

AdOx verwijdert medicijnresten

van der Hoek, J.P.; Heijman, Sebastiaan; Fu, Mingyan ; Jiang, N.; Rietveld, L.C.; Doekhi-Bennani, Y.

Publication date

2022

Document Version

Final published version

Published in

Land + Water: vakblad voor civiel- en milieutechniek

Citation (APA)

van der Hoek, J. P., Heijman, S., Fu, M., Jiang, N., Rietveld, L. C., & Doekhi-Bennani, Y. (2022). AdOx verwijdert medicijnresten. *Land + Water: vakblad voor civiel- en milieutechniek*, 2022(1/2), 22-24.

Important note

To cite this publication, please use the final published version (if applicable).
Please check the document version above.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download, forward or distribute the text or part of it, without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license such as Creative Commons.

Takedown policy

Please contact us and provide details if you believe this document breaches copyrights.
We will remove access to the work immediately and investigate your claim.



AdOx verwijderd medicijnresten

AdOx is een combinatie van een adsorptieproces en een oxidatietechniek. Een veelbelovende technologie om medicijnresten uit afvalwater te halen. En winnaar van de Waterinnovatieprijs 2021, categorie Gezond Water en Gezonde Bodem.

Aanwezigheid van medicijnresten en organische microverontreinigingen (afgekort als OMV's) in afvalwater en oppervlaktewater is een probleem. Zij bedreigen uiteindelijk de drinkwaterbronnen. In Nederland bereikt minstens 190 ton medicijnresten het oppervlaktewater. Dat zijn deels geneesmiddelen die in ziekenhuizen en zorginstellingen worden gebruikt, maar het overgrote deel (meer dan 80 procent) komt uit huishoudens. De conventionele afvalwaterzuivering verwijderd deze verbindingen in zeer beperkte mate. De geneesmiddelen bereiken via het effluent dus het oppervlaktewater, en hebben dan een nadelig effect op de aquatische kwaliteit van het ontvangende oppervlaktewater en kunnen een bedreiging vormen voor de innamepunten van oppervlaktewater voor de bereiding van drinkwater.

In Nederland is in 2017 is een uitgebreide inventarisatie uitgevoerd naar beschikbare technieken voor verwijdering van organische microverontreinigingen, specifiek geneesmiddelen, uit afvalwater. Beschikbare technieken zijn onder andere adsorptie aan actieve kool, oxidatie met ozon en verwijdering met membranen. Die beschikbare technieken hebben echter nadelen zoals hoge kosten, een hoge CO₂-footprint door hoog energie- en/of chemicaliëngebruik, productie van reststoffen zoals een concentraat in geval van membraan-

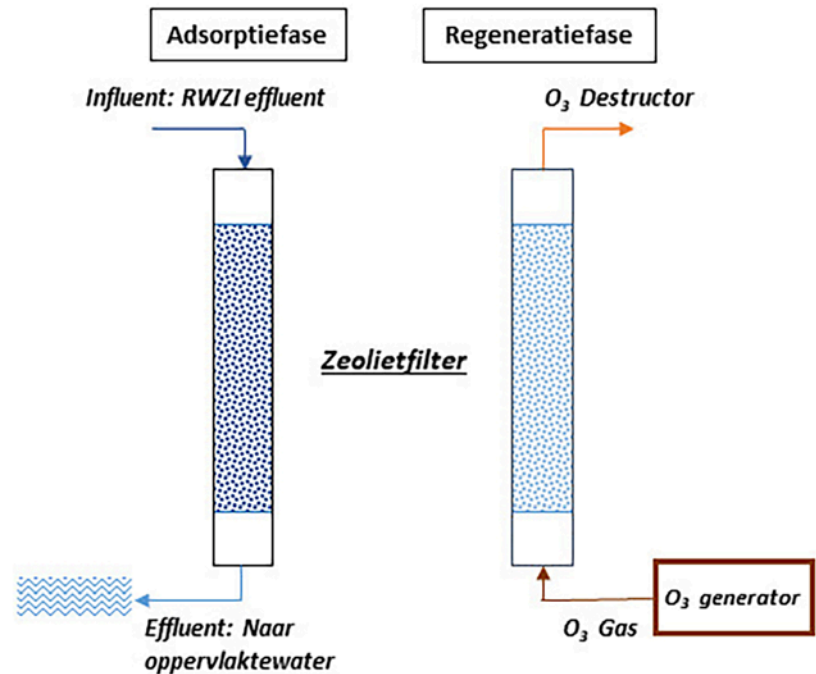
IN 'T KORT - AdOx

AdOx is een combinatie van een adsorptieproces en een oxidatietechniek

OMV's worden verwijderd door adsorptie aan synthetische zeolieten

Gebruik van zeolietpoeder is bekend, maar zeolietkorrels zijn nieuw

De zeolietkorrels kunnen goed geregeneerd worden met ozongas



Het principe van AdOx: adsorptie van OMV's in een zeolietfilter, en regeneratie van een verzadigd zeolietfilter met ozongas.

filtratie, en de vorming van schadelijke bijproducten in het geval van ozonisatie. In dat laatste is vooral de vorming van bromaat tijdens ozonisatie van belang: RIVM stelt een richtwaarde voor van maximaal 50 µg/l in oppervlaktewater en 1 µg/l nabij drinkwater innamepunten. Dat kan de toepassing van ozonisatie beperken. Stowa en het Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat financieren onderzoeken naar nieuwe veelbelovende verwijderingstechnieken die deze nadelen minder of niet hebben: het Innovatieprogramma Microverontreinigingen uit rwzi-afvalwater IPMV. Eén van die technologieën is AdOx: een combinatie van een adsorptieproces en een oxidatietechniek.

Veelbelovend concept

AdOx is gebaseerd op het gebruik van synthetische zeolieten voor de adsorptie van OMV's uit effluent van een rwzi, en regeneratie van verzadigde zeolieten met ozongas. De technologie kent drie hoofdkenmerken. Het eerste kenmerk is dat OMV's uit het effluent van een rwzi worden verwijderd door adsorptie aan synthetische zeolieten. Synthetische zeolieten, die bestaan uit een kristallijne structuur van aluminiumsilicaten, kunnen zeer selectief OMV's uit water verwijderen. Door de uniforme afmetingen van de microporiën adsorberen ze slechts in zeer beperkte mate andere organische stof,

aanwezig in het te behandelen rwzi-effluent ('background organic matter'; BOM). Dat is een groot voordeel ten opzichte van het gebruik van actieve kool als adsorbens: actieve kool adsorbeert ook BOM hetgeen de beschikbare adsorptiecapaciteit voor OMV's sterk vermindert. Een ander voordeel is dat de selectiviteit van zeolieten voor OMV's is te sturen door de silica-aluminium-verhouding in de zeolietstructuur aan te passen. Er zijn zeolieten op de markt met verschillende silica-aluminium-verhouding. Dit biedt mogelijkheden de juiste zeolieten te kiezen voor specifieke verontreinigingen en/of mengsels van zeolieten te gebruiken met een nog betere verwijdering van specifieke geneesmiddelen of organische microverontreinigingen tot gevolg.

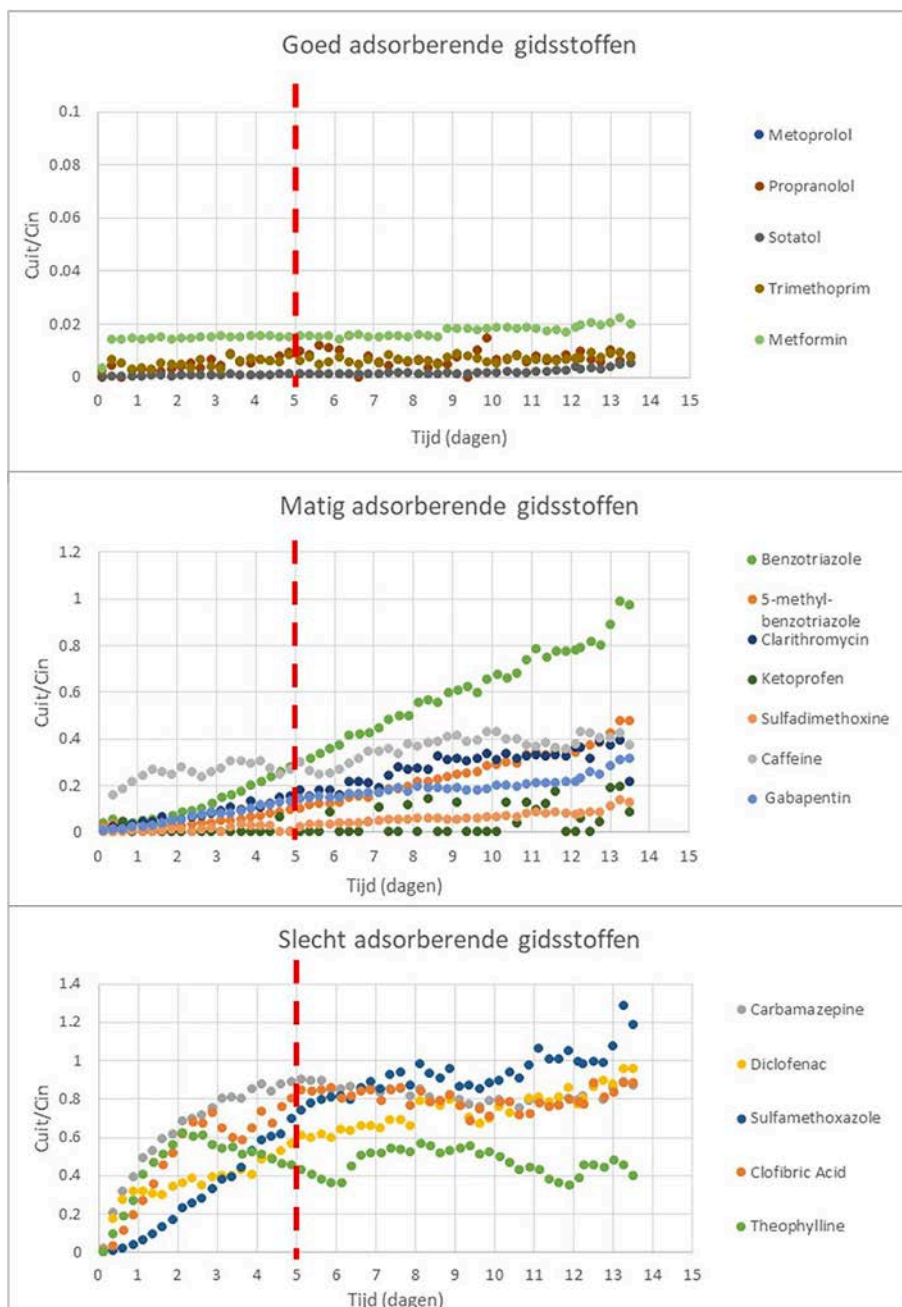
Het tweede kenmerk is dat de zeolieten toegepast worden als korrels met een diameter van ca. 1 mm en een lengte van ca. 2-3 mm: daardoor is een filter te gebruiken als nabehandeling van het rwzi-effluent, met in dat filter de zeolietkorrels als adsorbent. Het derde kenmerk is dat een verzadigd zeolietfilter is te regenereren met ozongas. Zeolieten zijn na een bepaalde tijd verzadigd met geadsorbeerde OMV's. Dan is regeneratie nodig. In AdOx gebeurt dat door ozongas door een zeolietfilter te leiden. Het ozongas oxideert de geadsorbeerde verontreinigingen waardoor de adsorptieplaatsen weer beschikbaar komen.

Na regeneratie kan het zeolietfilter weer ingezet worden voor de verwijdering van OMV's uit het rwzi-effluent. Actieve kool wordt thermisch geregenereerd wat zeer veel energie vraagt, en dus een hoge CO₂-footprint kent. Regeneratie van zeolieten met ozon heeft een veel lagere CO₂-footprint. Doordat de zeolieten geen BOM adsorberen is er alleen ozon nodig voor de oxidatie van OMV's. Dat is een voordeel ten opzichte van directe ozonisatie van afvalwater: een lager ozonverbruik. Ozonisatie kan leiden tot de vorming van bijproducten en bromaat, die schadelijk zijn voor het ontvangende oppervlaktewater en effecten kunnen hebben op de eco-toxiciteit.

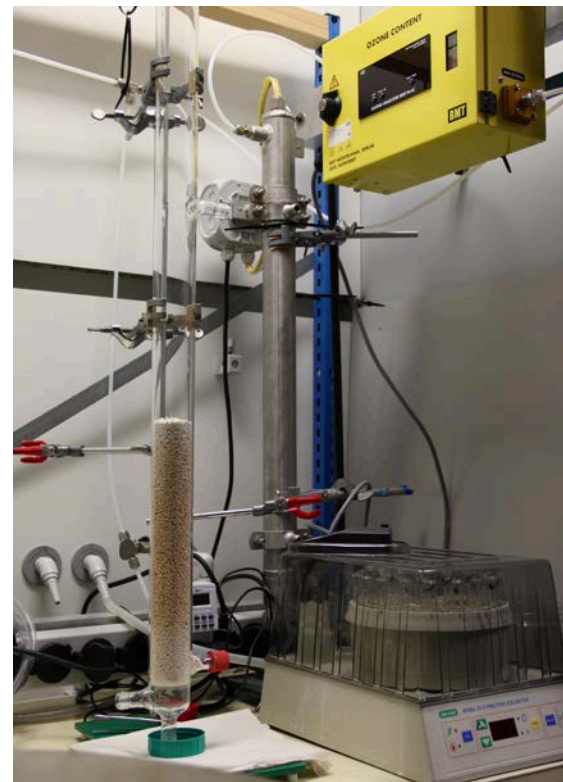
Doordat in het AdOx proces de ozonisatie niet direct plaatsvindt in het afvalwater, treedt dit niet op bij AdOx: het te zuiveren rwzi-effluent stroomt door een zeolietfilter en is niet in direct contact met ozon, waardoor er geen schadelijke verbindingen worden gevormd in het rwzi-effluent die geloosd zouden worden op het oppervlaktewater.

Proof of principle

AdOx heeft twee concrete innovaties. Gebruik van zeolietpoeder is bekend, maar het gebruik van zeoliet in de vorm van korrels is nieuw. Daar is nog geen ervaring mee. Regeneratie van zeolieten is bekend, bijvoorbeeld met



Verwijdering van OMV's met AdOx.



AdOx-laboratoriumopstelling voor onderzoek naar adsorptie en regeneratie. De zeolietkorrels zijn zichtbaar in de transparante kolom.

zoutoplossingen, maar de directe regeneratie van zeolieten met ozongas is nieuw. Dat is de reden dat er de afgelopen drie jaar een intensief laboratoriumonderzoek is uitgevoerd met als drie belangrijkste vragen:

- Is het mogelijk sterke korrels te maken van zeolietpoeder?
- Als de korrels toegepast worden in een filter, verwijdert zo'n zeolietfilter dan inderdaad OMV's uit rwzi-effluent?
- Kunnen de zeolietkorrels, als ze verzadigd zijn en hun maximale adsorptiecapaciteit hebben bereikt, inderdaad direct geregenereerd worden met ozongas door ozongas door het filter te leiden?

In een onderzoek uitgevoerd aan de Technische Universiteit Delft, is op alle drie de vragen een antwoord gekregen. Het onderzoek vond plaats in het onderzoeksprogramma 'Contaminants of emerging concern in the water cycle' en is gefinancierd geweest door de Nederlandse Organisatie voor Wetenschappelijk Onderzoek (NWO), Topsector Water & Maritiem, het kennisinstituut KWR Water Research, en Stowa.

Gidsstoffen

Sterke en slijtvaste korrels zijn te produceren door 85 procent zeolietpoeder en 15 procent bentoniet, als bindmiddel, te mengen met water. Van de 'pasta' kunnen dan met een

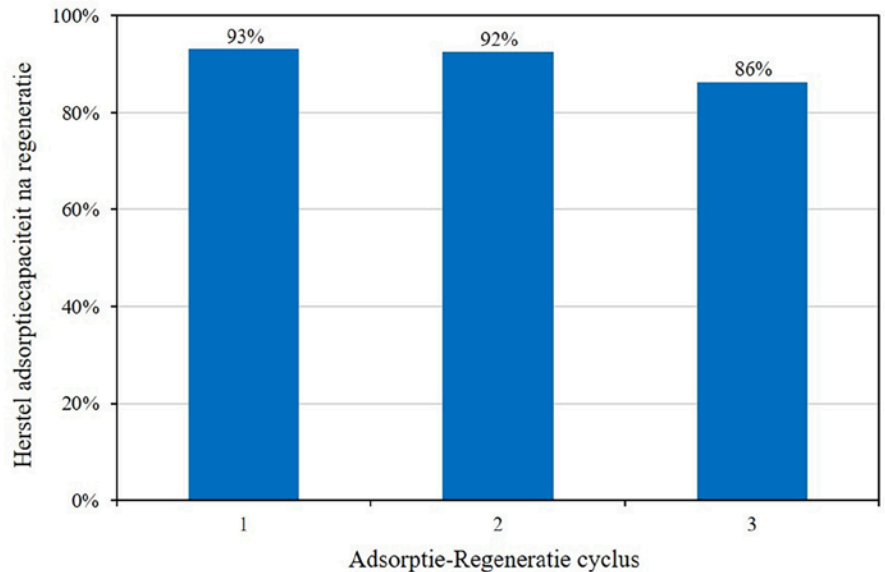
extruder korrels geperst worden. Na drogen van deze korrels bij 105 °C en calcineren bij 850-950 °C gedurende twee uur ontstaan sterke, slijtvaste korrels die in een filter toegepast kunnen worden.

Als deze korrels in een filter worden toegepast, blijken de OMV's goed verwijderd te worden. Door een filter met een bedhoogte van 20 cm en een diameter van 4 cm werd effluent geleid van de rwzi Horstermeer. De contacttijd van het effluent met het filtermateriaal ('EBCT', Empty Bed Contact Time) was zeer kort, slechts 6 minuten. Bij filtratie door een bed met actieve kool wordt al snel uitgegaan van een contacttijd van 20 minuten. Aan dit effluent zijn vooraf geneesmiddelen en organische microverontreinigingen gedoseerd, in een concentratie van 4-5 µg/l. Daarbij is uitgegaan van de lijst van achttien 'gidsstoffen' die Stowa en het Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat hanteren. De eis die gesteld wordt aan een techniek is dat tenminste zeven gidsstoffen voor meer dan 70 procent worden verwijderd. In het AdOx-onderzoek is onderscheid gemaakt tussen goed adsorberende gidsstoffen, matig adsorberende gidsstoffen, en slecht adsorberende gidsstoffen, waarvoor een gemiddelde verwijdering van respectievelijk >98 procent, >85 procent en >55 procent werd vastgesteld bij een looptijd (tijdsduur tussen twee regeneraties) van vijf dagen. Daarmee werd ruimschoots voldaan aan het criterium van tenminste 70 procent verwijdering voor zeven gidsstoffen.

Uiteindelijk moest worden aangetoond dat de zeolietkorrels geregeneerd kunnen worden met ozongas en dat na achtereenvolgende adsorptie-regeneratie cycli geen verlies van adsorptiecapaciteit optreedt. Dit is onderzocht voor de verschillende gidsstoffen, met dezelfde opstelling die gebruikt is voor de adsorptie experimenten. Eerst werd een filter gedraineerd en gedroogd, daarna werd ozongas door het filter geleid (90 mg/l) gedurende 3 uur. Gedurende drie opeenvolgende adsorptie – regeneratie cycli treedt vrijwel geen verlies van adsorptiecapaciteit op. Uit recent onderzoek is gebleken dat ook na zeven adsorptie – regeneratie cycli de adsorptiecapaciteit voor meer dan 85 procent behouden blijft.

Veel voordelen

Met AdOx is een goede verwijdering te realiseren van OMV's uit rwzi-effluent. Opgeloste organische stof wordt vrijwel niet



Adsorptiecapaciteit van een zeolietfilter voor acetaminophen (ACE) gedurende drie opeenvolgende adsorptie-regeneratie cycli.

geadsorbeerd door de zeolietkorrels. Daardoor wordt het ozongas zeer efficiënt gebruikt tijdens de regeneratie: er wordt geen ozongas 'verspild' aan de oxidatie van BOM. Omdat de oxidatie van de OMV's niet direct in het rwzi-effluent plaatsvindt, is er geen lozing van schadelijke oxidatie-bijproducten en bromaat op het oppervlaktewater. Zeer korte contacttijden zijn mogelijk, waardoor de filters klein kunnen zijn en regeneratie met ozongas op de rwzi kan plaatsvinden. Transport van zeolietmateriaal naar een regeneratie installatie, zoals het geval is met actieve kool dat getransporteerd wordt naar een externe fabriek voor reactivatie, is dus niet nodig. Zo blijkt dat AdOx een kosteneffectieve en duurzame techniek is voor verwijdering van OMV's uit afvalwater.

Vier criteria

De voordelen zijn gekwantificeerd aan de hand van de 'IPMV-criteria': een set van vier criteria die Stowa en I&W gebruiken om verschillende technologieën te vergelijken en te evalueren. De vier criteria zijn CO₂-footprint, kosten, verwijderingsrendement gidsstoffen en reductie ecotoxicologische risico's. Daarbij wordt voor nieuwe technologieën een vergelijking gemaakt met drie technieken die momenteel beschikbaar zijn: PACAS (dosering actieve poederkool in een actief slib tank), Ozon + Zandfiltratie (eerst oxidatie van rwzi-effluent met ozon, daarna filtratie over een zandfilter) en GAK (filtratie van rwzi-effluent door een filter gevuld met

actieve korrelkool).

Het blijkt dat AdOx zeer goed presteert ten opzichte van de referentietechnieken. Vooral de CO₂-footprint blijkt aanzienlijk lager te zijn dan die van de andere technieken, bij gelijke kosten ten opzichte van Ozon + Zandfiltratie en GAK. Voor de reductie van ecotoxicologische effecten is een voorzichtige schatting gemaakt. Gezien het feit dat met AdOx geen bijproducten ontstaan, zal de reductie waarschijnlijk aanzienlijk hoger zijn dan 50 procent. Een zeer aantrekkelijke eigenschap van AdOx is natuurlijk dat ondanks het gebruik van ozon er geen bromaatprobleem wordt gecreëerd. In een vervolgonderzoek gaat in 2022 een AdOx-proefinstallatie van start. Op de rwzi Leiden-Noord van Hoogheemraadschap Rijnland wordt een kleine installatie geplaatst met een capaciteit van 0,5 m³/uur. In dat onderzoek zal AdOx zich onder praktijkcondities moeten bewijzen

Verantwoording

Het laboratoriumonderzoek is uitgevoerd als onderdeel van het programma 'Contaminants of emerging concern in the water cycle' van NWO, Topsector Water & Maritiem, KWR en Stowa (NWO-project 15756). Het pilot onderzoek gaat uitgevoerd worden in het kader van het IPMV programma van Stowa en het Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat. In het project participeren Waterschap de Dommel, Waternet, Hoogheemraadschap Rijnland, Hoogheemraadschap Delfland, Xylem Water Solutions Nederland en Witteveen + Bos.

Jan Peter van der Hoek is professor Drinking Water Engineering; Bas Heijman is associate professor Water Technology; Mingyan Fu is PhD-candidate; Nessia Fausta is PDEng-candidate; Nan Jiang is postdoctoraal onderzoeker; Luuk Rietveld is professor Drinking Water & Urban Water Cycle Technology (allen aan TU Delft); Yasmina Doekhi-Bennani is researcher bij Nijhuis Saur Industries.

IPMV-criterium	Eenheid	PACAS	Ozon + Zandfilter	GAK	AdOx EBCT 5 min
CO ₂ footprint	g CO ₂ /m ³	116	119	325	65
Kosten	€/m ³	0,05	0,17	0,26	0,13-0,17
Verwijderingsrendement gidsstoffen	%	70-75	80-85	80-85	80-85
Reductie ecotoxicologische risico's	%	≥50	≥50	≥50	>50

Prestatie van AdOx in vergelijking met andere technieken voor verwijdering OMV's uit afvalwater.