

## Nieuw adsorptiemateriaal lijkt zeer geschikt voor rwzi's

Schijfsma, Hidde; de Jong , Coen; van der Hoek, Jan Peter; Cassou, Frank

**Publication date**

2018

**Document Version**

Final published version

**Published in**

Land + Water: vakblad voor civiel- en milieutechniek

**Citation (APA)**

Schijfsma, H., de Jong , C., van der Hoek, J. P., & Cassou, F. (2018). Nieuw adsorptiemateriaal lijkt zeer geschikt voor rwzi's. *Land + Water: vakblad voor civiel- en milieutechniek*, 58(7/8), 24-26.

**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.

***Green Open Access added to TU Delft Institutional Repository***

***'You share, we take care!' – Taverne project***

**<https://www.openaccess.nl/en/you-share-we-take-care>**

Otherwise as indicated in the copyright section: the publisher is the copyright holder of this work and the author uses the Dutch legislation to make this work public.



# Nieuw adsorptiemateriaal lijkt zeer geschikt voor rwzi's

Recentelijk is in het lab van professor Will Dichtel van Cornell University (Ithaca, New York) een nieuw adsorptiemateriaal ontwikkeld voor de verwijdering van microverontreinigingen. Deze unieke poreuze cyclodextrine polymeren (P-CDPs) kunnen een breed scala aan organische microverontreinigingen (in relevante concentraties) verwijderen en hebben daarnaast gunstige levenscycluskosten. En zijn dus zeer geschikt voor de toepassing in afvalwaterzuivering. P-CDP adsorptiemateriaal wordt op dit moment gecommmercialiseerd door materiaal- en technologiebedrijf CycloPure onder de naam van High-Affinity Cyclodextrin Polymers (HACP's).

De toename van de hoeveelheid microverontreinigingen in de watercyclus en de bijkomende impact van deze stoffen op het ecosysteem en de menselijke gezondheid leiden in toenemende mate tot bezorgdheid. Microverontreinigingen bestaan uit een breed scala aan organische en anorganische stoffen. De focus van dit project ligt op de organische stoffen, denk hierbij aan medicijnen, verzorgingsproducten, pesticiden en industriële chemicaliën,

## IN 'T KORT - Adsorptiemateriaal

De microverontreinigingen in de watercyclus leiden tot bezorgdheid

De ontwikkeling van innovatieve technologieën is dus essentieel

Recentelijk is een nieuw adsorptiemateriaal ontwikkeld

De HACP's kunnen een scala organische microverontreinigingen verwijderen



Waterorganismen, zoals kikkers, kunnen last hebben van microverontreinigingen in het water.

zoals PFASs en GenX-stoffen. Conventionele waterzuiveringen zijn vooral ontworpen voor het verwijderen van macroverontreinigingen (organisch materiaal en nutriënten). De huidige generatie zuiveringen verwijderen organische microverontreinigingen daardoor onvoldoende. Hierdoor kunnen verschillende soorten microverontreinigingen via het effluent van afvalwaterzuiveringen in het oppervlaktewater terecht komen, waar flora en fauna er negatieve effecten van kunnen ondervinden. Kosteneffectieve en duurzame technologieën voor de verwijdering van microverontreiniging zijn daarom van groot belang. Op dit moment lopen er in Nederland veel onderzoeks- en implementatietrajecten gericht op het verminderen van de lozing van onder andere geneesmiddelen.

## Nadelen bestaande technieken

In STOWA-verband is een overzicht gemaakt van de beschikbare technieken voor verwijdering van microverontreinigingen, specifiek geneesmiddelen, uit afvalwater (rapport STOWA 2017-36). Er is momenteel al een aantal zuiveringstechnologieën beschikbaar dat hiertoe in staat is: adsorptie aan actief kool en oxidatie met ozon zijn twee opties die op korte termijn toegepast kunnen worden. Deze technieken hebben echter nadelen, zoals

relatief hoge kosten, gebrek aan duurzaamheid, verstopping door natuurlijk organisch materiaal en vorming van schadelijke bijproducten.

Om het ontvangend ecosysteem te beschermen en om de kwaliteit van ons drinkwater in de toekomst te garanderen, blijft de ontwikkeling van innovatieve technologieën dus essentieel. Denk hierbij aan geavanceerde oxidatietechnieken, membraanfiltratie of nieuwe adsorptiemiddelen, zoals HACP's.

## Samenwerking

Naar aanleiding van een pitch in Singapore kwam Witteveen+Bos op het spoor van de veelbelovende publicatie over P-CDP in het wetenschappelijke tijdschrift Nature (januari 2016). Witteveen+Bos heeft vervolgens contact gezocht met Waternet, omdat er al een nauwe samenwerking tussen beide partijen was omtrent de verbetering van het 1-STEP filter op de rwzi Horstermeer. Het 1-STEP filter is het eerste full-scale waterzuiveringssysteem in Nederland dat in staat is microverontreiniging te verwijderen, en ook nog nutriënten vergaand verwijdert. Om de verwijdering van microverontreinigingen duurzamer en meer kosteneffectief te maken doen Waternet en Witteveen+Bos al gezamenlijk onderzoek naar de combinatie

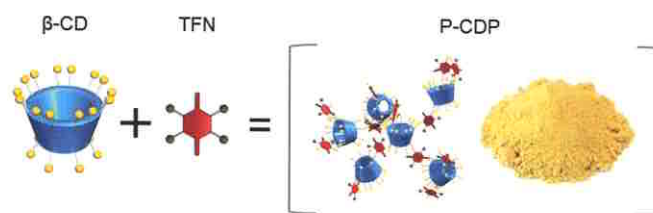
van een ozon-ondersteund 1-STEP filter, het O3-STEP filter.

Met het oog op de verdere toekomst is besloten gezamenlijk P-CDPs naar Nederland te halen voor een verkennend onderzoek. Gelijktijdig met de publicatie van het Nature-artikel is het bedrijf CycloPure opgericht, met als doel het verder ontwikkelen van P-CDPs voor commercieel gebruik. Kort daarna is een samenwerkingsverband geïnitieerd tussen Witteveen+Bos, Waternet en CycloPure, ondersteund door TU Delft, Cornell University en Northwestern University. Het gemeenschappelijk doel is het ontwikkelen van een duurzaam, effectief en financieel competitief zuiveringsconcept gebaseerd op de HACP's van CycloPure.

### Opzet van het project

Waternet, CycloPure en Witteveen+Bos ontwikkelen verschillende zuiveringsconcepten voor HACP's door praktijkkennis over vergaande waterzuivering te combineren met geavanceerde kennis en technieken uit de polymeer- en materiaalkunde en resultaten van verschillende laboratoriumtesten. Het hoofddoel van de samenwerking is om een duurzaam, efficiënt en kosteneffectief zuiveringsconcept te ontwikkelen. Daar ligt nog een aantal vragen voor open, dat gedurende de komende maanden beantwoordt worden: welk zuiveringsconcept is het beste geschikt, hoeveel contacttijd is nodig, hoe kan het materiaal goed geregenereerd worden?

Het meest veelbelovende concept wordt gebruikt voor een proof-of-principle op labschaal. Dit vormt de basis voor een



Schematische weergave van de HACPs: links losse moleculen (betacyclodextrine en TFN), rechts een impressie van de ruimtelijke structuur van de poreuze polymeer en een foto van het materiaal.

vervolgonderzoek, bijvoorbeeld in de vorm van een pillootest.

### Materiaaleigenschappen

Cyclodextrine is geen compleet nieuw materiaal. Het is een milieuvriendelijk adsorptiemateriaal dat op een duurzame wijze geproduceerd wordt van maïszetmeel. Voorheen is het onder andere gebruikt voor de behandeling van luchtverontreiniging. Zo was cyclodextrine het actieve ingrediënt in consumentenproduct Febreze.

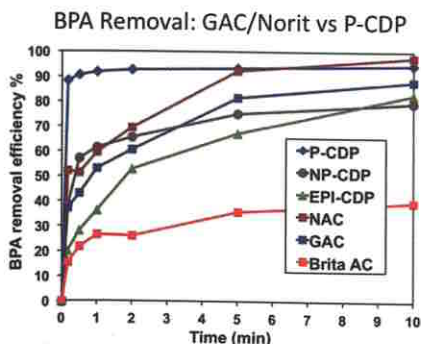
De eigenschappen van de cyclodextrine zorgen ervoor dat microverontreinigingen goed adsorberen aan dit materiaal. De stof heeft echter in zijn natuurlijke vorm een beperkt contactoppervlak, waardoor tot nu toe de prestaties in waterzuiveringen minder goed waren dan die van andere adsorptiematerialen (bijvoorbeeld actief kool). Door cyclodextrines op een speciaal ontwikkelde manier aan elkaar te verbinden, biedt CycloPure nu poreuze polymeren aan met zeer veelbelovende verwijdering prestaties. Het poreuze netwerk zorgt voor een significant groter reactief oppervlak en daarmee voor een zeer hoog verwijderingsrendement van microverontreiniging door de zeer snelle adsorptie. Door te

variëren in de soort stijve moleculen waarmee het polymeer wordt gevormd kunnen HACP's worden toegespitst voor een bepaalde groep microverontreiniging. Op dit moment zijn er twee soorten HACP's ontwikkeld voor commercieel gebruik: een speciaal gericht op PFAS-stoffen zoals PFOA, PFOS en GenX-stoffen (CD-PFAS) en een van ander materiaal voor bredere verwijdering van honderden microverontreinigingen (CD-MP).

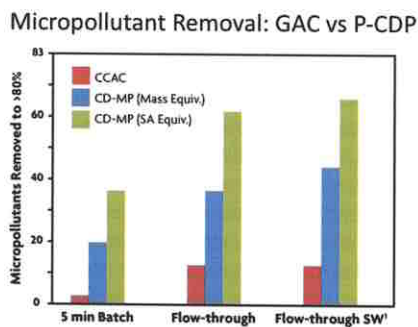
### Potentiële voordelen

De snelle adsorptie van microverontreinigingen is een van de grootste voordelen van dit nieuwe adsorberende materiaal. Waar actief kool minuten nodig heeft om zijn evenwichtsstand te bereiken, hebben de poreuze HACP's slechts seconden nodig. De niet poreuze cyclodextrinen (NP-CDP en EPI-CDP) hebben duidelijk lagere verwijderingssnelheden. Deze snelle adsorptie biedt mogelijkheden voor de ontwikkeling van kleinere contactsystemen met beperkte contacttijd en lagere doseringen. Bij een dosering van een gelijke hoeveelheid materiaal adsorberen HACP's meer microverontreinigingen dan conventioneel actief kool.

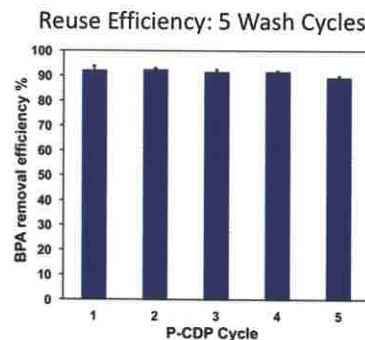
## HCAP Performance: Uptake, Removal, Regeneration



A. Alsaiee, B. J. Smith, L. Xiao, Y. Ling, D. E. Helbling, W. R. Dichtel, *Nature*, 2016, 529, 190



Ling, Klemes, Xiao, Alsaiee, Dichtel, Helbling *Environ. Sci. Technol.*, 2017, 51, 7590



A. Alsaiee, B. J. Smith, L. Xiao, Y. Ling, D. E. Helbling, W. R. Dichtel, *Nature*, 2016, 529, 190

Links: opnamesnelheid van verschillende cyclodextrinepolymeren ten opzichte van actief kool. Rechts: aantal microverontreinigingen die in verschillende testen tot >80 procent verwijderd worden, vergelijking tussen actief kool (rood) en CD-MP in verschillende doseringen.

Deze kleinere systemen kunnen zorgen voor kostenreductie. Naar verwachting zijn deze materialen gemakkelijk toe te passen in bestaande (afval)waterzuiveringen, bijvoorbeeld als nageschakelde techniek. De eerste experimenten in water met concentraties aan microverontreinigingen vergelijkbaar met wat we in de Nederlandse praktijk zien, tonen dat HACP een breed scala van verschillende soorten microverontreinigingen kan adsorberen. Dit zijn significante voordelen van HACP's ten opzichte van systemen gebaseerd op actief kool. Actief kool is de beste referentie om dit materiaal mee te vergelijken. Actief kool blijkt in praktijk minder stoffen te binden dan HACP's op dit moment kunnen.

### Regeneratie en hergebruik

Een ander groot voordeel van HACP's is de manier waarop regeneratie plaatsvindt. Door een materiaal te regenereren worden de geadsorbeerde microverontreinigingen verwijderd, zodat het opnieuw te gebruiken is. Regeneratie/reactivatie van conventionele adsorptiematerialen zoals actief kool vereist hoge temperaturen en/of chemicaliëndosering waardoor er een significant verlies (tot 20 procent) van de adsorptiecapaciteit plaatsvindt. Voor de regeneratie/reactivatie moet het materiaal naar een speciale fabriek worden getransporteerd. Dit samen verhoogt de levenscycluskosten aanzienlijk en maakt het gehele proces minder duurzaam. Onderzoek heeft uitgewezen dat HACP's gemakkelijk in situ te regenereren zijn door middel van het doorspoelen met een oplosmiddel (bijvoorbeeld methanol). Voor regeneratie is slechts een korte contacttijd nodig en hoeft niet verhit te worden (kamertemperatuur is voldoende). Doordat hoge temperaturen niet nodig zijn, is een aanzienlijke hoeveelheid energie te besparen. Daarnaast kan het materiaal zo goed als volledig worden hergebruikt na regeneratie, zonder verlies van efficiëntie of capaciteit.

### Beperkte invloed

Adsorptiematerialen zoals actief kool zijn gevoelig voor vervuiling met natuurlijk organisch materiaal (NOM). Dit kan deels worden verklaard door het niet-selectieve karakter en grote reactieoppervlak van actief kool. Afvalwaterstromen zijn complexe matrices met hoge concentraties NOM die de prestaties van actief kool aanzienlijk kunnen verminderen. Verschillende studies laten zien dat de efficiëntie van HACP's niet beïnvloed wordt door NOM en dat HACP's aanzienlijk beter presteren in de aanwezigheid van NOM dan andere adsorptiematerialen. Dit kan gedeeltelijk worden verklaard door de subnanometer grootte van het cyclodextrine molecuul dat verstoppingen voorkomt.



Een zuiveringsconcept met HACP's kan, bijvoorbeeld, worden nageschakeld achter een nabezinktank.

### Kostenindicatie

Voorlopige berekeningen laten zien dat de productiekosten van HACP's hoogstwaarschijnlijk vergelijkbaar zullen zijn met actief kool. Grondstoffen voor de productie van HACP's zijn gemakkelijk te verkrijgen en over het algemeen voordelig geprijsd. Cyclodextrines worden gemaakt van maïszetmeel, een natuurlijk, veel voorkomend en bovendien biobased materiaal. Daarnaast kunnen voordelen worden gerealiseerd door verbeterde efficiëntie (kleinere reactoren met minder materiaal), in-situregeneratie (geen transport- en energiekosten) en het behoud van prestaties na regeneratie (minder nieuw materiaal nodig). Deze eigenschappen belichten, samen met de voordelen van de superieure verwijdering van microverontreinigingen, HACP's als duurzaam en kosteneffectief adsorptiemateriaal.

### Toepassing in rwzi's

HACP's lijken zeer goed toepasbaar als nageschakelde zuiveringsstap in een (afval)waterzuivering. Met snelle en effectieve verwijdering van veel verschillende microverontreinigingen, is een aantal verschillende zuiveringsconcepten mogelijk. De voordelen van de stoffen zijn erg aantrekkelijk, maar het materiaal moet nog wel op doelmatige, duurzame manier toegepast kunnen worden op een echte zuivering. Dit is nog niet getest en aangetoond, omdat er tot op dit moment geen zuiveringsconcept is ontwikkeld. Het doel van dit traject is om deze toepassing mogelijk te maken.

De mogelijkheden zitten vooral in de materiaaleigenschappen, zoals hardheid en korrel-

grootte, die afhankelijk van het gekozen concept aangepast kunnen worden. Een packed-bed-configuratie is hier een goed voorbeeld van. Een andere mogelijkheid is het toepassen van HACP poedervorm in combinatie met een recovery-systeem voor het gedoseerde adsorptiemateriaal. In dit onderzoekstraject worden deze twee mogelijkheden in ieder geval uitgewerkt. Daarnaast worden nog een aantal innovatieve, nieuwe concepten uitgewerkt en vergeleken. Door de flexibele aard van het polymeer zijn er mogelijkheden om het materiaal zo aan te passen dat prestaties worden geoptimaliseerd voor de gewenste reactorconfiguratie. CycloPure zelf zet ook actief in op deze ontwikkelingen vanuit hun lab in de VS. Er wordt daar uitgebreid onderzoek gedaan naar het optimaliseren van het regeneratieproces en de productie van het materiaal in verschillende korrelgroottes. Daarnaast wordt er onderzoek gedaan naar de hydraulische eigenschappen van de polymeren (wrijvingsverliezen, doorslag, optimale stroomsnelheid en backwashing). Inzicht krijgen in deze eigenschappen en het selecteren van het meest geschikte zuiveringsconcept zijn belangrijke stappen in de praktische implementatie van HACP-adsorptiemateriaal.

*Dit onderzoek wordt uitgevoerd vanuit Witteveen+Bos, Waternet en CycloPure en het afstudeerwerk van Hidde Schijfsma (MSc-student Sanitary Engineering aan de TU Delft). Coen de Jong is procestechnoloog bij Witteveen+Bos, Jan Peter van der Hoek is innovatiedirecteur bij Waternet en professor drinking water engineering aan de TU Delft, Frank Cassou is de directeur van CycloPure.*