Ca en Mg NaOH & MEA voor Na	30% MEA	n.b.	25	n.b.	11 – 13 Ca 7 – 10 Mg	24 uur	50%	34.500	CaCO ₃ , MgCO ₃ .3H ₂ O, NaHCO ₃
[49]	Synthetische NaCl brijn	0,6, 1,0 & 3 M	NH ₃	30 & 43%	43%	20 & 38	20	13	120 min	n.b.	n.b.	NaHCO ₃ Na ₂ CO ₃
[44]	Industriële brijn	Ca 26.000 mg/l Mg 50.600 mg/l Na 23.300 mg/l	DEA, MEA, MDEA	1,242M 1.988M 1.0295M	n.b.	n.b.	n.b.	> 12 Ca ~ 11 Mg	500 min	n.b.	n.b.	CaCO ₃ , MgCO ₃ .3H ₂ O, NaHCO ₃
[42]	Synthetisch brijn + NaOH	Ca 800 mg/l Mg 2400 mg/ Na 18.500 mg/l	Nikkel nanodeeltjes	30 mg/l	n.b.	25 & 50	25	> 8	40 min	n.b.	n.b.	CaCO ₃

Toepassing van amines als alternatief voor ammonium is mogelijk [43], [44], [51] zoals hiervoor al is beschreven.

Uit de verschillende studies kan het volgende geconcludeerd worden voor het toepassingsgebied van het aangepaste Solvay proces:

- Natriumconcentratie minimaal 3.000 mg/l, liefst enkele factoren hoger
- pH minimaal 9 door toevoeging van NH₃/amines
- NH₃/TDS ratio ordergrootte 1 – 3, optimaal circa 1,5 – 2
- Temperatuur in de range van 15 – 25 °C, optimaal circa 20 – 22 °C

Het zoutgehalte van de meeste reststromen in Bijlage 9.3 is echter niet zeer hoog. Het RO-concentraat van brak grondwater (met een natriumconcentratie van 3.000 mg/l) komt in de buurt van de ondergrens van het toepassingsgebied van het Solvay proces. Door optimalisatie van de recovery of door verdere concentratie van de reststroom zou het zoutgehalte verder verhoogd kunnen worden, waardoor toepassing van het Solvay proces toch haalbaar kan worden voor dergelijk RO-concentraat. Een andere interessante optie voor de behandeling van RO-concentraat is de toepassing van een serie ion-selectieve ionenwisselaarskolommen op RO-concentraat. Vervolgens regeneratie van iedere IEX-kolom met verzadigd NaCl-oplossing om vervolgens de regeneraatstromen te behandelen met het Solvay proces waardoor je specifieke zouten terugwint en de NaCl-oplossing hergebruikt kan worden voor de regeneraties.

De meest voor de hand liggende toepassing van het Solvay proces is echter de behandeling van het IEX-regeneraat. Het natriumgehalte is relatief hoog (ca 7.000 mg/L) en het calcium- en magnesiumgehaltes zijn laag (respectievelijk 32 en 9 mg/L). Het zoutgehalte zou nog verder geoptimaliseerd (verhoogd) kunnen worden door bij de regeneratie het laatste spoelwater separaat af te voeren waardoor het IEX-regeneraat niet te veel verdund wordt.

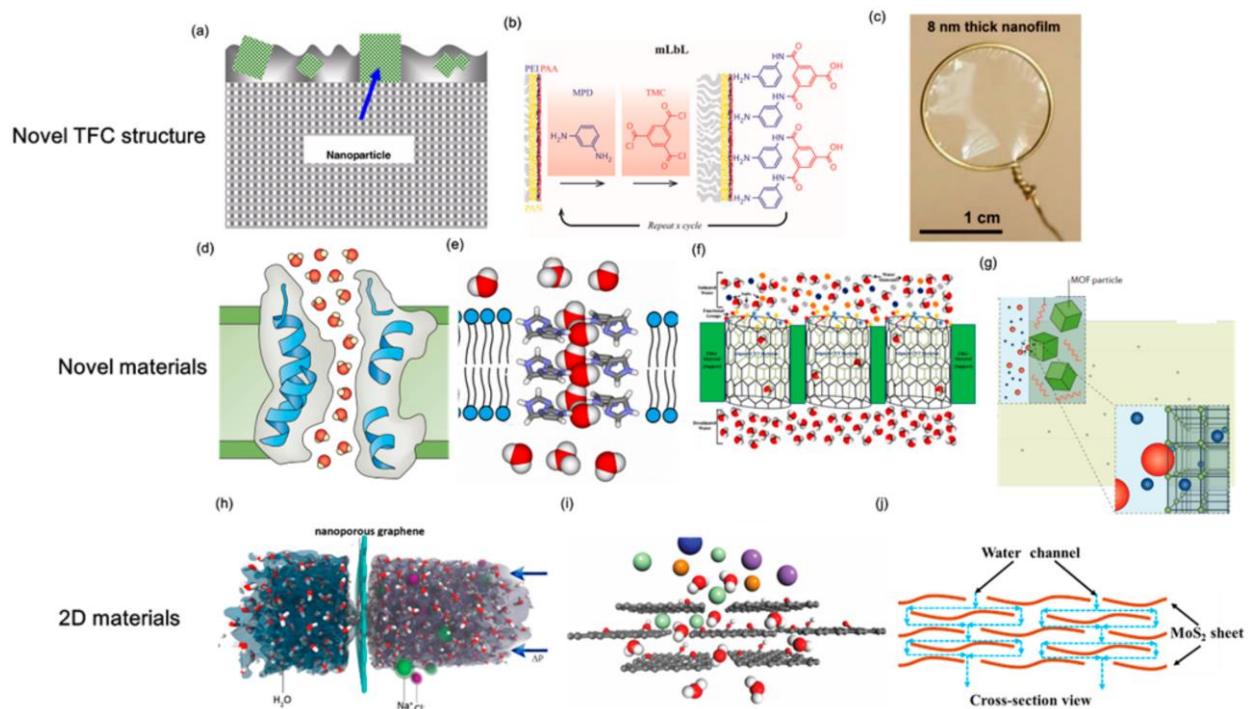
In het laboratorium zou dit onderzocht kunnen worden op relatief kleine schaal. In het review artikel [36] staan enkele voorbeelden van kleine proefopstellingen die in de verschillende publicaties zijn gebruikt. Een eerste opzet kan bestaan uit een batchproef waarbij aan het IEX-regeneraat bij een temperatuur van 20 °C eerst ammonium wordt toegevoegd tot de gewenste pH (minimaal 9) om vervolgens middels een bruissteentje CO₂ er doorheen te laten borrelen. Bij hoge NH₃/TDS ratio's zal de pH hoger zijn dan 9,0. Het alternatief voor een batchproef is een doorstroomkolom waarbij rekening moet worden gehouden met de verblijftijd (tot 120 min) en de snelheid waarbij CO₂ wordt ingebracht.

Samenvatting/take-home-message:

Voor zeer zilte reststromen, liefst met een beperkte mate van complexiteit, zou het Solvay proces ingezet kunnen worden om natriumbicarbonaat terug te winnen (en CO₂ vast te leggen – “Carbon Capture”). De terugwinning gaat echter tot de oplosbaarheids grens van dit natrium-zout. De hoogte van deze oplosbaarheids grens bepaalt de toepasbaarheid en terugwinpotentie van deze techniek op een geconcentreerde reststroom, en zal voor bijvoorbeeld brak grondwater concentraat en (an)ion wisselingsregeneraat moeten worden vastgesteld (zowel technisch als financieel). Toepassing op RO concentraat van zoete(re) bronnen lijkt buiten het toepassingsgebied van deze techniek te vallen.

2.4 Synthetische membranen

Dankzij (proces)technische- en materiaalkundige ontwikkelingen komen er nieuwe mogelijkheden en fabricage procedures voor handen voor de synthese van nieuwe en/of verbeterde membraanmaterialen, gedreven door toenemende zoetwaterschaarste en gewenst lager energieverbruik, hogere opbrengst van water, betere retentie, betere scheiding, minder vervuiling en combinaties hiervan [52]. Een overzicht van nieuwe RO membraan materialen is gegeven in [53]:



Figuur 6: Overzichtsplaatje van nieuwe RO membranen. Polyamide-gebaseerde membranen (a, b, c), nieuwe membraanmaterialen (d, e, f, g, h, i en j). [53]

Uitgaande van de geselecteerde artikelen uit de literatuurstudie is het (ook) mogelijk om:

- middels ion-selectieve (water) kanalen (“supramoleculair monovalent ion-excluding artificial water channels”) kunnen watermoleculen effectief worden gescheiden van alle opgeloste stoffen waaronder alle monovalente ionen inclusief natrium, kalium en chloride evenals protonen (H_3O^+) in een model matrix [54]. Deze membranen zijn dus niet specifiek monovalent ion selectief, maar zouden gebruikt kunnen worden voor zoetwater terugwinning uit reststromen.
- middels een gemodificeerd nanosheet-lamellair membraan een specifieke ‘ion-zeef’ te maken waar multivalente en monovalente ionen gescheiden kunnen worden door het effectief controleren/fixeren van de ruimte tussen de membraanlagen op een waarde van 2,7 en 11,2 Ångström in een model matrix [55]
- middels het aanbrengen van een elektrisch veld over een op grafeen-oxide gebaseerd membraan kunnen mono- en multivalente ionen met een selectiviteit van circa 33%-80% worden gescheiden in een model matrix [56]
- middels het aanbrengen van anorganische modificaties op een organisch membraanmateriaal (PVDF) natrium ionen te scheiden van kalium en lithium ionen met een selectiviteit van circa 50% in een model matrix [57]

- middels het ionisch beschrijven van een micron dik polycarbonaat oppervlak na UV-behandeling en gepulseerd elektronisch etsen een membraanoppervlak te maken met poriën van enkele Ångström 's groot (9,7 Ångström max) [58]. Deze poriën laten selectiever monovalente ionen (lithium) door ten opzichte van multivalente ionen (magnesium), met een selectiviteit van circa 98% in een model matrix

Samenvatting/take-home-message:

De ontwikkelingen op het gebied van synthetische membranen zijn zeer omvangrijk; deze literatuur-screening heeft slechts een greep uit de beschikbare informatie opgeleverd. Zo hebben er in het recente verleden ook bij KWR onderzoeken plaatsgevonden naar keramische en dunne film (nano)composiet nanofiltratie membranen [59], [60]. Veel van de beschreven (nieuwe) synthetische membraanmaterialen bevinden zich nog in een vroeg stadium van ontwikkeling. Door een gerichte screening uit te voeren op bijvoorbeeld pilot-schaal geteste synthetische membranen, kunnen mogelijk aanvullende nieuwe membraanmaterialen worden geïdentificeerd die dicht(er) bij praktijk-toepassing staan.

Synthetische membranen laten eigenschappen zien die ver buiten de mogelijkheden van huidig beschikbare membranen vallen. Door met bijna atoom-nauwkeurige precisie dergelijke membraanmaterialen te fabriceren wordt het in de toekomst wellicht mogelijk om selectief monovalente ionen van elkaar te scheiden, strikt mono- en multivalente ionen te scheiden en/of watermoleculen zelfs van protonen (H_3O^+) en andere monovalente ionen te scheiden. De opschaling van dergelijke membranen laat voorlopig nog wel op zich wachten. Mogelijk wordt de selectiviteit beïnvloed door het totale zoutgehalte van de reststroom. Daarom ligt toepassing op concentraatstromen van relatief zoete bronnen zoals oppervlaktewater, oever- & duinfiltraat en grondwater meer voor de hand vergeleken met RO concentraat van brak grondwater en/of ionenwisselaarsregeneraat.

2.5 Vloeistof-vloeistof extractie

Vloeistof-vloeistof extractie is een methode om componenten of metaalcomplexen te scheiden gebaseerd op de relatieve oplosbaarheidsproducten in een polaire en apolaire vloeistof (veelal water en een organisch oplosmiddel) [61]. Uitgaande van de geselecteerde artikelen uit de literatuurstudie is het (ook) mogelijk om:

- middels een specifieke 'kroon-ether' (namelijk calix[4]crown ethers) en een water-nitrobenzeen emulsie natrium of lithium met hoge selectiviteit te scheiden van zwaardere monovalente ionen kalium, rubidium en cesium in een model matrix [62], [63]
- lithium ionen selectief te verwijderen middels zogenaamde ionische vloeistoffen op kamertemperatuur bij toepassen van een neutrale ion-drager molecuul (TOPO) en een oplossing van DEPHA en Cyphos IL 109 onder geoptimaliseerde omstandigheden [64]

Samenvatting/take-home-message:

Toepassing van organische solvents voor de verwijdering van specifieke ionen ligt binnen een drinkwaterzuivering niet voordehand maar is voor behandeling van- en/of selectieve terugwinning uit een reststroom niet ondenkbaar. De techniek lijkt vooralsnog met name veelbelovend voor de terugwinning en/of purificatie van waardevolle metalen zoals lithium. Aangezien de selectiviteit met name gebaseerd lijkt te zijn op oplosbaarheid/affiniteit met een oplosmiddel in plaats van absolute concentratieverschillen, lijkt deze techniek potentieel toepasbaar op zowel zoete- al zoute(re) RO concentraatstromen en ionenwisselaarsregeneraat.

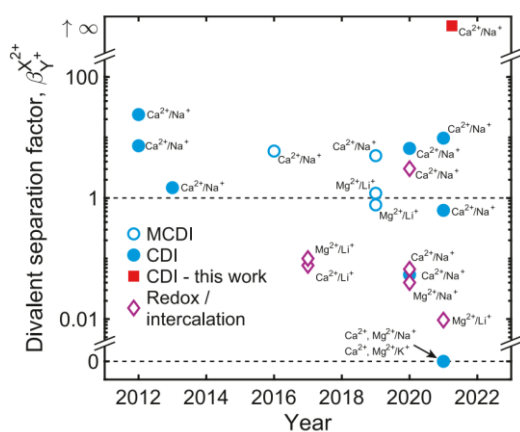
2.6 Capacitieve de-ionisatie

Capacitieve deïonisatie is een technologie om water te deïoniseren door een elektrisch potentiaalverschil aan te brengen over twee elektroden, die vaak van poreuze koolstof zijn gemaakt. Hierbij worden geladen deeltjes, moleculen en/of ionen verwijderd uit de waterfase middels een laag potentiaalverschil (gewoonlijk < 1,2V) tussen twee elektroden, waarbij ionen tijdelijk worden opgeslagen in de poreuze (koolstof)elektrode (elektro-sorptie) [9], [27], [65]. Door de spanning om te wisselen kunnen deze ionen weer worden verwijderd, en ontstaat een concentraatstroom (cyclisch batch-proces) [5]. De klassieke vorm van CDI als ontziltingstechniek is niet selectief voor specifieke ionen/deeltjes/moleculen, maar wordt gebruikt voor algehele ontzilting van waterstromen [66], [67]. Uitdagingen van klassieke CDI liggen op het vlak van vervuiling en scaling van de elektroden, energie-efficiëntie, water recovery, selectiviteit en kosten. Omgekeerde osmose is op dit moment technisch economischer interessanter dan CDI [9]. Desalniettemin heeft de CDI-techniek enorme potentie voor verwijdering van specifieke, geladen componenten uit geconcentreerde reststromen vanwege de grote variëteit aan elektrodematerialen en systeemontwerpen waarin ion selectieve membranen, selectieve elektroden en/of elektrode coatings toegepast worden. Uitgaande van de geselecteerde artikelen uit de literatuurstudie is het (ook) mogelijk om:

- door toepassing van een selectief membraan op de elektrode (membrane capacitive de-ionisation; MCDI) zijn bromide (Br^-) en bromaat (BrO_3^-) met een selectiviteit van respectievelijk 92% en 84% verwijderd uit een oppervlaktewatersample op pilotschaal [68]. Door de geringe interactie die bromide en bromaat hebben met humuszuren, verbeteren humuszuren de selectiviteit van de capacitieve elektrode voor bromide en bromaat ten opzichte van bijvoorbeeld chloride
- door toepassing van een flow elektrode capacitieve de-ionisatie te voorzien van ion-selectieve en nanofiltratie membranen waarbij chloride ionen van sulfaationen met circa 22%-86% selectiviteit kan worden gescheiden in een model matrix [69]
- Selectief chloride ionen te verwijderen middels toepassing van bismut/bismutoxychloride elektroden in een model matrix [70], [71]. Omdat chloride ionen 'ingebouwd' kunnen worden in het kristalrooster van deze elektrode, is de specifieke adsorptie-capaciteit voor deze ionen hoger vergeleken met non-selectieve koolstof elektroden. Hier staat tegenover dat het (volledig) regenereren van de elektroden meer tijd nodig heeft aangezien de interactie tussen geadsorbeerd ion en elektrode niet puur elektrostatisch maar ook chemisch is waardoor de diffusiesnelheid in- en uit het elektrode materiaal bepalend wordt voor snelheid van regeneratie. Wanneer specifieke ionen ingebouwd worden in het kristalrooster van de adsorberende elektrode spreekt men van pseudo-capacitieve de-ionisatie [5].
- middels toepassing van koolstof-electroden met poriën <0,6 nanometer een koolstof-elektrode selectief kalium en natrium ionen ten opzichte van calcium- en magnesium ionen adsorberen uit een oplossing in een model matrix [72]
- middels toepassing van een zogenaamd 'prussian blue analog' (PBA) elektrode gemaakt van vanadium hexacyanoferraat specifiek divalente ionen (calcium) te scheiden van monovalente ionen (natrium) met een selectiviteit van circa 71% in een model matrix [73]. Overige PBA-elektroden die toegepast worden in CDI zijn selectief voor monovalente ionen ten opzichte van multivalente ionen, maar deze specifieke PBA is dus in staat om specifiek divalente ionen te scheiden van monovalente ionen.
- nitraat ionen te scheiden van chloride ionen middels toepassing van koolstof-electroden met een selectiviteit van circa 90% wanneer er geen lading wordt toegepast (adsorption) tot 83% wanneer er wel een lage spanning wordt toegepast (1,2V; elektrosorptie) in een model matrix [74]
- middels een elektrode gemaakt van titaan-disulfide en een regelbare spanning over de elektrode magnesium te scheiden van cesium ionen in een model matrix [75]. Voor water met een redox-potentiaal in de range van -396 en -220 mV wordt magnesium bij voorkeur geadsorbeerd met een selectiviteit van circa 97%. Voor een

redoxpotentiaal in de range van -219 mV tot +26mV wordt cesium echter bij voorkeur geadsorbeerd met een selectiviteit van de scheiding circa 41%.

- middels toepassing van chemical vapour deposition kan de porie-grootte van actief kool gemodificeerd worden in de range tussen 4 Å (diameter gehydrateerde monovalente ionen) en 6–7 Å (diameter gehydrateerde kationen zoals calcium en magnesium) [76]. Deze gemodificeerde actief kool elektroden kunnen vervolgens ingezet worden om specifiek monovalente ionen te verwijderen uit een complexe mix van mono- en multivalente ionen, zoals aangetoond in een model matrix.
- middels toepassing van gesulfoneerde actief kool elektroden er zeer selectief enkel divalente kationen kunnen worden geadsorbeerd, waardoor een ‘perfecte’ scheiding tussen mono- en divalente ionen ontstaat [77]. Een andere studie van hetzelfde type elektrodemateriaal laat een veel lagere selectiviteit zien voor scheiding tussen natrium- en calciumionen (circa 38%), maar toont wel aan dat dit type elektrode (gesulfoneerde actief kool elektroden) een hoge levensduur (>1.000 laad/ontlaad cycli) heeft [78]. Een combinatie van de hoge selectiviteit van de eerstgenoemde studie in combinatie met de lange levensduur van de laatstgenoemde studie zou potentieel een doorbraak betekenen voor diverse waterbehandelingsprocessen, waaronder de behandeling van geconcentreerde reststromen.



Figuur 7: historisch overzicht van eerder behaalde divalente-tot-monovalente kation scheidingsfactoren bij CDI-technieken [77]. Deze studie (rode stip) laat een scheidingsfactor van virtueel oneindig zien, aangezien er enkel divalente ionen werden verwijderd uit het voedingswater.

Samenvatting/take-home-message:

Lab-schaal ontwikkelingen van de capacitieve de-ionisatie laten zien dat de techniek in staat is om (in een enkel geval zelfs een absolute) scheiding te realiseren tussen monovalente en multivalente ionen. Bovendien is CDI in staat tussen monovalente ionen onderling met enige selectiviteit te adsorberen. Naast lab-schaal studies zijn er ook resultaten van pilot-schaal onderzoek recent gepubliceerd; dit onderstreept de potentie van de CDI-techniek. Het is echter zeer de vraag of CDI met de huidige beschikbare capaciteit en selectiviteit in staat is (technisch) om specifiek één bepaald type monovalent ion te verwijderen uit een complexe matrix tegen acceptabele kosten. Mogelijk wordt de selectiviteit beïnvloed door het totale zoutgehalte van de reststroom. Daarom ligt toepassing op concentraatstromen van relatief zoete bronnen zoals oppervlaktewater, oever- & duinfiltraat en grondwater meer voor de hand vergeleken met RO concentraat van brak grondwater en/of ionenwisselaarsregeneraat.

2.7 Crystallizers

Kristallisatie van calciumcarbonaat wordt al geruime tijd toegepast in de drinkwaterzuivering toegepast voor onthardingsdoeleinden [79]. Omdat ieder zout een oplosbaarheidsproduct heeft dat onder andere afhankelijk is van de ionische samenstelling, temperatuur en pH van de oplossing, kunnen kristallisatie-processen ook worden toegepast om andere zouten terug te winnen uit complexe reststromen. Uitgaande van de geselecteerde artikelen uit de literatuurstudie is het (ook) mogelijk om:

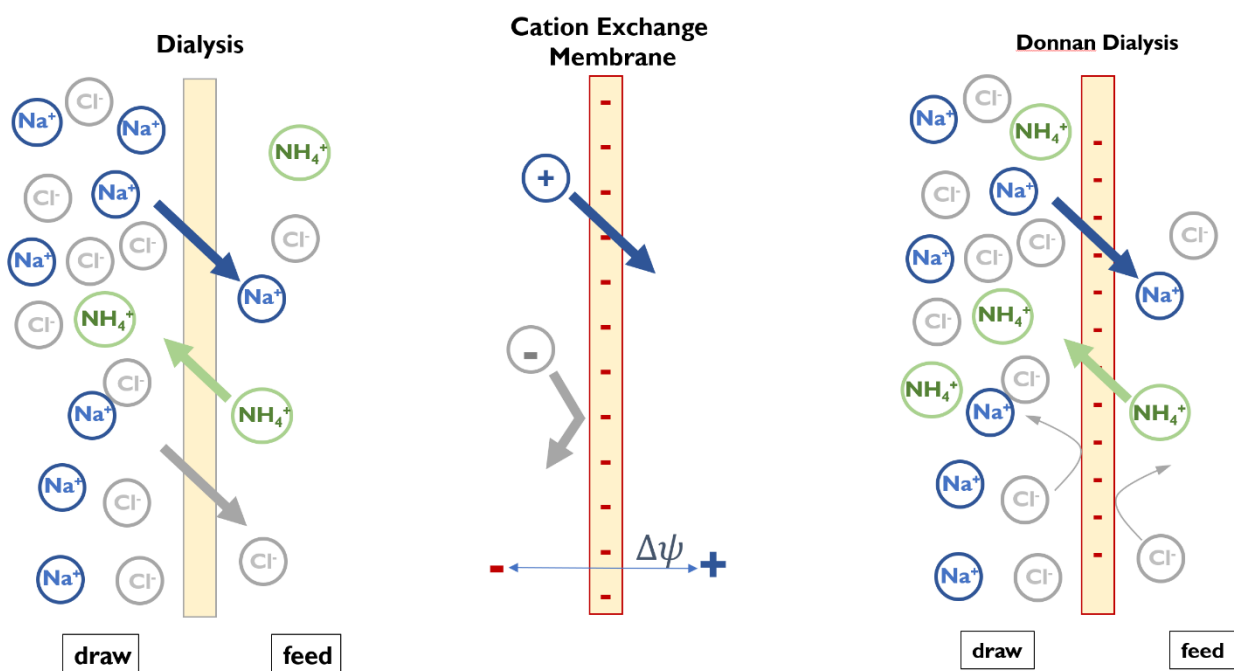
- door dosering van natriumcarbonaat aan RO-concentraat en zeewater calcium voor <90% te verwijderen [80]. Door vervolgens natronloog te doseren, kan afhankelijk van de aanwezigheid van anti-scalants circa 70%→99% van het aanwezige magnesium neergeslagen (en daarmee verwijderd) worden. Door chelaten toe te voegen, kan zelfs een betere verwijdering van magnesium worden behaald
- koper en zink in hun oxalaat-vorm te scheiden van een chloride-houdende oplossing middels organische fractie-extractie gevolgd door kristallisatie-strippen met oxaalzuur met een verwijdering efficiëntie van circa 97% in een model matrix [81]. Calcinatie van deze metaal-oxalaten gaf koperoxide en zinkoxide met een respectievelijke zuiverheid van 100% en 99,1%

Samenvatting/take-home-message:

Neerslag-reacties van organische en anorganische ionen in oplossing kunnen gebruikt worden om de zoutvracht van een reststroom te verlagen en mogelijk ook om selectief zouten te verwijderen. Monovalente ionen zijn echter veelal goed oplosbaar, hetgeen het lastig maakt om deze techniek in te zetten voor dit doel. In veel gevallen zal de concentratie van monovalente ionen in oplossing juist toenemen door toepassing van kristallisatie-technieken. Het verdient de aanbeveling om een aanvullende literatuurstudie uit te voeren naar de mogelijkheden voor het al dan niet selectief verwijderen voor multivalente ionen in een separate studie. De exacte waarde van het oplosbaarheidsproduct van zouten hangt in zekere mate af van de totale matrix waarin de zouten zich bevinden. Daarom lijkt deze techniek toepasbaar op zowel zoete- al zoute(re) concentraatstromen en zelfs op ionenwisselaarsregeneraat maar zal er per toepassing gezocht moeten worden naar de optimale proces-condities.

2.8 Donnan Dialyse

Donnan dialyse is een bijzondere vorm van dialyse waarbij het target-ion vanuit een oplossing met een lage(re) concentratie van dit ion naar een oplossing met een hogere concentratie van dit ion (dus tegen de concentratie-gradiënt in) transporteert [82], [83]. Dit door toepassing van een monovalent kation of anion selectief membraan met aan de voedingszijde een reguliere stroom met het te verwijderen monovalente kation en aan de productzijde een met monovalente ionen hoog-geconcentreerde oplossing zorgt voor een chemisch potentiaalverschil tussen beide oplossingen. Aangezien 1) monovalente ionen uit de hoog-geconcentreerde zoutoplossing (productzijde) naar het voedingswater zullen diffunderen en 2) multivalente kationen uit het voedingswater vanwege het monovalente selectieve membraan niet naar de productzijde kunnen diffunderen zal het monovalente doel-ion uit de voeding (tegen de concentratie-gradiënt in) naar de productzijde diffunderen om ladingneutraliteit te behouden. Zie onderstaande figuur waarin het principe van Donnan dialyse wordt uitgelegd [84]



Uitgaande van de geselecteerde artikelen uit de literatuurstudie is het (ook) mogelijk om:

- Ammonium-verwijdering uit afvalwaterstromen [85]

Samenvatting/take-home-message:

Donnan dialyse stelt de gebruiker in staat om een monovalent ion vanuit een stroom met lagere concentratie van dit specifieke ion naar een stroom met hogere concentratie van dit specifieke ion te migreren. Hoewel relevant voor behandeling van geconcentreerde reststromen, is deze techniek dus niet primair geschikt voor verwijdering van monovalente ionen uit deze stromen aangezien de monovalente ionen juist naar de geconcentreerde oplossing toe diffunderen. De selectiviteit van het proces voor een specifiek monovalent ion hangt sterk af van de selectiviteit van het monovalent selectieve membraan wat toegepast wordt voor dit specifieke ion. Mogelijk wordt de selectiviteit beïnvloed door het totale zoutgehalte van de reststroom. Daarom ligt toepassing op concentraatstromen van relatief zoete bronnen zoals oppervlaktewater, oever- & duinfiltraat en grondwater meer voor de hand vergeleken met RO concentraat van brak grondwater en/of ionenwisselaarsregeneraat.

2.9 Selectieve elektrolyse (selectrodialyse)

Selectieve elektrolyse (ook wel selectrodialyse genoemd in recente literatuur [86]) wordt in veel studies genoemd als ion-selectieve scheidingstechniek. Elektrolyse (ED) is een elektrische potentiaal gedreven membraanproces waarbij in verschillende compartimenten lading selectieve membranen afwisselend zijn geplaatst in een constant potentiaalverschil [27], [87], [88]. Ionen migreren onder invloed van dit potentiaalverschil uit de voedingsstroom naar de concentraatstroom, waarbij een stroom met gereduceerde ion-concentratie overblijft (diluaat). ED wordt al meer dan 50 jaar op industriële schaal toegepast voor het ontzouten van onder andere brak grondwater [89], [90].

Bijvoorbeeld door toepassing van 1) kation en anion selectieve membranen en/of 2) monovalent en multivalent selectieve membranen in de elektrolyse-module, kan selectiviteit bewerkstelligd worden voor monovalente ten opzichte van multivalente ionen en/of specifieke monovalente of multivalente ionen door aanpassing van de ion-selectieve membranen door bijvoorbeeld 1) membraanmodificatie of 2) gebruik van nieuwe materialen [91]. De uiteindelijke selectiviteit voor specifieke ionen is veelal ook temperatuurafhankelijk [92]: voor lithium geldt dat hoe hoger de temperatuur is, hoe selectiever de elektrolyse membranen uit deze studie waren ten opzichte van natrium, kalium, magnesium en calcium. Uitgaande van de geselecteerde artikelen uit de literatuurstudie is het (ook) mogelijk om:

- chloride- van sulfaat- en fosfaationen met 89%-99% selectiviteit te scheiden en kunnen organische componenten in RO-concentraat met >85% selectiviteit worden gescheiden van zouten [93];
- lithium ionen van kobalt ionen te scheiden:
 - met een selectiviteit van 99,4% in een model-matrix [94]
 - met een selectiviteit van >99,9% middels met polyelektrolitische multi-layers gecoate Nafion monovalent kation-selectief membraan in een model-matrix [95]
- uit zeewater (concentraat) bivalente ionen te verwijderen [96], zoals selectieve magnesium terugwinning en vastlegging in een kunstmest (struviet-precipitatie) [97]
- monovalente ionen zoals nitraat, arseen(V) en fluoride te scheiden uit een brak grondwater matrix [98]. Een lager voltage tijdens toepassing van ED resulteert in een hogere selectiviteit van ED voor monovalente ionen. In waterige omgeving met hoge ion-sterkte neemt de selectiviteit voor ionen met lage mobiliteit en diffusiviteit af (arsen(V), fluoride). De verwijdering van arseen(V) is pH afhankelijk, aangezien bij basische pH de diffusiviteit van dit ion afneemt en het hydratatie-getal toeneemt.
- kalium ionen van lanthaan-ionen te scheiden met een selectiviteit van >99,9% in een model matrix [95]
- kalium ionen van natrium- en magnesium ionen scheiden middels een met dopamine en een kroon-ether gemodificeerd gesulfoneerd polysulfon membraan in een model matrix [99]
- hydroxide ionen van wolframaat ionen met een selectiviteit van circa 95% gebruikmakend van composiet anion selectieve membranen gemaakt uit grafeenoxide, polyethyleenimide (PEI) en poly vinyl alcohol (PVA) in een model matrix [100]
- kalium ionen van magnesium ionen te scheiden met een selectiviteit van circa 81% middels een gemodificeerd gesulfoneerde polysulfon monovalent kation-selectief membraan in een model matrix [101]
- natrium ionen van chroom ionen te scheiden in afvalwater van leder-verwerking middels een gemodificeerd Nafion 324 membraan [102]
- natrium ionen van magnesium ionen te scheiden:

- met een selectiviteit van circa 70% in een model matrix [103]
 - met een selectiviteit van circa 96% in een model matrix [104]
 - middels toepassing van een met een ultradunne selectieve polyamide gecoat monovalent kation-selectief membraan in de ED-module met een selectiviteit van circa 70% in een model matrix [105]
 - middels toepassing van een alucone-gemodificeerd monovalent kation-selectief membraanoppervlak met een selectiviteit van circa 38% in een model matrix [106]
 - middels toepassing van een polyaniline gemodificeerd monovalent kation-selectief membraan gemodificeerd met gesulfoneerde polyphenyl sulfon met een selectiviteit van circa 76% in een model matrix [107]
- lithium ionen van magnesium ionen te scheiden [108], [109]:
 - met een selectiviteit van circa 95% in een model matrix [110]
 - met een selectiviteit van circa 81% middels polyvinylalcohol (PVA) gebaseerde monovalente kation-selectieve membranen in een model matrix [111]
 - met een selectiviteit van circa 81% middels een gemodificeerd gesulfoneerde polysulfon monovalent kation-selectief membraan [101]
 - middels een recent ontwikkeld kation-selectief membraan met sterke anti-fouling eigenschappen (Kevlar aramid nanofibers) [112]
 - middels toepassing van een polyaniline monovalent, kation-selectief membraan gemodificeerd met gesulfoneerde polyphenyl sulfon met een selectiviteit van circa 43% in een model matrix [107]
 - en deze lithium ionen terug te winnen als lithiumhydroxide door een combinatie van selectieve elektrolyse en bipolaire membranen [113]
 - door verhoging van het toegepaste voltage tijdens elektrolyse, maar dit gaat ten koste van de stroom-efficiëntie van het proces [114]. Bij een spanningsverschil van 5 volt is een selectiviteit van circa 92% aangetoond
- chloride ionen te scheiden van sulfaat ionen met een selectiviteit van 57%-62% in een model matrix [115]
- door het gecontroleerd verhogen van de oppervlakte hydrofobiciteit van ion-selectieve membranen neemt de selectiviteit voor permeatie van monovalente ionen ten opzichte van multivalente ionen toe. Natrium ionen kunnen hierdoor van magnesium-ionen worden gescheiden met een selectiviteit van circa 92% in een model matrix [116]
- chloride ionen te scheiden van sulfaat ionen met een selectiviteit van circa 95% in een gesimuleerde afvalwater matrix [117] middels bijvoorbeeld membraanoppervlakmodificatie middels gesulfoneerde polysulfon (selectiviteit van circa 95%, model matrix) [118] of middels composiet anion-selectieve membranen gemaakt met de layer-by-layer methode (selectiviteit van circa 90%, model matrix) [119]
- uit zeewater nanofiltratie concentraat met behulp van dia-nanofiltratie een productstroom rijk aan boor, natrium en chloride te maken. Elektrolyse wordt vervolgens ingezet op het concentraat van de dia-nanofiltratie stap om minder dan één natrium-ion per vijf magnesium-ionen te realiseren [120]
- zeewater RO-concentraat te behandelen met monovalente selectieve ED hetgeen een productstroom oplevert waarin de massa van natrium ionen ten opzichte van de massa magnesium ionen van 9,7 naar 222,4 is veranderd: een toename met een factor van circa 23x [121]
- zilverionen van zink- en koperionen te scheiden gebruikmakend van een complexvormer (EDTA) in een model matrix [122]

- productie van zoutzuur (HCl) en zwavelzuur (H₂SO₄) uit een mix van chloride- en sulfaationen met een zuiverheid van >80% middels combinatie van een bipolair membraan met een monovalent-selectief anion-exchange elektrolyse membraan in een model matrix [123]
- Fluoride ionen voor circa 81,4% uit een fluoride-rijke slurry [124]

Samenvatting/take-home-message:

Selectieve elektrolyse is in staat om in diverse monovalente ionen te verwijderen uit complexe(re) waterstromen en in sommige gevallen zelfs selectief monovalente ionen onderling te scheiden. Deze studies zijn veelbelovend, maar zullen zich moeten bewijzen op praktijkwater. Groot voordeel van ED is dat het toegepast kan worden voor scheidingen in zeer zilte stromen waar bijvoorbeeld membraanfiltratie-technieken vanwege te hoog oplopende osmotische drukken niet meer (economisch) rendabel zijn. Naast selectief scheiden van natrium en kalium ligt toepassing voor terugwinning van lithium voor de hand. Mogelijk wordt de selectiviteit beïnvloed door het totale zoutgehalte van de reststroom. Daarom ligt toepassing op concentraatstromen van relatief zoete bronnen zoals oppervlaktewater, oever- & duinfiltraat en grondwater meer voor de hand vergeleken met RO concentraat van brak grondwater en/of ionenwisselaarsregeneraat.

2.10 Ionenwisseling

Ionenwisseling (Ion exchange, IEX) maakt gebruik van een positief of negatief geladen synthetisch hars [27], [125], [126]. Aan het hars gebonden ionen worden vervolgens uitgewisseld met geladen deeltjes in de te behandelen vloeistof waardoor de kwaliteit van dit water veranderd. Ionenwisseling wordt onder andere toegepast in de behandeling van grondwater voor de verwijdering van multivalente kationen [127] en multivalente anionen [128], [129]. Wanneer de hars verzadigd is, wordt het hars veelal geregenereerd met een hoog geconcentreerde oplossing van monovalent zout (NaCl) ofwel zoutzuur (HCl) of natronloog (NaOH). Uit een overzicht uit 2008 van een bekende producent van ionenwisselingshars blijkt dat er voor de monovalente ionen boor, perchloraat, jodide, arseen, nitraat, waterstofbicarbonaat, uranium, fluoride, ammonium, cyanide en thiocynaat selectieve ion-wisselingsharsen bestaan evenals voor de multivalente ionen nikkel, ijzer/mangaan, calcium/magnesium, uranium, radium, kwik en antimoon en organische stoffen MTBE, natuurlijk organisch materiaal, pesticiden en detergenten (MBAS) [126]. Uitgaande van de geselecteerde artikelen uit de literatuurstudie is het (ook) mogelijk om:

- Nitraationen van chloride ionen te scheiden middels met een gefunctionaliseerde polymerische binder gebonden ionenwisselingsharsen [130]
- Middels polystyreen-gebaseerde en middels bicarbonaat-ionen regenererbare ionenwisselingsharsen voorzien van grote functionele groepen zoals triethylamine hoofdzakelijk monovalente, hydrofobe componenten te adsorberen waaronder nitraat, bromide en perchloraat [131]. Vergelijkbare ionenwisselingsharsen voorzien van compacte functionele groepen zoals trimethylamide adsorbeerde bij voorkeur relatief hydrofobe componenten zoals chromaat en ionenwisseling-harsen voorzien van functionele groepen van polyacrylaat adsorbeerde bij voorkeur het meer hydrofiele sulfaation en natuurlijk organisch materiaal.
- Selectief divalente ionen te verwijderen uit geconcentreerde reststromen middels elektro-deionisatie (een hybride vorm van ionenwisseling en elektrodialyse) waarbij de ionenwisselaarsharsen in fijngemalen en platte vorm (wafer) wordt toegepast [132]

Samenvatting/take-home-message:

Ionenwisseling is een techniek die in staat is om 1) multivalente kationen en multivalente anionen (selectief) van elkaar te scheiden en 2) een regeneraatstroom te produceren waarin de (selectief) geadsorbeerde specifieke mono- en/of multivalente ionen in zeer hoge concentraties aanwezig zijn zonder precipitaten te vormen vanwege de hoge oplosbaarheid van monovalente zouten. Ionenwisseling is een techniek waarmee je (selectief) bepaalde monovalente ionen uit een stroom kunt verwijderen maar aangezien het een uitwisselingsproces is wordt er altijd eenzelfde vracht monovalente ionen teruggebracht in de oplossing. De selectiviteit beïnvloed door het totale zoutgehalte van de reststroom. Bij welk zoutgehalte de selectiviteit van ionenwisselingsharsen precies ophoudt wordt op dit moment in een lopend onderzoek binnen KWR (WiCE Kansen voor Concentraat) onderzocht. De toepassing van ionenwisseling op concentraatstromen van relatief zoete bronnen zoals oppervlaktewater, oever- & duinfiltraat en grondwater ligt meer voor de hand vergeleken met RO concentraat van brak grondwater en/of ionenwisselaarsregeneraat.

2.11 Metal-organic frameworks

Metal-organic frameworks (MOF's) bestaan uit metaalionen die omringd (gecoördineerd) worden door organische moleculen/liganden [7]. Deze structuren hebben onder andere de eigenschap dat er in de structuur potentiële ruimte zit voor inbouw en/of uitwisseling van andere metaalionen (denk aan lood, fosfaat, ammonium, sulfide, sulfaat, nitraat en specifieke organische microverontreinigingen). Het is mogelijk om met MOF's bijvoorbeeld zouten uit water te binden in het donker en deze geadsorbeerde zouten weer vrij te geven wanneer de MOF met (zon)licht beschenen wordt [133]. Uitgaande van de geselecteerde artikelen uit de literatuurstudie is het (ook) mogelijk om:

- Natrium- en kaliumionen met een respectievelijke selectiviteit van circa 29,4% en 34,4% te adsorberen ten opzichte van lithiumionen en de MOF thermisch te regenereren in water bij 45 graden Celsius [134]
- Een MOF-laag op een elektrolyse membraan te fabriceren, waardoor chloride ionen gescheiden kunnen worden van sulfaationen met een maximaal behaalde selectiviteit van circa 97% in het elektrolyse proces [135]
- Een op een MOF gebaseerde membraanstructuur te maken voorzien van sub-nano channels, waarmee monovalente ionen zoals kalium, natrium en lithium gescheiden kunnen worden van divalente ionen zoals calcium en magnesium met een selectiviteit van >99,9% [136]
- Een op een MOF gebaseerde membraanstructuur te maken voorzien van een zeolitic imidazolate framework, waarmee kalium, natrium en lithium van magnesium gescheiden kan worden met een selectiviteit van respectievelijk circa 78%, 75% en 74% [137]. Daarnaast is de MOF gebaseerde membraanstructuur in staat om calcium van magnesium te scheiden met een selectiviteit van circa 9%
- Loodionen van natrium-, calcium- en magnesiumionen te scheiden, zelfs wanneer loodionen in zeer lage concentraties (1-100 µg/L) aanwezig is in oplossing [138]

Samenvatting/take-home-message:

Metal-organic frameworks hebben als grote voordeel dat de ontwerpvrijheid (en daarmee de selectiviteit voor specifieke ionen) erg groot is vanwege hun hybride samenstelling. Hoewel er (enkele) commerciële partijen zijn die MOF's aanbieden, worden MOF's hoofdzakelijk op lab-schaal toegepast en ontwikkeld (vermoedelijk vanwege de aanzienlijke kosten [7]). Vanwege de huidige staat van ontwikkeling van de duurzame inzetbaarheid (efficiënte en effectieve regeneratie) van MOF's en de lopende onderzoeken naar (organisch en anorganisch) uitlogingsvrije en waterstabiele MOF's lijkt praktijk-implementatie van MOF's voor drinkwaterbehandeling nog niet voor de hand te liggen. Mogelijk wordt de selectiviteit beïnvloed door het totale zoutgehalte van de reststroom. Daarom ligt toepassing op concentraatstromen van relatief zoete bronnen zoals oppervlaktewater, oever- & duinfiltraat en grondwater meer voor de hand vergeleken met RO concentraat van brak grondwater en/of ionenwisselaarsregeneraat.

2.12 Nanofiltratie

Nanofiltratie (NF) is een druk gedreven membraanproces waarbij op basis van deeltjesgrootte en elektrostatische interactie met-, oplosbaarheid in- en diffusie door- het membraanmateriaal water en monovalente ionen gewonnen wordt uit een mengsel van mono- en multivalente ionen, opgeloste stoffen en deeltjes [27]. Spiraal-gewonden NF-membranen worden reeds op grote schaal gebruikt voor bijvoorbeeld verwijdering van organische microverontreinigingen en ontharding (verwijdering van multivalente ionen) uit onder andere (brak) grondwater [139] of als voorbehandelingsstap voor omgekeerde osmose [140]. In 2021 zijn capillaire NF-membranen commercieel beschikbaar geworden [141]. Dit type NF-membranen heeft, ten opzichte van de spiraalgewonden variant, een lagere verstoppingspotentie van het voedingskanaal en daardoor een sterk(er) potentieel voor toepassingen als directe behandeling van ruw oppervlaktewater, water-terugwinning uit industriële reststromen en behandeling van (communaal) afvalwater. Gezien de vervuilingspotentie van deze watertypen is het wellicht ook mogelijk deze membranen in te zetten voor de behandeling van (geconcentreerde) reststromen. Uitgaande van de geselecteerde artikelen uit de literatuurstudie is het (ook) mogelijk om:

- uit zeewater RO-concentraat (hoge concentraties natrium en chloride) magnesium en sulfaat te scheiden middels een gecombineerd zuiveringsproces van ionenwisseling, nanofiltratie en diafiltratie met NF [142]
- monovalente ionen te scheiden middels elektro-migratie in een membraancel met poriën van circa 400 nanometer [143]. Lithium en kalium kunnen met een selectiviteit van circa 99,9% gescheiden worden en lithium en natrium met een selectiviteit van circa 97% in een model matrix
- middels een simpele fabricagemethode een ultra dunne polyamide laag te maken voorzien van positief geladen groepen in de poriën. Dit membraan is in staat om met een selectiviteit van circa 91% lithium ionen te scheiden van magnesium ionen in een model matrix [144]
- middels formatie van een vijf nanometer dunne polyamide film monovalente ionen te scheiden van multivalente ionen met een selectiviteit van circa 100% en gelijktijdige hoge permeabiliteit voor water [145]
- door inbouwen van zwitterion-houdende koolstof nanotubes in membraanmaterialen wordt hoge waterpermeabiliteit samen met hoge selectiviteit (circa 99%) voor permeatie van monovalente ionen mogelijk in een model matrix [146]
- middels het aanbrengen van enkele zeer dunne lagen bestaande uit multivalente-anionen en multivalente-kationen op een poreus aluminium dragermateriaal natrium ionen van magnesium- en/of calciumionen te scheiden met een selectiviteit van circa 95% in een model matrix [147]
- middels modificatie van een commercieel nanofiltratie membraan met dun organisch poreus netwerk met oligo-ethyleen-glycol units de waterdoorlaatbaarheid van het nanofiltratiemembraan te verbeteren evenals snellere permeatie van monovalente ionen te bewerkstelligen en hoge rejectie (99%) van sulfaat ionen te realiseren in een model matrix [148]
- middels het aanbrengen van een kroonether op een polyelektrolyet multi-laag nanofiltratiemembraan selectieve permeatie van lithium-ionen ten opzichte van kalium ionen te bewerkstelligen [63]. Echter, wanneer de kroonether moleculen verzadigd raakten met ionen werd de selectiviteit voor lithium verloren
- middels aanbrengen van een dunne, lading-dragende actieve laag op een ultrafiltratie-membraan boor te verwijderen uit zeewatermatrix met een selectiviteit van circa 40% [149]

- middels een nieuw -op polyimide gebaseerd- membraanmateriaal kunnen multivalente ionen (magnesium, calcium, sulfaat) en toxische zware metalen (koper, nikkel, chroom) met een rejectie variërend tussen 83,5%-98,0% gescheiden worden van natrium, lithium en chloride-ionen in een model matrix (rejectie 32%-49%) [150]
- lithium ionen te scheiden van magnesium ionen gebaseerd op een verschil in elektrostatische interactie van deze kationen met het positief geladen membraanoppervlak van een nanofiltratie-membraan in een model matrix [151]
- kobalt ionen te scheiden van gesimuleerd vloeibaar nucleair afval middels nanofiltratie membranen [152]. Toepassing van een 'open' of een meer gesloten NF-membraan had slechts beperkt invloed op de rejectie van kobalt vanwege de aanwezigheid van sterische hindering voor permeatie voor beide type membranen. Bij verhoogde pH nam de rejectie van kobalt toe vanwege neerslag van kobalt-carbonaat. Toevoeging van boorzuur verlaagde de rejectie van kobalt vanwege complexvorming tussen deze componenten.
- chloride- en sulfaationen te scheiden:
 - middels een met chitosan en gesulfoneerde nanosheets gemodificeerd commercieel nylon-66 microfiltratie membraan met een selectiviteit van circa 93% in een model matrix [153]
 - middels een met titaanoxide nanodeeltjes gemodificeerd polyamide nanofiltratie membraan met een selectiviteit van circa 99,8% in een model matrix [154]
 - middels een met nonylphenol polyoxyethylene ether (NP-10) gemodificeerd interfacial polymerisation productieproces van de selectieve polyamide laag, met een selectiviteit van circa 99% in een model matrix [155]

Samenvatting/take-home-message:

Nanofiltratie is een reeds op praktijkschaal geïmplementeerde en betrouwbare techniek voor de behandeling van diverse waterstromen. Naast scheiding tussen monovalente en multivalente ionen wordt de techniek ook ingezet voor de scheiding van organische microverontreinigingen. Nanofiltratie vormt een fysieke barrière voor micro-organismen en kan daarmee dus ook worden toegepast als desinfectie-barrière. Diverse ontwikkelingen in de polymeerchemie evenals op het gebied van met name koolstof nanostructuren geeft perspectief op een efficiëntere/selectievere scheiding tussen (specifieke) monovalente en multivalente ionen evenals waterdoorlaatbaarheid. Zowel technisch als economisch lijkt nanofiltratie in scheiding van zouten in complexe matrices haalbaar en dus toepasbaar te zijn. De selectiviteit wordt echter wel beïnvloed door het totale zoutgehalte van de reststroom. Daarom ligt toepassing op concentraatstromen van relatief zoete bronnen zoals oppervlaktewater, oever- & duinfiltraat en grondwater meer voor de hand, maar zijn toepassingen op RO concentraat van brak grondwater en/of ionenwisselaarsregeneraat zeker niet uitgesloten.

3 Multi-criteria afwegingskader

3.1 Overzichtstabel

De in hoofdstuk 2 beschreven technieken zijn in onderstaande multi-criteria tabel opgenomen. Per techniek zijn de monovalente ionen benoemd die, op basis van de beschreven technieken in de geselecteerde literatuur, verwijderd kunnen worden met enige selectiviteit uit een complexe stroom. Daarnaast is op basis van het beeld dat uit diezelfde geselecteerde literatuur naar voren kwam een grove inschatting gemaakt van het technology readiness level (TRL) op basis van definities van de Europese Unie [156] en expert judgement van een aantal experts uit de watersector (te weten: Emile Cornelissen, Roberta Hofman-Caris, Erwin Beerendonk, Hans Huiting en Luuk de Waal). Samen met de huidige ingeschatte mate van opschaalbaarheid en de voornaamste belemmeringen en kansen van de techniek zijn de verschillende technieken onderling vergeleken in onderstaande Tabel 3.

Tabel 3: Overzichtstabel inzichten uit literatuurstudie scheidingstechnieken monovalente ionen

Techniek	Target ionen verwijdering	Matrix	Inschatting TRL niveau	Toepassing	Belemmering	Kans(en)	Schaalbaar?	Praktijk- of lab-schaal studies
Biosorptie / fyto-extractie	Ammonium, arseen, kalium, natrium, nitraat	Geconcentreerde reststromen, maar bovengrens aan zoutgehalte (zoetwater RO concentraat)	9	Bestaande zuiveringen & nieuwe zuiveringsconcepten	Grote ruimtelijke voetafdruk, seizoen afhankelijke performance	Nature-based solution, vastlegging CO ₂ , multifunctionele inpassing omgeving	Ja	Pilot- en praktijkschaal
Bio-desalination plants	Ammonium, chloride, fluoride, kalium, natrium, nitraat, silica	Complexe, hooggeconcentreerde reststromen	3-4	Bestaande zuiveringen & nieuwe zuiveringsconcepten	Staat nog ver af van full-scale implementatie, variabele performance	Sommige micro-organismen zijn in staat om silicaat-ionen af te scheiden naar een vaste fase	Beperkt	Labschaal

Eutectische vries kristallisatie	Ammonium, bromide, chloride, hydroxide, kalium, natrium, nitraat en nitriet	Complexe, hooggeconcentreerde reststromen (Brakwater RO concentraat, ionenwisselings-regeneraat)	5-6	Bestaande zuiveringen & nieuwe zuiveringsconcepten	Kostbare bedrijfsvoering	Selectief zuivere monovalente zouten terugwinnen uit complexe(re) reststromen	Ja	Pilot-schaal studies, kleinschalige toepassing
Solvay Proces	Natriumbicarbonaat	Complexe, hooggeconcentreerde reststromen (Brakwater RO concentraat, ionenwisselings-regeneraat)	6-8	Nieuwe zuiveringsconcepten	Toepasbaar op hoogzoute reststromen	CO ₂ capture, waardevol restproduct	Ja	Veel labstudies met Zeewater RO conc. Praktijk-schaal toepassingen
Artificiële membranen	1) Water 2) Monovalente ionen 3) Natrium ionen	1) Complexe oplossing 2) Multivalente ionen 3) Lithium- en kalium ionen	2-3	Nieuwe zuiveringsconcepten	Staat van ontwikkeling verder verwijderd van praktijkimplementatie	Unieke membraaneigenschappen die met huidige techniek onmogelijk/ondenkbaar zijn	Geen commerciële aanbieder	Lab-schaal studies
Vloeistof-vloeistof extractie	Lithium (& natrium)	Kalium, rubidium en cesium-houdende oplossingen	*	Nieuwe zuiveringsconcepten	Voor lozing van reststromen is toevoeging van een complexe organische	Terugwinning van waardevolle metalen uit complexe oplossingen	Ja	Lab-schaal studies

					verbinding veelal niet wenselijk			
Selectieve capacitieve de-ionisatie	Bromide, bromaat, chloride, kalium, natrium, nitraat, cesium	Geconcentreerde reststromen, maar bovengrens aan zoutgehalte (zoetwater RO concentraat)	4-5	Nieuwe zuiveringsconcepten	Vanwege elektrostatische interacties is hoog TDS-gehalte mogelijk beperkend voor performance	Geen chemicaliën gebruik, elektrisch gedreven scheidingsproces	Ja	Lab- en pilotschaal studies
Crystallizers	Multivalente ionen (zoals koper, zink, calcium, magnesium)	Complexe, hooggeconcentreerde reststromen (Zoet- en brakwater RO concentraat, ionenwisselaars-regeneraat)	7-8	Bestaande zuiveringen & nieuwe zuiveringsconcepten	Toepassing heeft vaak stijging concentratie monovalente ionen tot gevolg	Door selectief gescheiden geconcentreerde reststromen 'slim' te mengen kunnen zouten met hoge zuiverheid gevormd worden	Ja	Lab-, pilot- en praktijkschaal
Donnan dialyse	Ammonium	Geconcentreerde reststromen, maar bovengrens aan zoutgehalte (zoetwater RO concentraat)	3-4	Nieuwe zuiveringsconcepten	Uitwisseling van monovalente ionen, geen eenzijdige scheiding / verwijdering	Transport van monovalente ionen tegen de concentratie-gradiënt in is een vrij uniek proces	Ja	Lab- en pilotschaal

Selectieve elektrolyse	Chloride, lithium, kalium, natrium, nitraat, arseen(V), fluoride, hydroxide, zilver	Sulfaat-, fosfaat-, kobalt-, calcium-, magnesium-, lanthaan-, wolframaat-, chroom-, zink- en koperhoudende (model)oplossingen (Zoet- en brakwater RO concentraat, ionenwisselaars-regeneraat)	4-5	Bestaande zuiveringen & nieuwe zuiverings-concepten	Veel 'klinische' studies onder geoptimaliseerde omstandigheden / in model matrix, zeer beperkte hoeveelheid stabiele pilot-testen beschreven	Circa 50% van geselecteerde papers uit de literatuurscreening gaan over selectieve ED; hot topic dus. Grote verscheidenheid aan (theoretische) mogelijkheden. Veel onderzoek aan selectieve lithium-verwijdering.	Ja	Lab- en pilotschaal
Selectieve ionenwisseling	Nitraat, bromide en perchloraat, boor, jodide, arseen, waterstofbicarbonaat, uranium, fluoride, ammonium, cyanide en thiocynaat	Generieke, onder andere chloridehoudende oplossingen (Zoetwater RO concentraat)	8-9	Bestaande zuiveringen & nieuwe zuiverings-concepten	Regeneratie van harsen gaat met hooggeconcentreerde zoutoplossing en en/of sterke zuren/basen. Deze regeneraatsroom heeft verdere behandeling nodig	Selectieve ionenwisseling in combinatie met crystallizers en een zero-liquid discharge techniek biedt mogelijkheden voor terugwinning van grondstoffen middels precipitatie en volledige zoetwaterhergebruik. Uitgebreid	Ja	Lab-, pilot- en praktijkschaal

						arsenaal selectieve harsen.		
Metal-organic frameworks	Natrium, kalium, chloride, lithium, ammonium, sulfide, nitraat	Geconcentreerde (model)reststromen (zoetwater RO concentraat)	3-4	Nieuwe zuiveringsconcepten	Kans op uitloging van toxische metalen en/of organische liganden, regeneratielevensduur onder praktijkcondities onduidelijk. Niet alle ontwikkelde MOF's zijn stabiel in water	Positief effect op rejectie en waterpermeabiliteit bij inpassing in membraanstructuren.	Ja	Labschaal
Nanofiltratie	Monovalente ionen (natrium, chloride, kalium, lithium, boor)	Geconcentreerde reststromen (Zoeten brakwater RO concentraat, ionenwisselingsregeneraat)	5-9	Bestaande zuiveringen & nieuwe zuiveringsconcepten	ROC-dNF concept vormgegeven, maar niet beproeft voor drinkwater.	Gewenst zoutgehalte in drinkwater is uniek voor toepassing	Ja	

* onvoldoende inzicht vanuit gevonden literatuur, aparte literatuurstudie nodig.

Bovenstaande tabel is door een aantal experts uit de watersector (te weten: Emile Cornelissen, Roberta Hofman-Caris, Erwin Beerendonk, Hans Huiting en Luuk de Waal) besproken en bediscussieerd. Uit deze analyse zijn een vijftal technieken als meest relevant voor de (toepassing in) de watersector geselecteerd (nanofiltratie, selectieve ionenwisseling, selectieve elektrolyse, selectieve capacitieve de-ionisatie en eutectische vrieskristallisatie (dikgedrukt in tabel)). Deze technieken zijn de laboratoriumfase inmiddels ontstegen (hoewel er nog steeds fundamenteel onderzoek plaatsvindt op specifieke toepassingen) en zijn in staat selectief mono- van multivalente ionen te scheiden en/of selectief tussen mono- en/of multivalente ionen scheiding te maken. Eutectische vrieskristallisatie is daarbij de enige techniek die monovalente ionen weet te 'vangen' in een vast product / vast zout. De overige technieken genereren wederom een reststroom die (nog) geconcentreerd(er) is in monovalente zouten. Op basis van zowel financiële- als operationele inschatting dat een cascade van EFC reactoren voor behandeling van een reststroom om techno-economische redenen niet uit kan [27], leveren deze technieken geen direct (haalbare) oplossing voor geconcentreerde reststromen waar monovalente zouten in (lozings-)kritische concentraties aanwezig zijn. Geconcludeerd wordt dat binnen de huidige staat van technologische ontwikkeling en de bestaande energetische- en economische randvoorwaarden oplossingen voor (lozings-)kritische concentraties van monovalente zouten gezocht moeten worden in nieuwe zuiveringsconcepten waarin (een aantal van) de geïnventariseerde technieken onderdeel zullen uitmaken.

3.2 Synthese

Het unieke van het product 'drinkwater' is dat het hoofdzakelijk een waterstroom is waarbij de aanwezigheid van diverse zouten, waaronder monovalente zouten, binnen de gestelde concentratie-grenzen [157] aanwezig zijn. Hiermee onderscheid drinkwaterproductie zich van bijvoorbeeld industriële processen (stoomproductie) en de high-tech industrie (demi-water), waar aanwezigheid van zouten ongewenst is. Op de drinkwaterproductielocaties waar geconcentreerde reststromen gevormd worden (lees: locaties met nanofiltratie, omgekeerde osmose en/of ionenwisseling) wordt de ruimte die het drinkwaterbesluit geeft over de concentratie van monovalente zouten niet ten volle benut met wellicht (toekomstige) uitdagingen met betrekking op verwerking van deze stromen tot gevolg. Zo mag bijvoorbeeld in drinkwater maximaal 150 mg/L chloride bevatten, maar zal in een groot deel van Nederland de chloride concentratie in drinkwater ver beneden dit maximum zitten.

Van de selectieve verwijderingstechnieken die uit eerdere BTO onderzoeken en de literatuurscreening naar voren zijn gekomen zijn slechts enkele technieken (zie hieronder) in staat om monovalente ionen selectief af te scheiden naar een vaste fase. De overige processen zijn in staat om met een bepaalde selectiviteit (specifieke) monovalente ionen af te scheiden uit een complexe stroom naar een separate vloeibare fase. Ionenwisseling en metal-organic frameworks zijn hier een uitzondering op: deze adsorptietechnieken wisselen ionen uit tussen vloeibare fases in plaats van het scheiden van een complexe stroom in twee separate stromen. Samenvattend kan dus gesteld worden dat er hoofdzakelijk een drietal routes zijn om monovalente ionen uit complexe reststromen te verwijderen:

1. Toepassing van selectieve verwijderingstechnieken die monovalente zouten in vaste fase opleveren
2. Afscheiden van monovalente ionen en deze (gedeeltelijk) herintroduceren in de drinkwaterstroom binnen de grenzen van het drinkwaterbesluit
3. Uitwisselen alle multivalente en overige monovalente ionen tegen natrium, kalium en/of chloride en het vervolgens met een zero-liquid discharge methode behandelen van de resulterende NaCl/KCl-rijke stroom tot puur water en een zuivere NaCl/KCl vaste stof

De eerstgenoemde route maakt gebruik van technieken (biologische ontziltling, eutectische vries kristallisatie, Solvay proces en crystallizers) die ieder bepaalde eisen stellen aan de watersamenstelling of procesomstandigheden (denk aan ruimtegebruik, seizoens-afhankelijke performance, specifieke zoutconcentratie(s) en specifieke temperaturen). Gelet op de gemiddelde samenstelling van de drinkwaterbronnen die in Nederland worden benut (zie bijlage 8.4), de

ingeschatte TRL-niveaus van een aantal technieken en de simpelweg beperkte beschikbaarheid van oppervlakte in Nederland ligt het voor de hand dat deze technieken nog op praktijkschaal worden toegepast.

Onder de tweede route vallen technieken als synthetische membranen, vloeistof-vloeistof extractie, capacitieve de-ionisatie, Donnan dialyse, selectieve elektrodialyse en nanofiltratie. Het recent commercieel beschikbaar komen van directe nanofiltratie membranen (zie paragraaf 2.12) is een voorbeeld van een commerciële product dat voor deze route toegepast zou kunnen worden. Een mogelijkheid zuiveringsconcept bestaat uit de combinatie met omgekeerde osmose waarbij directe nanofiltratie membranen de RO concentraatstroom behandelen. Voor verdere uitwerking van dit “ROC-dNF concept” zou de operating window (en daarmee de potentie) voor behandeling van iedere (gemiddelde) watersamenstelling van de Nederlandse drinkwaterbronnen uitgewerkt moeten worden. Het voordeel van de toepassing van nanofiltratie op RO-contraat voor het (selectief) afscheiden van monovalente ionen uit de complexe reststroom is dat nanofiltratie (in tegenstelling tot bijvoorbeeld selectieve elektrodialyse en/of capacitieve de-ionisatie) een absolute desinfectie-barrière vormt evenals tot op zekere hoogte een organische microverontreinigingen tegenhoudt. Bijkomend voordeel is dat mate waarin remineralisatie moet worden toegepast kan worden verminderd waardoor kosten dalen en afhankelijkheid van (zuivere) primaire grondstoffen verlaagd wordt. Een nadere toelichting en verdere uitwerking van dit ROC-dNF concept is binnen dit project uitgevoerd hetgeen beschreven is in paragraaf 4.1.

Van de technieken passend bij de laatstgenoemde en derde optie (te weten: ionenwisseling en MOF's) is het TRL-niveau van ionenwisseling duidelijk aanzienlijk hoger dan die van metal-organic frameworks gezien de commerciële beschikbaarheid en commerciële toepassingen van ionenwisseling vooral in de industriële sector. Op zichzelf is ionenwisseling echter niet in staat om 'netto' monovalente ionen te verwijderen uit een complexe stroom wanneer zowel het behandelde water als de regeneraatstroom gezamenlijk worden beschouwd. Toepassing van ionenwisseling (of MOF's) leiden echter wel tot 1) een verminderde complexiteit van de te behandelen hoofdstroom en 2) tot een hoog-geconcentreerde regeneraatstroom waar in een bescheiden volume waarin multivalente kationen of anionen in hoge concentraties aanwezig zijn. Aangezien er naast de verschillende regeneraatstromen een hoog-zuivere stroom met monovalente ionen gegenereerd wordt is het mogelijk door toepassing van zero-liquid discharge techniek om deze monovalente ionen in relatief zuivere vorm als vaste stof af te scheiden van de waterstroom. Dit ion exchange – high recovery reverse osmosis – zero liquid discharge (IEX-HRRO-ZLD) concept is binnen dit project nader uitgewerkt hetgeen beschreven is in paragraaf 4.2.

Binnen de (o.a. financiële) randvoorwaarden van dit project was onvoldoende resterende ruimte om één van bovenstaande twee zuiveringsconcepten op labschaal te beproeven. Naast lab-testen is voor uitwerking van dergelijke zuiveringsconcepten het opstellen van een energie- en massabalans een logische, maar vaak tijdrovende eerstvolgende stap. Binnen dit project is om deze reden bij KWR nagedacht over de opzet van de zogenaamde WATER-GEM tool: Water Treatment Technology Train and rEsources Recovery – Generic Energy-massbalance Model. Een visuele vormgeving van de achterliggende gedachte van deze tool is weergegeven in bijlage 8.1. Het verdient de aanbeveling om bij toetsing van zuiveringsconcepten in plaats van individuele zuiveringstechnieken eerst op basis van expert judgement een energie- en massabalans op te stellen alvorens een concept op technische haalbaarheid wordt vergeleken. Inzichten uit het energie- en massabalans model kunnen vervolgens ook verwerkt worden in het experimentele design van de praktijktest, waardoor naar verwachting kosten-efficiënt(er) experimenten met nieuwe zuiveringsconcepten kunnen worden uitgevoerd. Het belang van deze ontwikkeling blijkt ook uit deze studie; er zijn weinig individueel veelbelovende en financieel-praktisch implementeerbare zuiveringstechnieken voorhanden voor de verwijdering van monovalente ionen uit complexe reststromen. Echter, door diverse technieken te combineren tot zuiveringsconcepten lijken deze mogelijkheden wel degelijk te bestaan middels bestaande- en beproefde technologie. Daarnaast zal de watersector letten op ontwikkelingen als verzilting, de zoektocht naar alternatieve bronnen en opkomende vervuilingen, steeds vaker nieuwe technieken moeten implementeren in bestaande zuiveringen. Voor het maken van de juiste afweging daarin, en dus niet alleen in belang van het onderzoek van/door KWR, kan verdere ontwikkeling en inzet van het WATER-GEM model in behoefte(n) voorzien.

4 Beschrijving tweetal kansrijke concepten

In dit hoofdstuk zijn een tweetal kansrijke concepten voor verwijdering van monovalente ionen uit complexe, geconcentreerde reststromen conceptueel nader uitgewerkt, het ROC-dNF concept (4.1) en IEX-HRRO-ZLD concept (4.2).

4.1 Reverse Osmosis Concentrate – Direct Nanofiltration Treatment (ROC-dNF) concept

Aangezien NF een desinfectie barrière is (bacteriën en virussen worden volledig tegengehouden), heeft het NF-permeaat de potentie om gebruikt worden in de bereiding van drinkwater ook wanneer deze NF gevoed wordt met RO-concentraat (Direct Nanofiltration Treatment of Reverse Osmosis Concentrate, ROC-dNF). Eventuele vervuilingsofbouw op de NF kan vanwege de mogelijkheid tot een backwash gemakkelijker verwijderd worden ten opzichte van spiraalgewonden nanofiltratie membranen. Daarnaast kunnen de (hoofdzakelijk monovalente) zouten in het NF-permeaat zitten (her)gebruikt worden voor (gedeeltelijke) remineralisatie van het RO-permeaat. Bij toepassing van dit concept wordt in vergelijking met volstroms conventionele RO de zoutvracht in het NF-concentraat verlaagd aangezien een deel van de in het voedingswater aanwezige zout wordt (her)gebruikt voor remineralisatie. De hoeveelheid zout benodigd voor (volledige) remineralisatie wordt daarmee gereduceerd. Door de recovery van de RO en nageschakelde dNF te variëren kan gericht gestuurd worden op een gewenste concentraatsamenstelling (met het oog op lozingsvergunningen) en een scaling-vrije operatie van de RO en dNF combinatie. In het geval dat er toch scaling ontstaat (denk aan CaCO_3 , MgSO_4 , CaSO_4 , BaSO_4 , Si, etc) in de nageschakelde dNF unit, heeft capillaire nanofiltratie membranen het voordeel dat scaling gemakkelijker kan worden afgevoerd en dat het niet verstrikt kan raken in de voedingspacer (zoals bij een spiraalgewonden nanofiltratie membraan). Er is meer onderzoek nodig om deze vervuilingspotentie beter in kaart te brengen. Een schematisch voorbeeld van een volledige zoetgrondwater-zuivering gebaseerd op het ROC-dNF concept is te vinden in bijlage 8.1.

Een enkele zoektocht in de SCOPUS-database met de zoekterm 'RO concentrate treatment with nanofiltration' leverde 124 hits op (datum zoekopdracht: 6-10-2021). Screening van deze artikelen levert het inzicht op dat RO-concentraatbehandeling middels NF toegepast wordt in de industrie [158]–[160] en op afvalwaterstromen [161]. Ook is er aan het proces gemodelleerd [162] en is er gekeken naar de productie van geschikte NF-membranen voor deze toepassing [163]. Er zijn echter geen bestaande drinkwatertoepassingen aangetroffen.

De potentiële voor- en nadelen van toepassing van het ROC-dNF concept zijn weergegeven in Tabel 4. Eventuele gedeeltelijke passage van organische microverontreinigingen (OMV's) door het dNF-membraan en verhoogde concentraties multivalente ionen in het dNF concentraat zijn logischerwijs en belangrijke aandachtspunten.

Tabel 4: overzicht van beoogde voor- en nadelen van toepassing van directe nanofiltratie (dNF) op een RO-concentraat (ROC) voor 1) verschillende recovery's van beide membraantechnieken en 2) in vergelijking met volstroom RO en volstroom dNF concepten

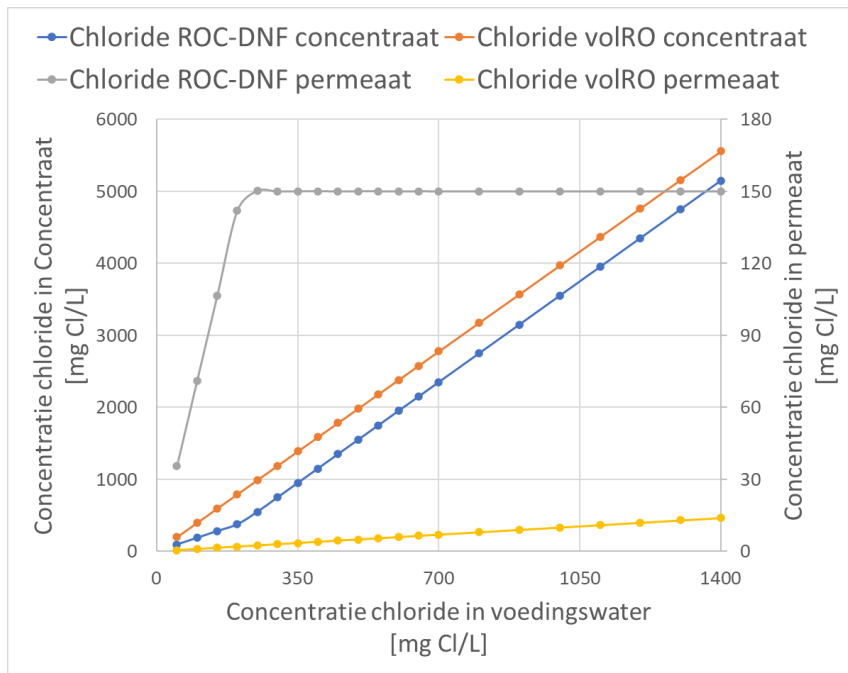
Recovery	Voorde(e)l(en)	Nade(e)l(en)	ROC-dNF vs volstroom RO	ROC-dNF vs volstroom dNF
$RO > dNF$	Lagere concentratie OMV's in drinkwater in vergelijking met RO < NF	-Hogere zoutbehoefte remineralisatie -Hogere concentratie monovalente zouten in concentraat	-Lagere retentie OMV's -Lagere concentratie monovalente zouten in concentraat -Lagere zoutbehoefte remineralisatie	-Hogere retentie OMV's -Hogere concentratie monovalente zouten in concentraat -Hogere zoutbehoefte remineralisatie
$RO < dNF$	-Lagere zoutbehoefte remineralisatie -Lagere concentratie monovalente zouten in concentraat	Hogere concentratie OMV's in drinkwater in vergelijking met RO > NF	permeaat -Lagere anti scalant-dosering nodig	permeaat -Hogere anti scalant-dosering nodig

Waar het ROC-dNF concept betreft het management van zouten (verminderde remineralisatie-inspanning, lager zoutgehalte in concentraat) duidelijk potentie heeft, blijkt uit bovenstaande tabel dat passage van organische microverontreinigingen bij toepassing van een combinatie van RO en dNF altijd hoger zal zijn dan bij toepassing van volstroom RO. Daarnaast heeft het voedingswater van de dNF (RO-concentraat) in alle gevallen een hogere scalingpotentie dan het originele voedingswater. Dit hoeft afhankelijk van de locatie-specifieke samenstelling en concentraties van zouten en OMV's niet tot problemen te leiden, maar het valt ook niet uit te sluiten dat dit wel zo is. In deze gevallen lijkt combinatie/integratie van het ROC-dNF concept met de capacitieve de-ionisatie (CDI) techniek veelbelovend (zie bijlage 8.1). CDI heeft de potentie om een voedingsstroom te splitsen in een zoete en zilte waterstroom waarbij de positief- en negatief geladen organische microverontreinigingen (OMV's) voornamelijk in de zilte waterstroom terecht komen [5]. Door toepassing dNF op deze zilte stroom kunnen (monovalente) zouten (deels) worden doorgelaten naar de drinkwater stroom terwijl OMV's in de concentraatstroom achterblijven [164] en het energieverbruik voor behandeling van deze stroom lager ligt in vergelijking met behandeling met RO vanwege de meer open membraanstructuur van dNF. De zoetere waterstroom van de CDI-module kan vervolgens met hogere recovery door de RO behandeld worden (verminderde potentie voor scaling). De resulterende dNF- en RO-concentraten kunnen desgewenst losstaand of gezamenlijk verder behandeld worden.

Om een indruk te krijgen van de meerwaarde van het ROC-dNF concept ten opzichte van volstroom RO een gevoel te krijgen voor de 'operating window' van het ROC-dNF concept is een simpele Excel massabalansberekening uitgevoerd. In deze berekening worden de specifieke recovery's van de RO en NF in het ROC-dNF concept, het chloride-gehalte in de voeding, het chloride-gehalte in het permeaat en het chloride-gehalte in het concentraat vergeleken met het volstroom RO-concept. Deze analyse is gebaseerd op de volgende aannamen:

- De chloride ion-retentie van RO-membranen is 99% (LFC3J-element; 30 LMH; [165]);
- De chloride ion-retentie van NF-membranen is 29% (NFW-element; 30 LMH; [165]);
- De chloride ion-retentie van zowel RO als NF-membranen is constant bij verschillende ion-sterkte(n) van het voedingswater;
- Een totale recovery van 75% is aangenomen voor zowel het ROC-dNF concept als het vol RO-concept;
- In het ROC-dNF concept zijn de recovery's dusdanig gekozen dat er zoveel mogelijk maar maximaal 150 mg/L chloride in het (gecombineerde) permeaat zat (maximum drinkwaterbesluit; [166]);

- De minimale recovery van de NF-unit in het ROC-dNF concept is op 10% gekozen vanwege praktische overwegingen; het behalen van <10% recovery in een full-scale skid is om techno-economische reden onhandig, ongunstig en/of ongewenst;
- De praktische haalbaarheid van de gekozen recovery's (scaling-effecten, energie-efficiëntie, ...) is buiten beschouwing gelaten en zal een specifieke case-study zeker mee moeten wegen in het uiteindelijke design- en voorafgaande proefonderzoek.



Figuur 8: Vergelijk tussen het ROC-dNF concept en toepassing van volstroom RO specifiek voor chloride

Het effect van de toepassing van het ROC-dNF is direct inzichtelijk uit Figuur 8; door een toename van het chloridegehalte in het (gecombineerde) permeaat, neemt de concentratie chloride in het concentraat af ten opzichte van toepassing van volstroom RO. Wanneer beide concepten worden toegepast op een bron met 350 mg/L chloride, bevat het ROC-dNF concept concentraat circa 1.000 mg chloride per liter en het volstroom RO-concentraat circa 1.400 mg chloride per liter. Toepassing van het ROC-dNF concept heeft dus als voordeel ten opzichte van toepassing van volstroom RO dat er 1) een bron met hoger zoutgehalte behandeld kan worden bij dezelfde finale chloride concentratie in het concentraat of 2) een lagere chloride concentratie in het concentraat behaald kan worden bij gelijkblijvende recovery of 3) dat er een hogere recovery gehaald kan worden bij gelijkblijvende chloride concentratie in het uiteindelijke concentraat.

In bijlage 8.3 is het verloop van de recovery's van zowel de RO als de NF in het ROC-dNF concept en de recovery van de RO in het volstroom RO-concept te zien. Hierin valt op dat bij een chloride-concentratie van circa 1.400 mg/L in het voedingswater de NF-recovery onder de 'grens' van 10% zakt. Ook is te zien dat voor chloride-concentraties in het voedingswater onder de circa 200 mg/L het ROC-dNF concept eigenlijk een volstroom NF-concept is; toepassing van NF met 75% recovery geeft <150 mg chloride per liter in het permeaat, waardoor toepassing van RO voor wat betreft chloride niet noodzakelijk is. De operating window van het ROC-dNF concept waarbij een combinatie van RO en NF kan worden ingezet gebaseerd op chloride concentraties, zou dus tussen de 200-1.400 mg chloride per liter in het voedingswater liggen.

Naast toevoeging van chloride aan de (gecombineerde) permeaatstroom door toepassing van een open NF-membraan, vindt er ook permeatie van andere ionen door het toegepaste open NF-membraan. Voor het NFW-membraan zijn de retenties voor calcium, magnesium, natrium en chloride bepaald bij een flux van 30 LMH [165].

Door voor deze ionen deze specifieke retentie aan te houden en voor de overige mono- en multivalente ionen respectievelijk de gemiddelde retentie van natrium & chloride en calcium & magnesium aan te nemen, is het mogelijk om een inschatting te maken van effecten van het ROC-dNF concept op de volledige concentraat- en permeaatkwaliteit. Aan de hand van de gemiddelde Nederlandse samenstelling van brak grondwater, duinfiltraat, oeverfiltraat, oppervlaktewater en zoet grondwater is het ROC-dNF concept verder beproefd.

De gemiddelde voedingswaterkwaliteit van Nederlandse drinkwaterbronnen en IEX-regeneraat (zie bijlage 8.4) is opgesteld op basis van:

- De typische voedingswaterkwaliteit van duinfiltraat, oeverfiltraat, oppervlaktewater en zoet grondwater op basis van “Registratie opgaven van Drinkwaterbedrijven” (REWAB) gegevens uit de periode 2015-2019;
- De typische voedingswaterkwaliteit van brak grondwater op basis van pilot gegevens van Vitens – Noardbargeres, Brabant Water – Zevenbergen, Oasen – Ridderkerk en Dunea – COASTAR Meijndel [167], [168].
- Typische samenstelling van een regeneraatsroom van een anionwisselaar die bij een Nederlands drinkwaterbedrijf opgesteld staat in de zuiveringstrein voor de productie van drinkwater uit een oppervlaktewaterbron [169];

Aangezien lozingsvergunningen veelal eisen stellen aan de concentraties van opgeloste componenten in rest-/concentraatstromen en er geen algemeen geldende eisen zijn voor lozingen van reststromen [3], is er bij deze berekening gekeken naar de Europese kwaliteitseisen voor oppervlaktewater dat bestemd is voor de productie van voor menselijke consumptie geschikt drinkwater [170] als richtlijn voor een losbare concentraat-kwaliteit. Voor chloride geldt een grens van 150 mg chloride per liter, en (waar mogelijk) zijn de recovery's van de RO en NF in het ROC-dNF concept dusdanig gekozen dat er maximaal 150 mg chloride per liter in het concentraat aanwezig was bij 75% overall recovery. Ter vergelijking is een volstroom RO-scenario op 75% recovery in kaart gebracht, zie bijlagen 8.5 t/m 8.9 voor de complete uitwerking.

Voor brak grondwater is het zoutgehalte in de voeding (circa 3.200 mg chloride per liter) te hoog om middels het ROC-dNF concept het chloride gehalte van het concentraat te beperken tot 150 mg chloride per liter. Dit is simpelweg onmogelijk omdat het concentraat na behandeling altijd verhoogd zal zijn in betreft de concentratie van componenten die een retentie van >0% hebben (zoals natrium en chloride). Toepassing van volstroom NF met 50% recovery levert een verlaging van de chloride concentratie van circa 30% in het concentraat maar een toename in chloride concentratie in het permeaat tot ver boven de richtlijnen voor drinkwater (circa 2.300 mg chloride per liter t.o.v. de drinkwaterrichtlijn van maximaal 150 mg chloride per liter). Toepassing van het ROC-dNF concept op de gemiddelde samenstelling van Nederlands brak grondwater voor drinkwatertoepassingen is dus niet aan te bevelen.

Voor duinfiltraat geldt een vergelijkbare conclusie als voor brak grondwater; zelfs door toepassing van volstroom NF wordt het chloridegehalte in het concentraat niet verlaagd tot onder de 150 mg chloride per liter. Hiermee is het ROC-dNF concept ook voor de gemiddelde Nederlandse duinfiltraat samenstelling geen kansrijk concept.

Voor de Nederlands gemiddelde samenstelling van oeverfiltraat geldt echter wel dat het ROC-dNF concept van meerwaarde kan zijn. Waarbij een volstroom RO-toepassing op oeverfiltraat resulteert in circa 289 mg chloride per liter in het concentraat, geeft toepassing van RO met een recovery van 21% gevolgd door behandeling van RO-concentraat met NF met een recovery van 68,35% een chloride-gehalte in het concentraat van 149,5 mg per liter. Hierbij blijft de chloride concentratie in het (gecombineerde) permeaat (47 mg per liter) ruim onder de drinkwaternorm van 150 mg chloride per liter. Een verdere verlaging van de RO-recovery naar 14% (en een verhoging van de NF-recovery naar 71%) zorgt er bovendien voor dat ook sulfaat onder de kwaliteitsnorm van 100 mg per liter komt. Hoewel dit niet tot de kern van het onderzoek behoort, toont het wel de kracht aan van het ROC-dNF concept; door te spelen met de recovery van beide systemen en de specifieke zoutrelectie van de gekozen membranen kan

de uiteindelijke concentraat-kwaliteit worden beïnvloed en, belangrijker, geoptimaliseerd en/of aangepast op een specifieke vergunning en/of aanpassing van een vergunning/lozingscriterium.

Voor Nederlands gemiddelde oppervlaktewater samenstelling geldt dat het ROC-dNF concept ook van meerwaarde kan zijn. Daar waar volstroom RO resulteert in een chloridegehalte van 232 mg chloride per liter in het concentraat, geeft toepassing van RO met 50% recovery gevolgd door behandeling van RO-concentraat met NF met 50% recovery een chloride gehalte van precies 150 mg chloride per liter. Hierbij blijft de chloride concentratie in het (gecombineerde) permeaat (28 mg per liter) ruim onder de drinkwaternorm van 150 mg chloride per liter.

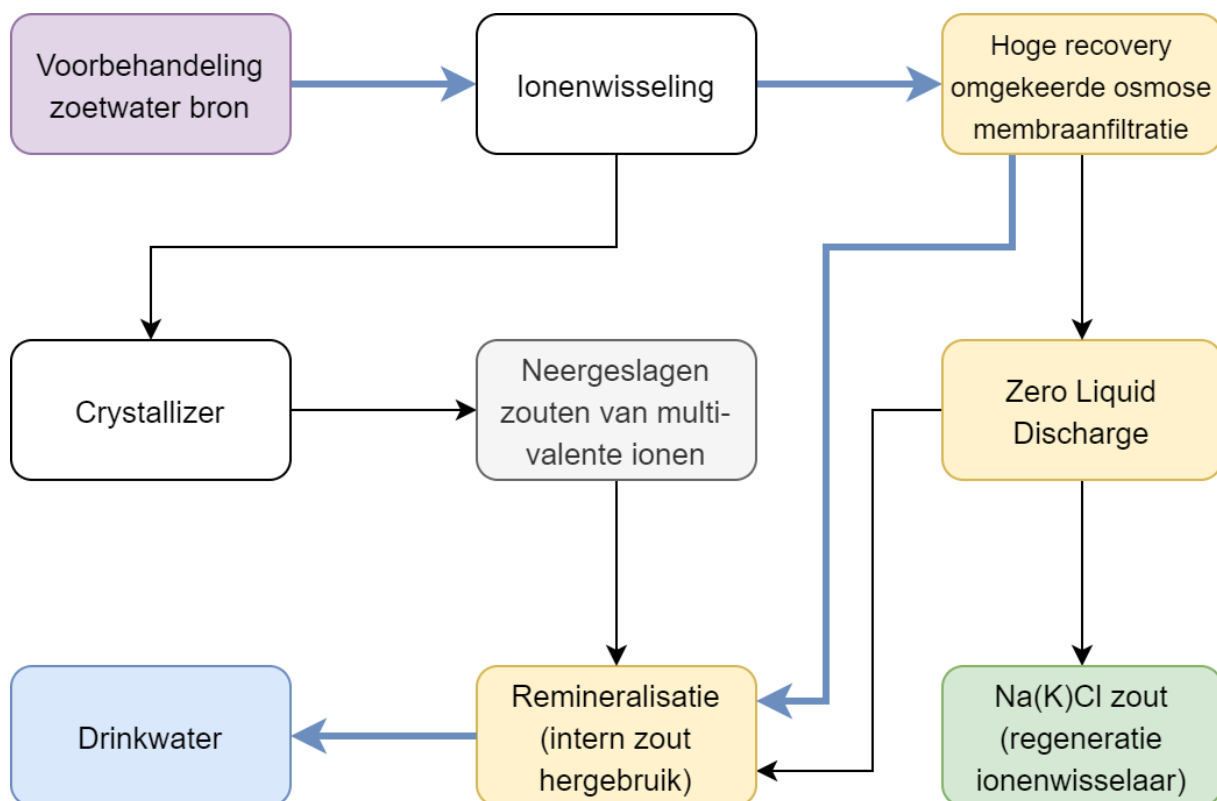
Nederlands gemiddelde samenstelling van zoet grondwater is dusdanig zoet (30 mg chloride per liter), dat zelfs bij toepassing van volstroom RO op deze stroom met 75% recovery het chloride-gehalte in het concentraat (120 mg chloride per liter) ruim onder de kwaliteitsnorm voor oppervlaktewater van 150 mg chloride per liter blijft. Toepassing van het ROC-dNF concept voor deze drinkwaterbron heeft daarom weinig directe meerwaarde.

Samengevat / take-home-message:

Toepassing van het ROC-dNF concept heeft met het oog op monovalente ionen als voordeel ten opzichte toepassing van alleen volstroom RO dat er 1) een bron met hoger zoutgehalte behandeld kan worden bij dezelfde finale chloride concentratie in het concentraat of 2) een lagere chloride concentratie in het concentraat behaald kan worden bij gelijkblijvende recovery of 3) dat er een hogere recovery gehaald kan worden bij gelijkblijvende chloride concentratie in het uiteindelijke concentraat. De concentratie-range waarbij de chloride concentratie in het (gecombineerde) permeaat tot 150 mg/L kan worden verhoogd (operational window ROC-dNF concept) loopt van circa 200 tot circa 1.400 mg chloride per liter in het voedingswater. Naast verlaging van het gehalte monovalente ionen in het concentraat is een verlaging van de benodigde remineralisatie-inspanning in het (gecombineerde) permeaat een bijkomend voordeel. Daar staat tegenover dat een open NF-membraan mogelijk ook meer organische microverontreinigingen doorlaat, evenals enkele ionen die niet wenselijk zijn zoals bijvoorbeeld ijzer, mangaan en ammonium. Het (gecombineerde) permeaat van het ROC-dNF concept zal dus in veel gevallen nog (beperkte) na behandelt moeten worden voordat het aan de kwaliteitseisen die het drinkwaterbesluit voldoet.

4.2 Ion Exchange – High Recovery Reverse Osmosis – Zero Liquid Discharge (IEX-HRRO-ZLD) concept

Ionenwisseling is in staat om 1) de complexiteit van een reststroom sterk te reduceren (uitwisseling multivalente ionen natrium (kationwisselaar) en/of chloride (anionwisselaar)) en 2) biedt middels het 'slim' mengen van IEX-regeneraatsstromen kansen voor selectieve neerslag van (met name) multivalente zouten. Wanneer alle ionen anders dan natrium, kalium en chloride (grotendeels) uitgewisseld zouden worden voor natrium en chloride is het mogelijk om vrijwel iedere watersamenstelling om te zetten naar een Na(K)Cl-rijke stroom. Deze stroom zou vervolgens vergaand kunnen worden ingedikt middels high recovery omgekeerde osmose membraanfiltratie bijvoorbeeld. In afwezigheid van de multivalente ionen calcium en magnesium zijn concentraties van 120 mg/L silica in het concentraat haalbaar zonder ontwikkeling van silica-scaling op membranen [171]. Hierdoor kan de productie van kwalitatief hoogstaand water sterk kan worden geoptimaliseerd¹. Toepassing van een zero-liquid discharge techniek (bijvoorbeeld verdamping of vrieskristallisatie) op de resterende geconcentreerde reststroom resulteert vervolgens in een volledige omzetting van voedingswater naar hoogkwalitatief water. Daarnaast worden in deze stap de hoofdzakelijk aanwezige monovalente zouten gekristalliseerd verwijderd naar- / teruggewonnen in- een vaste fase. Dit Na(K)Cl kan mogelijk ingezet worden voor regeneratie van de ionenwisselaars (intern hergebruik) en/of extern worden toegepast worden in bijvoorbeeld de chemische industrie of door de wegennetbeheerders (strooizout). De gecombineerde inzet van ionenwisseling en zero-liquid discharge techniek (het IEX-HRRO-ZLD concept) biedt dus samen een mogelijkheid om monovalente ionen uit een initieel complexe matrix te verwijderen. Een conceptueel zuiveringsschema van het IEX-HRRO-ZLD concept is gegeven in Figuur 9 waarbij de grootste waterstroom (qua volume) middels blauwe stroompijlen is aangegeven.



Figuur 9: conceptueel overzicht van een zuiveringsconcept gericht op de verwijdering van monovalente ionen uit complexe matrix geënt op ionenwisseling, hoge recovery omgekeerde osmose en zero-liquid discharge zuiveringstechnieken

¹ Uitgaande van de maximale (20,3 mg SiO₂/L) en de minimale (7,9 mg SiO₂/L) concentratie silicaat in de Nederlands gemiddelde watersamenstelling van drinkwaterbronnen (zie bijlage 8.4), een RO-rejectie van 99% voor silicaat en 120 mg SiO₂/L als target-waarde voor het concentraat, zijn recovery's van 83,3% tot 93,5% mogelijk, respectievelijk.

5 Conclusie

Concluderend kan gesteld worden dat:

- er met dit onderzoek 13 (selectieve) scheidingstechnieken zijn geïdentificeerd die in staat zijn monovalente ion-concentraties uit geconcentreerde reststromen te beïnvloeden. Geen van de 13 zuiveringstechnieken is echter individueel in staat is om monovalente ionen op een financiële- en/of operationeel haalbare manier te verwijderen. Deze 13 technieken zijn in deze studie onderverdeeld in een drietal categorieën:
 - *Technieken die monovalente ionen potentieel kunnen verwijderen uit de vloeistof fase naar een vaste fase;*
Biologische ontzilting, eutectische vries kristallisatie, Solvay proces en crystallizers lijken binnen de Nederlandse waterzuivering infrastructuur niet kansrijk voor toepassing vanwege de eisen die gesteld worden aan de watersamenstelling of procesomstandigheden (denk aan ruimtegebruik, seizoens-afhankelijke performance, specifieke zoutconcentratie(s), chemicaliënverbruik en/of specifieke temperaturen)
 - *Technieken die monovalente ionen potentieel kunnen afscheiden naar een separate vloeistoffase;*
Synthetische membranen, vloeistof-vloeistof extractie, capacitieve de-ionisatie, Donnan dialyse, selectieve elektrodialyse en nanofiltratie zijn zuiveringstechnieken die onder deze route vallen.
 - *Technieken die monovalente ionen kunnen uitwisselen tegen multivalente ionen.*
Ionenwisseling en metal-organic-frameworks zijn zuiveringstechnieken die onder deze route vallen.
- een vijftal van deze 13 technieken (eutectische vrieskristallisatie, selectieve capacitieve de-ionisatie, selectieve elektrodialyse, selectieve ionenwisseling en nanofiltratie) zijn geïdentificeerd als technieken met de grootste relevantie voor de drinkwatersector op basis van (1) expert-judgement en (2) validatie van deze technieken verder dan op laboratoriumschaal (technology-readiness-level (TRL) > 4) [156].
- (lozings-kritische) concentraties van monovalente ionen in complexe en geconcentreerde reststromen enkel middels een combinatie van technieken in een zuiveringsconcept kan worden gemanaged. Het ROC-dNF concept speelt in op optimale inzet van de ruimte die het drinkwaterbesluit biedt op het gebied van zouten in de drinkwaterstroom (hoofdstroom). Het IEX-HRRO-ZLD concept speelt in op vergaande versimpeling en indikking van de geconcentreerde en initieel complexe reststroom waarna toepassing van zero-liquid discharge technieken waardoor het volledige zoetwaterpotentieel van de bron benut wordt samen met de verdere valorisatie van monovalente zouten.

6 Aanbevelingen

- Aanbevolen wordt om één of beide van de kansrijke concepten (ROC-dNF, zie 4.1; IEX-HRRO-ZLD, zie 4.2) verder te experimenteel onderzoeken middels design en uitvoering van laboratoriumschaal experimenten voor de verwijdering van specifieke monovalente ionen uit een (model) concentraat/regeneraat stroom met complexe watersamenstelling. Aangezien het hier om twee zuiveringsconcepten gaat die elk zijn opgebouwd uit een combinatie van zuiveringstechnieken wordt aanbevolen om te starten met een massabalans op te stellen voor de steady state-situatie van het proces. Eventueel kunnen deze massabalansberekeningen ondersteund worden door softwarepakket-berekeningen van relevante technologie leveranciers (denk aan WAVE membraansoftware van DuPont of IMSDesign software van Hydranautics). Deze massabalansberekening zal inzichten verschaffen die waardevol zijn voor het design van een lab-schaal proef voor praktijkvalidatie;
- Aanbevolen wordt om de WATER-GEM tool (zie 3.2 voor een toelichting) voor het berekenen van de energie- en massabalans voor zuiveringsconcepten verder te ontwikkelen;
- Aanbevolen wordt om voor de techniek vloeistof-vloeistof extractie een aanvullende literatuurstudie uit te voeren om de volledige potentie van deze scheidingstechniek voor zowel mono- als multivalente ionen en organische moleculen inzichtelijk te krijgen;
- Aanbevolen wordt om de ontwikkeling van de selectieve scheidingstechnieken selectieve elektrolyse, selectieve capacatieve de-ionisatie en eutectische vrieskristallisatie in het bijzonder te blijven volgen in de literatuur en in de praktijk. Deze technieken waren in de multi-criteria analyse wel geselecteerd (samen met ionenwisseling en nanofiltratie) zijnde technieken die qua staat van ontwikkeling dichtbij praktijkimplementatie zijn, maar hebben in deze studie geen nadere aandacht meer gekregen buiten het literatuuroverzicht.

7 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] L. de Waal and R. Hofman-Caris, "Additionele zuiveringsinspanning voor verwijdering van opkomende stoffen (BTO 2021.006)," 2021.
- [3] L. de Waal, "Huidige en toekomstige praktijk van NF/RO concentraat management (BTO 2020.019)," 2020.
- [4] P. Sjoerdsma, A. Laarman, R. Thijssen, and B. Bolt, "Waarde uit water: de terugwinning van humuszuren uit de reststroom van de ontkleuring van drinkwater," *H2O*, p. 1, 2013.
- [5] L. de Waal, "BTO Verkennend Onderzoek kraamkamer: elektrochemische processen (BTO 2021.053)," 2021.
- [6] P. Timmers and L. de Waal, "Biologische behandeling van omgekeerde osmoseconcentraat (BTO 2020.042)," 2020.
- [7] N. Koeman-Stein, "Trendalert MOFs in drinkwater (BTO 2021.038)," 2021.
- [8] C. Tang and M. L. Bruening, "Ion separations with membranes," *Journal of Polymer Science*, vol. 58, no. 20, pp. 2831–2856, 2020, doi: 10.1002/pol.20200500.
- [9] 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 (Camb)*, vol. 6, no. 2, pp. 243–257, 2020, doi: 10.1039/c9ew00835g.
- [10] J. Claushuis, "Persoonlijke communicatie Job Claushuis." 2019.
- [11] OVAM, "Phytoremediation - Code of Good Practice," 2019.
- [12] N. Groot-zevert, "Biologisch ontzouten," no. December, pp. 1–13, 2009.
- [13] S.-M. Wang, J.-L. Zhang, and T. J. Flowers, "Low-Affinity Na⁺ Uptake in the Halophyte *Suaeda maritima*," *Plant Physiol*, vol. 145, no. 2, pp. 559–571, 2007, doi: 10.1104/pp.107.104315.
- [14] A. R. Yeo and T. J. Flowers, "Salt Tolerance in the Halophyte *Suaeda maritima* L. Dum.: Evaluation of the Effect of Salinity upon Growth," *J Exp Bot*, vol. 31, no. 4, pp. 1171–1183, 1980, doi: 10.1093/jxb/31.4.1171.
- [15] Q. Zhao, J. Li, Z. Dai, C. Ma, H. Sun, and C. Liu, "Boron tolerance and accumulation potential of four salt-tolerant plant species," *Sci Rep*, vol. 9, no. 1, pp. 1–8, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-42626-8.
- [16] M. Khanlarian, M. Roshanfar, F. Rashchi, and B. Motesharezadeh, "Phyto-extraction of zinc, lead, nickel, and cadmium from zinc leach residue by a halophyte: *Salicornia europaea*," *Ecol Eng*, vol. 148, p. 105797, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2020.105797>.
- [17] K. G. Jayalath, R. C. L. de Silva, and M. P. Deeyamulla, "Phyto-extraction of chromium from polluted terrestrial environments by *Talinum triangulare* (Ceylon Spinach) and the effect of external chelators on the chromium extraction potential," *Res J Chem Environ*, vol. 24, no. 12, pp. 19–24, 2020.
- [18] E. Van Houtte, S. Berquinb, L. Pinoyb, and J. Verbauwheeda, "Experiment with willows to treat RO concentrate at Torreele's water re-use facility in Flanders, Belgium," in *AWWA/AMTA Membrane Technology Conference and Exposition 2012*, 2012, pp. 575–584.
- [19] K. Ghyselbrecht, E. Van Houtte, L. Pinoy, J. Verbauwheeda, B. Van Der Bruggen, and B. Meesschaert, "Treatment of RO concentrate by means of a combination of a willow field and electrodialysis," *Resour Conserv Recycl*, vol. 65, pp. 116–123, 2012, doi: 10.1016/j.resconrec.2012.06.003.
- [20] M. Alvarez Cuenca and M. Reza, "The multi-stage vertical bioreactor in water engineering," *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 98, no. 1, pp. 172–185, 2020, doi: 10.1002/cjce.23621.
- [21] A. Mohseni, M. Kube, L. Fan, and F. A. Roddick, "Treatment of wastewater reverse osmosis concentrate using alginate-immobilised microalgae: Integrated impact of solution conditions on algal bead performance," *Chemosphere*, vol. 276, 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130028.

- [22] A. H. ElBarmelgy, M. M. Ismail, and H. Sewilam, "Biomass productivity of *Nannochloropsis* sp. grown in desalination brine culture medium," *Desalination Water Treat*, vol. 216, pp. 306–314, 2021.
- [23] K. Ikehata, Y. Zhao, J. Ma, A. T. Komor, N. Maleky, and M. A. Anderson, "A novel photobiological process for reverse osmosis concentrate treatment using brackish water diatoms," *Water Sci Technol Water Supply*, vol. 18, no. 2, pp. 594–602, 2018, doi: 10.2166/ws.2017.142.
- [24] S. A. Shirazi, J. Rastegary, M. Aghajani, and A. Ghassemi, "Simultaneous biomass production and water desalination concentrate treatment by using microalgae," *Desalination Water Treat*, vol. 135, pp. 101–107, 2018, doi: 10.5004/dwt.2018.23163.
- [25] B. Ye *et al.*, "Seawater desalination using the microbial electrolysis desalination and chemical-production cell with monovalent selective cation exchange membrane," *Desalination*, vol. 523, no. September 2021, 2022, doi: 10.1016/j.desal.2021.115394.
- [26] D. G. Randall and J. Nathoo, "A succinct review of the treatment of Reverse Osmosis brines using Freeze Crystallization," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 8, pp. 186–194, 2015, doi: 10.1016/j.jwpe.2015.10.005.
- [27] L. de Waal and H. Huiting, "Behandeling van brak grondwater (BTO 2018.064)," 2018.
- [28] P. Pronk, "Fluidized bed heat exchangers to prevent fouling in ice slurry systems and industrial crystallizers," TU Delft, 2006.
- [29] M. J. Fernández-Torres, F. Ruiz-Beviá, M. Rodríguez-Pascual, and H. Von Blottnitz, "Teaching a new technology, eutectic freeze crystallization, by means of a solved problem," *Education for Chemical Engineers*, vol. 7, no. 4, pp. e163–e168, 2012, doi: 10.1016/j.ece.2012.07.002.
- [30] M. Hasan, N. Rotich, M. John, and M. Louhi-Kultanen, "Salt recovery from wastewater by air-cooled eutectic freeze crystallization," *Chemical Engineering Journal*, vol. 326, pp. 192–200, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.05.136.
- [31] D. G. Randall, J. Nathoo, and A. E. Lewis, "A case study for treating a reverse osmosis brine using Eutectic Freeze Crystallization—Approaching a zero waste process," *Desalination*, vol. 266, no. 1–3, pp. 256–262, 2011, doi: 10.1016/j.desal.2010.08.034.
- [32] Staatscourant, "Besluit kwaliteitseisen en monitoring water 2009," *Staatscourant*, pp. 1–104, 2009.
- [33] G. Steinhauser, "Cleaner production in the Solvay Process: general strategies and recent developments," *J Clean Prod*, vol. 16, no. 7, pp. 833–841, 2008, doi: 10.1016/j.jclepro.2007.04.005.
- [34] M. H. El-Naas, A. H. Al-Marzouqi, and O. Chaalal, "A combined approach for the management of desalination reject brine and capture of CO₂," *Desalination*, vol. 251, no. 1–3, pp. 70–74, 2010, doi: 10.1016/j.desal.2009.09.141.
- [35] M. Qasim, M. Badrelzaman, N. N. Darwish, N. A. Darwish, and N. Hilal, "Reverse osmosis desalination: A state-of-the-art review," *Desalination*, vol. 459, no. February, pp. 59–104, 2019, doi: 10.1016/j.desal.2019.02.008.
- [36] J. Mustafa, A. A. H. I. Mourad, A. H. Al-Marzouqi, and M. H. El-Naas, "Simultaneous treatment of reject brine and capture of carbon dioxide: A comprehensive review," *Desalination*, vol. 483, no. August 2019, p. 114386, 2020, doi: 10.1016/j.desal.2020.114386.
- [37] B. E. Y. Jibril and A. A. Ibrahim, "Chemical conversions of salt concentrates from desalination plants," *Desalination*, vol. 139, no. 1–3, pp. 287–295, 2001, doi: 10.1016/S0011-9164(01)00321-6.
- [38] M. H. El-Naas, A. F. Mohammad, M. I. Suleiman, M. Al Musharfy, and A. H. Al-Marzouqi, "A new process for the capture of CO₂ and reduction of water salinity," *Desalination*, vol. 411, pp. 69–75, 2017, doi: 10.1016/j.desal.2017.02.005.
- [39] M. H. El-Naas, "Reject Brine Management," *Desalination, Trends and Technologies*, 2011, doi: 10.5772/13706.
- [40] O. Chaalal and M. Hossain, "Simultaneous Removal of CO₂ and Salts from Saline Water by a Combined Process," *Environ Prog Sustain Energy*, 2015, doi: 10.1002/ep.12192.

- [41] S. Zhang, Z. Zhang, Y. Lu, M. Rostam-Abadi, and A. Jones, "Activity and stability of immobilized carbonic anhydrase for promoting CO₂ absorption into a carbonate solution for post-combustion CO₂ capture," *Bioresour Technol*, vol. 102, no. 22, pp. 10194–10201, 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2011.09.043.
- [42] N. Zhang, R. M. Santos, S. M. Smith, and L. Šiller, "Acceleration of CO₂ mineralisation of alkaline brines with nickel nanoparticles catalysts in continuous tubular reactor," *Chemical Engineering Journal*, vol. 377, no. November 2018, p. 120479, 2019, doi: 10.1016/j.cej.2018.11.177.
- [43] A. Dindi, D. V. Quang, N. El Hadri, A. Rayer, A. Abdulkadir, and M. R. M. Abu-Zahra, "Potential for the simultaneous capture and utilization of CO₂ using desalination reject brine: Amine solvent selection and evaluation," *Energy Procedia*, vol. 63, pp. 7947–7953, 2014, doi: 10.1016/j.egypro.2014.11.829.
- [44] Y. Yoo, D. Kang, I. Kim, and J. Park, "Characteristics of Metal Cation Carbonation and Carbon Dioxide Utilization Using Seawater-Based Industrial Wastewater," *ChemistrySelect*, vol. 3, no. 32, pp. 9284–9292, 2018, doi: 10.1002/slct.201800346.
- [45] A. Dindi, D. V. Quang, and M. R. M. Abu-Zahra, "Simultaneous carbon dioxide capture and utilization using thermal desalination reject brine," *Appl Energy*, vol. 154, pp. 298–308, 2015, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.05.010.
- [46] H. S. Park, J. S. Lee, J. Y. Han, S. Park, J. Park, and B. R. Min, "CO₂ fixation by membrane separated NaCl electrolysis," *Energies (Basel)*, vol. 8, no. 8, pp. 8704–8715, 2015, doi: 10.3390/en8088704.
- [47] L. Lu, Y. Fang, Z. Huang, Y. Huang, and Z. J. Ren, "Self-sustaining carbon capture and mineralization via electrolytic carbonation of coal fly ash," *Chemical Engineering Journal*, vol. 306, pp. 330–335, 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.07.060.
- [48] J. H. Leie, J. H. Lee, I. K. Park, and C. H. Lee, "Techno-economic and environmental evaluation of CO₂ mineralization technology based on bench-scale experiments," *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 26, no. May, pp. 522–536, 2018, doi: 10.1016/j.jcou.2018.06.007.
- [49] S. Palitsakun, A. Seubsai, and K. Sudsakorn, "Co₂ capture in the form of thermally stable solid compounds using ammoniated brine," *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, vol. 41, no. 5, pp. 984–991, 2019, doi: 10.14456/sjst-psu.2019.124.
- [50] V. Ferrini, C. De Vito, and S. Mignardi, "Synthesis of nesquehonite by reaction of gaseous CO₂ with Mg chloride solution: Its potential role in the sequestration of carbon dioxide," *J Hazard Mater*, vol. 168, no. 2–3, pp. 832–837, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.02.103.
- [51] D. Kang, Y. Yoo, and J. Park, "Accelerated chemical conversion of metal cations dissolved in seawater-based reject brine solution for desalination and CO₂ utilization," *Desalination*, vol. 473, no. September 2019, p. 114147, 2020, doi: 10.1016/j.desal.2019.114147.
- [52] A. G. Fane, R. Wang, and M. X. Hu, "Synthetic membranes for water purification: Status and future," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 54, no. 11, pp. 3368–3386, 2015, doi: 10.1002/anie.201409783.
- [53] C. Y. Tang, Z. Yang, H. Guo, J. J. Wen, L. D. Nghiem, and E. Cornelissen, "Potable Water Reuse through Advanced Membrane Technology," *Environ Sci Technol*, vol. 52, no. 18, pp. 10215–10223, Sep. 2018, doi: 10.1021/acs.est.8b00562.
- [54] A. Roy *et al.*, "Foldamer-based ultrapermeable and highly selective artificial water channels that exclude protons," *Nat Nanotechnol*, vol. 16, no. 8, pp. 911–917, 2021, doi: 10.1038/s41565-021-00915-2.
- [55] J. Zhu *et al.*, "Precisely Tunable Ion Sieving with an Al₁₃-Ti₃C₂T_x Lamellar Membrane by Controlling Interlayer Spacing," *ACS Nano*, vol. 14, no. 11, pp. 15306–15316, Nov. 2020, doi: 10.1021/acs.nano.0c05649.
- [56] Z. Y. Leong, Z. Han, G. Wang, D.-S. Li, S. A. Yang, and H. Y. Yang, "Electric field modulated ion-sieving effects of graphene oxide membranes," *J Mater Chem A Mater*, vol. 9, no. 1, pp. 244–253, 2021, doi: 10.1039/D0TA09109J.
- [57] Y. Tian *et al.*, "Organic-inorganic artificial ion channel polyvinylidene fluoride membranes for controllable selectivity transport of alkali metal cations," *Membranes (Basel)*, vol. 10, no. 8, pp. 1–11, 2020, doi: 10.3390/membranes10080174.

- [58] Y. Cheng *et al.*, "Ionic Transport and Sieving Properties of Sub-nanoporous Polymer Membranes with Tunable Channel Size," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 13, no. 7, pp. 9015–9026, Feb. 2021, doi: 10.1021/acsami.0c22689.
- [59] D. J. H. Harmsen, E. R. Cornelissen, and B. Hofs, "De prestatie van het Pervatech Keramische NF membraan - Resultaten oriënterende testen (BTO 2012.224(s))," 2012. [Online]. Available: www.kwrwater.nl
- [60] B. Hofs, R. Schurer, D. J. H. Harmsen, C. Ceccarelli, E. F. Beerendonk, and E. R. Cornelissen, "Karakterisatie en testen van thin film nanocomposite en thin film composite RO membranen (BTO-2012.230(s))," 2012.
- [61] Y. A. El-Nadi, "Solvent Extraction and Its Applications on Ore Processing and Recovery of Metals: Classical Approach," *Separation and Purification Reviews*, vol. 46, no. 3, pp. 195–215, 2017, doi: 10.1080/15422119.2016.1240085.
- [62] P. Vaňura, P. Selucký, and Z. Asfari, "Towards selective separations of monovalent cations by solvent extraction of their calix[4]crown complexes in water-nitrobenzene systems," *J Mol Liq*, vol. 336, 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2021.116357.
- [63] M. Kazemabad, A. Verliefde, E. R. Cornelissen, and A. D'Haese, "Crown ether containing polyelectrolyte multilayer membranes for lithium recovery," *J Memb Sci*, vol. 595, no. August 2019, p. 117432, 2020, doi: 10.1016/j.memsci.2019.117432.
- [64] R. E. C. Torrejos *et al.*, "Liquid–liquid extraction of Li⁺ using mixed ion carrier system at room temperature ionic liquid," *Desalination Water Treat*, vol. 53, no. 10, pp. 2774–2781, Mar. 2015, doi: 10.1080/19443994.2014.931534.
- [65] S. Porada, R. Zhao, A. Van Der Wal, V. Presser, and P. M. Biesheuvel, "Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization," *Prog Mater Sci*, vol. 58, no. 8, pp. 1388–1442, 2013, doi: 10.1016/j.pmatsci.2013.03.005.
- [66] Y. Oren, "Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment - past, present and future (a review)," *Desalination*, vol. 228, no. 1–3, pp. 10–29, 2008, doi: 10.1016/j.desal.2007.08.005.
- [67] M. Mossad, W. Zhang, and L. Zou, "Using capacitive deionisation for inland brackish groundwater desalination in a remote location," *Desalination*, vol. 308, no. October 2011, pp. 154–160, 2013, doi: 10.1016/j.desal.2012.05.021.
- [68] Y. Li, J. Wu, T. Yong, Y. Fei, and J. Qi, "Investigation of bromide removal and bromate minimization of membrane capacitive deionization for drinking water treatment," *Chemosphere*, vol. 280, p. 130857, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130857>.
- [69] P. Nativ, O. Lahav, and Y. Gendel, "Separation of divalent and monovalent ions using flow-electrode capacitive deionization with nanofiltration membranes," *Desalination*, vol. 425, no. September 2017, pp. 123–129, 2018, doi: 10.1016/j.desal.2017.10.026.
- [70] 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, doi: 10.1021/jacs.7b01119.
- [71] 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, doi: 10.1039/c7ee00855d.
- [72] Y. Zhang, J. Peng, G. Feng, and V. Presser, "Hydration shell energy barrier differences of sub-nanometer carbon pores enable ion sieving and selective ion removal," *Chemical Engineering Journal*, vol. 419, no. January, p. 129438, 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.129438.
- [73] K. Singh *et al.*, "Divalent Ion Selectivity in Capacitive Deionization with Vanadium Hexacyanoferrate: Experiments and Quantum-Chemical Computations," *Adv Funct Mater*, vol. 31, no. 41, 2021, doi: 10.1002/adfm.202105203.
- [74] T. M. Mubita, J. E. Dykstra, P. M. Biesheuvel, A. van der Wal, and S. Porada, "Selective adsorption of nitrate over chloride in microporous carbons," *Water Res*, vol. 164, p. 114885, 2019, doi: 10.1016/j.watres.2019.114885.

- [75] P. Srimuk, J. Lee, S. Fleischmann, M. Aslan, C. Kim, and V. Presser, "Potential-Dependent, Switchable Ion Selectivity in Aqueous Media Using Titanium Disulfide," *ChemSusChem*, vol. 11, no. 13, pp. 2091–2100, Jul. 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/cssc.201800452>.
- [76] E. Avraham, B. Yaniv, A. Soffer, and D. Aurbach, "Developing Ion Electroadsorption Stereoselectivity, by Pore Size Adjustment with Chemical Vapor Deposition onto Active Carbon Fiber Electrodes. Case of Ca²⁺/Na⁺ Separation in Water Capacitive Desalination," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 19, pp. 7385–7389, May 2008, doi: [10.1021/jp711706z](https://doi.org/10.1021/jp711706z).
- [77] R. Uwayid, E. N. Guyes, A. Shocron, J. Gilron, M. Elimelech, and M. E. Suss, "Perfect divalent cation selectivity with capacitive deionization," *Water Res*, vol. 210, no. December 2021, p. 117959, 2021, doi: [10.1016/j.watres.2021.117959](https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117959).
- [78] E. N. Guyes, A. N. Shocron, Y. Chen, C. E. Diesendruck, and M. E. Suss, "Long-lasting, monovalent-selective capacitive deionization electrodes," *NPJ Clean Water*, vol. 4, no. 1, 2021, doi: [10.1038/s41545-021-00109-2](https://doi.org/10.1038/s41545-021-00109-2).
- [79] R. Hofman-Caris, "Afwegingen bij toepassing van zuiveringstechnieken in de Nederlandse drinkwaterproductie (KWR 2019.041)," 2019.
- [80] M. H. Sorour, H. A. Hani, and H. F. Shaalan, "Separation of calcium and magnesium using dual precipitation/chelation scheme from saline solutions," *Desalination Water Treat*, vol. 57, no. 48–49, pp. 22818–22823, Oct. 2016, doi: [10.1080/19443994.2015.1114170](https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1114170).
- [81] K. Shah, K. Gupta, and B. Sengupta, "Selective separation of copper and zinc from spent chloride brass pickle liquors using solvent extraction and metal recovery by precipitation-stripping," *J Environ Chem Eng*, vol. 5, no. 5, pp. 5260–5269, 2017, doi: [10.1016/j.jece.2017.09.061](https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.09.061).
- [82] H. J. Zwijnenberg *et al.*, "Donnan Dialysis to recovery ammonium from waste water," 2021.
- [83] J. Wood and J. de Grooth, "Resource Recovery with Hollow Fiber Ion Exchange Membranes - Integrated Donnan Dialysis processes." 2019.
- [84] "Pers. Comm. Timon Rijnaarts (2022)." 2022.
- [85] C. Chen, T. Dong, M. Han, J. Yao, and L. Han, "Ammonium recovery from wastewater by Donnan Dialysis: A feasibility study," *J Clean Prod*, vol. 265, p. 121838, 2020, doi: [10.1016/j.jclepro.2020.121838](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121838).
- [86] W. Wang *et al.*, "Evaluation of the ideal selectivity and the performance of selectrodialysis by using TFC ion exchange membranes," *J Memb Sci*, vol. 582, no. January, pp. 236–245, 2019, doi: [10.1016/j.memsci.2019.04.007](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.04.007).
- [87] M. Xie, H. K. Shon, S. R. Gray, and M. Elimelech, "Membrane-based processes for wastewater nutrient recovery: Technology, challenges, and future direction," *Water Res*, vol. 89, pp. 210–221, 2016, doi: [10.1016/j.watres.2015.11.045](https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.045).
- [88] T. Xu and C. Huang, "Electrodialysis-Based separation technologies: A critical review," *AIChE Journal*, vol. 54, no. 12, 2008, doi: [10.1002/aic.11643](https://doi.org/10.1002/aic.11643).
- [89] H. Strathmann, "Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications," *Desalination*, vol. 264, no. 3, pp. 268–288, 2010, doi: [10.1016/j.desal.2010.04.069](https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.069).
- [90] X. Xu, Q. He, G. Ma, H. Wang, N. Nirmalakhandan, and P. Xu, "Selective separation of mono- and di-valent cations in electrodialysis during brackish water desalination: Bench and pilot-scale studies," *Desalination*, vol. 428, no. June 2017, pp. 146–160, 2018, doi: [10.1016/j.desal.2017.11.015](https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.11.015).
- [91] L. Ge *et al.*, "Monovalent cation perm-selective membranes (MCPMs): New developments and perspectives," *Chin J Chem Eng*, vol. 25, no. 11, pp. 1606–1615, 2017, doi: [10.1016/j.cjche.2017.06.002](https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.06.002).
- [92] L. M. Zhao *et al.*, "Separating and recovering lithium from brines using selective-electrodialysis: Sensitivity to temperature," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 140, no. 8, pp. 116–127, 2018, doi: [10.1016/j.cherd.2018.10.009](https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.10.009).
- [93] Y. Zhang, B. Van der Bruggen, L. Pinoy, and B. Meesschaert, "Separation of nutrient ions and organic compounds from salts in RO concentrates by standard and monovalent selective ion-exchange membranes used in electrodialysis," *J Memb Sci*, vol. 332, no. 1–2, pp. 104–112, 2009, doi: [10.1016/j.memsci.2009.01.030](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.01.030).

- [94] D. N. Afifah, T. Ariyanto, Supranto, and I. Prasetyo, "Separation of lithium ion from lithium-cobalt mixture using electrodialysis monovalent selective ion exchange membrane," *Engineering Journal*, vol. 22, no. 3, pp. 165–179, 2018, doi: 10.4186/ej.2018.22.3.165.
- [95] N. White, M. Misovich, E. Alemayehu, A. Yaroshchuk, and M. L. Bruening, "Highly selective separations of multivalent and monovalent cations in electrodialysis through Nafion membranes coated with polyelectrolyte multilayers," *Polymer (Guildf)*, vol. 103, pp. 478–485, 2016, doi: 10.1016/j.polymer.2015.12.019.
- [96] W. Zhang *et al.*, "Separation of divalent ions from seawater concentrate to enhance the purity of coarse salt by electrodialysis with monovalent-selective membranes," *Desalination*, vol. 411, pp. 28–37, 2017, doi: 10.1016/j.desal.2017.02.008.
- [97] Z. L. Ye *et al.*, "Fractionating magnesium ion from seawater for struvite recovery using electrodialysis with monovalent selective membranes," *Chemosphere*, vol. 210, no. 1799, pp. 867–876, 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.07.078.
- [98] M. Aliaskari and A. I. Schäfer, "Nitrate, arsenic and fluoride removal by electrodialysis from brackish groundwater," *Water Res*, vol. 190, p. 116683, 2021, doi: 10.1016/j.watres.2020.116683.
- [99] S. Yang *et al.*, "Codeposition Modification of Cation Exchange Membranes with Dopamine and Crown Ether To Achieve High K⁺ Electrodialysis Selectivity," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 11, no. 19, pp. 17730–17741, May 2019, doi: 10.1021/acsami.8b21031.
- [100] M. Li, M. Sun, W. Liu, X. Zhang, C. Wu, and Y. Wu, "Quaternized graphene oxide modified PVA-QPEI membranes with excellent selectivity for alkali recovery through electrodialysis," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 153, pp. 875–886, 2020, doi: 10.1016/j.cherd.2019.11.026.
- [101] S. Yang *et al.*, "Cation exchange membranes coated with polyethyleneimine and crown ether to improve monovalent cation electro-dialytic selectivity," *Membranes (Basel)*, vol. 11, no. 5, 2021, doi: 10.3390/membranes11050351.
- [102] J. Lambert, M. Avila-Rodriguez, G. Durand, and M. Rakib, "Separation of sodium ions from trivalent chromium by electrodialysis using monovalent cation selective membranes," *J Memb Sci*, vol. 280, no. 1–2, pp. 219–225, 2006, doi: 10.1016/j.memsci.2006.01.021.
- [103] J. Li *et al.*, "Mussel-inspired monovalent selective cation exchange membranes containing hydrophilic mil53(al) framework for enhanced ion flux," *Ind Eng Chem Res*, vol. 57, no. 18, pp. 6275–6283, 2018, doi: 10.1021/acs.iecr.8b00695.
- [104] M. Irfan, Y. Wang, and T. Xu, "Novel electrodialysis membranes with hydrophobic alkyl spacers and zwitterion structure enable high monovalent/divalent cation selectivity," *Chemical Engineering Journal*, vol. 383, no. August 2019, p. 123171, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.123171.
- [105] L. Hou *et al.*, "Asymmetric porous monovalent cation perm-selective membranes with an ultrathin polyamide selective layer for cations separation," *J Memb Sci*, vol. 557, no. January, pp. 49–57, 2018, doi: 10.1016/j.memsci.2018.04.022.
- [106] E. M. Wormser, O. Nir, and E. Edri, "Low-resistance monovalent-selective cation exchange membranes prepared using molecular layer deposition for energy-efficient ion separations," *RSC Adv*, vol. 11, no. 4, pp. 2427–2436, 2021, doi: 10.1039/d0ra08725d.
- [107] X. Pang, Y. Tao, Y. Xu, J. Pan, J. Shen, and C. Gao, "Enhanced monovalent selectivity of cation exchange membranes via adjustable charge density on functional layers," *J Memb Sci*, vol. 595, no. October 2019, p. 117544, 2020, doi: 10.1016/j.memsci.2019.117544.
- [108] Z. Y. Guo *et al.*, "Prefractionation of LiCl from concentrated seawater/salt lake brines by electrodialysis with monovalent selective ion exchange membranes," *J Clean Prod*, vol. 193, pp. 338–350, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.05.077.
- [109] X. Zhao, Q. Zhang, W. Haihong, X. Hao, L. Wang, and X. Huang, "Extraction of lithium from salt lake brine," *Progress in chemistry*, 2017.

- [110] X. Y. Nie, S. Y. Sun, Z. Sun, X. Song, and J. G. Yu, "Ion-fractionation of lithium ions from magnesium ions by electrodialysis using monovalent selective ion-exchange membranes," *Desalination*, vol. 403, pp. 128–135, 2017, doi: 10.1016/j.desal.2016.05.010.
- [111] N. U. Afsar *et al.*, "Cation exchange membrane integrated with cationic and anionic layers for selective ion separation via electrodialysis," *Desalination*, vol. 458, no. February, pp. 25–33, 2019, doi: 10.1016/j.desal.2019.02.004.
- [112] Y. Zhao *et al.*, "Composite anti-scaling membrane made of interpenetrating networks of nanofibers for selective separation of lithium," *J Memb Sci*, vol. 618, no. July 2020, p. 118668, 2021, doi: 10.1016/j.memsci.2020.118668.
- [113] Y. Qiu, L. Yao, C. Tang, Y. Zhao, J. Zhu, and J. Shen, "Integration of selectrodialysis and selectrodialysis with bipolar membrane to salt lake treatment for the production of lithium hydroxide," *Desalination*, vol. 465, no. May, pp. 1–12, 2019, doi: 10.1016/j.desal.2019.04.024.
- [114] Z. yong Ji, Q. bai Chen, J. sheng Yuan, J. Liu, Y. ying Zhao, and W. xian Feng, "Preliminary study on recovering lithium from high Mg²⁺/Li⁺ ratio brines by electrodialysis," *Sep Purif Technol*, vol. 172, pp. 168–177, 2017, doi: 10.1016/j.seppur.2016.08.006.
- [115] Y. Zhao, C. Gao, and B. Van der Bruggen, "Technology-driven layer-by-layer assembly of a membrane for selective separation of monovalent anions and antifouling," *Nanoscale*, vol. 11, no. 5, pp. 2264–2274, 2019, doi: 10.1039/C8NR09086F.
- [116] F. Miao, L. Yan, D. Huining, and W. Zixia, "Preparation of Monovalent-selective Ion-exchange membrane with graphene oxide deposition by layer-by-layer assembly," *Materials reports*, 2019.
- [117] J. Pan, W. Zhang, H. Ruan, J. Shen, and C. Gao, "Separation of mixed salts (Cl⁻ /SO₄²⁻) by ED based on monovalent anion selective membranes," *Chin J Chem Eng*, vol. 27, no. 4, pp. 857–862, 2019, doi: 10.1016/j.cjche.2018.08.007.
- [118] J. Liao *et al.*, "Amphoteric blend ion-exchange membranes for separating monovalent and bivalent anions in electrodialysis," *Sep Purif Technol*, vol. 242, no. January, p. 116793, 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2020.116793.
- [119] Y. Zhang, R. Liu, Q. Lang, M. Tan, and Y. Zhang, "Composite anion exchange membrane made by layer-by-layer method for selective ion separation and water migration control," *Sep Purif Technol*, vol. 192, no. July 2017, pp. 278–286, 2018, doi: 10.1016/j.seppur.2017.10.022.
- [120] P. Nativ, N. Fridman-Bishop, O. Nir, and O. Lahav, "Dia-nanofiltration-electrodialysis hybrid process for selective removal of monovalent ions from Mg²⁺ rich brines," *Desalination*, vol. 481, no. January, p. 114357, 2020, doi: 10.1016/j.desal.2020.114357.
- [121] Y. Yang, Y. Sun, X. Song, and J. Yu, "Separation of mono- and di-valent ions from seawater reverse osmosis brine using selective electrodialysis," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, no. 15, pp. 18754–18767, 2021, doi: 10.1007/s11356-020-10014-9.
- [122] A. T. Cherif, A. Elmidaoui, and C. Gavach, "Separation of Ag⁺, Zn²⁺ and Cu²⁺ ions by electrodialysis with monovalent cation specific membrane and EDTA," *J Memb Sci*, vol. 76, no. 1, pp. 39–49, 1993, doi: [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)87003-T](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)87003-T).
- [123] H. Yan *et al.*, "In-situ combination of bipolar membrane electrodialysis with monovalent selective anion-exchange membrane for the valorization of mixed salts into relatively high-purity monoprotic and diprotic acids," *Membranes (Basel)*, vol. 10, no. 6, pp. 1–15, 2020, doi: 10.3390/membranes10060135.
- [124] Z. Luo *et al.*, "Selective separation and recovery of fluoride ion from ammonia-based flue gas desulfurization slurry using electrodialysis," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 94, no. 8, pp. 2561–2568, 2019, doi: 10.1002/jctb.6052.
- [125] D. E. Weiss, "The role of ion-exchange desalination in municipal water supplies," *Desalination*, vol. 1, no. 1, pp. 107–128, 1966.
- [126] F. Oesterholt, "Verslag cursus ionenwisseling LanXess Leverkusen Verslag cursus ionenwisseling LanXess Leverkusen," 2008.

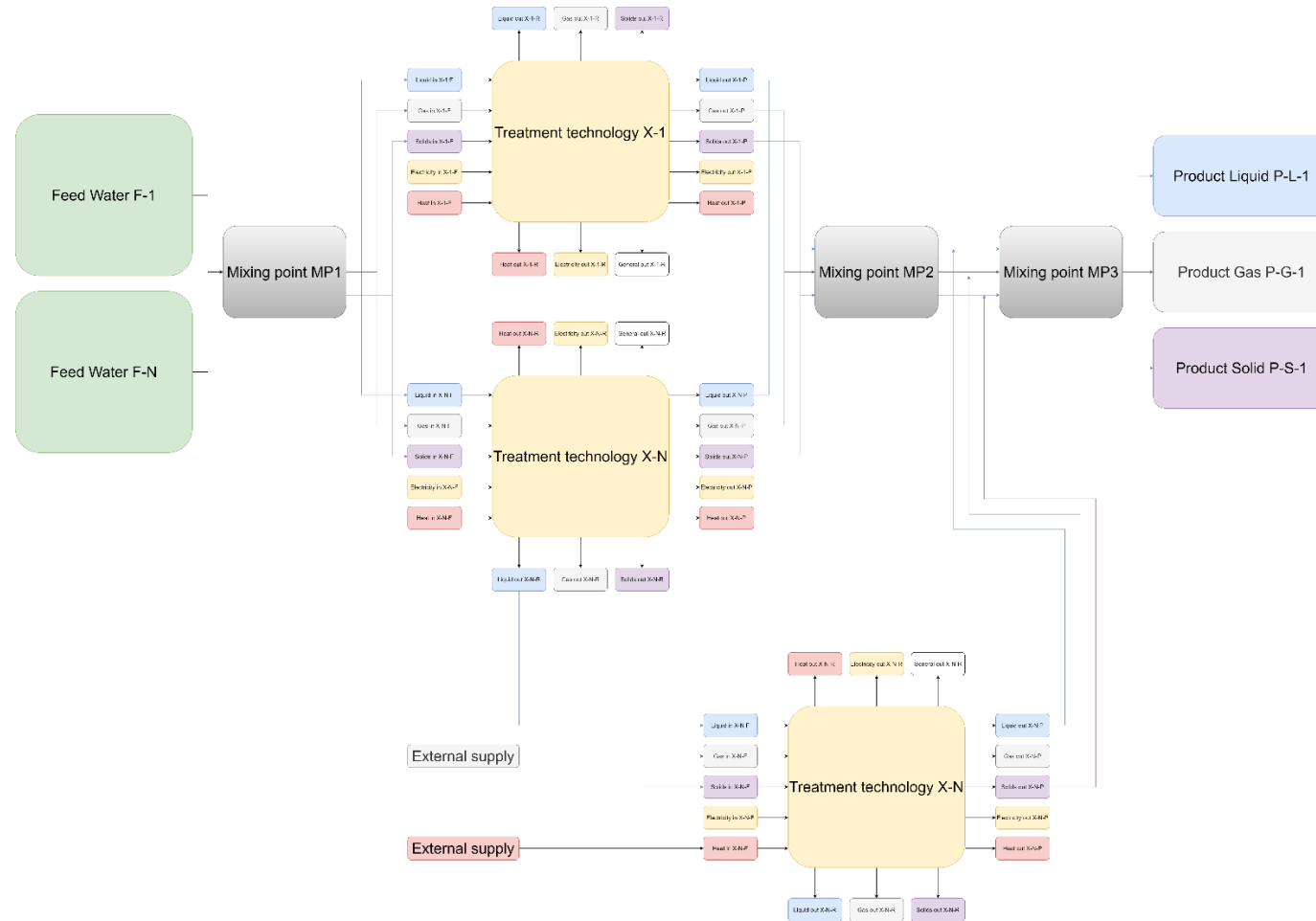
- [127] A. Hayani, S. Mountadar, S. Tahiri, and M. Mountadar, "Softening of hard water by ion-exchange with strongly acidic cationic resin. Application to the brackish groundwater of the coastal area of El Jadida province (Morocco)," *Journal of Materials and Environmental Science*, vol. 7, no. 10, pp. 3875–3884, 2016.
- [128] R. C. Smith and A. K. Sengupta, "Integrating tunable anion exchange with reverse osmosis for enhanced recovery during inland brackish water desalination," *Environ Sci Technol*, vol. 49, no. 9, pp. 5637–5644, 2015, doi: 10.1021/es505439p.
- [129] E. R. Cornelissen *et al.*, "Selection of anionic exchange resins for removal of natural organic matter (NOM) fractions," *Water Res*, vol. 42, no. 1–2, pp. 413–423, 2008, doi: 10.1016/j.watres.2007.07.033.
- [130] T. Mubita, S. Porada, P. Aerts, and A. van der Wal, "Heterogeneous anion exchange membranes with nitrate selectivity and low electrical resistance," *J Memb Sci*, vol. 607, p. 118000, 2020, doi: 10.1016/j.memsci.2020.118000.
- [131] Y. Hu, J. Foster, and T. H. Boyer, "Selectivity of bicarbonate-form anion exchange for drinking water contaminants: Influence of resin properties," *Sep Purif Technol*, vol. 163, pp. 128–139, 2016, doi: 10.1016/j.seppur.2016.02.030.
- [132] H. B. U. Erol, C. N. Hestekin, and J. A. Hestekin, "Effects of resin chemistries on the selective removal of industrially relevant metal ions using wafer-enhanced electrodeionization," *Membranes (Basel)*, vol. 11, no. 1, pp. 1–16, 2021, doi: 10.3390/membranes11010045.
- [133] R. Ou *et al.*, "A sunlight-responsive metal-organic framework system for sustainable water desalination," *Nat Sustain*, 2020.
- [134] S. Zhang, R. Ou, H. Ma, J. Lu, M. M. Banaszak Holl, and H. Wang, "Thermally regenerable metal-organic framework with high monovalent metal ion selectivity," *Chemical Engineering Journal*, vol. 405, no. July 2020, p. 127037, 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.127037.
- [135] H. Ruan, N. Pan, C. Wang, L. Yu, J. Liao, and J. Shen, "Functional UiO-66 Series Membranes with High Perm Selectivity of Monovalent and Bivalent Anions for Electrodialysis Applications," *Ind Eng Chem Res*, vol. 60, no. 10, pp. 4086–4096, Mar. 2021, doi: 10.1021/acs.iecr.0c05992.
- [136] J. Lu *et al.*, "Efficient metal ion sieving in rectifying subnanochannels enabled by metal-organic frameworks," *Nat Mater*, vol. 19, no. 7, pp. 767–774, 2020, doi: 10.1038/s41563-020-0634-7.
- [137] M. Mohammad, M. Lisiecki, K. Liang, A. Razmjou, and V. Chen, "Metal-Phenolic network and metal-organic framework composite membrane for lithium ion extraction," *Appl Mater Today*, vol. 21, 2020, doi: 10.1016/j.apmt.2020.100884.
- [138] E. Rathore, P. Pal, and K. Biswas, "Layered Metal Chalcophosphate (K-MPS-1) for Efficient, Selective, and ppb Level Sequestration of Pb from Water," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 14, pp. 7959–7966, Apr. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b00908.
- [139] B. van der Bruggen, C. Vandecasteele, T. Van Gestel, W. Doyen, and R. Leysen, "A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production," *Environmental Progress*, vol. 22, no. 1, pp. 46–56, 2003, doi: 10.1002/ep.670220116.
- [140] N. Afrasiabi and E. Shahbazali, "RO brine treatment and disposal methods," *Desalination Water Treat*, vol. 35, no. February 2013, pp. 39–53, 2011, doi: 10.5004/dwt.2011.3128.
- [141] NX Filtration, "Direct nanofiltration membranes," 2021. <https://nxfiltration.com/products/nano/> (accessed Oct. 06, 2021).
- [142] S. C. N. Tang, L. Birnhack, Y. Cohen, and O. Lahav, "Selective separation of divalent ions from seawater using an integrated ion-exchange/nanofiltration approach," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 126, no. February, pp. 8–15, 2018, doi: 10.1016/j.cep.2018.02.015.
- [143] C. Tang, M. P. Bondarenko, A. Yaroshchuk, and M. L. Bruening, "Highly selective ion separations based on counter-flow electromigration in nanoporous membranes," *J Memb Sci*, vol. 638, no. May, p. 119684, 2021, doi: 10.1016/j.memsci.2021.119684.
- [144] F. Sheng *et al.*, "Electro-nanofiltration membranes with positively charged polyamide layer for cations separation," *J Memb Sci*, vol. 594, no. September 2019, p. 117453, 2020, doi: 10.1016/j.memsci.2019.117453.

- [145] P. Sarkar, S. Modak, S. Ray, V. Adupa, K. A. Reddy, and S. Karan, "Fast water transport through sub-5 nm polyamide nanofilms: the new upper-bound of the permeance–selectivity trade-off in nanofiltration," *J Mater Chem A Mater*, vol. 9, no. 36, pp. 20714–20724, 2021, doi: 10.1039/D1TA04763A.
- [146] T.-Y. Liu *et al.*, "Ion-Responsive Channels of Zwitterion–Carbon Nanotube Membrane for Rapid Water Permeation and Ultrahigh Mono-/Multivalent Ion Selectivity," *ACS Nano*, vol. 9, no. 7, pp. 7488–7496, Jul. 2015, doi: 10.1021/acsnano.5b02598.
- [147] L. Ouyang, R. Malaisamy, and M. L. Bruening, "Multilayer polyelectrolyte films as nanofiltration membranes for separating monovalent and divalent cations," *J Memb Sci*, vol. 310, no. 1–2, pp. 76–84, 2008, doi: 10.1016/j.memsci.2007.10.031.
- [148] D. Ren, X.-T. Bi, T.-Y. Liu, and X. Wang, "Oligo-ethylene-glycol based thin-film composite nanofiltration membranes for effective separation of mono-/di-valent anions," *J Mater Chem A Mater*, vol. 7, no. 4, pp. 1849–1860, 2019, doi: 10.1039/C8TA09242G.
- [149] R. Kumar, M. Ahmed, S. Ok, B. Garudachari, and J. P. Thomas, "Boron selective thin film composite nanofiltration membrane fabricated via a self-assembled trimesic acid layer at a liquid–liquid interface on an ultrafiltration support," *New Journal of Chemistry*, vol. 43, no. 9, pp. 3874–3883, 2019.
- [150] Y. Qi, L. Zhu, X. Shen, A. Sotto, C. Gao, and J. Shen, "Polythyleneimine-modified original positive charged nanofiltration membrane: Removal of heavy metal ions and dyes," *Sep Purif Technol*, vol. 222, no. November 2018, pp. 117–124, 2019, doi: 10.1016/j.seppur.2019.03.083.
- [151] P. Xu *et al.*, "Nanofiltration technology used for separation of magnesium and lithium from salt lake brine: A survey," *Mater. Rep*, vol. 33, pp. 410–417, 2019.
- [152] K.-H. Choo, D.-J. Kwon, K.-W. Lee, and S.-J. Choi, "Selective Removal of Cobalt Species Using Nanofiltration Membranes," *Environ Sci Technol*, vol. 36, no. 6, pp. 1330–1336, Mar. 2002, doi: 10.1021/es010724q.
- [153] J. Zhang, F. Li, H. Zhang, R. Ding, J. Wang, and W. Li, "Sulfonated Ti3C2Tx lamellar membrane for efficient monovalent anion selectivity," *Desalination*, vol. 510, no. January, p. 115079, 2021, doi: 10.1016/j.desal.2021.115079.
- [154] S. Wei *et al.*, "Monovalent/Divalent salts separation via thin film nanocomposite nanofiltration membrane containing aminated TiO₂ nanoparticles," *J Taiwan Inst Chem Eng*, vol. 112, pp. 169–179, 2020, doi: 10.1016/j.jtice.2020.06.014.
- [155] Y. Li *et al.*, "Preparation of highly selective nanofiltration membranes by moderately increasing pore size and optimizing microstructure of polyamide layer," *J Memb Sci*, vol. 643, no. September 2021, p. 120056, 2022, doi: 10.1016/j.memsci.2021.120056.
- [156] European Commission, "Technology readiness levels (TRL)," *HORIZON 2020 – WORK PROGRAMME 2014-2015 General Annexes, Extract from Part 19 - Commission Decision C*, no. 2014, p. 4995, 2015.
- [157] Nederlandse overheid, *Drinkwaterbesluit - Bijlage A*. 2020.
- [158] W. Song *et al.*, "Nanofiltration desalination of reverse osmosis concentrate pretreated by advanced oxidation with ultrafiltration: Response surface optimization and exploration of membrane fouling," *J Environ Chem Eng*, vol. 9, no. 6, p. 106340, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106340>.
- [159] N. Li, X. Wang, H. Zhang, Z. Zhang, J. Ding, and J. Lu, "Comparing the performance of various nanofiltration membranes in advanced oxidation-nanofiltration treatment of reverse osmosis concentrates," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 26, no. 17, pp. 17472–17481, 2019, doi: 10.1007/s11356-019-05120-2.
- [160] W. Yan, W. Li, F. Liu, M. Zhou, and W. Xing, "Removal of hardness from RO concentrate of paper mill effluents with NF membrane for water reuse," *Desalination Water Treat*, vol. 84, pp. 59–68, 2017, doi: 10.5004/dwt.2017.21051.
- [161] S. Ramaswami, J. Behrendt, and R. Otterpohl, "Comparison of NF-RO and RO-NF for the treatment of mature landfill leachates: A guide for landfill operators," *Membranes (Basel)*, vol. 8, no. 2, 2018, doi: 10.3390/membranes8020017.
- [162] M. E. A. Ali, "Nanofiltration process for enhanced treatment of RO brine discharge," *Membranes (Basel)*, vol. 11, no. 3, 2021, doi: 10.3390/membranes11030212.

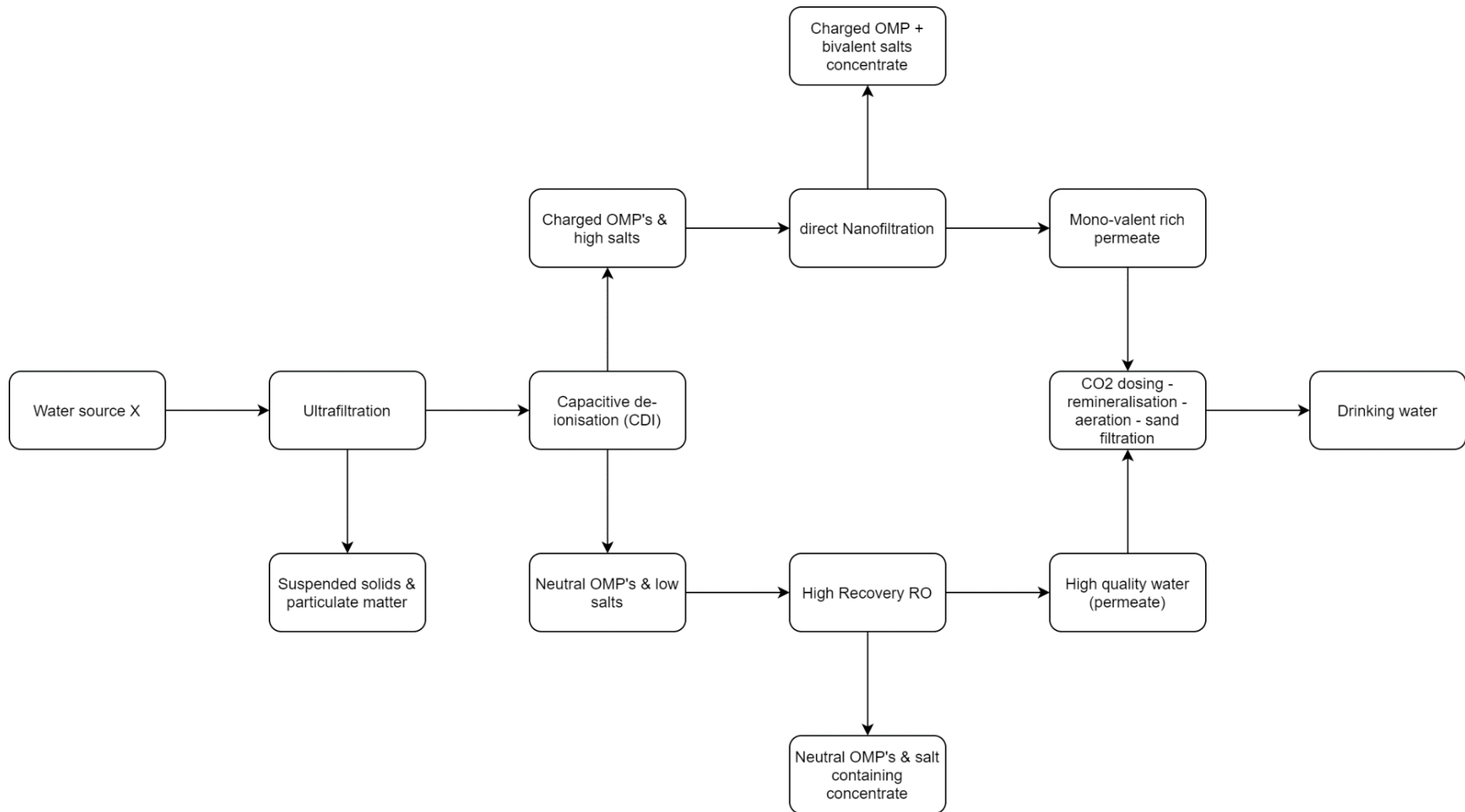
- [163] T.-Y. Liu, C.-K. Li, B. Pang, B. Van der Bruggen, and X.-L. Wang, "Fabrication of a dual-layer (CA/PVDF) hollow fiber membrane for RO concentrate treatment," *Desalination*, vol. 365, pp. 57–69, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.02.020>.
- [164] S. Van Der Poel, "Parting ways – removal of salts and organic micropollutants by direct nanofiltration," 2020.
- [165] D. Diamantidou, "Ionic separation of the IEX spent regenerant using nanofiltration," 2018.
- [166] Nederlandse overheid, "Drinkwaterbesluit," 2018. <https://wetten.overheid.nl/BWBR0030111/2018-07-01> (accessed Sep. 21, 2021).
- [167] L. de Waal, K. G. Zuurbier, and K. J. Raat, "Brackish groundwater as drinking water source (KWR 2020.039)," 2020.
- [168] T. C. G. W. van Dooren, K. G. Zuurbier, K. J. Raat, J. J. G. Zwolsman, and P. H. Dammers, "Hydrogeologische referentiesituatie en voorlopig ontwerp puttenveld brakwaterpilot Scheveningen (Dunea) (KWR 2021.023)," 2021.
- [169] "Pers. comm. Hans Huiting." 2020.
- [170] Europese Unie, "RICHTLIJN (EU) 2020/2184 Kwaliteit van voor menselijke consumptie bestemd water," 2020.
- [171] A. Haidari, "Pers. comm. Amir Haidari (Hatenboer Water)," 2021.

8 Bijlagen

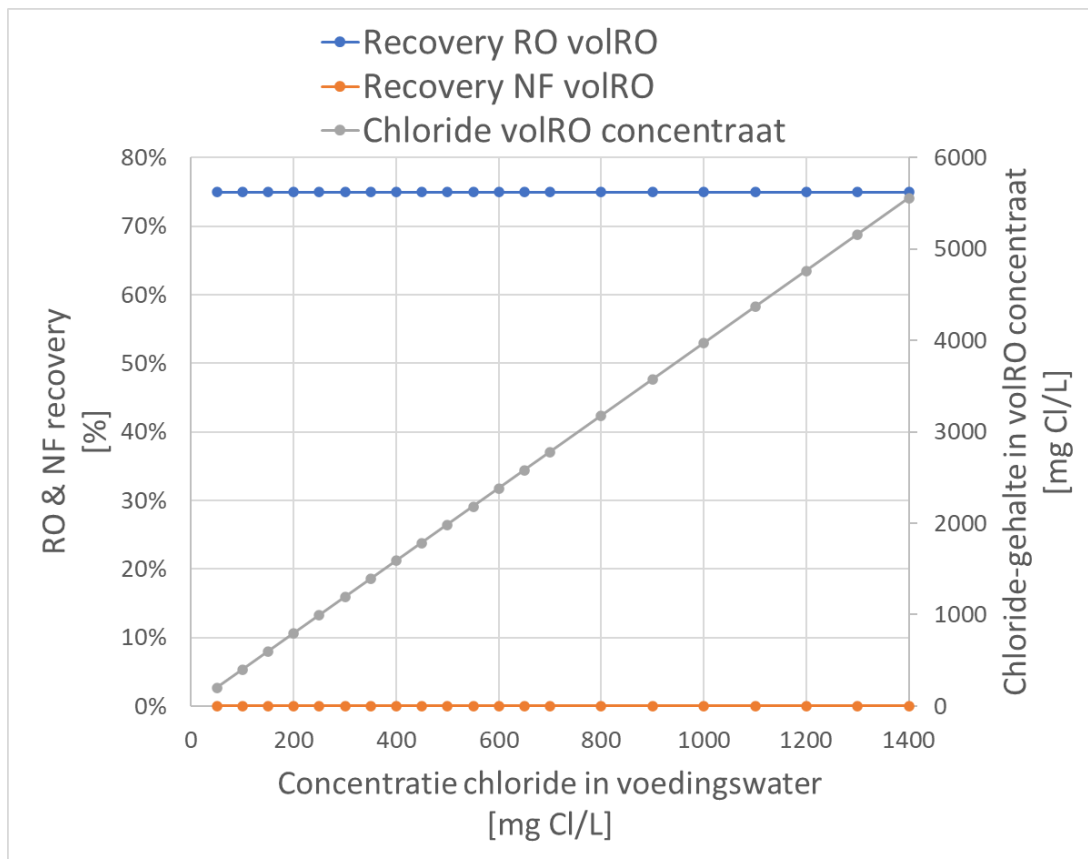
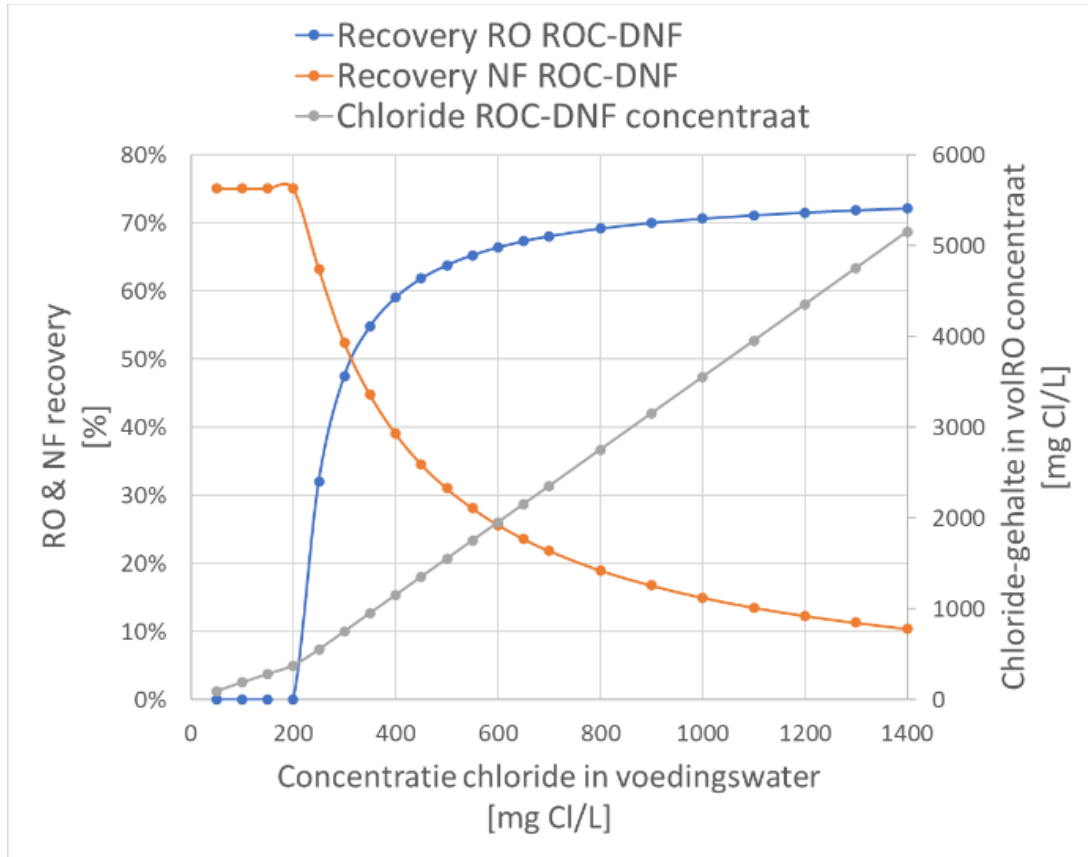
8.1 Conceptuele opzet van de WATER-GEM tool



8.2 Conceptueel zuiverings-schema voor gecombineerde inzet van capacitieve de-ionisatie en het ROC-dNF concept



8.3 Recovery-verloop van ROC-dNF & volstroom RO-concept bij massabalansberekening



8.4 Samenstelling voedingswater, RO-concentraat en IEX-regeneraat

Waterkwaliteitsparameter	Eenheid	Brak grondwater		Duinfiltraat		Oeverfiltraat		Oppervlaktewater			Zoet grondwater	
		RO-con- centraat	Voedings- water	RO-con- centraat	Voedings- water	RO-con- centraat	Voedings- water	RO-con- centraat	Voedings- water	IEX- regeneraat	RO-con- centraat	Voedings- water
aluminium	µg/l Al	5,0	2,5	1075	217	10,5	2	310	62		42	8
ammonium	mg/l NH ₄	5,5	2,8	0,4	0,1	9,8	2,0	1,5	0,3		2,3	0,5
antimoon	µg/l Sb					4,7	1,0	3,2	0,6		5,0	1,0
arseen	µg/l As	10,4	5,2	7,0	1,4	12	2	6,5	1,3		9,3	1,9
barium	µg/l Ba	367	184	163	33	407	82	260	52	28	161	32
boor	µg/l B	437	219,4	251	51	448	90	198	40		269	54
broomaat	µg/l BrO ₃			2,9	0,6	0,7	0,2	4,3	0,9		0,6	0,1
bromide	mg/l Br	37	18,4	0,9	0,2	0,4	0,1	0,5	0,1		0,4	0,1
cadmium	µg/l Cd	0,0	0,0	0,4	0,1	0,5	0,1	0,3	0,1		0,5	0,1
calcium	mg/l Ca	658	331	341	69	397	80	311	63	32	292	59
carbonaat	mg/l CO ₃	10	5	18	4	50	10	18	4	2550	48	10
chloride	mg/l Cl	6423	3228	521	105	361	73	290	58	4375	151	30
chromium	µg/l Cr	0,6	0	5,0	1,0	2,7	0,5	6,9	1,4		3,3	0,7
EGV (elek. geleid.verm., 20 °C)	mS/m	1766	887	328	66	312	63	252	51		200	40
fluoride	mg/l F	0,4	0	0,7	0,1	1,0	0,2	0,8	0,2	2,2	0,7	0,1
fosfaat-ortho	mg/l P	0,9	0,5	0,2	0,0	4,6	0,9	0,3	0,1		1,0	0,2
fosfaat-totaal	mg/l P	0,5	0,3	0,3	0,1			0,5	0,1	1,0	0,1	0,0
ijzer	µg/l Fe	25183	12655	1352	273	18388	3707	6266	1263		17919	3613
kalium	mg/l K	113	57	25	5	22	4	24	5	24	14	3
kobalt	µg/l Co			1,0	0,2	0,9	0,2	2,2	0,4		3,3	0,7
koolstofdioxide	mg/l CO ₂	34	33,8	5,1	5,1	24	24	7,0	7,0		26	26
koper	µg/l Cu	19	9,4	18	4	2,6	0,5	24	5		9,1	1,8
kwik	µg/l Hg	0,0	0,0	0,2	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0		0,1	0,0
lithium	µg/l Li					12	2				20	4
lood	µg/l Pb	2,7	1,4	5,0	1,0	2,4	0,5	5,9	1,2		2,6	0,5

magnesium	mg/l Mg	405	203	55	11	56	11	44	9	9,4	33	7
mangaan	µg/l Mn	1499	753	324	65	2562	517	537	108		917	185
methaan	µg/l	31	30,5			1567	1567	87	87		1963	1963
molybdeen	µg/l Mo	1,5	0,8					7,0	1,4			
natrium	mg/l Na	2973	1494	289	58	217	44	174	35	7100	103	21
nikkel	µg/l Ni	6,0	3,0	9,3	1,9	5,3	1,1	12	2		10,4	2,1
nitraat	mg/l NO ₃	2,9	1,5	25	5	4,9	1,0	39	8	84	15	3
opgelost organisch koolstof (DOC)	mg/l C	7,1	3,5	16	3	14	3	23	5		18	4
seleen	µg/l Se	1,0	0,5	5,0	1,0	2,5	0,5	4,5	0,9		2,7	0,5
silicaat	mg/l Si	19	9	18	4	30	6	18	4	0,3	40	8
strontium	µg/l Sr	5943	2987	2164	436	1735	350	1536	310		1127	227
sulfaat	mg/l SO ₄	711	357	283	57	201	41	219	44	6050	116	23
temperatuur	°C	11	11	13	13	12	12	13	13		12	12
totaal cyanide	µg/l CN			8,3	1,7	9,0	1,8	7,8	1,6		5,0	1,0
totaal organisch koolstof (TOC)	mg/l C	7,3	3,7	8,9	1,8	17	3	32	6		75	15
totale hardheid	mmol/l	50	25,0	11	2	12	2	9,9	2,0		8,7	1,8
vanadium	µg/l V			1,8	0,4	2,6	0,5	8,1	1,6		2,9	0,6
waterstofcarbonaat	mg/l HCO ₃	606	319	836	182	1167	254	821	179	2610	916	199
zilver	µg/l Ag					23	5	1,0	0,2		25	5
zink	µg/l Zn	12	6	37	8	12	2	48	10		25	5
zuurgraad	pH	7,2	7,2	7,9	7,9	7,3	7,3	8,0	8,0	8,9	7,2	7,2
zuurstof	mg/l O ₂	1,8	1,8	5,0	5,0	0,7	0,7	8,6	8,6		1,7	1,7

8.5 Vergelijking ROC-dNF concept & volstroom RO - brak grondwater - 50% recovery

		Brak grondwater 50% overall recovery				Regelgeving	
		Volstroom RO permeaat	ROC-DNF permeaat	Volstroom RO concentraat	ROC-DNF concentraat	Drinkwater besluit	Europese kwaliteit oppervlaktewater
	Recovery RO	50%	0%	50%	0%		
WQ parameter	Recovery NF	0%	50%	0%	50%		
aluminium	µg/l Al	0,0	1,4	5,0	3,7		
ammonium	mg/l NH4	0,3	2,4	5,4	3,2	0,2	1,5
antimoon	µg/l Sb	0,0	0,0	0,0	0,0	5	
arsen	µg/l As	0,1	4,5	10,4	6,0	10	20
barium	µg/l Ba	1,8	99,5	366,6	269,0		200
boor	µg/l B	2,2	187,5	436,5	251,2	500	1000
bromaat	µg/l BrO3	0,0	0,0	0,0	0,0	1	
bromide	mg/l Br	0,2	15,7	36,5	21,0		
cadmium	µg/l Cd	0,0	0,0	0,0	0,0	5	1,5
calcium	mg/l Ca	3,3	231,6	658,4	430,1		
carbonaat	mg/l CO3	0,1	2,7	10,0	7,3		
chloride	mg/l Cl	32,3	2291,8	6423,5	4163,9	150	150
chrom	µg/l Cr	0,0	0,2	0,6	0,5	50	20
EGV (elek. geleid.verm., 20 °C)	mS/m	8,9	479,1	1765,6	1295,4	125	80
fluoride	mg/l F	0,0	0,2	0,4	0,2	1	1
fosfaat-ortho	mg/l P	0,0	0,3	0,9	0,7		0,29
fosfaat-totaal	mg/l P	0,0	0,1	0,5	0,4		0,29
ijzer	µg/l Fe	126,5	6833,5	25182,8	18475,8	0,2	0,3
kalium	mg/l K	0,6	48,5	112,9	65,0		
kobalt	µg/l Co	0,0	0,0	0,0	0,0		
koolstofdioxide	mg/l CO2	33,8	33,8	33,8	33,8		
koper	µg/l Cu	0,1	5,1	18,7	13,7	2000	50
kwik	µg/l Hg	0,0	0,0	0,0	0,0	1	0,3
lithium	µg/l Li	0,0	0,0	0,0	0,0		
lood	µg/l Pb	0,0	0,7	2,7	2,0	10	30
magnesium	mg/l Mg	2,0	77,3	404,8	329,5		
mangaan	µg/l Mn	7,5	406,7	1498,7	1099,6	0,05	0,5
methaan	µg/l	30,5	30,5	30,5	30,5		
molybdeen	µg/l Mo	0,0	0,8	1,5	0,8		
natrium	mg/l Na	14,9	806,7	2972,7	2181,0	150	120
nikkel	µg/l Ni	0,0	3,0	6,0	3,0	20	
nitraat	mg/l NO3	0,0	1,2	2,9	1,7	50	50
opgelost organisch koolstof (DOC)	mg/l C	0,0	1,9	7,1	5,2	0,0	
seleen	µg/l Se	0,0	0,3	1,0	0,7	10	10
silicaat	mg/l Si	0,1	8,1	18,8	10,8		
strontium	µg/l Sr	29,9	1612,7	5943,1	4360,3		
sulfaat	mg/l SO4	3,6	192,9	710,8	521,5	150	100
temperatuur	°C	11,1	11,1	11,1	11,1	25	
totaal cyanide	µg/l CN	0,0	0,0	0,0	0,0		50
totaal organisch koolstof (TOC)	mg/l C	0,0	2,0	7,3	5,4		
totale hardheid	mmol/l	0,2	13,5	49,7	36,5	1	
vanadium	µg/l V	0,0	0,0	0,0	0,0		
waterstofcarbonaat	mg/l HCO3	63,8	272,6	573,9	365,1	60	
zilver	µg/l Ag	0,0	0,0	0,0	0,0		
zink	µg/l Zn	0,1	3,2	11,8	8,6	3000	200
zuurgraad	pH	7,2	7,2	7,2	7,2	7.0 - 9.5	7.0 - 9.0
zuurstof	mg/l O2	1,8	1,8	1,8	1,8	2	5

8.6 Vergelijking ROC-dNF concept & volstroom RO - duinfiltraat - 75% recovery

WQ parameter	Recovery RO	Duinfiltraat 75% overall recovery				Regelgeving	
		Volstroom RO permeaat	ROC-DNF permeaat	Volstroom RO concentraat	ROC-DNF concentraat	Drinkwater besluit	Europese kwaliteit oppervlaktewater
	Recovery NF	75%	0%	75%	0%		
aluminium	µg/l Al	2,2	117,0	860,5	515,9		
ammonium	mg/l NH4	0,0	0,1	0,3	0,1	0,2	1,5
antimoon	µg/l Sb	0,0	0,0	0,0	0,0	5	
arseen	µg/l As	0,0	1,2	5,6	2,0	10	20
barium	µg/l Ba	0,3	17,7	130,2	78,0		200
boor	µg/l B	0,5	43,2	200,6	72,5	500	1000
bromaat	µg/l BrO3	0,0	0,5	2,4	0,9	1	
bromide	mg/l Br	0,0	0,2	0,7	0,3		
cadmium	µg/l Cd	0,0	0,0	0,3	0,2	5	1,5
calcium	mg/l Ca	0,7	48,1	272,8	130,6		
carbonaat	mg/l CO3	0,0	1,9	14,2	8,5		
chloride	mg/l Cl	1,1	74,6	416,9	196,4	150	150
chromium	µg/l Cr	0,0	0,5	4,0	2,4	50	20
EGV (elek. geleid.verm., 20 °C)	mS/m	0,7	35,7	262,4	157,3	125	80
fluoride	mg/l F	0,0	0,1	0,5	0,2	1	1
fosfaat-ortho	mg/l P	0,0	0,0	0,2	0,1		0,29
fosfaat-totaal	mg/l P	0,0	0,0	0,3	0,2		0,29
ijzer	µg/l Fe	2,7	147,2	1082,4	648,9	0,2	0,3
kalium	mg/l K	0,1	4,4	20,2	7,3		
kobalt	µg/l Co	0,0	0,2	0,8	0,3		
koolstofdioxide	mg/l CO2	5,1	5,1	5,1	5,1		
koper	µg/l Cu	0,0	2,0	14,6	8,7	2000	50
kwik	µg/l Hg	0,0	0,0	0,1	0,1	1	0,3
lithium	µg/l Li	0,0	0,0	0,0	0,0		
lood	µg/l Pb	0,0	0,5	4,0	2,4	10	30
magnesium	mg/l Mg	0,1	4,2	44,3	31,9		
mangaan	µg/l Mn	0,7	35,3	259,5	155,6	0,05	0,5
methaan	µg/l	0,0	0,0	0,0	0,0		
molybdeen	µg/l Mo	0,0	0,0	0,0	0,0		
natrium	mg/l Na	0,6	31,5	231,5	138,8	150	120
nikkel	µg/l Ni	0,0	1,9	7,5	1,9	20	
nitraat	mg/l NO3	0,1	4,3	20,1	7,2	50	50
opgelost organisch koolstof (DOC)	mg/l C	0,0	1,7	12,6	7,6	0,0	
seleen	µg/l Se	0,0	0,5	4,0	2,4	10	10
silicaat	mg/l Si	0,0	3,1	14,3	5,2		
strontium	µg/l Sr	4,4	235,5	1731,7	1038,2		
sulfaat	mg/l SO4	0,6	30,9	226,9	136,0	150	100
temperatuur	°C	12,7	12,7	12,7	12,7	25	
totaal cyanide	µg/l CN	0,0	1,4	6,6	2,4		50
totaal organisch koolstof (TOC)	mg/l C	0,0	1,0	7,1	4,3		
totale hardheid	mmol/l	0,0	1,2	9,0	5,4	1	
vanadium	µg/l V	0,0	0,2	1,4	0,9		
waterstofcarbonaat	mg/l HCO3	36,3	155,3	617,7	260,7	60	
zilver	µg/l Ag	0,0	0,0	0,0	0,0		
zink	µg/l Zn	0,1	4,1	29,9	17,9	3000	200
zuurgraad	pH	7,9	7,9	7,9	7,9	7.0 - 9.5	7.0 - 9.0
zuurstof	mg/l O2	5,0	5,0	5,0	5,0	2	5

8.7 Vergelijking ROC-dNF concept & volstroom RO - oeverfiltraat - 75% recovery

WQ parameter		Oeverfiltraat 75% overall recovery				Regelgeving	
		Volstroom RO permeaat	ROC-DNF permeaat	Volstroom RO concentraat	ROC-DNF concentraat	Drinkwater besluit	Europese kwaliteit oppervlaktewater
		Recovery RO	Recovery NF	75%	21%	75%	21%
		75%	21%	75%	21%		
aluminium	µg/l Al	0,0	1,0	8,4	5,3		
ammonium	mg/l NH4	0,2	1,6	7,5	3,3	0,2	1,5
antimoon	µg/l Sb	0,0	0,5	3,8	2,4	5	
arseen	µg/l As	0,0	1,9	9,7	4,0	10	20
barium	µg/l Ba	0,8	40,5	325,7	206,6		200
boor	µg/l B	0,9	70,6	358,9	150,0	500	1000
bromaat	µg/l BrO3	0,0	0,1	0,6	0,2	1	
bromide	mg/l Br	0,0	0,1	0,3	0,1		
cadmium	µg/l Cd	0,0	0,0	0,4	0,2	5	1,5
calcium	mg/l Ca	0,8	51,1	317,4	166,5		
carbonaat	mg/l CO3	0,1	4,9	39,7	25,2		
chloride	mg/l Cl	0,7	47,2	288,9	149,5	150	150
chromium	µg/l Cr	0,0	0,3	2,1	1,4	50	20
EGV (elek. geleid.verm., 20 °C)	mS/m	0,6	31,0	249,4	158,2	125	80
fluoride	mg/l F	0,0	0,1	0,8	0,3	1	1
fosfaat-ortho	mg/l P	0,0	0,5	3,7	2,4		0,29
fosfaat-totaal	mg/l P	0,0	0,0	0,0	0,0		0,29
ijzer	µg/l Fe	37,1	1831,1	14717,9	9335,8	0,2	0,3
kalium	mg/l K	0,0	3,5	17,6	7,3		
kobalt	µg/l Co	0,0	0,1	0,7	0,3		
koolstofdioxide	mg/l CO2	23,9	23,9	23,9	23,9		
koper	µg/l Cu	0,0	0,3	2,1	1,3	2000	50
kwik	µg/l Hg	0,0	0,0	0,1	0,1	1	0,3
lithium	µg/l Li	0,0	1,9	9,5	4,0		
lood	µg/l Pb	0,0	0,2	1,9	1,2	10	30
magnesium	mg/l Mg	0,1	3,9	44,6	33,2		
mangaan	µg/l Mn	5,2	255,2	2051,0	1301,0	0,05	0,5
methaan	µg/l	1567,0	1567,0	1567,0	1567,0		
molybdeen	µg/l Mo	0,0	0,0	0,0	0,0		
natrium	mg/l Na	0,4	21,6	173,8	110,2	150	120
nikkel	µg/l Ni	0,0	1,0	4,2	1,3	20	
nitraat	mg/l NO3	0,0	0,8	4,0	1,7	50	50
opgelost organisch koolstof (DOC)	mg/l C	0,0	1,4	11,1	7,1	0,0	
seleen	µg/l Se	0,0	0,2	2,0	1,3	10	10
silicaat	mg/l Si	0,1	4,7	24,1	10,1		
strontium	µg/l Sr	3,5	172,8	1388,6	880,8		
sulfaat	mg/l SO4	0,4	20,1	161,2	102,3	150	100
temperatuur	°C	12,1	12,1	12,1	12,1	25	
totaal cyanide	µg/l CN	0,0	1,4	7,2	3,0		50
totaal organisch koolstof (TOC)	mg/l C	0,0	1,7	13,4	8,5		
totale hardheid	mmol/l	0,0	1,2	9,8	6,2	1	
vanadium	µg/l V	0,0	0,3	2,1	1,3		
waterstofcarbonaat	mg/l HCO3	50,8	203,7	862,9	404,2	60	
zilver	µg/l Ag	0,0	3,7	18,6	7,8		
zink	µg/l Zn	0,0	1,2	9,8	6,2	3000	200
zuurgraad	pH	7,3	7,3	7,3	7,3	7.0 - 9.5	7.0 - 9.0
zuurstof	mg/l O2	0,7	0,7	0,7	0,7	2	5

8.8 Vergelijking ROC-dNF concept & volstroom RO - oppervlaktewater - 75% recovery

WQ parameter		Oppervlaktewater 75% overall recovery				Regelgeving	
		Volstroom RO permeaat	ROC-DNF permeaat	Volstroom RO concentraat	ROC-DNF concentraat	Drinkwater besluit	Europese kwaliteit oppervlaktewater
	Recovery RO	75%	0%	75%	0%		
	Recovery NF	0%	0%	0%	0%		
aluminium	µg/l Al	0,6	22,8	247,9	181,4		
ammonium	mg/l NH4	0,0	0,2	1,2	0,7	0,2	1,5
antimoon	µg/l Sb	0,0	0,2	2,5	1,8	5	
arseen	µg/l As	0,0	0,7	5,2	3,0	10	20
barium	µg/l Ba	0,5	19,1	208,3	152,5		200
boor	µg/l B	0,4	22,9	158,5	91,0	500	1000
bromaat	µg/l BrO3	0,0	0,5	3,5	2,0	1	
bromide	mg/l Br	0,0	0,1	0,4	0,2		
cadmium	µg/l Cd	0,0	0,0	0,3	0,2	5	1,5
calcium	mg/l Ca	0,6	29,5	248,8	162,1		
carbonaat	mg/l CO3	0,0	1,4	14,7	10,8		
chloride	mg/l Cl	0,6	27,9	232,0	150,0	150	150
chromium	µg/l Cr	0,0	0,5	5,5	4,0	50	20
EGV (elek. geleid.verm., 20 °C)	mS/m	0,5	18,6	202,1	147,9	125	80
fluoride	mg/l F	0,0	0,1	0,7	0,4	1	1
fosfaat-ortho	mg/l P	0,0	0,0	0,2	0,2		0,29
fosfaat-totaal	mg/l P	0,0	0,0	0,4	0,3		0,29
ijzer	µg/l Fe	12,6	460,9	5015,0	3670,2	0,2	0,3
kalium	mg/l K	0,0	2,8	19,5	11,2		
kobalt	µg/l Co	0,0	0,2	1,7	1,0		
koolstofdioxide	mg/l CO2	7,0	7,0	7,0	7,0		
koper	µg/l Cu	0,0	1,8	19,4	14,2	2000	50
kwik	µg/l Hg	0,0	0,0	0,1	0,1	1	0,3
lithium	µg/l Li	0,0	0,0	0,0	0,0		
lood	µg/l Pb	0,0	0,4	4,7	3,5	10	30
magnesium	mg/l Mg	0,1	2,3	34,9	28,4		
mangaan	µg/l Mn	1,1	39,5	430,1	314,7	0,05	0,5
methaan	µg/l	87,0	87,0	87,0	87,0		
molybdeen	µg/l Mo	0,0	0,9	5,6	2,8		
natrium	mg/l Na	0,4	12,8	139,6	102,2	150	120
nikkel	mg/l Ni	0,0	1,7	9,8	4,9	20	
nitraat	mg/l NO3	0,1	4,5	31,4	18,0	50	50
opgelost organisch koolstof (DOC)	mg/l C	0,0	1,7	18,3	13,4	0,0	
seleen	µg/l Se	0,0	0,3	3,6	2,6	10	10
silicaat	mg/l Si	0,0	2,1	14,6	8,4		
strontium	µg/l Sr	3,1	113,0	1229,3	899,7		
sulfaat	mg/l SO4	0,4	16,1	175,1	128,2	150	100
temperatuur	°C	12,8	12,8	12,8	12,8	25	
totaal cyanide	µg/l CN	0,0	0,9	6,3	3,6		50
totaal organisch koolstof (TOC)	mg/l C	0,1	2,4	25,7	18,8		
totale hardheid	mmol/l	0,0	0,7	7,9	5,8	1	
vanadium	µg/l V	0,0	0,6	6,5	4,7		
waterstofcarbonaat	mg/l HCO3	35,7	115,4	607,1	368,0	60	
zilver	µg/l Ag	0,0	0,1	0,8	0,5		
zink	µg/l Zn	0,1	3,5	38,4	28,1	3000	200
zuurgraad	pH	8,0	8,0	8,0	8,0	7.0 - 9.5	7.0 - 9.0
zuurstof	mg/l O2	8,6	8,6	8,6	8,6	2	5

8.9 Vergelijking ROC-dNF concept & volstroom RO – zoet grondwater - 75% recovery

WQ parameter		Zoet oppervlaktewater 75% overall recovery				Regelgeving	
		Volstroom RO permeaat	ROC-DNF permeaat	Volstroom RO concentraat	ROC-DNF concentraat	Drinkwater besluit	Europese kwaliteit oppervlaktewater
	Recovery RO	0%	0%	0%	0%		
	Recovery NF	0%	0%	0%	0%		
aluminium	µg/l Al	0,1	4,6	33,7	20,2		
ammonium	mg/l NH4	0,0	0,4	1,7	0,7	0,2	1,5
antimoon	µg/l Sb	0,0	0,5	4,0	2,4	5	
arseen	µg/l As	0,0	1,6	7,4	2,7	10	20
barium	µg/l Ba	0,3	17,5	128,6	77,1		200
boor	µg/l B	0,5	46,4	215,4	77,9	500	1000
bromaat	µg/l BrO3	0,0	0,1	0,5	0,2	1	
bromide	mg/l Br	0,0	0,1	0,3	0,1		
cadmium	µg/l Cd	0,0	0,1	0,4	0,2	5	1,5
calcium	mg/l Ca	0,6	41,3	234,0	112,0		
carbonaat	mg/l CO3	0,1	5,2	38,5	23,1		
chloride	mg/l Cl	0,3	21,6	120,5	56,8	150	150
chromium	µg/l Cr	0,0	0,4	2,7	1,6	50	20
EGV (elek. geleid.verm., 20 °C)	mS/m	0,4	21,7	159,9	95,8	125	80
fluoride	mg/l F	0,0	0,1	0,6	0,2	1	1
fosfaat-ortho	mg/l P	0,0	0,1	0,8	0,5		0,29
fosfaat-totaal	mg/l P	0,0	0,0	0,1	0,0		0,29
ijzer	µg/l Fe	36,1	1950,8	14342,2	8598,1	0,2	0,3
kalium	mg/l K	0,0	2,5	11,6	4,2		
kobalt	µg/l Co	0,0	0,6	2,7	1,0		
koolstofdioxide	mg/l CO2	26,3	26,3	26,3	26,3		
koper	µg/l Cu	0,0	1,0	7,3	4,4	2000	50
kwik	µg/l Hg	0,0	0,0	0,1	0,1	1	0,3
lithium	µg/l Li	0,0	3,5	16,3	5,9		
lood	µg/l Pb	0,0	0,3	2,1	1,3	10	30
magnesium	mg/l Mg	0,1	2,5	26,4	19,0		
mangaan	µg/l Mn	1,8	99,8	733,8	439,9	0,05	0,5
methaan	µg/l	1962,7	1962,7	1962,7	1962,7		
molybdeen	µg/l Mo	0,0	0,0	0,0	0,0		
natrium	mg/l Na	0,2	11,2	82,4	49,4	150	120
nikkel	µg/l Ni	0,0	2,1	8,3	2,1	20	
nitraat	mg/l NO3	0,0	2,5	11,7	4,2	50	50
opgelost organisch koolstof (DOC)	mg/l C	0,0	1,9	14,3	8,6	0,0	
seleen	µg/l Se	0,0	0,3	2,2	1,3	10	10
silicaat	mg/l Si	0,1	6,9	32,1	11,6		
strontium	µg/l Sr	2,3	122,7	902,3	540,9		
sulfaat	mg/l SO4	0,2	12,7	93,0	55,8	150	100
temperatuur	°C	11,5	11,5	11,5	11,5	25	
totaal cyanide	µg/l CN	0,0	0,9	4,0	1,5		50
totaal organisch koolstof (TOC)	mg/l C	0,2	8,2	60,3	36,1		
totale hardheid	mmol/l	0,0	0,9	7,0	4,2	1	
vanadium	µg/l V	0,0	0,3	2,3	1,4		
waterstofcarbonaat	mg/l HCO3	39,8	170,3	677,0	285,7	60	
zilver	µg/l Ag	0,0	4,2	19,7	7,1		
zink	µg/l Zn	0,1	2,7	20,0	12,0	3000	200
zuurgraad	pH	7,2	7,2	7,2	7,2	7.0 - 9.5	7.0 - 9.0
zuurstof	mg/l O2	1,7	1,7	1,7	1,7	2	5