

VERKENNING TECHNOLOGISCHE MOGELIJKHEDEN VOOR VERWIJDERING VAN GENEESMIDDELEN UIT AFVALWATER



RAPPORT

2017
36

VERKENNING TECHNOLOGISCHE MOGELIJKHEDEN VOOR
VERWIJDERING VAN GENEESMIDDELEN UIT AFVALWATER

RAPPORT

2017

36

ISBN 978.90.5773.761.9



stowa@stowa.nl www.stowa.nl

TEL 033 460 32 00

Stationsplein 89 3818 LE Amersfoort

POSTBUS 2180 3800 CD AMERSFOORT

Publicaties van de STOWA kunt u bestellen op www.stowa.nl

COLOFON

UITGAVE Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer
Postbus 2180
3800 CD Amersfoort

AUTEUR(S)
A. van Nieuwenhuijzen (Witteveen+ Bos)
B. Bloks (Witteveen+Bos)
A. Essed (Witteveen+Bos)
C. de Jong (Witteveen+Bos)

BEGELEIDINGSCOMMISSIE
H. van Veldhuizen - Waterschap Vallei en Veluwe
G. Rijs - Rijkswaterstaat
M. Nederlof - Waterschap Aa en Maas
C. Petri - Waterschap Rijn en IJssel
M. Benvelsen - Unie van Waterschappen
C. Uijterlinde - STOWA

FOTO'S OMSLAG
rwzi Groote Lucht: Guus Schoonewille
rwzi Papendrecht: Schone MaasWaterKeten, Peter Lodder

DRUK Kruyt Grafisch Adviesbureau
STOWA STOWA 2017-36
ISBN 978.90.5773.761.9

COPYRIGHT Teksten en figuren uit dit rapport mogen alleen worden overgenomen met bronvermelding.

DISCLAIMER Deze uitgave is met de grootst mogelijke zorg samengesteld. Niettemin aanvaarden de auteurs en de uitgever geen enkele aansprakelijkheid voor mogelijke onjuistheden of eventuele gevolgen door toepassing van de inhoud van dit rapport.

TEN GELEIDE

De verspreiding van medicijnresten en andere microverontreinigingen in het milieu, oppervlaktewater en drinkwaterbronnen, staat volop in de belangstelling van de politiek, bestuur en maatschappij. De zogenaamde ‘Hotspotanalyse’ van STOWA brengt op landelijk niveau de belangrijkste bronnen in beeld. In het voorliggende rapport is recente kennis en ervaring omtrent technologische mogelijkheden voor de verwijdering van geneesmiddelen uit afvalwater uit binnen- en buitenland ontsloten vanuit lopend onderzoek, demonstratieprojecten, literatuur, workshops en expertinterviews. Dit rapport presenteert de huidige beschikbare technieken, en de technieken die de komende 5 jaar worden ontwikkeld.

De concentraties van de aangetroffen stoffen in afvalwater, oppervlaktewater, grondwater en drinkwater zijn meestal zeer laag, en liggen in de orde grootte van nanogrammen tot microgrammen per liter. Gezondheidseffecten van geneesmiddelen in de waterketen voor de mens (via drinkwaterconsumptie) zijn door de goede zuivering door de drinkwaterbedrijven onwaarschijnlijk. Ecotoxicologische effecten voor aquatisch leven kunnen, ondanks de lage concentraties, echter niet uitgesloten worden, al zijn effectmetingen momenteel nog zeer lastig en niet consistent. Op basis van de huidige stand van zaken zijn effecten in oppervlaktewater bij aanwezige concentraties reëel als chronische, specifieke en mengseffecten worden meegenomen in de risicobeoordeling van deze stoffen. Dit geldt met name voor kleinere wateren die sterk beïnvloed worden door rwzi-effluent. Deze risicobenadering wordt ook gehanteerd in de ‘Hotspotanalyse’ waarin op landelijk niveau per rwzi lozingsscenario’s voor vracht, concentratie en beïnvloeding van oppervlaktewateren en innamepunten voor drinkwaterproductie in kaart zijn gebracht. De kennis over effecten van geneesmiddelen en afbraakproducten voor ecologie en volksgezondheid is in ontwikkeling.

Er zijn verschillende mogelijkheden om te voorkomen dat geneesmiddelen in de waterketen geraken: bronmaatregelen, technische maatregelen in de afvalwaterzuivering en drinkwaterbereiding, en alternatieve mogelijkheden waarbij deelstromen van afval of afvalwater apart worden behandeld. Waar in de waterketen maatregelen het best genomen kunnen worden, en hoe en door wie de kosten gedragen worden, is nog steeds onderwerp van een brede maatschappelijke discussie.

De studie is uitgevoerd naar aanleiding van de zoektocht naar verwijderingsmethoden van geneesmiddelen uit stedelijk afvalwater. Hiervan zijn effectiviteit, kosten, duurzaamheid en eventuele aandachtspunten in kaart gebracht om toekomstige maatregelen en onderzoeksvragen vast te stellen.

Recentelijk zijn in Nederland verschillende studies, onderzoeken en demonstratieprojecten opgestart en uitgevoerd in het kader van geneesmiddelenverwijdering uit afvalwater. Zo loopt er in het kader van de Schone Maaswaterketen een praktijkproef met poederkooldosering in actief slib (PACAS, Powdered Activated Carbon in Activated Sludge) en het project “Waterfabriek de Groote Lucht” waarin de toepassing van ozon centraal staat.

In Duitsland en Zwitserland zijn inmiddels de eerste zuiveringssystemen voor geneesmiddelen uit afvalwater gerealiseerd en in bedrijf genomen (STOWA 2015-27).

Ir. Joost Buntsma
Directeur STOWA

SAMENVATTING

AANLEIDING

De aanwezigheid van microverontreinigingen in oppervlaktewater, grondwater en drinkwater en het verwijderen hiervan vanuit (afval)waterstromen krijgt recentelijk steeds meer technologische, maatschappelijke en bestuurlijke aandacht. Het belang van een integrale aanpak voor verwijdering van organische microverontreinigingen, en met name geneesmiddelen, in de waterketen is daarbij belangrijk voor waterkwaliteitsbeheerders en drinkwaterbedrijven om de chemische en ecologische kwaliteit van het oppervlaktewater, de kwaliteit van de drinkwaterbronnen en daarmee het milieu en de volksgezondheid te kunnen blijven garanderen. Naast bronaanpak ligt een belangrijk deel van de oplossing binnen de technische waterketen.

Lopend onderzoek in Nederland en de eerste praktijktoepassingen in Zwitserland en Duitsland (2015-27) hebben aangetoond dat oxidatieve (ozon) en/of adsorptieve (actief kool) technieken effectief zijn om geneesmiddelen uit rwzi-effluent te verwijderen. Hiervoor zijn verschillende, locatiespecifieke, uitvoeringsvormen beschikbaar die momenteel doorontwikkeld worden voor efficiënte en duurzame toepassing op rwzi's.

Ten tijde van deze studie is tevens gewerkt aan de landelijke Hotspotanalyse (STOWA-2017-42) om in beeld te brengen welke rwzi's een significante bijdrage hebben aan de vrachten en concentraties van geneesmiddelen in oppervlaktewater en in drinkwaterbronnen. Integratie van de inventarisatie van technieken en de Hotspotanalyses geeft inzicht in de te nemen maatregelen en de gevolgen van een landelijke aanpak van geneesmiddelenverwijdering uit de waterketen.

VRAAGSTELLING EN AFBAKENING

Er is in dit rapport op basis van bestaande informatie, lopend onderzoek, literatuur en kennis een actueel overzicht opgesteld van (mogelijk) toepasbare technieken voor de verwijdering van geneesmiddelen uit stedelijk afvalwater. Daarbij is ingegaan op de vragen:

- Wat zijn de technologische mogelijkheden voor het verwijderen van geneesmiddelen op de rwzi's?
- Welke zuiveringsrendementen zijn hiermee haalbaar?
- Welke verbruiken voor chemicaliën en energie (met GER-sommatie) zijn daarmee gemoeid?
- Worden afbraakproducten (metabolieten) en (afval)reststoffen gevormd gedurende het proces?
- Welke kosten (op hoofdlijnen, EUR/m³, EUR/i.e., met CAPEX/OPEX verdeling) zijn daarmee gemoeid?
- Wat is het ontwikkelingsniveau (als TRL) van de technieken?
- Welke vervolgstappen zijn nodig om een definitieve keuze te kunnen maken voor wat betreft de toe te passen technologie?
- Hoe werken de technieken op jaargemiddelde situatie, zomer- en wintercondities en dwa/rwa-situaties?
- Welke (onderzoeks)vragen liggen er nog voordat technieken in de praktijk toegepast kunnen worden en hoe kunnen die beantwoord worden?

Deze verkenning gaat specifiek in op de verwijdering van geneesmiddelen uit stedelijk afvalwater. Daarbij wordt vermeld dat geneesmiddelen maar een selectieve deelgroep zijn van het geheel van organische microverontreinigingen in stedelijk afvalwater.

AANPAK

Voor de beoordeling van geneesmiddelenverwijdering is in dit rapport een overkoepelende lijst van urgente geneesmiddelen in de waterketen opgesteld. Bij het opstellen van de lijst is gestreefd naar uniformiteit tussen de huidige lopende onderzoeken in Nederland en de gidslijsten die worden gebruikt in internationale onderzoeken. Daarbij is rekening gehouden met onder andere de:

- aanwezigheid van de stoffen in stedelijk afvalwater en rwzi-effluent;
- diversiteit in stofcategorieën (type geneesmiddel, afbreekbaarheid, adsorbeerbaarheid); en
- mate van verwijdering in een standaard (actiefslibstelsysteem) Nederlandse rwzi.

Op basis van beschikbare informatie is een longlist opgesteld van 62 technieken die geschikt zijn om geneesmiddelen uit afvalwater af te breken, om te zetten of te verwijderen.

Vervolgens zijn op basis van stand der techniek (TRL) 24 technieken geïdentificeerd die potentieel binnen vijf jaar toepasbaar zijn. Deze selectielijst is onderverdeeld in drie groepen:

- op praktijkschaal bewezen technieken op geneesmiddelen in afvalwater;
- op praktijkschaal bewezen technieken op organische microverontreinigingen (op andere watermatrices of toegepast in een andere sector);
- op pilot/demonstratieschaal in ontwikkeling zijnde technieken op geneesmiddelen in afvalwater.
- Om de per direct toepasbare, effectieve, doelmatige én duurzame technieken vast te stellen is een nadere identificatie uitgevoerd. Dit is gedaan aan de hand van de volgende identificatiethema's:
 - Effectiviteit, energie, duurzaamheid en kosten;
 - Rest-, afvalstoffen en metabolieten;
 - Potentiële bijvangst: meerwaarde verwijdering overige microverontreinigingen, micro/nanoplastics, antibioticaresistentie en nutriënten;
 - Toepasbaarheid op dwa en/of rwa.

UITKOMSTEN

Op basis van de selectie is geconcludeerd dat de in Nederland lopende of in opstart zijnde demonstratieonderzoeken naar verwijdering van geneesmiddelen uit afvalwater allen één van de best toepasbare technieken gebruiken. Wel zijn er nog een aantal belovende technieken op termijn beschikbaar of in ontwikkeling. Hiernaar dient verder onderzoek verricht te worden.

Op korte termijn toepasbare technieken

Naar aanleiding van de selectie op de identificatiethema's zijn de volgende technieken of combinaties van technieken als direct toepasbaar voor de verwijdering van geneesmiddelen uit afvalwater aangeduid:

- O₃-oxidatie;
- Poederkooldosering aan actief slib;
- GAC-filtratie (nageschakeld achter nabezinktank, eventueel te combineren met aanvullende verwijdering van zwevende stof en nutriënten)
- Combinatie van O₃-oxidatie met GAC-filtratie of biologische nabehandeling.

Deze technieken hebben zich bewezen als toepassing in de drinkwaterbereiding, op afvalwater in het buitenland en zijn betrokken bij de in Nederland lopende of in opstart zijnde demonstratieonderzoeken naar verwijdering van geneesmiddelen uit afvalwater.

Ondanks dat deze technieken aantoonbaar toepasbaar zijn op praktijkschaal verdienen een aantal essentiële aspecten nadere aandacht:

chemische oxidatie. Bij oxidatieve technieken is het van belang na te gaan in hoeverre er bij het zuiveringsproces schadelijke afbraakproducten worden gevormd, die een nadelig effect kunnen hebben op het ontvangende oppervlaktewater. Bij constatering van ongewenste oxidatieproducten zal nabehandeling dienen plaats te vinden met adsorptie (actief kool) of biologische afbraak (biologisch filter, ecologische systemen). De effectiviteit van deze nabehandeling dient gemonitord te worden; niet alleen op chemische kwaliteitsparameters maar ook op ecotoxicologische parameters. Overigens kunnen deze oxidatieproducten ook een rol spelen bij andere oxidatieve technieken, zoals UV en/of H_2O_2 .

actief kool (GAC en poederkool). Op basis van de evaluatie van GER-waarden blijkt dat actief kool relatief onduurzaam is. Om actiefkooltechnieken milieutechnisch verantwoord toe te passen zijn duurzamer kool (green activated carbon) en/of duurzamere re-activatietechnieken gewenst. Als alternatief voor actief kool zijn nanoadsorbentia zoals nanoklei, Osorb, cyclodextrine, molecular imprinted polymers in de toekomst wellicht interessant.

Aandacht voor breed spectrum en integratie

De technieken zijn effectief voor verwijdering van geneesmiddelen, maar dienen afhankelijk van de situatie ook overige organische microverontreinigingen en andere verontreinigingen (bijvoorbeeld nutriënten, micro- en nanoplastics, antibioticaresistentie) als zogenaamde “bijvangst” te kunnen verwijderen; (combinaties van) technieken met een breed spectrum zijn daarvoor gewenst.

Een afweging voor de keuze van de reeds toepasbare technieken is altijd per rwzi verschillend en locatiespecifiek waarbij de nadruk op effectiviteit en doelstellingen als waterkwaliteit, ecologisch effect, en/of drinkwaterinname kan liggen. Doorontwikkeling van technieken en zeker combinaties van technieken vindt bij voorkeur op rwzi's plaats vanuit pilot- naar modulaire demonstratieschaal en vervolgens met ontwerp naar realisatie op praktijkschaal.

Aandacht voor energiegebruik, hulpstoffen en duurzaamheid

Algemeen aandachtspunt voor toepassing van vergaande verwijderingstechnieken van geneesmiddelen is dat de inzet van een significante hoeveelheid energie en/of chemicaliën (samen resulterend in een hoger Gross Energy Requirement - GER) noodzakelijk is voor een effectieve toepassing. Hiermee kunnen doelstellingen voor energie- of CO_2 -emissiereductie onder druk komen te staan. Afweging tussen waterkwaliteitsverbetering en energie- of CO_2 -neutraliteit dienen op maat en op ambitieniveau van de gebruiker plaats te vinden. Belangrijk daarbij zijn vooral de installaties waarin actief kool of grote hoeveelheden elektriciteit en/of chemicaliën gebruikt worden. Uiteraard leidt verwijdering van geneesmiddelen afhankelijk van technologiekeuze met bijbehorende voor- en of nabehandeling tot een verhoging van de zuiveringskosten.

Voor de keuze van een techniek voor de toekomstige situatie is het van groot belang in hoeverre waterschappen daadwerkelijk overgaan op duurzame groene energieproductie en inkoop van NL-mix Groene Stroom. Daarom is in dit rapport onderscheid gemaakt in de huidige (grijze elektriciteit, NL-mix) situatie en een toekomstige situatie waarin duurzame energie (NL-mix Groene Stroom + Electra uit biogas) door waterschappen wordt geproduceerd en gecertificeerd wordt inkocht, volgende de ambities van waterschappen in klimaatneutraliteit

en energietransitie. De gevolgende voor de keuze van technieken voor de verwijdering van geneesmiddelen zijn aanzienlijk. Technieken die elektrische energie gebruiken (O_3 , UV, membranen en/of veel pompen) scoren relatief slecht op GER-waarde door de grote impact van het NL-mix kengetal voor elektriciteitsgebruik. Indien echter uitgegaan wordt van de energietransitie over de komende 10 jaar naar duurzame elektrische energie, dan scoren technieken met gebruik van veel en onduurzame hulpstoffen (zoals actief kool, harsen; voor zover deze nog niet verduurzaamd zijn) relatief slecht. De mate van overgang naar eigen opwekking en gecertificeerde inkoop van duurzame energie bepaalt dus uiteindelijk de keuze voor de best toepasbare techniek.

Veelbelovende, in ontwikkeling zijnde, zuiveringstechnieken en bewezen technieken voor de verwijdering van organische microverontreinigingen in andere sectoren zouden hierop moeten anticiperen en beter moeten scoren dan de op korte termijn toepasbare zuiverings-technieken.

Indicatie van additionele zuiveringskosten

De kosten voor toepassing van (een combinatie van) de per direct toepasbare technieken (O_3 -oxidatie, poederkool, O_3 GAC of O_3 +biologische nafiltratie) op een rwzi met een belasting van 100.000 i.e. liggen op basis van deze verkenning in de range van EUR 0,10 - 0,25 per m^3 behandeld afvalwater. Een schaalvoordeel naar installaties groter dan 100.000 i.e. is nauwelijks aanwezig, voor kleinere installaties (10.000 tot 75.000 i.e.) dient rekening gehouden te worden met schaaffecten in de orde grootte van 1,5 tot 1,1 ten opzichte van de kosten van een 100.000 i.e.-installatie.

Locatiespecifieke omstandigheden en/of een combinatie van technieken bepalen daarbij de werkelijke kosten in detail. Een afweging voor de keuze van de reeds toepasbare technieken is immers per rwzi afhankelijk en locatiespecifiek waarbij de nadruk op effectiviteit en doelstellingen als waterkwaliteit, ecologisch effect, en/of drinkwaterinname ligt. Hierbij zijn niet alleen geneesmiddelen van belang, maar afhankelijk van de situatie ook andere probleemstoffen.

Te verkennen technieken uit toepassingen in andere sectoren

Naast de op korte termijn toepasbare verwijderingstechnieken is onderzoek en doorontwikkeling van een aantal belovende technieken vanuit andere sectoren (drinkwaterbereiding en spuiwaterbehandeling glastuinbouw, industriewater) gewenst:

- UV/ H_2O_2 en O_3/H_2O_2 - oxidatie als alternatief voor ozonoxidatie met specifieke aandacht voor de noodzaak en optimalisatie van voorbehandeling van het rwzi-effluent (verlagen DOC-gehalte en verlaging dosering oxidatiemiddel) als naar onderzoek naar afbraakproducten en daarvoor toepasbare nabehandelingstechnieken;
- Slib-op-drager-systemen als doorontwikkeling vanuit conventioneel actief slib. Hiervoor zijn zowel fundamenteel onderzoek als demonstratieprojecten nodig om processen inzichtelijk te maken en functioneren aan te tonen;
- Langzame zandfiltratie/bodempassage eventueel in combinatie met ecologische nabehandeling met aandacht voor effectiviteit en ruimtebeslag;
- Onderzoek naar de effectiviteit van living machines en ecologische zuiveringssystemen voor geneesmiddelenverwijdering is nodig om inpassing van systemen in de natuurlijke omgeving mogelijk te maken. Daarbij is het vereist oppervlak in relatie tot selectieve effectiviteit een belangrijk optimalisatiestap om tot demo-installaties of praktijk over te gaan. Implementatie van technieken en combinaties van technieken vindt bij voorkeur op rwzi's

plaats vanuit pilot- naar modulaire demonstratieschaal en vervolgens met ontwerp naar realisatie op praktijkschaal.

INTERESSANTE TECHNIEKEN VOOR KANSRIJKE DOORONTWIKKELING

Vanuit de inventarisatie zijn tevens een aantal veelbelovende technieken vastgesteld die op de langere termijn toegepast kunnen worden. Hiervoor is nog wel onderzoek en doorontwikkeling nodig. Het betreft:

- Opschaling en doorontwikkeling van Organics Destruction Cell (ODC) technologie als alternatief voor actief kool. Hierbij is aandacht nodig voor schaalgrootte en de specifieke toepassing voor de verwijdering van geneesmiddelen en overige microverontreinigingen;
- Nanoadsorbens zoals Osorb en kleitechnologie als alternatief voor actief (poeder)kool, waarbij op effectiviteit, kosten, duurzaamheid en bijeffecten van nanodeeltjes (verwijderbaarheid uit effluent) gelet moet worden. Voor granulair kool is biochar een potentieel interessant alternatief;
- Doorontwikkeling van selectieve gecoate membraantechnologie met optimalisatie van rendement en energieverbruik.

AANBEVELINGEN

Toepassing op korte termijn

Op de korte termijn zijn daar waar (vanuit de prioritering door Hotspotanalyses) nodig/gewenst, (1) ozonoxidatie met nageschakelde actief-koolfiltratie of biologische nabehandeling voor verwijdering van metabolieten of (2) poederkooldosering aan het actief-slibproces effectieve toepasbare technieken die zich in het buitenland op praktijkschaal bewezen hebben voor verwijdering van geneesmiddelen uit afvalwater.

Voor doorontwikkeling en dimensionering van de zuiveringstechnieken of combinaties van technieken is het van belang om het volgende in ogenschouw te nemen:

- Er dient een éénduidig beeld te worden verkregen over het risico van het optreden van mogelijk nadelige effecten op aquatische ecologie door mogelijk gevormde schadelijke metabolieten van chemische oxidatieprocessen, waaronder bromaatvorming. Dit moet leiden tot een aanbeveling voor sturingsmogelijkheden ter beperking van bromaatvorming en voor het al dan niet aanbevelen van een nabehandelingsstap door middel van adsorptie (actief kool) of biologische afbraak (biologisch filter);
- Er dient een éénduidige methodiek voor verwijderingsdoelstellingen van enkele gidsstoffen van geneesmiddelen en/of andere microverontreinigingen ontwikkeld te worden om dimensionerings- en bedrijfsvoeringsparameters voor de zuiveringstechnieken te kunnen vaststellen;
- Er is een vraag naar meer duidelijkheid over verwijderingsprestaties van geneesmiddelen in conventionele biologische processen zoals verschillende uitvoeringsvormen van het actief-slibstelsel, granulair-slibsystemen, slib-op-dragersystemen en welke procescondities en sturingsmogelijkheden hierbij van belang zijn;
- Voor toepassing op de korte termijn moet rekening gehouden worden met een kritische GER-waarde indien technieken toegepast worden met een hoog elektriciteitsgebruik en/of actief kool. Verduurzaming van energie en hulpstoffen is urgent om ook duurzaam geneesmiddelen te kunnen verwijderen.

Toepassing op middellange termijn

In dit inventarisatieonderzoek zijn een aantal onderzoeksvragen vastgesteld op gebied van de toepasbaarheid van enkele zuiveringstechnieken. Voor toepassing op middellange termijn is het nodig om de volgende vragen te beantwoorden:

- Beter in beeld gebracht zou moeten worden welke meerwaarde en welke toepassingen in de Nederlandse zuiveringspraktijk deze technieken (kunnen) hebben boven de genoemde op korte termijn toepasbare zuiveringstechnieken;
- Nader onderzoek naar de mate van potentiële bijvangst per techniek (overige microverontreinigingen, micro- en nanoplastics, nutriënten en antibioticaresistentie) is nodig;
- Om actief-kooltoepassingen milieutechnisch verantwoord toe te passen dienen duurzame (en betaalbare) alternatieven voor actief kool (productie en re-activatie) ontwikkeld en gebruikt te worden;
- Verduurzaming van het energieverbruik is nodig zodat op zo kort mogelijke termijn 100% duurzame energie (zon, wind) en elektriciteit uit biogas op waterschapslocaties geproduceerd kan worden of gecertificeerd als NL-mix Groene Stroom kan worden ingekocht en daarmee verwijdering van geneesmiddelen duurzaam kan worden toegepast.

DE STOWA IN HET KORT

STOWA is het kenniscentrum van de regionale waterbeheerders (veelal de waterschappen) in Nederland. STOWA ontwikkelt, vergaart, verspreidt en implementeert toegepaste kennis die de waterbeheerders nodig hebben om de opgaven waar zij in hun werk voor staan, goed uit te voeren. Deze kennis kan liggen op toegepast technisch, natuurwetenschappelijk, bestuurlijk-juridisch of sociaalwetenschappelijk gebied.

STOWA werkt in hoge mate vraaggestuurd. We inventariseren nauwgezet welke kennisvragen waterschappen hebben en zetten die vragen uit bij de juiste kennisleveranciers. Het initiatief daarvoor ligt veelal bij de kennisvragende waterbeheerders, maar soms ook bij kennisinstellingen en het bedrijfsleven. Dit tweerichtingsverkeer stimuleert vernieuwing en innovatie.

Vraaggestuurd werken betekent ook dat we zelf voortdurend op zoek zijn naar de 'kennisvragen van morgen' – de vragen die we graag op de agenda zetten nog voordat iemand ze gesteld heeft – om optimaal voorbereid te zijn op de toekomst.

STOWA ontzorgt de waterbeheerders. Wij nemen de aanbesteding en begeleiding van de gezamenlijke kennisprojecten op ons. Wij zorgen ervoor dat waterbeheerders verbonden blijven met deze projecten en er ook 'eigenaar' van zijn. Dit om te waarborgen dat de juiste kennisvragen worden beantwoord. De projecten worden begeleid door commissies waar regionale waterbeheerders zelf deel van uitmaken. De grote onderzoekslijnen worden per werkveld uitgezet en verantwoord door speciale programmacommissies. Ook hierin hebben de regionale waterbeheerders zitting.

STOWA verbindt niet alleen kennisvragers en kennisleveranciers, maar ook de regionale waterbeheerders onderling. Door de samenwerking van de waterbeheerders binnen STOWA zijn zij samen verantwoordelijk voor de programmering, zetten zij gezamenlijk de koers uit, worden meerdere waterschappen bij één en het zelfde onderzoek betrokken en komen de resultaten sneller ten goede van alle waterschappen.

De grondbeginselen van STOWA zijn verwoord in onze missie:

Het samen met regionale waterbeheerders definiëren van hun kennisbehoeften op het gebied van het waterbeheer en het voor én met deze beheerders (laten) ontwikkelen, bijeenbrengen, beschikbaar maken, delen, verankeren en implementeren van de benodigde kennis.

VERKENNING TECHNOLOGISCHE MOGELIJKHEDEN VOOR VERWIJDERING VAN GENEESMIDDELEN UIT AFVALWATER

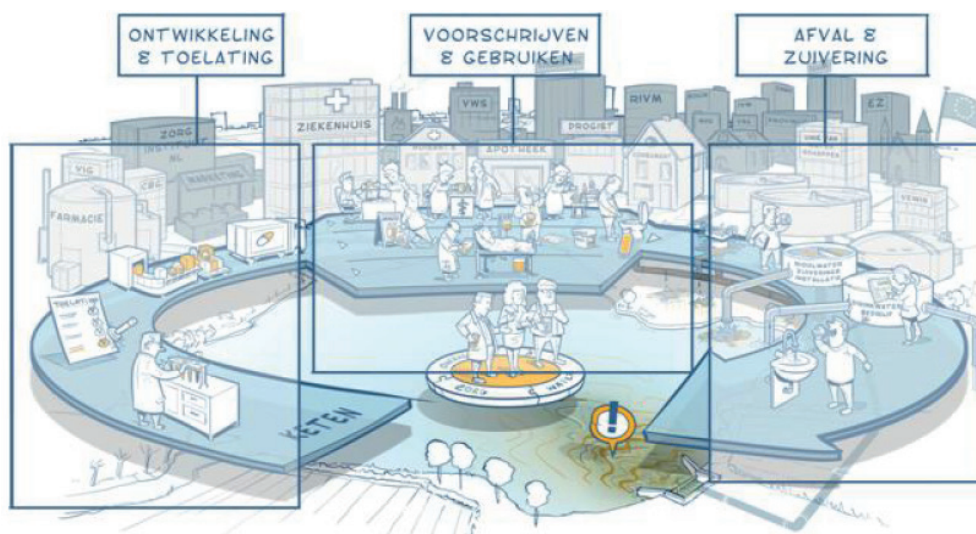
CONTENTS

	TEN GELEIDE	
	SAMENVATTING	
	DE STOWA IN HET KORT	
1	INLEIDING	1
1.1	Achtergrond	1
1.2	Vraagstelling	2
1.3	De opdracht	3
1.4	Focus op geneesmiddelen	3
1.5	Technology Readiness Level	3
2	FOCUS OP GENEESMIDDELENVERWIJDERING	5
2.1	Achtergrond	5
2.2	Referentielijst geneesmiddelen	7
2.3	Classificatie verwijdering geneesmiddelen	8
3	INVENTARISATIE EN SELECTIE VAN TOEPASBARE TECHNIEKEN	9
3.1	Van longlist naar shortlist	9
3.2	Biologische omzetting	11
3.2.1	Conventioneel actief-slibstelsysteem	11
3.2.2	Slib-op-dragersystemen	13
3.2.3	Membraan bioreactoren	14
3.2.4	Biocatalytische / enzymatische systemen	16
3.3	Chemische Oxidatie: Geavanceerde Oxidatie Processen	17
3.3.1	O ₃ en O ₃ /UV	17
3.3.2	UV/H ₂ O ₂	20
3.3.3	Perozonatie (O ₃ /H ₂ O ₂)	22
3.3.4	Katalytische AOP (UV/TiO ₂)	23
3.3.5	Directe fotolyse	24
3.4	Retentie door membraanfiltratie	25
3.4.1	Gecoate ultrafiltratie	25

3.5	Adsorptie	26
3.5.1	Granulair Actief Kool	27
3.5.2	Poeder actief kool	28
3.5.3	Biologisch Actief Kool Filtratie (BAKF)	31
3.5.4	Biochar	32
3.5.5	Organics Destruction Cell (ODC)	33
3.5.6	Osorb-media	34
3.5.7	Nano-kleiadsorptie	34
3.6	Ecologische systemen	35
3.6.1	Constructed wetlands	36
3.6.2	Waterharmonica	37
3.6.3	Bodem passages en langzame zandfiltratie	38
3.6.4	Living machines	39
4	VERBRUIKEN EN KOSTEN VAN TOEPASBARE TECHNIEKEN	41
4.1	Energieverbruik	41
4.2	Chemicaliënverbruik	43
4.3	Afbraakproducten en reststoffenproductie	44
4.4	Duurzaamheidsindicator GER-waarde	45
4.5	Kostenraming	49
4.5.1	Uitgangspunten en disclaimers	49
4.5.2	Overzicht kosten per techniek en schaalgrootte	50
5	INTERPRETATIE EN ADVIES	55
5.1	Effectiviteit, energie, GER en kosten	55
5.2	Reststoffen en afbraakproducten	57
5.3	Bijvangst: overige micro's, micro/nanoplastics, antibioticaresistentie en nutriënten	58
5.4	Toepasbaarheid op dwa en/of rwa	59
6	CONCLUSIE EN VERVOLGSTAPPEN	61
6.1	Conclusie	61
6.1.1	Op korte termijn toepasbare technieken	61
6.1.2	Te verkennen technieken uit toepassingen in andere sectoren	63
6.1.3	Interessante technieken voor kansrijke doorontwikkeling	63
6.2	Aanbevelingen	63
6.2.1	Toepassing op korte termijn	63
6.2.2	Toepassing op middellange termijn	64
7	REFERENTIES	65
BIJLAGE I	Longlist alternatieve technieken verwijdering geneesmiddelen	67
BIJLAGE II	Lijst mogelijk interessante technieken	78

1.1 ACHTERGROND

AFBEELDING 1.1 **INTEGRALE KETENAANPAK GENEESMIDDELEN MINISTERIE INFRASTRUCTUUR EN MILIEU (2017)**



Dit rapport gaat specifiek in op de verwijdering van geneesmiddelen uit stedelijk afvalwater binnen het kader Afval & Zuivering.

Onderzoek uitgevoerd in Nederland (3, 4, 5) en eerste praktijktoepassingen in Zwitserland en Duitsland (6) hebben aangetoond dat oxidatieve en/of adsorptieve technieken doelmatig zijn om geneesmiddelen uit rwzi-effluent te verwijderen. Hiervoor zijn verschillende uitvoeringsvormen beschikbaar die momenteel doorontwikkeld worden voor toepassing op rwzi's. In dit kader lopen daarom momenteel meerdere onderzoekslijnen:

- dosering van poederkool aan actief-slibsystemen (het PACAS-project als onderdeel van het Schone Maaswaterketen-project = geïntegreerde techniek op actief-slibsystemen) op rwzi Papendrecht;
- nageschakelde ozonoxidatie, zandfiltratie en waterharmonica (onderdeel van de Zoetwaterfabriek rwzi De Grootte Lucht, Hoogheemraadschap van Delfland = nageschakelde techniek);
- nageschakelde ozonoxidatie met granulair actief-koolfiltratie (O3GAC, Waternet, rwzi Horstermeer = nageschakelde techniek);
- ionenwisseling en UV/H₂O₂ oxidatie op rwzi Panheel van Waterschapsbedrijf Limburg (= nageschakelde techniek);
- ozonisatie met ceramische membraanfiltratie (het GOzond-project) op rwzi Wervershoof van PWN-T en Hoogheemraadschap Hollands Noorderkwartier (= nageschakelde techniek);
- en er zijn per juni 2017 meerder initiatieven in voorbereiding.

Op dit moment wordt tevens gewerkt aan de landelijke Hotspotanalyse om in beeld te brengen welke rwzi's een grote invloed en bijdrage aan de concentraties van geneesmiddelen (als somparameter) in oppervlaktewater hebben. Vervolgens zullen scenario's in beeld worden gebracht om concentraties van geneesmiddelen in oppervlaktewater te verlagen, vooral gericht op ecologie en drinkwaterproductie. Uiteindelijk willen we een beeld krijgen wat de kosten zijn op landelijk niveau om een aantal rwzi's te voorzien van een vergaande zuiveringsstap om geneesmiddelen te verwijderen. Hiertoe is het nodig te weten welke technologieën hiervoor beschikbaar zijn en wat de rendementen, bijbehorende kosten en energie- en chemicaliënverbruiken daarvan zijn.

1.2 VRAAGSTELLING

Er lopen momenteel verschillende onderzoeken technologische mogelijkheden voor de verwijdering van geneesmiddelen (medicijnresten) op de rwzi's Papendrecht, Grootte Lucht, Horstermeer, Panheel en Wervershoof. Hier worden testen gedaan met ionenwisselaars, membranen, granulair actief kool (GAK), poedervormige actief kool (PAK) en UV/H₂O₂ en ozon (O₃) oxidatietechnieken. Naast deze lopende projecten wordt met deze studie inzichtelijk gemaakt wat de alternatieven voor deze technieken zijn. Er is een verkennend overzicht nodig van (mogelijke) technieken met rendementen, kosten en verbruiken op basis van de lopende onderzoeken, literatuur en kennis van buitenaf.

Kosten en verbruiken (energie, chemicaliën) worden inzichtelijk gemaakt om in samenspraak met de landelijke Hotspotanalyse Geneesmiddelen (STOWA, 2017) rwzi's inzicht te kunnen geven in een globaal kostenplaatje en impact voor de aanpak van geneesmiddelen. De focus op geneesmiddelen betekent dat niet alle microverontreiniging worden beschouwd (zie 1.4).

1.3 DE OPDRACHT

De opdracht is daartoe als volgt gedefinieerd:

“Er is, aanvullend aan lopend onderzoek naar verwijderingstechnieken van geneesmiddelen, een overzicht nodig van (mogelijke) technieken, rendementen, verbruiken en kosten op basis van bestaande informatie, lopend onderzoek, literatuur en actuele kennis.”

De specificatie van de onderzoeksvragen is als volgt:

- Wat zijn de technologische mogelijkheden voor het verwijderen van geneesmiddelen op de rwzi's?
- Welke zuiveringsrendementen zijn hiermee haalbaar?
- Welke verbruiken voor chemicaliën en energie (met GER-sommatie) zijn daarmee gemoeid?
- Worden afbraakproducten (metaboliëten) en (afval)reststoffen gevormd gedurende het proces?
- Welke kosten (op hoofdlijnen, EUR/m³, EUR/i.e., met CAPEX/OPEX verdeling) zijn daarmee gemoeid?
- Wat is het ontwikkelingsniveau van de technieken?
- Welke vervolgstappen zijn nodig om een definitieve keuze te kunnen maken voor wat betreft de toe te passen technologie?
- Hoe werken de technieken op jaargemiddelde situatie, zomer- en wintercondities en dwa/rwa-situaties?
- Welke (onderzoeks)vragen liggen er voordat technieken in de praktijk toegepast kunnen worden en hoe kunnen die beantwoord worden?

1.4 FOCUS OP GENEESMIDDELEN

Deze verkenning gaat specifiek in op de verwijdering van geneesmiddelen (ook wel medicijnresten, of internationaal pharmaceuticals genoemd) uit afvalwater. Daarbij wordt vermeld dat geneesmiddelen maar een selectieve deelgroep van het geheel van microverontreinigingen (internationaal ook wel emerging substances genoemd) in afvalwater (kunnen) zijn. In deze studie zijn geen specifieke verwijderingroutes beschouwd voor industriële microverontreinigingen, gewasbeschermingsmiddelen, brand- of vlamvertragers, huishoudelijke producten (b.v. vaatwastablet, reinigingsmiddelen), hormoonverstorende stoffen en persoonlijke verzorgingsproducten. Wel is bij de inventarisatie kennis en ervaring van andere toepassingen, zoals spuiwater glastuinbouw en drinkwaterbereiding meegenomen.

Ook is de watermatrix van belang waaruit de geneesmiddelen verwijderd moeten worden. In deze studie ligt de focus op stedelijk afvalwater en rwzi-effluent waarin organische bestanddelen en nutriënten aanwezig zijn die concurrerend of verstorend kunnen zijn voor verwijderingroutes van geneesmiddelen.

1.5 TECHNOLOGY READINESS LEVEL

De ontwikkeling van nieuwe technologieën gaat in verschillende fases (levels). De Technology Readiness Level (TRL) geeft aan hoe ver een technologie ontwikkeld is voor een bepaalde toepassing. Deze fases kunnen verschillend gedefinieerd worden afhankelijk van de sector waarin de TRL gebruikt wordt. De TRL zoals die voor Horizon 2020 gebruikt wordt heeft negen verschillende fases (levels) (COSMOS, n.d.). Het doel van het vaststellen van de TRL van verschillende technologieën voor verwijdering van geneesmiddelen op de rwzi is om inzicht

te krijgen in hoeverre een technologie ontwikkeld is. De TRL wordt gebruikt in de selectie van longlist naar shortlist en kan voor onzekerheidsanalyses en interpretatie van de resultaten worden meegenomen. Een technologie die minder ver ontwikkeld is brengt een grotere onzekerheid met zich mee wat betreft de aannames die worden gedaan dan een technologie die al volledig doorontwikkeld is.

Bij het vaststellen van de TRL in dit rapport zijn de criteria per techniek voor behandeling van rwzi-effluent genomen. De TRL is voor dit project op hoger niveau onderverdeeld in 3 levels: A, B en C. Deze zijn afgeleid van de verdeling door de Europese Horizon 2020 onderzoeksmethodiek, die gebruik maakt van 9 levels.

TRL A: TECHNIEK IS IN CONCEPT- EN IDEEËNFASE

- TRL A.1: *Het innovatieve idee en de basisprincipes worden onderzocht; Denk hierbij aan fundamenteel onderzoek en deskresearch.*
- TRL A.2: *Wanneer de basisprincipes zijn onderzocht, Kunnen het technologisch concept en de praktische toepassingen worden geformuleerd. In deze fase vindt experimentele en/of analytische studie plaats.*
- TRL A.3: *De toepasbaarheid van het concept wordt op experimentele basis onderzocht; (experimenteel proof of concept). Hypotheses over verschillende componenten van het concept worden getoetst en gevalideerd.*

TRL B: TECHNIEK IS IN PILOT OF DEMO FASE

- TRL B.1: *Proof of concept wordt op labschaal getest: Ontwerp, ontwikkeling en het testen van technologische componenten vinden plaats in een lab omgeving. Technische basiscomponenten worden geïntegreerd met elkaar om de werking te garanderen. Een prototype dat in deze fase wordt ontwikkeld kost relatief weinig geld en tijd om te ontwikkelen en is daarmee nog ver verwijderd van een definitief product, proces of dienst.*
- TRL B.2: *De werking van het technologisch concept wordt onderzocht in een relevante omgeving (validatie in pilot); Dit is de eerste stap in demonstratie van de technologie. Een prototype dat in deze fase wordt ontwikkeld kost relatief veel tijd en geld om te ontwikkelen en is niet ver verwijderd van het uiteindelijke product of systeem. Functionaliteiten en de eerste look & feel van een product, proces of dienst zijn hier veelal aanwezig.*
- TRL B.3: *De demonstratie van het concept in een relevante omgeving is actueel; Het vindt plaats na de technische validatie in een relevante (pilot) omgeving. Een prototype wordt uitgebreid getest en gedemonstreerd in een testopstelling, die lijkt op een operationele omgeving (pilot plant bijvoorbeeld). Het concept geeft inzicht in de werking van alle componenten tezamen in deze relevante pilot omgeving.*
- TRL B.4: *De demonstratie van het concept vindt plaats in een gebruikersomgeving; Bewijzen van de werking in een operationele omgeving. Demonstratie van het concept in een praktijkomgeving levert nieuwe inzichten op voor de definitieve markttoepassing van een product, proces of dienst.*

TRL C: TECHNIEK IS DIRECT INZETBAAR

- TRL C.1: *Concept vindt zijn definitieve vorm; De technologische werking is getest en bewezen en voldoet aan gestelde verwachtingen, kwalificaties en normen (certificering). Daarnaast zijn ook de financiële kaders voor (massa)productie en lancering bepaald.*
- TRL C.2: *Het concept is technisch en commercieel gereed; productierijp en klaar voor lancering in de gewenste marktomgeving. Nu het totale ontwikkelingsproces is afgerond is de volgende stap het commercieel wegzetten van een product bij de gewenste doelgroep in de juiste markt.*

2

FOCUS OP

GENEESMIDDELENVERWIJDERING

2.1 ACHTERGROND

De verwijderingprestaties voor geneesmiddelen zijn per techniek zoveel mogelijk kwantitatief beoordeeld op basis van referenties; waar dat niet mogelijk was, is een kwalitatieve waardering gegeven. In de beoordeling van geneesmiddelen verwijdering wordt gebruik gemaakt van een eerste opzet van een referentielijst geneesmiddelen. Daarnaast zijn er voor technieken ook verwijderingrendementen van geneesmiddelen weergegeven die niet in de referentiecategorie vallen. De lijst van referentie geneesmiddelen is opgesteld aan de hand van geneesmiddelen die worden genoemd in onderzoek naar microverontreinigingen in oppervlaktewater, aangevuld door referentielijsten die worden gehanteerd door onderzoeksinstituten. In de literatuur bestaat er echter geen unanieme referentie lijst te bestaan. Bij het onderzoek naar verwijderingrendementen per techniek wordt daarom een uiteenlopend aantal geneesmiddelen getest afhankelijk van de auteur en het doel van het onderzoek. Opvallend is dat onderzoek naar geneesmiddelen vaak samen gaat met onderzoek naar producten voor persoonlijke verzorging (in Engelstalige literatuur PPCPs, een afkorting voor Pharmaceuticals and Personal Care Products). De verwijderingcapaciteit per techniek zijn afhankelijk van het ontwerp en de specifieke procesomstandigheden.

Er is een aantal instituten en organisaties die als toonaangevend worden gezien in het onderzoek naar verwijdering van geneesmiddelen uit afvalwater. Koplopers in het onderzoek zijn momenteel instanties in Duitsland en Zwitserland, waaronder Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe Berlin, Kompetenzzentrum Wasser Berlin, Kompetenzzentrum Spurenstoffen Baden Württemberg, Centrum voor Toegepaste Eco Toxicology Zwitserland, het Zwitserse EAWAG, Deens Technologisch Instituut met het MERMISS project, IWW Water Center, Global Water Research Centre en de EU. Naast internationaal onderzoek op het gebied van geneesmiddelenverwijdering uit afvalwater door deze instellingen zijn er anno 2017 in Nederland ook enkele onderzoeken gaande (Zoetwaterfabriek Groote Lucht, PACAS, O3GAC, Panheel, GOzond Water, verenigd in de Expertgroep Waterfabriek). De lijst van gidsstoffen voor geneesmiddelen die in deze onderzoeken wordt gehanteerd is in eerste instantie gebaseerd op de gepresenteerde lijst in het rapport 'Zuivering geneesmiddelen uit afvalwater' (Grontmij, 2011), voorkomen en relevantie in rwzi-effluent en de beschikbare analysepakketten van waterlaboratoria. Aanvullend heeft het RIVM (Nederland) een voorstel gedaan voor het instellen van kwaliteitstandaarden met betrekking tot het voorkomen van drie geneesmiddelen in oppervlaktewater. Een overzicht van de geneesmiddelen die worden gehanteerd in verschillende onderzoeken is weergegeven in tabel 2.1.

De genoemde referentielijsten zijn gebruikt bij het opstellen van de huidige referentielijst gids-geneesmiddelen. Hierin zijn de internationale lijsten en de Nederlandse lijsten meegenomen.

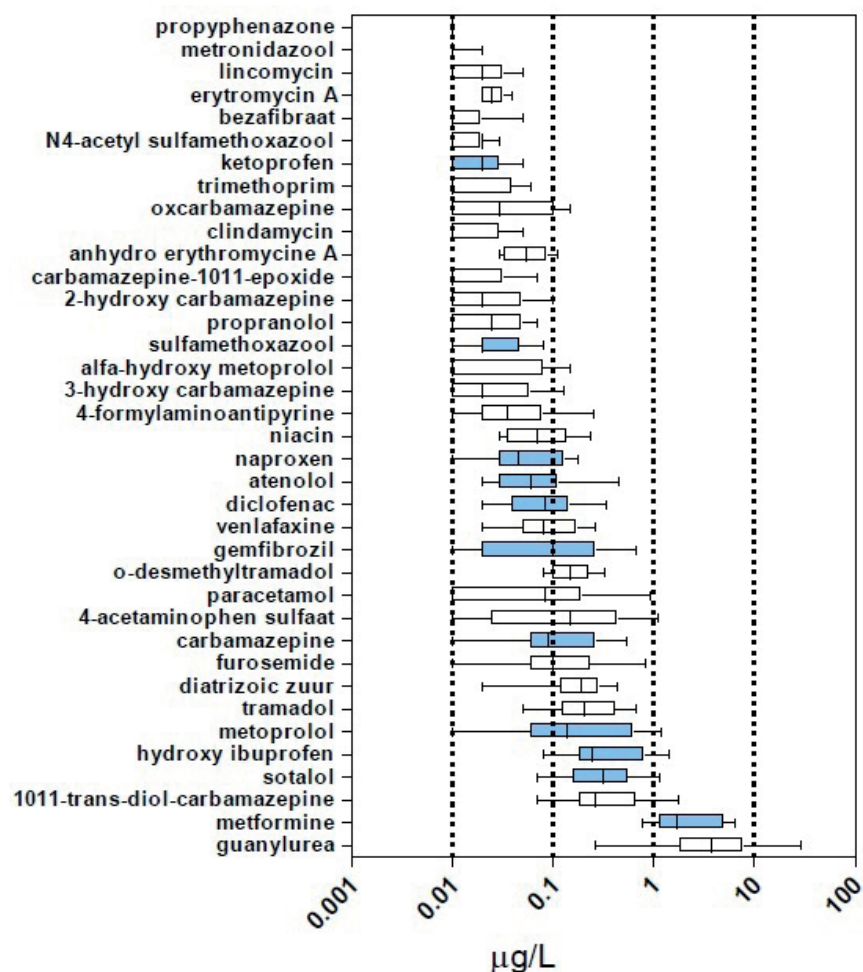
TABEL 2.1 OVERZICHT REFERENTIELIJSTEN EN GENEESMIDDELEN (BLAUW GEARCEERDE RIJEN ZIJN DE FOCUSGENEESMIDDELEN DIE GESELECTEERD ZIJN VOOR DEZE STUDIE)

	Swiss Centre for Applied Ecotoxicology	GWRC	IWW	K.ompetenzentrum wasser Berlin	K.ompetenzentrum Mikroschadstoffe Berlin	MERMISS	Expertgroep Water fabriek	RIVM	Duitsland BadenWürttemberg Nordrhein Westfalen	Zwitserland
Amoxicillin	X		X							
Atenolol	X	X		X						
Azithromycine	X							X		
Bezafibrate	X	X		X						
Carbamazepine	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Ciprofloxacin		X	X	X	X					
Clarithromycine	X		X	X				X	X	X
Clofibrate						X				
Clofibrinezuur						X				
Diclofenac	X		X	X	X	X	X	X	X	X
Erythromycine	X	X		X						
Estrone	X									
Gemfibrozil		X		X		X				
Ibuprofen	X	X		X		X				
Iomeprol	X		X							
Ketoprofen						X	X			
Mefenamic acid	X									
Metformine							X	X		
Metoprolol	X		X		X		X	X	X	X
Naproxen	X	X	X	X		X				
Paracetamol				X						
Sotalol							X			
Sulfamethazine	X									
Sulfamethoxazole	X	X	X	X	X		X	X	X	
Trimethoprim	X									

Ook zijn er meerdere studies verricht naar het voorkomen van geneesmiddelen in opervlaktewater, die voor het opstellen van een eenduidige geneesmiddelenlijst een referentiekader bieden. Officiële normen voor geneesmiddelen in opervlaktewater zijn nog niet opgesteld (STOWA 2013-6). Wel zijn er al conceptnormen en voorlopige Predicted No Effect Concentrations (STOWA 2013-6). Er wordt momenteel gebruik gemaakt van zogenaamde Environmental Quality Standards (EQS) voor het bepalen van metingen en het opstellen van richtlijnen over de toegestane concentraties van geneesmiddelen in afvalwater.

Het is te verwachten dat de lijsten met prioriteitsmiddelen en kwaliteitstandaarden de komende jaren verder worden uitgebreid als gevolg van toenemende (meet)nauwkeurigheid van medijn(rest)en in water, doorlopend onderzoek met voortschrijdende inzichten en de geprognosticeerde toename van geneesmiddelen concentraties in afvalwater ten gevolge van de stijgende consumptie.

AFBEELDING 2.1 MICROVERONTREINIGINGEN IN DE WATERCYCLUS IN LIMBURG (KWR, 2013), BLAUW GEARCEERDE BOXPLOTS VAN GENEESMIDDELEN DIE OOK ZIJN OPGENOMEN IN DE LIJST GIDSGENEESMIDDELEN



2.2 REFERENTIELIJST GENEESMIDDELEN

Voor de beoordeling van geneesmiddelenverwijdering in dit onderzoek is een lijst opgesteld aan de hand van lijsten zoals gebruikt door vooraanstaande instituten en de lijst van geneesmiddelen waarnaar wordt gemeten bij het bepalen van de opervlaktewaterkwaliteit en toxiciteit van voorkomende geneesmiddelen. Leidend hierbij zijn de in Nederland lopende pilotonderzoeken naar verwijdering van geneesmiddelen uit afvalwater. Om de gevonden verwijderingrendementen in een gelijk kader te kunnen beoordelen zijn basis ontwerpen per techniek vastgesteld. De basisontwerpen en bijbehorende referentie parameters worden per techniek vermeld. Voor de uiteindelijke beoordeling is ervoor gekozen de verwijdering van geneesmiddelen kwalitatief te beoordelen, om de verschillende technieken te kunnen vergelijken.

Bij het opstellen van de lijst is gestreefd naar uniformiteit tussen de huidig lopende onderzoeken in Nederland als ook de gidslijsten die worden gebruikt in internationale onderzoeken. Daarnaast is rekening gehouden met (verscheidenheid met betrekking tot) de volgende aspecten:

- 1 Voorkomen in afvalwater en effluent van rwzi's.
- 2 Diversiteit in categorieën (type geneesmiddel, afbreekbaarheid, adsorbeerbaarheid);
- 3 Afbreekbaarheid in een standaard Nederlandse rwzi (conventioneel biologisch actief-slibstelsysteem zonder geïntegreerde of nageschakelde techniek)

TABEL 2.2

PROJECTSPECIFIEKE REFERENTIELIJST VAN RELEVANTE GENEESMIDDELEN (RÖNTGENCONTRASTMIDDELEN ZIJN NIET ALS GENEESMIDDEL

AANGEMERKT)

Categorie	Geneesmiddel	Algemeen veronderstelde verwijderbaarheid in rwzi			
		Makkelijk	Gemiddeld	Moeilijk	Recalcitrant
Pijnstillers en ontstekingsremmers	Ibuprofen	X ^{1,2}			
	Naproxen	X ^{1,2}			
	Ketoprofen		X ^{1,2}		
	Diclofenac			X ^{1,2}	
Vet regulatoren	Gemfibrozil		X ^{1,2}		
	Clofibrinezuur			X ²	
Beta-blockers	Metoprolol			X ¹	
	Sotalol				X ¹
Anti-diabetica	Metformine **	X ¹			
Anti epileptica	Carbamazepine				X ¹
Antibiotica	Sulfamethoxazole *		X		

¹ Grontmij 2011, O3GAC, Expertgroep Waterfabriek² MERMISS (Kragelund, 2017)

* Verwijdering van antibiotica is ook in kaart gebracht in de vorm van Sulfamethoxazole dat het meest gerapporteerde antibioticum is in afvalwatersystemen.

** Metformine wordt goed verwijderd door actief slib systemen (Grontmij, 2011), maar de afbraak bij nabehandelingstechnieken zoals chemische oxidatie en adsorptie is zeer slecht (STOWA, 2015-27; STOWA-werkrapport, 2016).

2.3 CLASSIFICATIE VERWIJDERING GENEESMIDDELEN

De beoordeling van de verwijderingscapaciteit wordt per geneesmiddel geclassificeerd door middel van de symbolen als weergegeven in onderstaande tabel. Vervolgens wordt er voor de techniek een overkoepelende beoordeling gemaakt, gegeven dezelfde legenda. De beoordelingen berusten zowel op gegevens uit de literatuur als expert judgement.

Voor sommige geneesmiddelen is er een lijst van verwijderingrendementen van geneesmiddelen toegevoegd die buiten de referentielijst vallen, omdat deze gegevens een kenniswaarde hebben. In enkele situatie wordt naar deze lijsten verwezen in de beoordeling. Omdat de overige medicijnen sterk uiteenlopen en hun afbreekbaarheid niet kwalitatief is vastgesteld, zijn zij buiten het hoofd referentiekader gelaten.

TABEL 2.3 LEGENDA CRITERIA KWALITATIEVE BEOORDELING VERWIJDERINGPRESTATIES (VOEDINGSWATER VERSUS EFFLUENT VAN DE TECHNIEK) GENEESMIDDELEN UIT AFVALWATER

Symbool	Naamgeving	Criteria verwijdering
+++	Zeer goed	Concentratie na behandeling < L.O.D. (~100%) of η >80%
++	Goed	$50\% < \eta < 80\%$
+	Matig	$10\% < \eta < 50\%$
-	Geen	$\eta < 10$ of geen verwijdering aangetoond

* η = verwijderingrendement als (IN - UIT)/IN;

*L.O.D. = Level of Detection

3

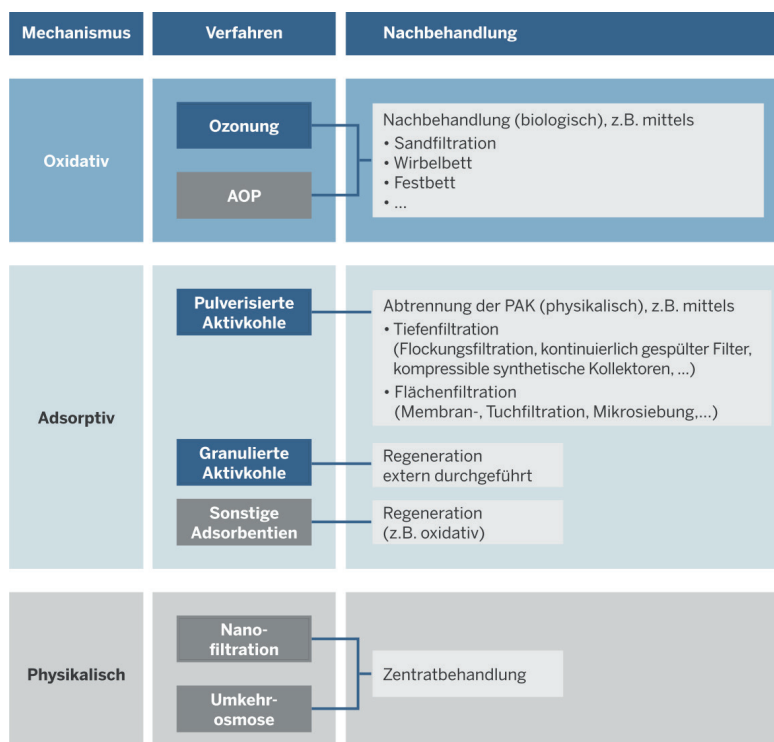
INVENTARISATIE EN SELECTIE VAN TOEPASBARE TECHNIEKEN

3.1 VAN LONGLIST NAAR SHORTLIST

Voor de inventarisatie van technieken voor de verwijdering van geneesmiddelen zijn een longlist opgezet die de technieken bevat waarvan in literatuur en onderzoek bekend is (of van beschreven wordt) dat ze bijdragen aan het verwijderen van geneesmiddelen en geneesmiddelenresten uit water. In de longlist zijn op basis van de vermelde referenties de beschrijvingen, procescondities, verwijderingsprestaties en eventuele bijvangsten (verwijdering van overige microverontreinigingen, pathogene stoffen, antibioticaresistentie, nano/microplastics en nutriënten) beschreven en kwalitatief vastgelegd. Bij het opstellen van deze lijst is geen verdere selectie toegepast. De technieken in de longlist zijn geordend en geclassificeerd aan de hand van hun werkingsprincipe. Daarnaast zijn de technieken voorzien van een omschrijving en informatie over het werkingsprincipe en eventuele aandachtspunten voor het verwijderen van geneesmiddelen. De volledige longlist staat in bijlage I.

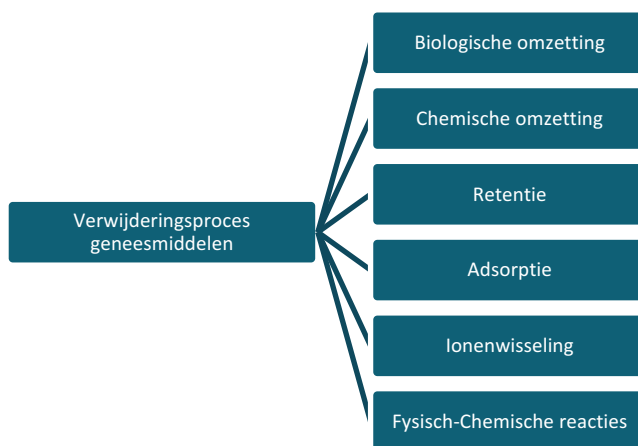
De shortlist bevat een selectie van technieken uit de longlist. Van deze technieken wordt verondersteld dat zij met de huidige ontwikkeling binnen 5 jaar een TRL C (EU TRL = 7 - 9) zullen hebben. Daarmee wordt verondersteld dat ze binnen deze tijdsspanne toegepast kunnen worden in Nederland om medicijn(resten) te verwijderen uit afvalwater. De selectie van toepasbare technieken staat omschreven in (hoofdstuk 3).

AFBEELDING 3.1 INDELING VAN HOOFDPROCESSEN VOOR DE VERWIJDERING VAN GENEESMIDDELEN VOLGENS KOMPETENZENZENTRUM MIKROSCHADSTOFFE NRW (2016)



Uit de longlist is een aantal technieken geselecteerd die op waarde worden geschat en die naar verwachting binnen 5 jaar toepasbaar zijn op de Nederlandse rwzi's. Deze selectie heeft plaatsgevonden op basis van de TRL van de techniek, werksessies met de STOWA-begeleidingscommissie en de Expertgroep Waterfabriek en door internationale toetsing (EAWAG - Zwitserland, HydroIngenieure-Duitsland). De technieken van de shortlist worden behandeld en beoordeeld in dit rapport.

AFBEELDING 3.2 ONDERVERDELING LONGLISTTECHNIKEN STOWA-PROJECT



In onderstaande paragrafen zijn de technieken van de shortlist individueel beschreven. In de beoordeling en interpretatie zijn ook combinaties van technieken beschouwd zoals het verbeteren van het actief slib proces (biologie), combinaties van nageschakelde technieken en integratie van biologische en fysisch-chemische technieken.

In hoofdstuk 5 van dit rapport is een overkoepelende vergelijking gemaakt, met een verdere selectie en een adviesoordeel van toepasbare technieken die binnen nu en 5 jaar inzetbaar zijn voor het verwijderen van geneesmiddelen uit afvalwater.

3.2 BIOLOGISCHE OMZETTING

3.2.1 CONVENTIONEEL ACTIEF-SLIBSYSTEEM

Het conventionele actief-slibstelsysteem vormt de basis voor het merendeel van de riool- en afvalwaterzuiveringen in Nederland. Aanvullende technieken worden soms gebruikt ter verbetering van het biologisch systeem. Dit kunnen geïntegreerde technieken zijn of nageschakelde technieken. Het is bekend dat een conventioneel actief-slibstelsysteem sommige geneesmiddelen uit het afvalwater kan afvangen en biologisch afbreken (Ávila, 2014). De meer hydrofobe geneesmiddelen hechten zich aan zwevende stof en actief slib (Ávila, 2014). Daarnaast bevatten slibvlokken veel interne open ruimtes doordat ze bestaan uit een samenklontering (aggregaten) van kleinere vlokken en slibdelen. Deze holtes bevatten stilstaand water, waarin medicijnresten door capillaire werking worden gevangen en met polaire werking geadsorbeerd. Medicijnresten worden vervolgens uit het systeem verwijderd door slib te spuien en na verdere bewerking te verbranden. In rwzi's wordt doorgaans ongeveer 40 tot 70% van de geneesmiddelen uit het afvalwater verwijderd (Grontmij, 2011, STOWA2015-27, KZM NRW, 2016), waarbij de verwijderingsrange voor individuele geneesmiddelen tussen 0 en 99% kan liggen.

Naast dat slibvlokken medicijnresten adsorberen, bezitten deze vlokken ook de capaciteit om ze af te breken. De werkzame bacteriën breken organische stoffen af, waaronder de ingevangen medicijnresten. Het exacte effect op deze afbraak is systeemspecifiek en hangt sterk af van de procescondities en het type geneesmiddel. De theorie loopt sterk uiteen over of medicijnresten in slibstelsysteem voornamelijk worden verwijderd door afvang of door biologische degradatie (Cazes 2014). Dit is in de praktijk moeilijk te bewijzen. Sommige geneesmiddelen worden gemakkelijk biologisch afgebroken in een conventionele rwzi, waaronder Ibuprofen. Andere middelen, waaronder het zeer recalcitrante Carbamazepine, worden nauwelijks biologisch afgebroken (Ávila, 2014).

Van een aantal parameters is het bekend dat de verwijdering door één of meerdere van deze processen kan worden beïnvloed:

- Slibleeftijd (SRT) en/of hydraulische verblijftijd (HRT);
- Redox-potentiaal;
- Verblijftijd van de geneesmiddelen in het systeem;

De meest voor de hand liggende maatregel om verwijdering van geneesmiddelen uit afvalwater te verbeteren in een conventioneel biologisch systeem is door het verhogen van de hydraulische verblijftijd (Deegan, 2011), omdat dit lagere investeringskosten en minder operationele eisen heeft dan de meer geavanceerdere zuiveringstechnieken.

Er zijn verschillende theorieën over de toekomst van het verwijderen van medicijnen via conventionele biologische systemen. Enerzijds is het mogelijk dat de verwijderingsrendementen afnemen door de ontwikkeling en gebruik van meer resistente (actieve ingrediënten in) geneesmiddelen (Deegan, 2011). In verscheidene studies wordt een verhoging van bepaalde geneesmiddelen concentraties gemeld in het actief-slibstelsysteem. Dit geldt voor Diclofenac

(pijnstillers en ontstekingsremmers), erythromycine (antibioticum) en Carbamazepine (antiepilepticum). Een verklaring die hiervoor gegeven wordt is dat de metabolieten (gedegradeerde producten) van geneesmiddelen worden getransformeerd door het slib naar het originele geneesmiddel (Deziel, 2014). Tabel 3.1 geeft een overzicht van de aannames die ten grondslag liggen aan het basisontwerp voor een conventioneel actief-slibstelsysteem gericht op geneesmiddelenverwijdering.

TABEL 3.1 BASISONTWERP CONVENTIONEEL ACTIEF-SLIBSTEL (OP BASIS VAN GEMIDDELDEN)

Parameters	Eenheid	Waarde	Referentie
HRT	uur	8	Avila 2014
SRT	dag	20	Avila 2014, Falas 2012, Metcalf&Eddy2001
Slibconcentratie	g/l	4	

KWALITATIEVE BEOORDELING VERWIJDERING

Het actief-slib systeem is een standaard systeem in een rwzi. Het blijkt al verwijdering van geneesmiddelen te bewerkstelligen. Zonder extra maatregelen wordt 40-70% van de geneesmiddelen uit het influent van een Nederlandse rwzi verwijderd door de biologische processen (Grontmij, 2011).

TABEL 3.2 VERWIJDERINGRENDEMENTEN CONVENTIONEEL ACTIEF-SLIBSTEL (WEERGEGEVEN IN % VERWIJDERING), KWALITATIEVE BEOORDELING VERWIJDERING GEBASEERD OP CRITERIA ZOALS WEERGEGEVEN IN TABEL 2.3

Beoordeling overallverwijdering	+									
Kwalitatief per geneesmiddel	+++	+++	+++	+	++	-	-	-	-	++
Stof	Ibuprofen	Naproxen	Ketoprofen	Diclofenac	Gemfibrozil	Clofibrinezuur	Metoprolol	Sotalol	Metformine	Sulfamethoxazole
(Ávila, 2014) ¹	90			44						
(Cazes, 2014) ²		>85 ^A , 80-95	75- 90	10-50	0-95				0 ^A	>85 ^A
(Kragelund, 2017)	95	85	5-10	<5	10-15	5				
(Wetzig, 2008)	41			69		28	0		0	99
(Zupanc, 2013)	>74	>74	>74	0		0			0	
(Jekel, 2010)	>70			<30		30-70			<30	
(Deegan, 2011)	+++	+++		+					+	+
(Deziel, 2014)	+++			-c						

¹ Gemiddelde verwijderingrendementen berekend voor meerdere rwzi's;

^{2A} Onder anaerobe condities 2.B.) In nitrificatie/denitrificatie proces C) Diclofenac steeg in concentratie.

TABEL 3.3 OVERIGE GENEESMIDDELEN EN VERWIJDERINGRENDEMENTEN UIT LITERATUUR (WEERGEGEVEN IN % VERWIJDERING)

Kwalitatief	Referentie	Geneesmiddel (verwijderingrendement)
+++	(Ávila, 2014) ¹ (Deziel, 2014)	Aspirine (98), Salicycline (98), Acetaminophen (97), Triclosan (89), Gabapentine (84) 17 α -Ethinylestradiol (90), 17 β -Estradiol (90)
++	(Ávila, 2014) ¹ (Cazes, 2014)	Tonalide (67), Oxybenzone (76), Bezafibrate (75), Ethinylestradiol (66)
+	(Wetzig, 2008)	Iopormide (25)
-	(n.v.t.)	geen informatie beschikbaar

¹ Gemiddelde verwijderingrendementen berekend voor actief-slibsystemen voor meerdere rwzi's

3.2.2 SLIB-OP-DRAGERSYSTEMEN

Door het toedienen van dragermateriaal kunnen condities worden gecreëerd die de afbraak van geneesmiddelen bevorderen. Doordat slib zich hecht aan het dragermateriaal spoelt het niet uit zoals bij een gesuspendeerd slibstelsel. Er is een langere SRT, wat een positief effect heeft op de afbraak. Een langere verblijftijd bevordert microbiële diversiteit. Zo krijgen langzaam groeiende organismen de mogelijkheid zich te vestigen in het systeem. Dit resulteert in meer enzymatische activiteit en meer diversiteit in de metabolische routes voor de afbraak van complexe moleculen (Margot, 2015). Hierdoor ontstaat een betere verwijderingscapaciteit voor geneesmiddelen. Daarnaast kan de verlaging van de ratio voedsel/micro-organisme door een langere SRT resulteren in (lokale) nutriënt armere condities, waardoor micro-organismen ook de meer recalcitrante microverontreinigingen afbreken (Maeng et al., 2013). In de praktijk blijkt het echter vaak lastig om geneesmiddelen via biologische afbraak tot zeer lage waarden terug te brengen.

Het dragermateriaal heeft tevens als voordeel dat het zowel aerobe als anaerobe organismen draagt. Deze combinatie ontstaat door de zuurstofgradiënt over de biofilm die gevormd wordt op de drager. Hoewel deze biofilm ook bijdraagt aan adsorptie van verontreinigingen, gebeurt de verwijdering voornamelijk door biologische degradatie en transformatie (Falås, 2012). In vergelijkende onderzoeken tussen gesuspendeerd actief slib en slib op dragermateriaal hebben de laatste doorgaans een hoger verwijderingsrendement voor geneesmiddelen. Actief-slibprocessen blijken vaak niet in staat Diclofenac en Clofibiric Acid te verwijderen (zie tabel Tabel 3.2 en Tabel 3.5). Terwijl slib op drager systemen goede verwijderingsrendementen voor medicijnresten uit hetzelfde afvalwater hadden (Falås, 2012). Verwijderingsrendementen van Diclofenac, Mefenamic acid, Clofibrinezuur, Ketoprofen, Gemfibrozil en Naproxen zijn hoger in slibdrager t.o.v. gesuspendeerd slib systemen (Falås, 2012; Zupanc, 2013).

Korrelslibsystemen zoals de Nereda® worden soms ook onder de dragercategorie geschaard. Over de capaciteit van deze systemen met betrekking tot het verwijderen van geneesmiddelen is nog weinig bekend, daarom zijn korrelslibsystemen buiten beschouwing gelaten in deze beoordeling. Onderzoek hiernaar is aan te bevelen.

AFBEELDING 3.3 TOEVOEGING VAN DRAGERMATERIAAL AAN ACTIEF-SLIBPROCES (HEADWORKS INTERNATIONAL)



Tabel 3.4 geeft een overzicht van de uitgangspunten die ten grondslag liggen aan het basisontwerp voor een slib-op-dragersysteem gericht op geneesmiddelenverwijdering.

TABEL 3.4 BASIS ONTWERP SLIB-OP-DRAGERMATERIAAL

Parameters	Eenheid	Waarde	Referentie
HRT	uur	10	Cazes 2014
SRT	dag	>30	
Slibconcentratie	g/l	4	

KWALITATIEVE BEOORDELING VERWIJDERING

Veel studies wijzen uit dat het toevoegen van dragermateriaal aan het actief-slibstelsysteem een positief effect heeft op de verwijdering van geneesmiddelen uit afvalwater. Het vullen van een actief-slibstelsysteem met dragermateriaal is een relatief simpele, praktische en goedkope verbeterstap voor verdere verwijdering van geneesmiddelen in het al bestaande biologisch proces.

TABEL 3.5 KWALITATIEVE BEOORDELING GENEESMIDDELEN VERWIJDERING SLIB-OP-DRAGERSYSTEEM (GETALLEN WEERGEGEVEN IN %), KWALITATIEVE BEOORDELING VERWIJDERING GEBASEERD OP CRITERIA ZOALS WEERGEGEVEN IN TABEL 2.3

Beoordeling overallverwijdering						++					
Kwalitatief per geneesmiddel	+++	+++	+++	++	+++	+					
Stof											
	Ibuprofen	Naproxen	Ketoprofen	Diclofenac	Gemfibrozil	Clofibrinezuur	Metoprolol	Sotalol	Metformine	Carbamazepine	Sulfamethoxazole
(Kragelund, 2017)	>99	98 ± 2	85 ± 5	27 ± 10	85 ± 7	25 ± 5					
(Falás, 2012)	99	99	99	95	99	70					
(Zupanc, 2013)	~100	~100	~100	>98							

Opvallend zijn de zeer hoge verwijderingsrendementen die worden gevonden in de literatuur voor slib-op-drager- en MBBR-systemen. Voor Ibuprofen, Naproxen en Ketoprofen is geconstateerd dat zij ook al goed afbreken in conventionele systemen, echter opvallend is de flink verhoogde verwijderingsrendementen voor Clofibrinezuur en Carbamazepine. Er moet bij het maken van conclusies op grond van deze gegevens zekerheidshalve vanuit gegaan worden dat deze vastgestelde verbetering niet alleen door het toevoegen van dragermateriaal behaald is of kan worden. Indien de keuze wordt gemaakt om dragermateriaal aan het systeem toe te voegen om verbeterde geneesmiddelen verwijdering uit afvalwater te verkrijgen is het advies om eerst een studie te verrichten onder locale condities, om zekerheid te krijgen over de prestaties.

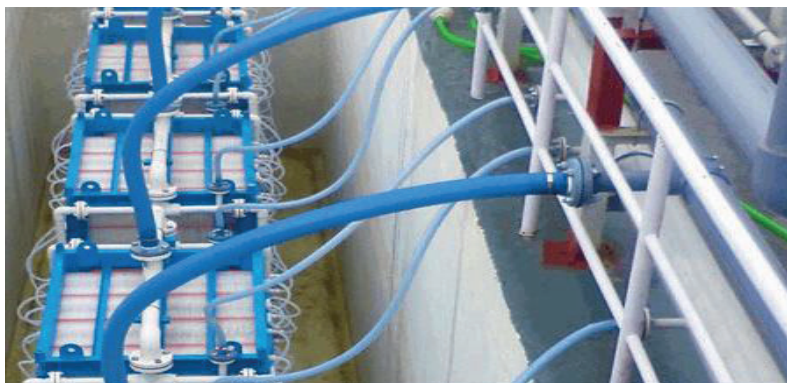
3.2.3 MEMBRAAN BIOREACTOREN

Een Membraan Bioreactor (MBR) is een hybride systeem bestaande uit een biologisch actief-slibstelsysteem gekoppeld aan membraan filtratie. Membranen worden gebruikt in plaats van gravitaire bezinking. Dit biedt de mogelijkheid de hydraulische verblijftijd van het systeem te controleren. Door het gebruik van membranen worden de zwevende stoffen volledig uit het systeem verwijderd. De verwijdering is daardoor niet meer afhankelijk van de bezinkingstijd.

Een MBR kan geneesmiddelen beter verwijderen door de verbeterde afvang van slib, waaraan de geneesmiddelen zijn geadsorbeerd. Membraan bioreactoren bieden de mogelijkheid de HRT en SRT los te koppelen. Sturing van beide parameters kan een gunstig effect hebben op het verwijderen van geneesmiddelen. Door gebruik te maken van standaard ultrafiltratie membranen (UF membranen) wordt een langere verblijftijd van het slib gerealiseerd. Een langere SRT bevordert de biodiversiteit in het systeem, zoals beschreven bij slib op dragermateriaal. Dit bevordert weer de afbraak van medicijnresten (Cazes 2014).

Voor het effect op geneesmiddelen verwijdering door het verlengen van de HRT wordt verondersteld dat een verbeterde verwijdering alleen plaats vindt als de contacttijd met de vlokken of het granulaat toeneemt of aan intensiviteit verbeterd wordt.

AFBEELDING 3.4 EXTERNE MBR-OPSTELLING GENEESMIDDELENVERWIJDERING (WATER ONLINE)



De methode zoals hierboven beschreven gaat uit van langere retentie van slib (hogere SRT), een andere methode gaat uit van de retentie van geneesmiddelen. Door de normale membranen te vervangen door gecoate UF membranen (zie 3.4.1) kan een langere verblijftijd van medicijnen in het systeem gerealiseerd worden. Over het behoud van medicijn(rest)en in het systeem lopen de theorieën momenteel nog uiteen. In theorie kan door het creëren van een terugvoer van slib en geneesmiddelen hogere verwijderingsrendementen voor geneesmiddelen behaald worden. Voor sommige medicijnen wordt verondersteld dat zij bij een langere slibverblijftijd beter afgebroken worden (Ávila, 2014; Deegan, 2011). Daarnaast kan er een ophoping van geneesmiddelen in het systeem ontstaan waardoor er mogelijk bacteriën in het systeem zullen groeien die floreren op de afbraak van geneesmiddelen (Cazes 2014). Ook is er de mogelijkheid dat geneesmiddelen na verloop van tijd volledig in het slib zitten door fysieke afvang waardoor zij uit het systeem verwijderd kunnen worden. Bij het recirculeren van slib en geneesmiddelen in een MBR is het belangrijk rekening te houden met de kwaliteit van het terugspoel water. In het geval dat er chemicaliën worden gebruikt om de membranen te reinigen, o.a. voor het verwijderen van biologische aanslag om de flux van de membranen in stand te houden, zouden stoffen via terugspoeling in het systeem terecht komen. Het betreft hier een aantal hypothesen die nog niet (met wetenschappelijke onderzoeksresultaten) bewezen zijn. Er is eerst nader onderzoek nodig om uitsluitsel te geven over het inzetten van recirculatie van geneesmiddelen in het systeem voor een verbeterde afbraak (zie ook 3.4.1). Tabel 3.6 geeft een overzicht van de aannames die ten grondslag liggen aan het basisontwerp voor een MBR-systeem gericht op geneesmiddelenverwijdering.

TABEL 3.6 BASISONTWERP MEMBRAAN BIOREACTOR

Parameters	Eenheid	Waarde	Referentie
HRT	uur	4-8	Cazes 2014
SRT	dag	>30	
Slibconcentratie	g/l	8	Cazes 2014

KWALITATIEVE BEOORDELING VERWIJDERING

Een aantal studies verschaffen inzicht in de verwijderingsrendementen van MBR-systemen voor geneesmiddelen uit afvalwater. Echter zijn er geen studies waarin een vergelijkend onderzoek wordt gedaan tussen een MBR en een actief slib of slib op drager systeem. Het is daarom niet mogelijk conclusies te trekken over de precieze toedracht van de verwijderingsrendementen en welke proceseigenschappen invloed hebben op de verwijdering. Een vervolgonderzoek zou hier meer duidelijkheid over moeten verschaffen.

TABEL 3.7 VERWIJDERINGRENDEMENTEN MBR (WEERGEGEVEN GETALLEN IN %),
KWALITATIEVE BEOORDELING VERWIJDERING GEBASEERD OP CRITERIA ZOALS WEERGEGEVEN IN TABEL 2.3

Beoordeling overallverwijdering											++
Kwalitatief per geneesmiddel	+++	++		++		++	++			-	
Stof	Ibuprofen	Naproxen	Ketoprofen	Diclofenac	Gemfibrozil	Clofibrinezuur	Metoprolol	Sotalol	Metformine	Carbamazepine	Sulfamethoxazole
(Wetzig, 2008)	>90			87		72	59			0	
(Cazes, 2014)	>90			++						0	
(Deegan, 2011)	>90										
(Puettmann, 2008)	>90	50 - 80		>44						0	

3.2.4 BIOCATALYTISCHE / ENZYMATISCHE SYSTEMEN

Het gebruik van biokatalysatoren (enzymen) in de plaats van, of in combinatie met, micro-organismen voor het afbreken van geneesmiddelen in afvalwater kent een aantal voordelen. Biokatalysatoren kunnen zeer hoge reactiekinetica bereiken voor de afbraak van geneesmiddelen onder milde condities, zonder dat zij worden beïnvloed door de activiteit van de geneesmiddelen (Cazes, 2014).

Het toedienen van enzymen aan het systeem kan specifiek voordelen bieden om zeer moeilijk afbreekbare en recalcitrante microverontreinigingen, waaronder geneesmiddelen af te breken (Pharem, 2016). Pharem Biotech heeft een systeem ontwikkeld waarbij afvalwater over een aantal filters stroomt waarin de microverontreinigingen door enzymatische activiteit worden afgebroken. Het systeem is modulair en kan worden opgeschaald afhankelijk van de gewenste capaciteit. De verwachtingen zijn dat het toedienen van enzymen aan een biologisch systeem, zonder specifiek enzymatisch component, het beste gerealiseerd kan worden in een MBR. In een MBR kan een goede verblijftijd van de enzymen in het systeem gecreëerd worden en uitspoeling van enzymen voorkomen door middel van membraanfiltratie. Dit is echter theorie. Een feit blijft dat het gebruik van enzymen potentiële meerwaarde heeft voor de afbraak van problematische en recalcitrante geneesmiddelen. Gegevens en cijfers over het verwijderen van medicijn(rest)en ontbreken veelal nog. Wel is gebleken dat biokatalysatoren het verwijderen van synthetische hormonen uit afvalwater kunnen versnellen. Zo werden verwijderingrendementen van 30% behaald voor 17-Ethinylestradiol, en 17-Estradiol in afvalwater en >80% in drinkwater. In ditzelfde onderzoek werden goede verwijdering van reststoffen Triclosan en Tetracycline gevonden (Cazes, 2014).

KWALITATIEVE BEOORDELING - VERWIJDERING

Over het toedienen van biokatalysatoren (enzymen) wordt veel gespeculeerd, maar harde cijfers ontbreken. Een oorzaak hiervan wordt gevonden in dat het een relatief nieuw proces is. Daarnaast zijn er nog maar weinig producenten van biokatalysatoren toegespitst op afvalwaterzuiveringssystemen. De nieuwigheid, geringe beschikbaarheid en eventueel hoge prijs per product maken dat deze uitbreiding van het biologisch systeem nog onvoldoende bekend is om in te zetten voor verbeterd verwijderen van geneesmiddelen. De TRL van deze techniek is vastgesteld op B, maar er is nog weinig bekend over een eventuele verbeterde verwijdering die behaald kan worden met betrekking tot geneesmiddelen. Nader onderzoek is nodig alvorens er uitspraken gedaan kunnen worden over de potentiële meerwaarde van deze techniek voor het verwijderen van geneesmiddelen uit afvalwater.

TABEL 3.8 VERWIJDERINGRENDEMENTEN M.B.V. BIOKATALYSATOREN
KWALITATIEVE BEOORDELING VERWIJDERING GEBASEERD OP CRITERIA ZOALS WEERGEGEVEN IN TABEL 2.3

Beoordeling overallverwijdering											++
Kwalitatief per geneesmiddel											++
Stof											-
	Ibuprofen	Naproxen	Ketoprofen	Diclofenac	Gemfibrozil	Clofibrinezuur	Metoprolol	Sotalol	Metformine	Carbamazepine	Sulfamethoxazole
(Cazes, 2014)	+++			++		++				0	

3.3 CHEMISCHE OXIDATIE: GEAVANCEERDE OXIDATIE PROCESSEN

Geavanceerde oxidatie processen (in het Engels afgekort tot AOP) worden veel gebruikt in de productie van drinkwater en en recent voor verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen uit afvalwater van de glastuinbouw (met lage transmissie waardes). Daarnaast hebben ze voor verwijdering van geneesmiddelen in afvalwater een geaccepteerde TRL A. In AOP is de basis van het werkingsprincipe de formatie van vrije radicalen waaronder in het bijzonder hydroxyl radicaal ($\text{OH}\cdot$) (Hofman-Caris et al, 2017, KWR, 2016). Deze radicaal heeft sterke oxide-rende eigenschappen. Verontreinigingen worden door ($\text{OH}\cdot$) afgebroken tot kleinere moleculen die beter biologisch afbreekbaar zijn (STOWA-werkrapport, 2016). Naast oxidatie door ($\text{OH}\cdot$) kunnen ook andere mechanismen bijdragen aan de reductie van verontreinigingen. Hydroxyl-radicalen hebben een korte levensduur, daarom is de in-situ formatie tijdens AOP-applicatie belangrijk.

AOP-processen kunnen geneesmiddelen afbreken, maar hebben als nadeel dat er (ongewenste) bijproducten gevormd kunnen worden omdat de afbraak (tot CO_2 en H_2O) niet volledig gebeurt bij de in de praktijk gebruikte doseringen. Deze afbraakproducten zijn in sommige gevallen nog schadelijker dan de oorspronkelijke geneesmiddelen (Casas, 2014). Daarom moeten de ecotoxicologische effecten van AOP-processen goed gemonitord worden (Casas, 2014; Munter, 2001) met ecotox-metingen en dienen maatregelen te worden genomen om afbraakproducten te verwijderen. Hiervoor is het mogelijk om adsorptieve en biologische technieken in te zetten zoals actief kool, actief slib, biologisch actieve filters of wetlands.

Omzettingsrendementen door oxidatieprocessen liggen bij full-scale afvalwater zuiveringen lager dan de bereikte resultaten in het lab. Dit omdat andere organische componenten een remmend effect hebben op het verwijderen van geneesmiddelen doordat zij competeren voor hydroxyl-radicalen (Cazes, 2014).

Voor alle AOP-technieken geldt dat zij een TRL A (ozon)/B ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) hebben en er ruimschoots ervaring is met deze technieken doordat zij veel in drinkwaterzuivering en glastuinbouw worden toegepast. De technieken die hieronder verder belicht worden zijn: ozonatie en een combinatie van ozon met UV, een combinatie van peroxide met UV, de combinatie van peroxide en ozon en een titaniumdioxide-gekatalyseerd UV-systeem.

3.3.1 O_3 EN O_3/UV

Geneesmiddelen kunnen zowel verwijderd worden door dosering van pure ozon als het gebruik van een combinatie ozon met UV. In drinkwaterzuivering wordt ozon gebruikt voor zowel disinfectie als verwijdering van organische microverontreinigingen. Ook in het behandelen van afvalwater kan ozon worden ingezet als nageschakelde stap. In het MERMISS

project zijn de verwijderingrendementen vastgesteld voor een opstelling met een slib op drager systeem gevolgd door een ozon behandeling. De verwijderingrendementen bij gegeven ozon concentraties zijn weergegeven in Tabel 3.11. Bijbehorende ontwerpparameters staan in tabel 3.10.

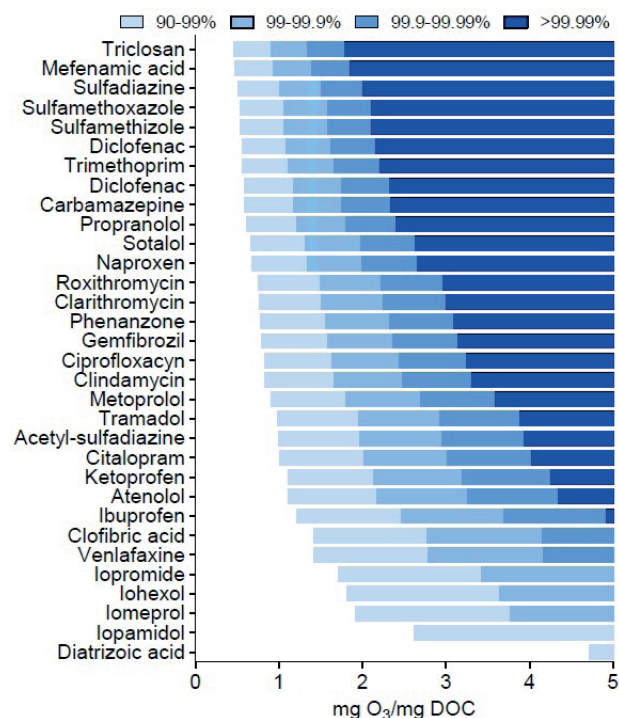
In de aanwezigheid van UV-straling reageert ozon (O_3) tot waterstofperoxide (H_2O_2) dat op zijn beurt reageert tot (OH) radicaal. UV-straling wordt verondersteld een versterkend effect te hebben op de oplosbaarheid van O_3 in water (Giri, 2009). In theorie genereert O_3 /UV tot wel 2 keer zo veel (OH) radicalen in vergelijking met H_2O_2 /UV. Er vindt meer complete reductie van componenten plaats bij toepassing van O_3 /UV vergeleken met alleen O_3 of H_2O_2 /UV (Munter, 2001).

FUNCTIONEREN/EFFECTEN VAN OMZETTEN/AFBREKEN GENEESMIDDELEN

Geneesmiddelen worden afgebroken door de geproduceerde vrije radicalen. De UV straling zelf draagt ook bij aan de destructie van geneesmiddelen omdat vele geneesmiddelen gevoelig zijn voor afbraak bij gebruik van midden en lage druk kwiklampen. Een aandachtspunt bij O_3 /UV AOP is de vorming van bromaat (BrO_3^-) uit bromide (Br^-). Bromaat is een bekende carcinogene component. Toepassing van O_3 /UV produceert¹ minder bromaat dan alleenstaande ozonatie (Kishimoto, 2012). Tabel 3.9 geeft een overzicht van de aannames die ten grondslag liggen aan het basisontwerp voor ozonatie en O_3 -UV-combinatie.

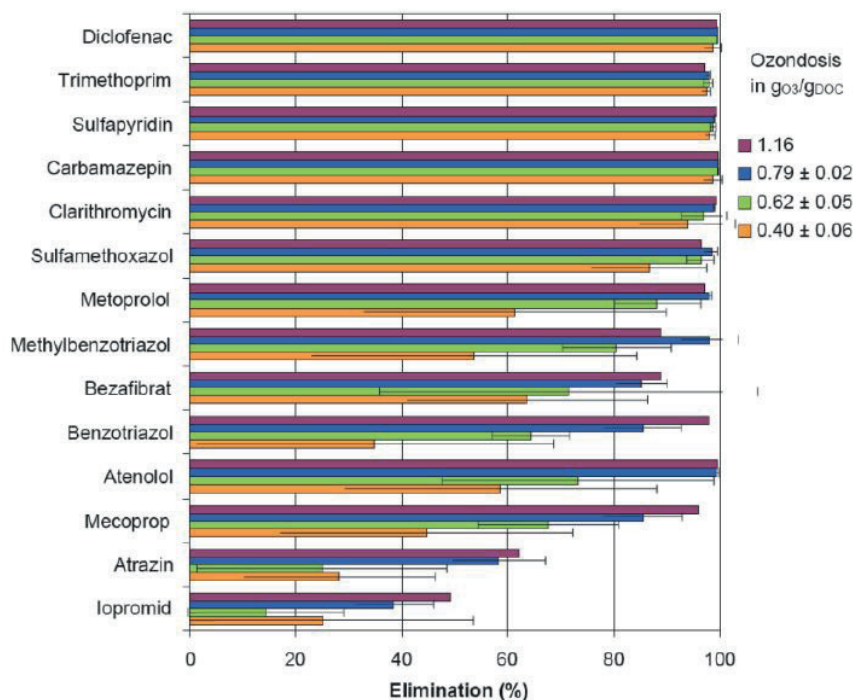
Ook in dit oxidatieproces moet rekening gehouden worden met de aanwezigheid van (ecotoxische) metabolieten in de afloop van de installatie en door toepassing van ozon moet specifiek op bromaatvorming gelet worden. Eventueel gevormde schadelijke afbraakproducten moeten met aanvullende maatregelen verwijderd worden.

AFBEELDING 3.5 OMZETTINGS- EN VERWIJDERINGRENDEMENTEN BEHAALD MET OZONATIE (ZONDER UV) ALS NABEHANDELING VAN EEN SLIB OP DRAGER SYSTEEM (MBBR) (KRAGELUND, 2017)



¹ zoals bij alle varianten van ozon: ozon, ozon/UV, ozon/ H_2O_2

AFBEELDING 3.6 VERWIJDERINGRENDEMENTEN OZONOXIDATIE VOOR VERSCHILLENDE MICROVERONTREINIGINGEN (STOWA-WERKRAPPORT, 2016)

TABEL 3.9 BASIS ONTWERP OZONATIE (O₃)

Parameters	Eenheid	Waarde	Referentie
Reactietijd	uur	0,5	Giri 2009
Doseerconcentratie	O ₃ /gDOC	0,7 (veilig i.r.t. bromaatvorming)	STOWA 2015-27

TABEL 3.10 BASIS ONTWERP O₃/UV

Parameters	Eenheid	Waarde	Referentie
Reactietijd	uur	0,5	Giri 2009
Doseerconcentratie	O ₃ /gDOC	1 (veilig i.r.t. bromaatvorming)	STOWA werkrapport 2016
UV-lampen		middendruklampen	KWR2016

KWALITATIEVE BEOORDELING OMZETTING GENEESMIDDELEN

O₃ en O₃/UV kunnen worden gezien als goede technieken om geneesmiddelen in afvalwater te om te zetten. Het is een praktische oplossing omdat het achter een bestaand systeem geschakeld kan worden. In de literatuur wordt er verslag gedaan van experimenten waarbij een O₃/UV-combinatie wordt gebruikt om geneesmiddelen te verwijderen. Het enige bekende onderzoek waarin O₃ en O₃/UV worden vergeleken is data van Giri, 2009. Uit dit onderzoek komt naar voor dat O₃/UV geneesmiddelen duidelijk beter afbreekt dan pure ozonatie. Echter vallen de omzettingssrendementen door pure ozon in dit onderzoek lager uit dan overige onderzoeken. In deze onderzoeken worden vergelijkbare hoge omzettingssrendementen gevonden met het gebruik van pure ozon. Alvorens de keuze wordt gemaakt om gebruik te maken van O₃ of O₃/UV voor verwijdering van geneesmiddelen dient goed in kaart gebracht te worden welke techniek het beste rendement zal geven onder lokale condities.

TABEL 3.11 RENDEMENTEN OZONOXIDATIEPROCESSEN (WEERGEGEVEN GETALLEN IN %), Kwalitatieve BEOORDELING VERWIJDERING GEBASEERD OP CRITERIA ZOALS WEERGEGEVEN IN TABEL 2.3

Beoordeling overallverwijdering						+++					
Kwalitatief per geneesmiddel	++	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++		+++	+++
Stof	Ibuprofen	Naproxen	Ketoprofen	Diclofenac	Genfibrozil	Clofibrinezuur	Metoprolol	Sotalol	Metformine	Carbamazepine	Sulfamethoxazole
O ₃											
(Kragelund, 2017)	85-90	90-99	85-90	90-99	90-99	80-90	90-99	90-99		90-99	90-99
(Giri, 2009) ¹	20	>99	<5	>99	85	10				15	
(STOWA 2015-27) ²	30-60			>80			60-80			>80	>80
(STOWA-werkrapport, 2016)				>99			30-60			>99	>95
(Jekel, 2010)		~100		~100		82				~100	
(Puettmann, 2008)	77										>90
(Ávila, 2014) ³	95										
O ₃ /UV											
(Giri, 2009)	60	>99	>99	>99	85	95				>99	

¹ Omzetting is afhankelijk van contacttijd. Een toename van de reactie tijd zorgt voor een verbeterde verwijdering.

² Gebaseerd op literatuuronderzoek en expert judgement.

³ Gemiddelde rendementen bij een full-scale rwzi.

TABEL 3.12 OVERIGE GENEESMIDDELEN EN RENDEMENTEN UIT LITERATUUR (WEERGEGEVEN GETALLEN IN %)

Kwalitatief	Referentie	Geneesmiddel (omzettingsrendement)
+++	(STOWA 2015-27) (Giri, 2009)	Isopropylantipyrene (~100), Indomethacine (>95), Fenoprofen (90), Triclocarban (85), Clartihromycine, 17β-Estradiol (>80)
++	(STOWA 2015-27) (Giri, 2009) (Puettmann, 2008)	Benzotriazol, methyl-benzotriazol (60-80), Triclosan (60), Phenacetine (65), Phenitoin (70), Iopromide (24), Diazepam (24)
+	(STOWA 2015-27)	Ciprofloxxine, Iopamidol, Mecoprop (30-60); Diztrizoat (<30), Phenobarbital (30)
-	geen	niet van toepassing

3.3.2 UV/H₂O₂

H₂O₂ zelf is een zwakke oxidator. Door middel van bestraling met UV vindt dissociatie van H₂O₂ tot twee (OH) radicalen plaats. Dit is een simpele methode voor de productie van (OH) radicalen. De combinatie van de drie componenten: H₂O₂, (OH) radicalen en fotolyse als gevolg van UV straling maakt het een krachtige omzettingsmechanismen. Het H₂O₂/UV proces is de eerst en meest bestudeerde AOP (Hofman-Caris, 2017; KWR, 2016; James, 2014; Litter, 2010). De absorptie van H₂O₂ bij UV-straling is laag, daardoor worden er bij H₂O₂+UV minder OH-radicalen gevormd dan bij gebruik van O₃/UV AP (Munter, R. 2001). Bij het gebruik van H₂O₂ voor verwijderen van geneesmiddelen in afvalwater is een relatief hogere dosering nodig H₂O₂ ten opzichte van drinkwater. Dit wordt veroorzaakt door de doorgaans hogere aanwezigheid van overige stoffen zoals zwevende stof en organisch materiaal die ook zullen reageren met H₂O₂. Een strikte hoeveelheid H₂O₂-dosering is nodig om te voorkomen dat een teveel aan het reagens een concurrent wordt voor productie van (OH) radicalen omdat het veel minder reactieve (HO₂·) radicaal geproduceerd wordt (Litter, 2010). H₂O₂ is een relatief goedkoop en direct beschikbare oxidant (Munter, 2001).

Ook in dit oxidatieproces moet rekening gehouden worden met de aanwezigheid van (ecotoxische) metaboliën in de afloop van de installatie en. Het effect van H₂O₂/UV op de

formatie van bromaat (BrO_3^-) is complex. Onder juist gespecificeerde verhoudingen kan H_2O_2 de formatie van bromaat tegengaan omdat het hypobromiet (BrO^-) reduceert tot bromide (Br^-) (Munter, 2011). Eventueel gevormde schadelijke afbraakproducten moeten met aanvullende maatregelen verwijderd worden.

Om UV/ H_2O_2 op rwzi-effluent in te zetten is veelal voorbehandeling nodig met ionenwisseling of filtratie (KWR 2016). Aangezien in de glastuinbouw UV/ H_2O_2 zonder voorbehandeling wordt toegepast is de noodzaak voor IX-voorbehandeling onderwerp van onderzoek.

AFBEELDING 3.7 TESTLOCATIE RWZI PANHEEL IONENWISSELING + UV/H2O2 (PUREBLUE)



FUNCTIONEREN/EFFECTEN VAN OMZETTEN VAN GENEESMIDDELEN

H_2O_2 /UV is effectief bij het afbreken van recalcitrante microverontreinigingen. Afbraak vindt plaats via oxidatie van ($\text{OH}^\cdot$) en directe fotolyse door de UV straling. Pilot experimenten zijn uitgevoerd op rwzi effluent waarbij voorbehandeling van MF en UF (en zelfs RO) werd toegepast voordat het water door H_2O_2 /UV werd behandeld (James,C.2014). Lage druk UV lampen werden ingezet. De microverontreinigingen die werden getest voor omzetting waren endocrine disruptors, herbiciden en pesticiden waarbij rendementen met name tussen de 85 en 99% zaten (James, 2014). Testresultaten van hetzelfde onderzoek aan de Osaka Sangyo Universiteit als beschreven bij O_3 /UV wees uit dat voor geneesmiddelen de rendementen wat verspreid zijn bij toepassing van H_2O_2 /UV. De geneesmiddelen clarithromycin, carbamazepine, gemfibrozil, phenacetine, ibuprofen, fenoprofen, phenobarbital worden niet efficiënt verwijderd door H_2O_2 /UV. Diclofenac, ketoprofen, naproxen, triclosan en isopropylantipyrene worden goed verwijderd door H_2O_2 /UV (Giri, 2009). Tabel 3.11 geeft een overzicht van de aannames die ten grondslag liggen aan het basisontwerp voor behandeling met H_2O_2 /UV. Tabel 3.13 geeft een overzicht van de aannames die ten grondslag liggen aan het basisontwerp voor H_2O_2 /UV.

TABEL 3.13 BASISONTWERP H_2O_2 /UV COMBINATIE

Parameters	Eenheid	Waarde	Referentie
Reactie tijd	uur	0,5	Giri 2009
Doseer conc.	H_2O_2 /gDOC	20	
UV-lampen	middendruk		
voorbehandeling met IX en of filtratie nodig			
nabehandeling nodig			

KWALITATIEVE BEOORDELING OMZETTING

Bij een vergelijkend onderzoek tussen chemische oxidatie middels H_2O_2 /UV en O_3 komt naar voren dat waterstofperoxide minder effectief is dan pure ozon. Dit is het resultaat van slechts één studie (Giri, 2009). Dit zijn vooralsnog de enige bekende gegevens. Ondanks dat in drinkwatertechnologie in de praktijk vergelijkbare resultaten worden gehaald voor oxidatie van organische microverontreinigingen door O_3 , O_3 /UV en H_2O_2 /UV, zijn voor geneesmiddelenomzetting uit afvalwater hier nauwelijks gegevens over bekend. Voor behandeling van drinkwater en spuiwater vanuit glastuinbouw is hier meer over bekend. Nader onderzoek is aan te bevelen.

TABEL 3.14 RENDEMENTEN H_2O_2 MET UV (WEERGEGEVEN GETALLEN IN %),
KWALITATIEVE BEOORDELING OMZETTING GEBASEERD OP CRITERIA ZOALS WEERGEGEVEN IN TABEL 2.3

Beoordeling	+++										
Kwalitatief per geneesmiddel	+	+++	+++	+++	++	++				+	
Stof											
	Ibuprofen	Naproxen	Ketoprofen	Diclofenac	Gemfibrozil	Clofibrinezuur	Metoprolol	Sotalol	Metformine	Carbamazepine	Sulfamethoxazole
(Giri, 2009)	25	95	~100	~100	60	65				45	

TABEL 3.15 OVERIGE VASTGESTELDE OMZETTING VAN GENEESMIDDELEN UIT LITERATUUR (WEERGEGEVEN GETALLEN IN %)

Kwalitatief	Referentie	Geneesmiddel (rendement)
+++	(Giri, 2009)	Triclosan (~100), Isopropylantipyrene (90), Phenacetine (90)
++	(Giri, 2009)	Phenytoin (75), Fenoprofen (65), Indomethacine (60), Triclocarban (60) Phenobarbital (58)
+	(Giri, 2009)	Clarithromycine (40),
-		

3.3.3 PEROZONATIE (O_3/H_2O_2)

De toevoeging van peroxide (H_2O_2) verhoogt de vorming van (OH) radicalen uit O_3 . Afbraak van medicijnresten vindt niet alleen plaats door de reactie met (OH) radicalen, maar ook door oxidatie met H_2O_2 en O_3 (Deng, 2015). De rendementen van perozonatie zijn hoger dan bij alleen ozon toepassing. De prestatie van het proces hangt af van de dosering, contact tijd en de alkaliniteit van het water. De beste resultaten worden behaald wanneer H_2O_2 aan het water wordt toegevoegd nadat oxidatie met alleen O_3 had plaatsgevonden. Dit proces kan organische verontreinigingen in erg lage concentraties behandelen (Munter, 2001), (Litter, 2010). Tabel 3.16 geeft een overzicht van de aannames die ten grondslag liggen aan het basisontwerp voor Perozonatie.

TABEL 3.16 BASIS ONTWERP PEROZONATIE

Parameters	Eenheid	Waarde	Referentie
Reactie tijd	uur	0,5	Giri 2009, Deegan 2011
Doseer conc.	O_3 /gDOC	1	
nabehandeling nodig			

KWALITATIEVE BEOORDELING OMZETTING

Perozonatie is een potentieel effectieve techniek om geneesmiddelen te verwijderen. In Kåppala en Uppsala (Zweden) zijn monsters van geneesmiddelen uit afvalwater getest op O_3/H_2O_2 behandeling waarbij H_2O_2 werd toegevoegd vlak voor de dosering van ozon. De ratio van H_2O_2/O_3 was 0,1 en het behandelde water had een pH van 6 (Hey, 2013). Hieruit bleek dat het

gecombineerde reactiemechanisme een substantieel kortere reactietijd had. Hierdoor kunnen de reactoren verkleind worden en daarmee de kosten gedrukt worden. De voordosering van H_2O_2 leidde echter niet tot verhoogde rendementen in verhouding tot alleen O_3 -dosering.

TABEL 3.17 KWALITATIEVE BEOORDELING RENDEMENT PEROZONATIE (WEERGEGEVEN GETALLEN IN %),
KWALITATIEVE BEOORDELING GEBASEERD OP CRITERIA ZOALS WEERGEGEVEN IN TABEL 2.3

Beoordeling	+++									
Kwalitatief per geneesmiddel	+++									
Stof	Ibuprofen	Naproxen	Ketoprofen	Diclofenac	Genfibrozil	Clofibrinezuur	Metoprolol	Sotalol	Metformine	Carbamazepine
(Deegan, 2011)					~100	~100				>99

TABEL 3.18 OVERIGE VASTGESTELDE OMZETTING VAN GENEESMIDDELEN UIT LITERATUUR (WEERGEGEVEN GETALLEN IN %)

Kwalitatief	Referentie	Geneesmiddel (rendement)
+++		
++		
+	(Deegan, 2011)	Acetaminophen (40), Diotrizoate (25), Iopamidol, Iopromide, Iomeprol (<14)
-		

3.3.4 KATALYTISCHE AOP (UV/TiO₂)

Door middel van titanium dioxide (TiO₂) halfgeleider deeltjes vindt versnelling van fotochemische transformatie plaats. TiO₂ halfgeleider deeltjes absorberen UV-licht en genereren (OH) radicalen van geadsorbeerd water, OH⁻ en O₂⁻ ionen aan de oppervlakte van de TiO₂ deeltjes (Deng, 2015). TiO₂ is een van de meest wijdverspreide metaal oxiden gebruikt in de industrie. In de vorm van oxidant (TiO₂⁺) is TiO₂ een van de krachtigste oxidanten beschikbaar. Praktisch alle soorten organische chemicaliën zijn afbreekbaar met fotokatalytische oxidatie met TiO₂. Er is nog geen bewijs dat bij dit proces geen bijproducten worden gevormd (Munter, 2001); dit moet nader onderzocht worden.

Op laboratorium schaal zijn experimenten uitgevoerd aan de Osaka Sangyo Universiteit in Japan in periode 2008 - 2009 waarbij van 14 veel gebruikte geneesmiddelen (Giri, 2009) getest zijn. Diclofenac, Clofibrinezuur, fenoprofen, indomethacin, isopropylantipyryne, ketoprofen, naproxen worden goed verwijderd. Diclofenac heeft een korte reactietijd nodig voor omzetting in vergelijking met de andere geneesmiddelen. De pH heeft een dominant effect op de fotokatalytische reactie omdat meerdere halfgeleider eigenschappen afhankelijk zijn van de pH (Munter, 2001). De hoeveelheid beschikbare TiO₂ katalyst, belichtingstijd tijd en temperatuur zijn variabelen die ook de efficiëntie van het proces beïnvloeden. Effluent van farmaceutische industrie is getest op degradatie van chemisch zuurstof verbruik (CZV) bij toepassing van UV/TiO₂. Tot wel 93% reductie in CZV is behaald (Suvarna Lakshmi, G. 2016).

Er zijn twee verschillende reactorconcepten voor katalytische AOP. De eerste gaat uit van het doseren van katalyst in poedervorm, de tweede gaat uit van gefixeerde (vaste) katalyst op dragermateriaal of in belichte buizen (Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment", chapter 6, Semiconductor photocatalysis (Mills & Lee, 2004). ISBN 1 84339 017 5, vergelijkbaar met KeratOX systeem).

TABEL 3.19 BASISONTWERP AOP MET TiO₂ KATALYSATOR

Parameters	Eenheid	Waarde	Referentie
Reactie tijd	uur	0,5	Giri 2009, Mills & Lee, 2004
Doseer conc.	nvt	0	Uitgaande van een vaste katalysator;
voorbehandeling met IX en of filtratie nodig			
nabehandeling nodig			

KWALITATIEVE BEOORDELING OMZETTING

Over het gebruik van katalytische AOP is in verhouding minder geschreven ten opzichte van de conventionele AOP-processen. Het gegeven dat het hier om een relatief nieuwe techniek gaat die nog volop in ontwikkeling is, maakt dat het gebruik van katalysatoren niet als meest interessante AOP-proces wordt gezien voor het verwijderen van geneesmiddelen uit afvalwater. De kwalitatieve beoordeling valt daarom lager uit dan pure ozondosering of de combinatietechniek van ozon met UV.

TABEL 3.20 KWALITATIEVE BEOORDELING RENDEMENTEN KATALYTISCHE AOP (WEERGEGEVEN GETALLEN IN %), KWALITATIEVE BEOORDELING GEBASEERD OP CRITERIA ZOALS WEERGEGEVEN IN TABEL 2.3

Beoordeling											
Kwalitatief per geneesmiddel	+	++	+++	+++	+	+++	++			-	+++
Stof											
	Ibuprofen	Naproxen	Ketoprofen	Diclofenac	Gemfibrozil	Clofibrinezuur	Metoprolol	Sotalol	Metformine	Carbamazepine	Sulfamethoxazole
(Giri, 2009)	40	77	>99	>99	25	85				<5	
(Deegan, 2011)										<10	98

TABEL 3.21 OVERIGE VASTGESTELDE VAN GENEESMIDDELEN UIT LITERATUUR (WEERGEGEVEN GETALLEN IN %)

Kwalitatief	Referentie	Geneesmiddel (rendement)
+++	(Giri, 2009)	Triclosan (>99), Fenoprofen (90), Indomethacine (90), Isopropylantipyrene (85)
++	(Giri, 2009)	Phenytoin (75)
+	(Giri, 2009)	Triclocarban (43), Phenobarbital (24)
-	(Giri, 2009)	Clarithromycine (10), Phenacetine (<10)

3.3.5 DIRECTE FOTOLYSE

Directe fotolyse is de afbraak van een product door absorptie van UV (zon)licht. Sommige geneesmiddelen, waaronder diclofenac worden binnen enkele uren goed gefotodegradeerd bij UV behandeling (Ávila, 2014). Het gaat hier meestal om de makkelijk afbreekbare geneesmiddelen, die ook door andere technieken goed verwijderd kunnen worden. Voor het verwijderen van recalcitrante geneesmiddelen zijn langere reactietijden nodig. Om goede degradatie te bewerkstelligen moeten reactietijden van enkele dagen gecreëerd worden (Deegan, 2011). Dit is praktisch niet haalbaar bij de behandeling van afvalwater. In ieder geval is voorbehandeling nodig. Daarnaast zijn de behaalde rendementen standaard lager dan omzetting door AOP waar UV wordt ingezet voor het creëren van OH-radicalen. Er zal bij de inzet van UV daarom gekozen worden voor het AOP-proces in plaats van directe fotolyse. Directe fotolyse wordt in experimenten wel vaak ingezet en vermeld als controle conditie. Gegeven de suboptimale rendementen d.m.v. directe fotolyse en de beperkingen bij praktische implementatie heeft deze techniek geen potentiële meerwaarde voor het verwijderen van geneesmiddelen uit afvalwater en wordt daarom niet geschaard onder de uiteindelijke advieslijst van technieken die binnen 5 jaar inzetbaar zijn.

3.4 RETENTIE DOOR MEMBRAANFILTRATIE

Zeef- en membraan filtratie berust op het passeren van een filter met een gedefinieerde poriediameter. Alleen deeltjes en moleculen kleiner dan de poriën kunnen het membraan passeren (STOWA, 2005-28). Dit fysieke scheidingsmechanisme kan geneesmiddelen slechts verplaatsen vanuit afvalwater naar een concentraat of spoelwater. Geneesmiddelen worden door membraanscheiding niet afgebroken. Bij het gebruik van zeer fijne membranen (poriëngrootte < 0,001 micron) zoals RO en NF kunnen hoge verwijderingrendementen van geneesmiddelen, zouten en nutriënten gehaald worden. Echter blijft een zeer sterk geconcentreerde reststroom (concentraat) over. Dit concentraat bevat zowel geneesmiddelen, maar ook hoge concentraties van overige stoffen zoals zouten en nutriënten. Dit maakt de mogelijkheden om de geneesmiddelen af te breken complex en/of duur. Het afbreken is alleen mogelijk door behandeling van het concentraat, of de geneesmiddelen moeten eerst van het concentraat gescheiden worden. Een optie is dit te doen door het concentraat te behandelen met oxidatieve technieken. Over de behandeling van membraan concentraten voor het verwijderen van inzittende geneesmiddelen is momenteel zeer weinig bekend.

3.4.1 GECOATE ULTRAFILTRATIE

Bij de inzet van minder fijne membranen (vanaf poriëngrootte > 0,01 micron) zullen de geneesmiddelen niet door het membraan worden tegengehouden (Snyder, 2007). Er zijn echter een aantal ultrafiltratie technieken (0,001 - 0,1 micron) ontwikkeld waarbij het membraan is voorzien van een extra coating. Deze coating is een afstotende laag en heeft als doel het tegenhouden van specifieke stoffen. Er verschillende coatings beschikbaar en in ontwikkeling. Voor de het tegenhouden van geneesmiddelen zijn er momenteel twee types die als interessant worden gemerkt. UF met titanium oxide (TiO₂) wordt het meeste toegepast in de verwijdering van geneesmiddelen uit (afval)water (Virkutyte, 2010). Aan de Universiteit van Twente is recentelijk een nieuw type gecoate UF ontwikkeld: PEM UF, deze is specifiek gericht op het verwijderen van microverontreinigingen. De coat bevat een polyelectrolyte multilaag (PEM) (UTwente, 2015). Het voordeel bij het gebruik van UF is dat stoffen met een laag molecuulair gewicht niet worden verwijderd door het membraan. Hierdoor kunnen geneesmiddelen worden afgevangen zonder dat ze in een sterk geconcentreerde fase terecht komen. Toch kunnen ook gecoate UF-membranen alleen verwijdering van geneesmiddelen uit de stroom verwijderen, maar vernietigen zij de geneesmiddelen niet (maar concentreren naar concentraat of spoelwater). Daarom wordt gecoate membraanfiltratie gekarakteriseerd als een techniek die gebruikt moet worden in combinatie met een techniek om afbraak te realiseren. Omdat de techniek nog in ontwikkeling is, met name op het verbeteren van de kwaliteit en levensduur van de verschillende coatings, heeft gecoate UF een TRL van B.

Ter beoordeling van de verwijderingcapaciteit van gecoate UF-membranen is een basis ontwerp met referentie parameters opgesteld. Dit ontwerp dient ertoe een eenduidige referentie te bieden voor kwalitatieve beoordeling van de verwijdering. Het basis referentieontwerp is weergegeven in onderstaande tabel, waarbij deze waarden onderwerp van lopend onderzoek zijn. Bij afwijkende parameters is dit met een voetnoot aangegeven.

TABEL 3.22 BASIS ONTWERP GECOATE ULTRAFILTRATIE

Parameters	Eenheid	Waarde	Referentie
Flux	L/m ² .h	40	Niemeijer, WaterNexus, KWR2016
TMP	bar	0,5	KWR 2016

KWALITATIEVE BEOORDELING VERWIJDERING

Op het moment van publicatie van dit rapport wordt er zowel in Nederland als internationaal onderzoek gedaan naar gecoate membraan technieken. Echter is dit een relatief nieuw veld en zijn er in de literatuur nauwelijks indicaties te vinden van verwijderingrendementen. Daarnaast is de verwachting dat verwijderingrendementen over enkele jaren een stuk hoger zullen uitvallen als resultaat van de huidige lopende onderzoeken naar deze techniek. Er is verondersteld dat deze techniek potentie heeft om geneesmiddelen uit afvalwater te verwijderen, maar vervolgonderzoek moet dit nog uitwijzen en welke operationele kosten ermee gepaard zullen gaan. Het is vooralsnog moeilijk te beoordelen over de full-scale toepassing van gecoate membranen voor het verwijderen van geneesmiddelen uit afvalwater.

3.5 ADSORPTIE

Actief kool is een bekende en betrouwbare techniek voor het verwijderen van organische micro verontreinigingen tot zeer lage concentraties (STOWA, 2005-28). Actief kool filtratie bestaat uit een bed van granulair kool (GAK) of poederkool (PAC) waarover het effluent heen wordt geleid. Het kool heeft een microstructuur met een groot aantal poriën. Hierdoor heeft het een groot inwendig- en daarmee adsorptieoppervlak. Verontreinigingen worden in deze poriën geadsorbeerd (STOWA-werkrapport, 2016). Dit adsorptieproces is weergegeven in afbeelding 3.8.

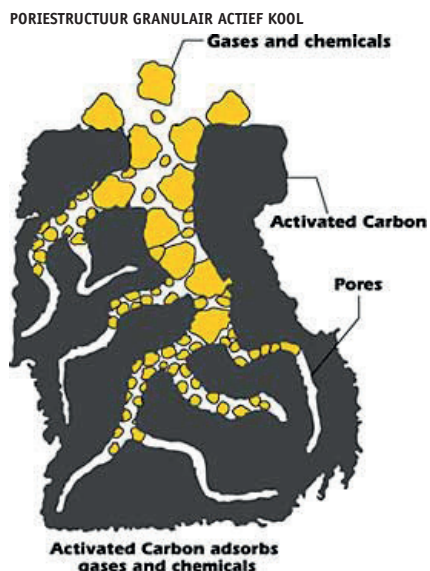
Met actiefkoolfiltratie kan een significante verwijdering van geneesmiddelen behaald worden, maar het kan op zich zelf geen geneesmiddelen afbreken. Het zorgt alleen voor het afvangen uit water. Afbraak kan wel gerealiseerd worden wanneer er sprake is van biologische activiteit in en op het kool, of door thermische behandeling van het kool bij voldoende hoge temperaturen (regeneratie).

Er zijn verschillende types actief kool. De types worden in de regel onderverdeeld op basis van fysieke vorm, adsorptie oppervlak of basismateriaal waaruit het is vervaardigd. Het meest gebruikt in water behandeling is actief kool vervaardigd uit steenkool. Echter is er de laatste jaren een toenemende interesse in kool uit vervaardigd uit andere bronnen zoals plantaardige biomassa. Dit wordt meestal aangeduid als 'biochar' en wordt gemaakt van bijvoorbeeld hout, fruit pitten of kokosvezel. Het werkingsprincipe is hetzelfde ondanks de verschillende basisgrondstof. Deze actief-koolproducten dienen nader te worden onderzocht.

De mate waarin stoffen verwijderd worden hangt af van onder andere (STOWA, 2009-1):

- K_{ow} coëfficiënt: een maat voor de polariteit van een stof. De K_{ow} is de verdelingscoëfficiënt van een verbinding tussen octanol en water. Hoe hoger de K_{ow} -coëfficiënt van een verontreiniging, des te dus beter adsorbeerbaar deze verontreiniging is aan actief kool. Polaire stoffen met een K_{ow} waarden van 0 - 1 adsorberen slecht aan actief kool en (apolaire) stoffen met K_{ow} waarden van 4 - 6 adsorberen over algemeen goed aan actief kool.
- Wateroplosbaarheid: Goed oplosbare stoffen zijn moeilijker om via adsorptie te verwijderen.

AFBEELDING 3.8



3.5.1 GRANULAIR ACTIEF KOOL

Granulair Actief Kool (GAK) bestaat uit korrels met een deeltjesgrootte van 0,5 - 1 mm. Te behandelen water doorstroomt een vastbed filter gevuld met GAK. GAK-filtratie wordt gebruikt bij zowel drink- als afvalwaterbehandeling, waar het wordt ingezet voor het adsorberen van opgeloste organische stoffen, (organische) microverontreinigingen, zware metalen en nutriënten (STOWA, 2005-28).

Na verloop van tijd raakt het kool verzadigd met verontreinigingen en moet het vervangen en geregenereerd worden. Wanneer het kool verzadigd is en niet meer de gewenste verwijdering geeft, wordt gesproken van een 'doorbraak' van de te verwijderen stof. De standtijd van het bed is afhankelijk van het type kool, contacttijd van het filter, het beoogde verwijderingsrendement en de hoeveelheid organische afvalstoffen in de te behandelen watermatrix. In de regel worden meerdere filters in serie geschakeld, zodat bij verzadiging de inhoud van het eerste filter kan worden vervangen.

Voorbehandeling ter verwijdering van zwevende stof is gewenst om voortijdige verstopping te voorkomen. Verstopping van poriën door grotere delen wordt aangeduid als 'pore-blocking' en heeft een negatief effect op de verwijderingscapaciteit van het kool. Pore-blocking wordt veroorzaakt door microbiële deeltjes, zwevende stof en andere fijne vervuiling. Deze deeltjes blokkeren de poriën van de kooldeeltjes en voorkomen dat andere verontreinigingen geadsorbeerd kunnen worden (STOWA-werkrapport, 2016).

Verzadigd kool kan worden geregenereerd; voor de meeste korrel soorten kan dit bij de leverancier. Bij regeneratie worden geadsorbeerde organische verontreinigingen, waaronder geneesmiddelen verbrand. Voor de regeneratie van actief kool zijn meerdere technieken beschikbaar die grofweg op te delen zijn in drie groepen: thermische-, chemische- en biologische regeneratie. Een vierde, nieuwe methode is gebaseerd op elektrische pulsen en kan omschreven worden als elektrochemische regeneratie. De meest voorkomende methode is thermische reactivatie. Hierbij worden de geadsorbeerde verontreinigingen van het kool weggebrand. Na regeneratie kan het GAK opnieuw gebruikt worden voor verwijderen van verontreinigingen in water behandeling. (STOWA, 2015-27; STOWA-werkrapport, 2016). Regeneratie is van belang om de adsorptie van medicijnresten te behouden. Wanneer niet alle micro's van de kool verwijderd kunnen worden, zal het absorptievermogen van de kool verminderen (STOWA-werkrapport, 2016). Een regelmatig gereactiveerd koolfilter heeft een

minimale doorslag van microverontreinigingen, terwijl niet-geregenereerde filters na verloop van tijd geen medicijnresten meer adsorberen (Deegan, 2011).

Een voordeel van GAK is dat de bedrijfsvoering eenvoudig is (analoog aan een zandfilter) en de mogelijkheid heeft om beladen kool te reactiveren (STOWA, 2015-27). De standtijd en contacttijd van het filter zijn van belang bij het verwijderen van micro's. Nadeel zijn de duurzaamheid van actief kool en de reactivatie (door energieverbruik) ervan.

AFBEELDING 3.9 VOORBEELD VAN (DRUK) GAC-FILTERS



De effectiviteit van actief kool om medicijnresten te adsorberen wordt beïnvloed door andere opgeloste stoffen, oppervlakte actieve stoffen en humuszuren (Deegan, 2011). Granulair actief kool is effectief in het verwijderen van geneesmiddelen, echter worden hydrofiele geneesmiddelen slechter afgevangen dan hydrofobe geneesmiddelen (Snyder, 2007).

TABEL 3.23 BASIS ONTWERP GRANULAIR ACTIEF KOOL

Parameters	Eenheid	Waarde	Referentie
Contacttijd	minuten	20	STOWA2015-27, STOWA WR 2016
Dosering	mg/l	n.v.t.	

3.5.2 POEDER ACTIEF KOOL

Poeder Actief Kool (PAK) is vermalen actief kool tot een zeer fijne structuur van < 100 µm. Vanwege de kleine deeltjesgrootte heeft PAK een groter adsorptie oppervlak. Hierdoor kan het snel en zeer efficiënt microverontreinigingen verwijderen, maar raakt het ook eerder verzadigd. Verzadigd PAK kan niet geregenereerd worden en dient vervangen te worden. Bij filtratie wordt het water door een contacttank gevoerd waar PAK in is gedoseerd. Bij verzadiging wordt het PAK afgescheiden en komt het in de slibstroom terecht. Om vervuiling van de slibstroom te voorkomen wordt het kool bezonken of gefilterd in een zandfiltratie stap (STOWA, 2015-27).

Door de kleinere deeltjesgrootte is de adsorptiecapaciteit per gram kool van PAK effectiever waardoor er minder hoeveelheid kool nodig is om hetzelfde verwijderingrendement te behalen dan bij toepassing van GAK. Verwijderingrendementen kunnen nog meer verhoogd worden wanneer het gebruikt PAK naar actief-slib systeem wordt teruggestuurd (STOWA, 2015-27).

TABEL 3.24 BASIS ONTWERP POEDER ACTIEF KOOL

Parameters	Eenheid	Waarde	Referentie
Contact tijd	minuten	15	STOWA 2015-27, Grontmij 2012
Dosering	mg/l	n.v.t.	STOWA 2015-27; PACAS

AFBEELDING 3.10 PACAS POEDERKOOLOTESTOPSTELLING RWZI PAPENDRECHT (RHDHV)



KWALITATIEVE BEOORDELING ACTIEF KOOL

Zowel GAK als PAK hebben een TRL Cen zijn bewezen technieken op full-scale-installaties. Momenteel lopen een aantal onderzoeken in Duitsland en Zwitserland naar het gebruik van actief kool voor het verwijderen van geneesmiddelen. In Nederland heeft STOWA in 2015 een onderzoek afgerond (uitkomsten in rapport: STOWA, 2015-27) waarin het gebruik van actief kool voor het verwijderen van geneesmiddelen uit afvalwater uitgebreid is onderzocht. In dit onderzoek wordt verondersteld dat actief kool ingezet kan worden met goede resultaten. Het onderzoek relateert verwijdering aan slechts een aantal geneesmiddelen uit de referentielijst die in dit rapport worden gehanteerd, zie onderstaande tabel. De verwijderingrendementen van granulair actief kool en poeder actief kool zijn sterk overeenkomend. Opvallend is de goede verwijdering van Carbamazepine. In het algemeen lijkt poeder actief kool een betere verwijdering te bewerkstelligen, wat met de adsorptie theorie goed te verklaren is.

Geneesmiddelen die volgens theoretische modellen slecht adsorberen aan actief kool zijn Lincomycine en Cyclofosamide (de Ridder, 2012). Natural Organic Matter (NOM) vermindert de adsorptie van geneesmiddelen omdat organische stoffen door competitie om adsorptie plekken en porie verstopping het verwijderingrendement van geneesmiddelen verlagen (de Ridder, D. 2012).

TABEL 3.25 KWALITATIEVE BEOORDELING VERWIJDERINGRENDEMENTEN ACTIEF KOOL (IN %),
KWALITATIEVE BEOORDELING VERWIJDERING GEBASEERD OP CRITERIA ZOALS WEERGEGEVEN IN TABEL 2.3

Beoordeling verwijdering	++										
Kwalitatief per geneesmiddel	+++	+++		++	+			++		+++	++
Stof	Ibuprofen	Naproxen	Ketoprofen	Diclofenac	Gemfibrozil	Clofibrinezuur	Metoprolol	Sotalol	Metformine	Carbamazepine	Sulfamethoxazole
(STOWA 2015-27) ¹	60-80			60-80			>80			>80	30-60
(STOWA-werkrapport, 2016) ¹	59	84		79			>80			91	
(STOWA, 2009-34) ¹		40-100 ^A		60-100 ^A			80			40-80 ^A	25-80 ^A
(STOWA 2015-27) ²	>80			60-80			>80			>80	60-80
(Hu, 2016) ²	~100	90,9			47,5		30			-14,2	50,2
(Ávila, 2014) ¹	95										

¹ Granulair actief kool, ^A, afhankelijk van het aantal bedvolumes

² Poeder actief kool

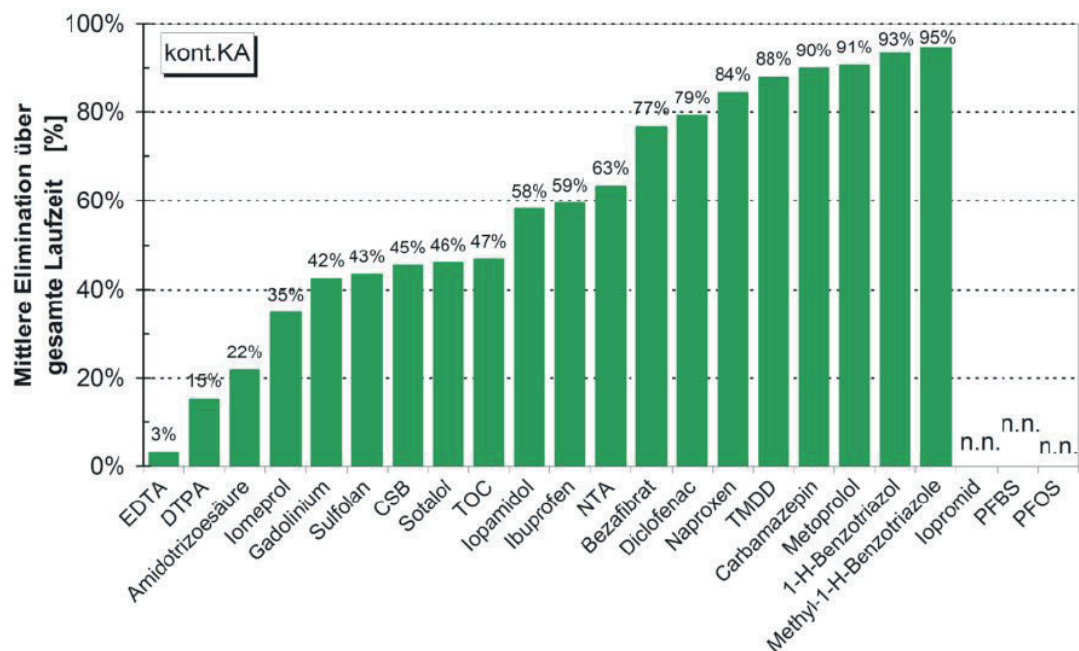
TABEL 3.26 OVERIGE VASTGESTELDE VERWIJDERING VAN GENEESMIDDELEN UIT LITERATUUR GAK

Kwalitatief	Referentie	Geneesmiddel (verwijderingrendement)
+++	(STOWA 2015-27) (Ávila, 2014)	Triclosan (99), Benzotriazol, Methyl-benzotriazol, 17β-Estradiol, Clarithromycine (>80)
++	(STOWA 2015-27)	Mecoprop (60-80)
+	(STOWA 2015-27)	Diatrizoat (<30), Acetyl-sulfamethoxazol, Ciproflaxicine, Iopamidol (30-60)
-		

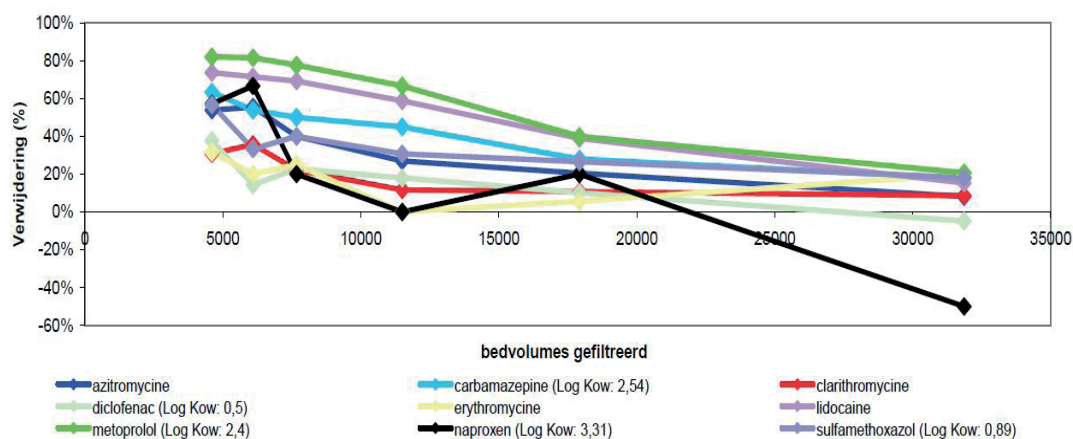
TABEL 3.27 OVERIGE VASTGESTELDE VERWIJDERING VAN GENEESMIDDELEN UIT LITERATUUR PAK (IN %)

Kwalitatief	Referentie	Geneesmiddel (verwijderingrendement)
+++	(STOWA 2015-27) (Ávila, 2014) (Hu, 2016)	(Theophylline ~100) Metoprolol, 17β-Estradiol, Benzotriazol, Methyl-benzotriazol, Clarithromycine (>80)
++	(STOWA 2015-27)	Ciproflaxicine (60-80),
+	(STOWA 2015-27) (Hu, 2016)	Diatrizoat (<30), Acetyl-sulfamethoxazol, Iopamidol, Mecoprop (30-60), Metoprolol (20,6)
-	(Hu, 2016)	Lycomycin (-7,1)

AFBEELDING 3.11 VERWIJDERINGSRENDEMENTEN GAC-FILTRATIE VOOR VERSCHILLENDE MICROVERONTREINIGINGEN (STOWA-WERKRAPPORT, 2016)



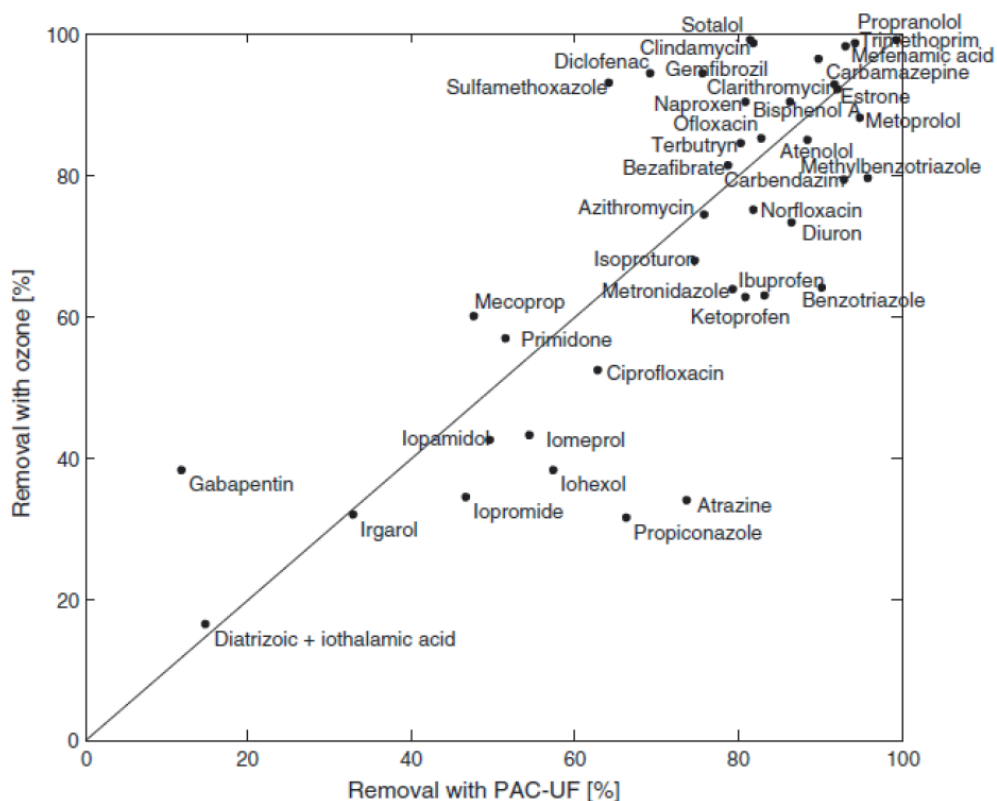
AFBEELDING 3.12 VERWIJDERINGRENDEMENTEN GENEESMIDDELEN MET EEN BIOLOGISCH ACTIEF 1-STEP® FILTER (STOWA 2009-34)



VERGELIJKING ACTIEF KOOLADSORPTIE EN OZONOXIDATIE

Het Kompetenzzentrum Spurenstoffen Baden Württemberg in Duitsland heeft in 2016 een onderzoek gepubliceerd naar de technische ontwikkelingen in afvalwaterzuivering voor de verwijdering van microverontreinigingen. Een onderdeel van dit onderzoek bevat een vergelijkend onderzoek waarin de verwijderingsrendementen voor een groot aantal geneesmiddelen uit afvalwater in kaart is gebracht voor poeder actief kool met nageschakelde ultrafiltratie (UF) en ozonatie. De resultaten zijn weergegeven in afbeelding 3.13.

AFBEELDING 3.13 VERWIJDERINGSRENDEMENTEN GENEESMIDDELEN UIT AFVALWATER (ACTIEF POEDER KOOL EN MEMBRAANFILTRATIE) (METZGER, 2016)



3.5.3 BIOLOGISCH ACTIEF KOOL FILTRATIE (BAKF)

Een GAK-filter kan uitgebreid worden met biologische processen, waarbij bacteriën en verschillende soorten micro-organismen groeien op en in het kool. Als dit het geval is spreekt men van biologisch actief kool. De aanwezige microbiële populatie kan geneesmiddelen actief verwijderen. Hierdoor kunnen medicijnresten en afbraakproducten na adsorptie op het kool ook worden afgebroken. Ook worden overige organische verontreinigingen die geadsorbeerd zijn op het kool afgebroken. Hierdoor kan de standtijd van het filter worden verlengd.

BAKF is voor de bereiding van drinkwater een beproefde techniek (STOWA, 2009-34). Doorgaans bestaat BAKF uit een combinatie van ozonizatie gevolgd door actieve kool filtratie. Het water wordt eerst ge-ozoneerd bij een lage ozon dosis, om het de aanwezige organische stoffen te afbreken naar gemakkelijk afbreekbaar materiaal. Hierdoor wordt de biologische afbreekbaarheid verhoogd in het actieve koolfilter (Van der Hoek, 1995). De biomassa in het filter zal sneller groeien op dit makkelijker afbreekbare substraat, waardoor het koolfilter een hogere biomassaconcentratie zal opbouwen. Daardoor kan meer organisch materiaal worden geadsorbeerd en/of biologisch afgebroken. BAKF heeft een hierdoor een grotere adsorptie capaciteit voor organische microverontreinigingen. Daarnaast

kunnen verontreinigingen ook biologisch afgebroken worden door de verhoogde biologische activiteit in het koolfilter. Omdat biologische afbraak in principe een oneindig proces is (en adsorptie niet) kan door biologische activiteit de actieve levensduur van het kool verlengd worden.

Pre-ozonatie is niet noodzakelijk voor afbraak van geneesmiddelen in BAKF. Een voorbeeld hiervan is het 1-STEP® filter. Het 1-STEP® filter is een biologisch actief-koolfilter met de focus op nutriëntenverwijdering. Het filter bestaat uit een voordosering van coagulant om fosfaat te binden gevolgd door een biologisch actief-koolfilter waar met methanol stikstof verwijderd wordt. Microverontreinigingen worden ook in dit kool geadsorbeerd en biologisch afgebroken. Voor goede verwijdering zijn bedvolume en standtijd belangrijk (STOWA, 2009-34). Bij een normaal 1-STEP® filter met de focus op nutriënten wordt het kool niet vervangen en geregenereerd. Als verdergaande verwijdering van microverontreinigingen is gewenst moet het kool na 8.000-15.000 bedvolumes vervangen worden. Zonder reactivatie is de activiteit voor geneesmiddelen beperkt tot circa 6 maanden (informatie Waternet).

KWALITATIEVE BEOORDELING VERWIJDERING GENEESMIDDELEN

Een veel gebruikte combinatie bij BAKF is pre-ozonatie, waarbij doorgaans nog betere resultaten worden behaald. Voor deze techniek konden alleen verwijderingsrendementen van het 1-STEP® filter gevonden worden. De O₃GAC-studie (STOWA-werkrapport, 2016) geeft verwijderingsrendementen van de gecombineerde techniek, maar daar wordt geen melding gemaakt van biologisch actief kool filtratie. Opvallend zijn de hogere verwijderingsrendementen in dit project. Dit heeft zeer waarschijnlijk te maken met verschillen in ozon dosering en capaciteit en standtijd van het actief kool bed in beide onderzoeken.

TABEL 3.28 KWALITATIEVE BEOORDELING VERWIJDERINGRENDEMENTEN BIOLOGISCH ACTIEF KOOL (IN %) KWALITATIEVE BEOORDELING VERWIJDERING GEBASEERD OP CRITERIA ZOALS WEERGEGEVEN IN TABEL 2.3

Beoordeling verwijdering	++									
Kwalitatief per geneesmiddel	++		+						++	++
Stof	Ibuprofen	Naproxen	Ketoprofen	Diclofenac	Gemfibrozil	Clofibrinezuur	Metoprolol	Sotalol	Metformine	Sulfamethoxazole
(STOWA 2009-34)		55		40						65
(STOWA-werkrapport, 2016)				>80			>80		>80	>80

TABEL 3.29 OVERIGE VASTGESTELDE VERWIJDERING VAN GENEESMIDDELEN UIT LITERATUUR PAK + ZANDFILTRATIE

Kwalitatief	Referentie	Geneesmiddel (verwijderingsrendement)
+++	(STOWA, 2009-34)	Metoprolol (80)
++	(STOWA, 2009-34)	Lidocaine (75), Azitromycine (55)
+	(STOWA, 2009-34)	Erythromycide (30), Clarithromycine (30)
-		

3.5.4 BIOCHAR

Biochar is poreus actief kool vervaardigd door verbranding van biomassa (afkomstig uit verschillende bronnen zoals kokos, bamboe, palm, notendoppen, dennenhout etc.) onder gelimiteerde zuurstof condities. Biochar heeft vergelijkbare adsorptie eigenschappen als actief kool zoals de poreuze structuur en groot specifiek contact oppervlakte. Biochar is wijd-

verspreid beschikbaar als bron, is verkrijgbaar bij lage kosten en het proces om biochar te vervaardigen is simpeler, vereist minder energie en grondstoffen dan het vervaardigen van actief kool vervaardigd uit steenkool (Huggins, 2016). Het is daarmee een mogelijk interessant duurzaam alternatief voor conventioneel actief kool.

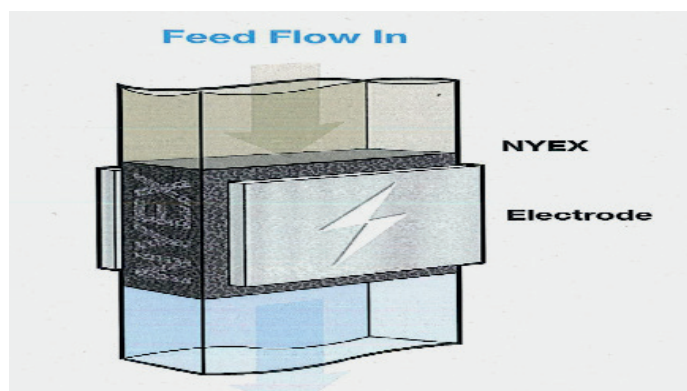
Biochar toepassingen op rwzi-effluent en voor het verwijderen van geneesmiddelen zijn nog niet uitvoerig onderzocht maar hebben wel veel belovende resultaten. Actief kool van bijvoorbeeld kokos, bamboe en dennenhout kunnen meer dan 90% van medicijnresten in urine adsorberen. De geteste medicijnen waren: acetylsalicylic acid, paracetamol, ibuprofen, naproxen, citalopram, carbamazepine en diclofenac (Solanki, 2017). Deze geneesmiddelen waren in gesynthetiseerde urine en rwzi-effluent aanwezig. Biochar kan geoptimaliseerd worden door magnetische eigenschappen toe te voegen die het contactoppervlakte vergroten en daarmee de adsorptiecapaciteit (Syahin, 2016).

Door de wijdverspreide verkrijgbaarheid, lagere kosten en duurzamere vervaardiging vergeleken met actief kool vervaardigd uit steenkool, wordt het gebruik van biochar als interessant aangemerkt voor het verwijderen van geneesmiddelen.

3.5.5 ORGANICS DESTRUCTION CELL (ODC)

De Organics Destruction Cell is een GAK-cel waarin het GAK continu in-situ elektrochemisch wordt geregenereerd. Tussen twee elektroden wordt een elektrische stroom toegepast over de gehele cel waarbij de geadsorbeerde microverontreinigingen oxideren. Vanwege de in-situ simultane elektrochemische regeneratie staat dit proces continue operatie toe. Een nadeel van de continue regeneratie is dat er geen levende biomassa in het filter aanwezig kan zijn. Microverontreinigingen worden dus niet door biomassa afgebroken, maar alleen door de elektriciteit in het actief kool (STOWA-werkrapport, 2016). Een schematische weergave van de ODC is weergegeven in afbeelding 3.14.

AFBEELDING 3.14 ARVIA ORGANICS DESTRUCTION CELL (ODCTM)



Een ODC maakt het mogelijk om microverontreiniging efficiënt af te vangen en meteen te vernietigen, in tegenstelling tot GAK filtratie en PAK dosering waarbij de geneesmiddelen alleen worden afgevangen door adsorptie. Een voordeel van het gebruik van een ODC ten opzichte van AOP is dat bij een ODC geen bijproducten vrijkomen (leveranciersinformatie). De capaciteit van een ODC kan vergroot worden door de elektrische stroom te verhogen. De benodigde capaciteit hangt samen met de hoeveelheid CZV. Door dit mechanisme kunnen ook moeilijk oxideerbare stoffen verwijderd worden. Dit vergt wel meer energieverbruik. Optimalisatie van de ODC op het gebied van energieverbruik bereikt men door de afstand die de elektrische stroom moet doorlopen zo klein mogelijk te houden. Het gevolg hiervan is dat

er vervolgens gewerkt moeten worden met een zeer lange kolom of een zeer kleine reactor en meerder aaneengeschakelde reactoren. Om een goede verwijdering van geneesmiddelen zijn daarom meerdere ODC-modules nodig (STOWA-werkrapport, 2016).

De ODC is een nieuwe techniek die met name gericht is op afbraak en adsorptie van organische bestanddelen en er is naast theoretische onderbouwing van het proces nog weinig bekend over de verwijdering van geneesmiddelen bij een opstelling in de praktijk (TRL B).

3.5.6 OSORB-MEDIA

Osorb media zijn kunstmatige organosilica. Organosilica zijn een type organisch silicium dat zeer veel microporiën bevat. Door deze microporiën heeft het materiaal een zeer grote adsorptie capaciteit voor verontreinigingen, waaronder geneesmiddelen (ABS, 2017). Door de ontwikkeling en productie middels nano-engineering heeft men een unieke structuur kunnen creëren die wel verontreinigingen maar geen water adsorbeert. Ook is het materiaal herbruikbaar. Het kan zeer vaak tot oneindig geregenereerd worden. Echter, een limiterende factor in het gebruik van nano-adsorptie technieken in afvalwaterbehandeling is dat zij moeilijk te scheiden zijn van de te behandelen stroom (Ayanda, 2014). Hierdoor kan er veel materiaal verloren gaan, wat hergebruik lastig maakt. Daarnaast is het ook mogelijk dat dergelijke synthetische nano-materialen via het effluent in het oppervlaktewater of milieu terecht komen. Voor een veilige toepassing moeten daarom de milieueffecten en toxiciteit van osorb-media (en overige nano technieken), inclusief in verzadigde vorm na adsorptie van geneesmiddelen, onderzocht en bekend zijn. Wat betreft de inzet van osorb-media is er over de toepassing voor het verwijderen van geneesmiddelen uit afvalwater is in de literatuur nog weinig bekend.

3.5.7 NANO-KLEIADSORPTIE

Nano-klei is een alternatieve adsorptie techniek voor het verwijderen van geneesmiddelen uit afvalwater. Natuurlijke klei mineralen bezitten een groot contact oppervlak en hoge porositeit. Vergeleken met conventioneel gebruikte adsorbents, komen klei mineralen in de meeste werelddelen in grote hoeveelheden voor en is het relatief goedkoop (Amin, M.2014-Nanoclay), Grassi, M. 2012). Nano-klei bestaat in vele vormen (zoals bentoniet, kalinite, vermiculite, montmorillonite) en kan functioneren als adsorptiemiddel voor geneesmiddelen.

De verwijderingscapaciteit van nanoklei is vergelijkbaar met die van Granulair actief kool. Bij testen met bentoniet klei en GAK is een verwijderingsrendement van 88% behaald voor amoxicillin (300 mg/l), als indicator voor geneesmiddelen (Grassi, M.2012). Echter heeft de klei een langere reactietijd nodig om hetzelfde resultaat te behalen als GAC, 8 uur ten opzichte van 35 minuten. Dit is het gevolg van het kleinere contact oppervlak van de klei. Het contactoppervlak van bentoniet klei is 92 m²/g. In vergelijking met dat van GAK is 1093 m²/g, is dit substantieel lager. Bij kleiadsorptie is de pH waarde een belangrijke factor. De onderzochte kleisoorten bevatten een negatief geladen oppervlakte die de mogelijkheid geven om positief geladen deeltjes te adsorberen. Bij de onderzochte geneesmiddelen, nam de adsorptiecapaciteit van het klei toe bij lagere pH-waarden (Grassi, M.2012). Dat betekent dat deze adsorbens minder geschikt lijkt voor neutraal en negatief geladen geneesmiddelen, het is de vraag of overall dezelfde prestaties als poederkool gehaald kunnen worden.

Nano-klei wordt als een interessant middel gezien om geneesmiddelen uit afvalwater te verwijderen als vervanging van actief kool. Echter zijn er nog maar weinig studies met betrekking tot geneesmiddelen verwijdering die aantonen dat nano-klei een gelijkwaardige

capaciteit als actief kool heeft. Daarnaast wordt er in de literatuur ter sprake gebracht dat klei een goedkope vervanging van actief kool zou kunnen zijn. Ondanks het gebrek aan cijfers die vergaande verwijdering van geneesmiddelen bevestigen en de schaarste aan huidige kennis over dit materiaal wordt nano-klei gezien als een interessante technologie vanwege de grootschalige beschikbaarheid van klei en de mogelijke simpele implementatie van deze technologie.

3.6 ECOLOGISCHE SYSTEMEN

Het gebruik van ecologische systemen is in de afgelopen jaren onder de aandacht gekomen als afvalwaterbehandelingstap voor het verwijderen van geneesmiddelen. Er zijn verschillende soorten ecologische systemen. De meest bekende zijn constructed wetlands, de waterharmonica, vijversystemen, bodempasages en living machines. Deze technieken kunnen als nageschakeld systeem achter een afwaterzuivering worden geplaatst waardoor het als een polishing stap kan functioneren of als een geïntegreerde zuivering (living machines) uitgevoerde worden. Voor constructed wetlands en living machines geldt dat zij ook als alleenstaande techniek kunnen worden ingezet, maar nog niet toegepast als volwaardige vervanging van de huidige rwzi. In het huidige onderzoek is alleen gekeken naar ecologische systemen als nageschakelde stap van een afvalwaterzuivering, omdat dit ook is hoe dergelijke systemen in Nederland worden geïmplementeerd.

Een kracht van ecologische systemen is dat zij een aantal verschillende methoden voor het verwijderen van geneesmiddelen combineren. Afhankelijk van het type systeem en het ontwerp zijn er verschillende mechanismen werkzaam, waaronder biodegradatie, adsorptie, fotodegradatie, opname door planten en hydrolyse, metabolische transformatie en adsorptie en sedimentatie (Cazes, 2014). Welk mechanisme toonaangevend kan per systeem verschillen en hangt voornamelijk samen met de lay-out. Wel kan worden verondersteld dat verwijdering voornamelijk berust op afbraak van het geneesmiddel. Methoden zoals bodempassages, wetlands en de waterharmonica hebben lange (hydraulische) verblijftijden waarbij uiteindelijk de geneesmiddelen door fysische en biologische processen worden afgebroken. De verblijftijd van geneesmiddelen in het systeem speelt een belangrijke rol. Bij een langere verblijftijd kunnen verschillende aanwezige processen op het geneesmiddel inwerken en degradatie tot stand brengen. Naast de verblijftijd zijn de overige proces parameters die invloed hebben op het verwijderen van geneesmiddelen minder goed te sturen dan de processen in geavanceerde technieken zoals AOP en koolfiltratie. Bij de aanleg en het gebruik van ecologische systemen moet er rekening worden gehouden dat de capaciteit van het systeem fluctueert gedurende het jaar, door veranderende ecologische capaciteit gedurende de seizoenen (Foekema, 2012). In de koudere perioden heeft het systeem minder capaciteit om geneesmiddelen te verwijderen dan de warmere perioden van het jaar door de verlaagde klimatologische, fysische en ecologische activiteit van het systeem.

Over het gebruik van een ecologische zuivering voor het verwijderen van geneesmiddelen is nog veel discussie met betrekking tot de verbetering op ecotoxicologisch vlak. Geneesmiddelen zijn ontworpen als biologisch actieve middelen voor specifieke therapeutische doeleinden. Als geneesmiddelenconcentraties schadelijke niveaus hebben bij de instroom naar het systeem, zullen zij onvermijdelijk effect hebben op de flora en fauna. Bekend zijn meldingen van geslachtsveranderingen en onvruchtbaarheid onder vissen en ongewervelden als gevolg van hoge concentraties synthetische hormonen zoals oestrogeen (Cazes, 2014). Bij de aanleg van ecologische systemen dient goed bestudeerd te worden welke processen de medicijnen

afbreken en wat het effect van de medicijnen op deze processen zal zijn. Daarnaast is het in kaart brengen van ecotoxicologische effecten en eventuele bio-accumulatie in de aanwezige organismen van groot belang.

3.6.1 CONSTRUCTED WETLANDS

Constructed wetlands zijn het klassieke voorbeeld van een ecologisch zuiveringssysteem. Het concept van een gebouwd moeras (wetland) is gebaseerd op het nabootsen van natuurlijke zuiveringsprocessen, maar dan in een gecontroleerde omgeving waarin een specifieke afvalwaterstroom wordt behandeld. Er zijn verschillende soorten constructed wetlands. Ze worden geclassificeerd door de hydraulische opzet. Zo bestaan er o.a. de horizontale ondergrondse stroom, verticale ondergrondse stroom, vrije water stroom en hybride systemen. In de meest gangbare vorm bestaat het systeem uit een ondiep basin gevuld met een bodem/zandbed en beplant met aquatische vegetatie. De overige onderdelen die bijdragen aan het zuiveringproces, zoals micro-organismen en over leven zoals ongewervelde ontwikkelen zich op natuurlijk wijze.

Constructed wetlands zijn in trek in met name Noord en West Europa voor het herstel van ecologische diversiteit en nutriënten beheer door herstel van moeras en aquatische gebieden. Ze zijn gemakkelijk te integreren in het landschap, zowel natuur als platteland. Waarin zij de natuurlijke esthetiek verhogen en kunnen worden gebruikt voor recreatie en/of commerciële doeleinden.

AFBEELDING 3.15 CONSTRUCTED WETLAND (KILLIAN WATER)



De wereldwijde full-scale implementaties hebben bewezen capaciteit te bezitten om geneesmiddelen af te breken. Het verwijderen van geneesmiddelen en medicijnresten in constructed wetlands is het resultaat van verschillende mechanismen, waaronder biodegradatie, adsorptie, fotodegradatie, opname door planten en hydrolyse, metabolische transformatie en adsorptie en sedimentatie. Welk verwijderingsmechanisme toonaangevend kan per wetland verschillen en hangt voornamelijk samen met de lay-out.

KWALITATIEVE BEOORDELING

Door de beperkte hoeveelheid gegevens die bekend is over de verwijdering van geneesmiddelen in constructed wetlands is voorzichtigheid geboden bij het trekken van harde conclusies voor de toepasbaarheid van deze techniek. Een vervolg onderzoek met een focus op

geneesmiddelen verwijdering is wenselijk om de werking en capaciteit van deze techniek beter inzichtelijk te krijgen. Dit geldt ook voor de overige ecologische technieken.

TABEL 3.30 Kwalitatieve beoordeling verwijderingrendementen Constructed Wetlands (verwijdering in %)
Kwalitatieve beoordeling verwijdering gebaseerd op criteria zoals weergegeven in Tabel 2.3

Beoordeling verwijdering											
Kwalitatief per geneesmiddel	+++			+						++	
Stof	Ibuprofen	Naproxen	Ketoprofen	Diclofenac	Gemfibrozil	Clofibrinezuur	Metoprolol	Sotalol	Metformine	Carbamazepine	Sulfamethoxazole
(Ávila, 2014) ¹	95 - 99			65 - 77							
(Deziel, 2014)	+++			12 - 32						15 - 20	80

1 Gemiddelde verwijderingrendementen voor verschillende type wetland

TABEL 3.31 OVERIGE VASTGESTELDE VERWIJDERING VAN GENEESMIDDELEN UIT LITERATUUR CONSTRUCTED WETLANDS (VERWIJDERING IN %)

Kwalitatief	Referentie	Geneesmiddel (verwijderingrendement)
+++	(Ávila, 2014)	Acetaminophen (>90), Oxybenzone (77-98), Triclosan (86)
++	(Ávila, 2014)	Tonalide (70-89), Salicylic acid (60-76)
+	(Ávila, 2014)	
-		

3.6.2 WATERHARMONICA

Een Waterharmonica is een aangelegd moerasstelsel dat een ecologische schakel tussen de rwzi en het ontvangende oppervlaktewater vormt. Het effluent van de rwzi doorloopt één of meerder verschillende ecologische zuiveringssystemen. Het doel van een Waterharmonica is vooral het verbeteren van de ecologische waterkwaliteit alvorens het op het oppervlaktewater wordt geloosd (STOWA, 2013-6). Een waterharmonica heeft sterke overeenkomsten met een constructed wetland. Doorgaans is het verschil dat een waterharmonica uit een aantal opeenvolgende vijvers bestaat. Het standaard ontwerp van een waterharmonica bestaat uit een primair vijversysteem, gevolgd door een riet filter (helofyten) en vervolgens nog een vijversysteem waarin het water wordt geconditioneerd. Vanuit deze tweede vijver wordt het water geloosd op het oppervlaktewater. Nederland telt momenteel minstens 15 waterharmonica's. In 2012 is het WIPE onderzoek afgerond, een grootschalig onderzoek naar de effecten in rwzi-effluent en in verschillende stappen van een waterharmonica. Uit dit onderzoek bleek dat waterharmonica's in staat zijn om periodiek optredende pieken in toxische potentie af te vlakken (Foekema, 2012). De buffer capaciteit die een waterharmonica vormt draagt bij aan dit proces (STOWA, 2013-6). Er wordt verondersteld dat geneesmiddelen in de waterharmonica worden afgebroken door de verschillende biologische en fysische processen, zoals dit het geval is bij constructed wetlands. Ook houdt dit in dat de capaciteit van een waterharmonica om geneesmiddelen te verwijderen fluctueert gedurende het jaar.

AFBEELDING 3.16 WATERHARMONICA OP RWZI GROU (WETTERSKIP FRYSLÂN)



Er zijn echter weinig cijfers te vinden over de precieze verwijderingsrendementen van geneesmiddelen in een waterharmonica. Op het moment van publicatie van dit rapport lopen er verschillende onderzoeken en staan verschillende onderzoeken gepland om de verwijdering van geneesmiddelen beter in kaart te brengen.

3.6.3 BODEM PASSAGES EN LANGZAME ZANDFILTRATIE

Biologische processen zoals biofilm reactoren kunnen worden ingezet om medicijnresten uit afvalwater te verwijderen. Deze systemen hebben minder proces controle nodig dan bijvoorbeeld AOPs. Bij een juist filter vormt zich een laag van organisch afzetting, een zogenaamde 'schmutzdecke'. Bij een goed filter bouwt deze laag zich op uit micro-organismen die zich voeden op organische microverontreinigingen, waaronder geneesmiddelen. Het gebruik van langzame zandfiltratie is een oude techniek die veel wordt gebruikt bij de bereiding van drinkwater. De effectiviteit van biofilmreactoren wordt voornamelijk bepaald door de hydraulische verblijftijd (HRT), de verblijftijd van de geneesmiddelen en het aanvoer oppervlak (Casas, 2014). Filters met aerobe omstandigheden bieden betere condities voor het afbreken van geneesmiddelen, afgezien van een enkele die beter onder anaerobe condities afbreekt (Casas, 2014; Falås, 2012). In de regel zijn er twee processen dominant in het verwijderen van geneesmiddelen in biofilm filters, dit zijn adsorptie en (bio)degradatie. Zelfs het hydrofiele diclofenac worden geadsorbeerd in een (water) verzadigd zand sediment. Voor het afbreken van geneesmiddelen speelt de verblijftijd daarom een belangrijke rol. Recente studies hebben aangetoond dat antibiotica een zeer hoge half-waarde tijd hebben zodra zij in landbouwgrond terecht komen. Een halfwaarde tijd van 60 tot 495 dagen is vastgesteld voor Carbamazepine, 55 to 578 dagen voor tetracycline en 120 to 2.310 dagen voor ciprofloxacin (Cazes, 2014). Met betrekking tot de verwijdering van geneesmiddelen uit afvalwater door deze techniek is schaars informatie beschikbaar. Een onderzoek focus onderzoek naar geneesmiddelen verwijdering in de waterharmonica wordt geadviseerd om correcte uitspraken over dit systeem te kunnen doen met betrekking tot de verwijdering van geneesmiddelen.

TABEL 3.32 Kwalitatieve beoordeling verwijderingrendementen bodempassages (verwijdering in %)
Kwalitatieve beoordeling verwijdering gebaseerd op criteria zoals weergegeven in tabel 2.3

Beoordeling verwijdering											++
Kwalitatief per geneesmiddel	+++			+		++	+++				++
Stof											
	Ibuprofen	Naproxen	Ketoprofen	Diclofenac	Gemfibrozil	Clofibrinezuur	Metoprolol	Sotalol	Metformine	Carbamazepine	Sulfamethoxazole
(Wetzig, 2008) ₂	>85			<60		>60	>80				>60
(Casas, 2014) ¹				82 ± 1							

¹ Biofilm reactor, 3 setups, weergave van hoogst behaalde gemiddelde verwijdering (gemiddelde ± stdev.)

² Geinoculeerde bodem passage met een doorlooptijd van 50 dagen

TABEL 3.33 OVERIGE VASTGESTELDE VERWIJDERING VAN GENEESMIDDELEN UIT LITERATUUR CONSTRUCTED WETLANDS

Kwalitatief	Referentie	Geneesmiddel (verwijderingrendement)
+++	(Casas, 2014) (Wetzig, 2008)	Propranolol (98 ± 1), Iomeprol (93 ± 10), Iopromide (91 ± 6) (>80), Iohexol (91 ± 8),
++	(Casas, 2014)	Tebuconazole (59 ± 20)
+	(Casas, 2014)	Propiconazole (21 ± 22)
-		

3.6.4 LIVING MACHINES

Living machines zijn een hybride technologie die verschillende zuiveringstechnieken bevatten naar gelang de gewenste capaciteit. Het ontwerp bestaat doorgaans uit een combinatie van conventionele systemen en ecologische zuiveringselementen. In enkele gevallen zijn ook geavanceerde zuiveringsprocessen geïntegreerd. De term Living Machine komt voort uit de integratie van apparatuur zoals pompen en blowers en elektra met biologische en ecologische elementen. Dit type zuivering is recentelijk ontwikkeld en op de markt gebracht. Momenteel zijn er slechts een aantal partijen die dit systeem leveren, waarvan de bekendste Organica en Biopolus zijn. Beide leveranciers stellen dat deze systemen in staat zijn microverontreinigingen goed te kunnen verwijderen. Echter in de literatuur zijn nog geen onafhankelijke studies en rapportages te vinden die meer inzicht over de capaciteit van geneesmiddelenverwijdering kunnen verschaffen. Evengoed kan dit type techniek als potentieel worden beschouwd en komt in aanmerking voor nader onderzoek. Hierin is van belang of deze systemen als alleenstaande complete systemen of als aansluitend systeem voor polishing opgesteld dienen te worden om effectief en efficiënt geneesmiddelen uit afvalwater te verwijderen.

AFBEELDING 3.17 LIVING MACHINE CONCEPT ZOALS TOEGEPAST IN EMMEN



4

VERBRUIKEN EN KOSTEN VAN TOEPASBARE TECHNIEKEN

Dit hoofdstuk brengt de verbruiken en kosten van de geshortliste technieken op hoofdlijnen in beeld. Indicatief zijn de chemicaliën- en energieverbruiken en de productie van afvalstoffen bepaald. Op basis hiervan is ook de milieu-impact uitgedrukt in Gross Energy Requirement (GER-waarden), waarbij de energie-inhoud van chemicaliën en hulpstoffen verdisconteerd is met het energieverbruik van de installaties. De verschillende gebruiken zijn gebaseerd op kentallen per techniek.

Houdt in gedachten dat deze getallen indicatief zijn en dat er verschillen zijn afhankelijk van locatiespecifiek in- en toepassing.

4.1 ENERGIEVERBRUIK

Het energieverbruik van de verschillende technieken is beschreven in tabel 4.1. De tabel is tot stand gekomen op basis van kentallen uit praktijkervaring en STOWA-rapportages. De energiebehoefte is weergegeven in kWh per m³ behandeld water. De getallen zijn indicatief, zoals hierboven al aangegeven, en zullen in de praktijk variëren. In de kolom “Aanname en bron” zijn de aannames weergegeven waarop de waarden zijn gebaseerd. Deze kolom geeft ook de beperkingen en randvoorwaarden van de getallen aan.

TABEL 4.1 ENERGIEVERBRUIK VAN DE VERSCHILLENDE TECHNIEKEN

Techniek	Energieverbruik kWh/m ³	Aanname en bron
Pre-coated UF membraanfiltratie	0,45	Uitgewerkt als nageschakelde techniek op rwzi-effluent, zonder actief-slib. Praktijkgegevens van standaard van UF-membranen met een transmembraandruk van circa 0,5 bar. De energie is berekend voor filtratie en reinigen.
GAC-filtratie	<0,1	Energie op basis van toevoerpompen en terugspoelpompen (STOWA 2013-35). Het energiegebruik van GAC re-activatie is inbegrepen in de GER-waarden. Deze factor wordt in deze tabel niet meegenomen. De transportbewegingen voor het vervangen van GAC zijn buiten beschouwing gelaten. (KZM, NRW 2016)
PAC á la PACAS	<0,10	Energieverbruik van PAC-dosering is te erg laag, maar niet te verwaarlozen. Extra energiegebruik doordat het PAC met het slib wordt behandeld en afgevoerd is niet meegenomen. (KZM, NRW 2016)
PAC met nageschakeld effluentfilter	0,12	Energieverbruik van PAC-dosering is te verwaarlozen; Energie van het effluentfilter (0,05-0,07 kWh/m ³ ; op basis van toevoerpompen en terugspoelpompen (STOWA 2013-35). Extra energiegebruik doordat het PAC met het slib wordt behandeld en afgevoerd is niet meegenomen (KZM, NRW 2016).
ODC	0,9	Op basis van STOWA O ₃ GAC werkrapport: CZV concentratie van 36 mg/L in het influent van de ODC en een energieverbruik van 25 kWh/kg CZV. Er is een extra opvoerhoogte voor de ODC aangenomen van 2 meter met een pompefficiëntie van 60%.

Techniek	Energieverbruik kWh/m ³	Aanname en bron
O ₃ GAC	0,2	Energie op basis van toevoerpompen en terugspoelpompen (STOWA 2013-35) en O ₃ productie (STOWA werkrapport O ₃ GAC), uitgaande van een O ₃ contactor van 2 meter hoogte met een pompefficiëntie van 60%. Energiegebruik van eventuele afgasbehandeling is niet meegenomen in deze berekening. Het energiegebruik van GAC re-activatie is inbegrepen in de GER-waarden. Deze factor wordt in deze tabel niet meegenomen. De transportbewegingen voor het vervangen van GAC zijn ook buiten beschouwing gelaten. (KZM, NRW 2016)
UV/H ₂ O ₂	0,4	Energieverbruik van een UV-lamp is berekend op basis van KWR 2016. Hierbij is aangenomen dat geen voorbehandeling plaatsvindt. In de praktijk is overwegend filtratie of ionenwisseling voorgeschakeld. Ordegrootte UV energieverbruik voor UV/H ₂ O ₂ zonder voorbehandeling obv KWR 2016, Tabel 9-1: 0,4 kWh/m ³ .
IX+UV/H ₂ O ₂	0,3	op basis van KWR 2016. Hierbij is aangenomen dat IX-voorbehandeling plaatsvindt. Energieverbruik IX 0,07 kWh/m ³ ; UV-verbruik daalt naar 0,25 kWh/m ³
O ₃	0,1	Energieverbruik O ₃ -generator op basis van STOWA-werkrapport O ₃ GAC. Energiegebruik van eventuele afgasbehandeling is niet meegenomen in deze berekening.
O ₃ +biologisch effluentfilter	0,2	Energieverbruik O ₃ -generator op basis van STOWA-werkrapport O ₃ GAC + effluentfilter. Energiegebruik van eventuele afgasbehandeling is niet meegenomen in deze berekening
O ₃ /UV	0,6	Energieverbruik UV lamp op basis van KWR 2016, energieverbruik O ₃ -generator op basis van STOWA werkrapport O ₃ GAC. Energiegebruik van eventuele afgasbehandeling is niet meegenomen in deze berekening.
H ₂ O ₂ /O ₃	0,1	Energieverbruik O ₃ -generator op basis van STOWA werkrapport O ₃ GAC Energiegebruik van eventuele afgasbehandeling is niet meegenomen in deze berekening.
TiO ₂ /UV	0,5	Uitgaand van energieverbruik van een UV systeem (KWR 2016). In de praktijk zal dit waarschijnlijk lager liggen door de catalytische werking van de TiO ₂ coating ¹ . Dit is een relatief onbekend systeem, er zit een grotere onzekerheid aan deze getallen. Hierbij is aangenomen dat geen voorbehandeling plaatsvindt. In de praktijk is overwegend filtratie of ionenwisseling voorgeschakeld.
Conventioneel AS	0,3	Voor het realiseren van een langere SRT van 30 dagen (i.p.v. 20 dagen) is een uitbreiding van 50% extra volume nodig, inclusief beluchting en pompen. Deze extra 50% pomp- en beluchtingsenergie wordt toegeschreven aan het verwijderen van microverontreinigingen (STOWA 2006-05).
Slib-op-drager	0,2	Slib op drager vereist normaliter de overschakeling van fijne bellenbeluchting naar grove(re) bellen. Het energieverbruik dat hier is weergegeven is het verlies in beluchtingsefficiëntie door overschakeling van fijne naar grove bubbelbeluchting (Metcalf&Eddy, 2016). Bij een rwzi waar al grove bellenbeluchting aanwezig is neemt het energieverbruik niet toe.
MBR	0,8	Op basis van membraanbeluchting, membraan toevoerpompen, permeaat pompen, AT beluchting en AT voortstuwing STOWA 2006-05. Op basis van STOWA 2012-08 ligt de spreiding van het energieverbruik van verschillende MBR systemen tussen 0,5 en 1 kWh/m ³ .
Enzymen	0,8	Hier is uitgegaan van een MBR configuratie met toegediende enzymen; Het energieverbruik van dit systeem is daarom hetzelfde als de conventionele MBR.
Bodem passages	<<0,1	Bodempassages verbruiken nagenoeg geen energie. Aangenomen is dat er een opvoerhoogte van 0,5 meter overbrugd moet worden;
Ecologische systemen	<<0,1	Ecologische systemen verbruiken nagenoeg geen energie. Aangenomen is dat er een opvoerhoogte van 0,5 meter overbrugd moet worden. Onder ecologische systemen vallen constructed wetlands, vijver systemen en water harmonica's. Deze systemen zijn vergelijkbaar en zijn daarom hier als groep behandeld.
Living machines	0,25	combintie beluchting (conventioneel) en ecologisch systeem
Osorb	<0,1	Uitgegaan van een systeem vergelijkbaar met PACAS waarbij het energieverbruik van het doseersysteem te verwaarlozen is;
Nano-clay á la PACAS	<0,1	Uitgegaan van een systeem vergelijkbaar met PACAS waarbij het energieverbruik van het doseersysteem te verwaarlozen is;

¹ Systeemaanname op basis van: pagina 153 van "Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment", chapter 6, Semiconductor photocatalysis (Mills & Lee, 2004). ISBN 1 84339 017 5, vergelijkbaar met KeratOX systeem

Er zijn een aantal algemeenheden uit de tabel te halen. Systemen die gebruik maken van membraanfiltratie (coated UF, MBR, en enzymatisch gekatalyseerde MBR) hebben een redelijk hoog energieverbruik. Dit wordt veroorzaakt door de transmembraandruk en de frequente (terug)spoeling die vereist is voor het functioneren van deze systemen.

Bij UV-toepassingen is het belangrijk te weten dat voor deze systemen continue toevoer van stroom vereist is met een relatief hoog energieverbruik. Hetzelfde geldt voor de organics destruction cell en ook de ozongeneratoren verbruiken veel stroom.

Nageschakelde filters verbruiken relatief weinig energie voor pomp- en spoelvoorzieningen. Bodempassages verbruiken nog minder energie doordat alleen een opvoerinstallatie elektrisch bedreven wordt om een hoogteverschil te overbruggen.

Op basis van het overzicht van energieverbruik dient opgemerkt te worden dat voor vergaande verwijdering van geneesmiddelen energie nodig is. Aangezien de waterschappen de laatste jaren meer en meer focussen op CO₂-emissiereductie en energieneutraliteit ontstaat hiermee een spanningsveld tussen besparing van energieverbruik en verbetering van waterkwaliteit.

4.2 CHEMICALIËNVERBRUIK

Het chemicaliënverbruik van de verschillende technieken is beschreven in tabel 4.2. De tabel is tot stand gekomen op basis van kengetallen uit praktijkervaring en STOWA-rapportages. De chemicaliëndosering is weergegeven in kg materiaal gerelateerd aan microverontreinigingen-verwijdering per m³ behandeld water. De getallen zijn indicatief, zoals hierboven al aangegeven. In de kolom "Aanname en bron" zijn de aannames weergegeven waarop de waarden zijn gebaseerd. Deze kolom geeft ook de beperkingen en randvoorwaarden van de getallen aan.

TABEL 4.2 CHEMICALIËNVERBRUIK VAN DE VERSCHILLENDE TECHNIKEN

Techniek	Soort materiaal / chemicaliën	Verbruik (kg/m ³)	Aanname en bron
Pre-coated UF membraanfiltratie	citroenzuur en natronloog voor membraanreiniging	laag	Er zijn chemicaliën nodig voor reiniging van membranen. De hoeveelheid is echter relatief klein en hangt sterk af van de mate van vervuiling.
GAC-filtratie op basis van met regeneratie van kool	Actief kool	0,05	Dosering op basis van het vervangen van GAC na een standtijd van circa 10.000 bedvolumes (STOWA Werkrapport O ₃ GAC, 2016). Uitgangspunt bij vervangen van GAC: 90% geregenereerd kool, 10% vervanging nieuw kool.
PAC a la PACAS	Actief kool	0,02	Op basis van huidige dosering in PACAS onderzoek;
PAC met nageschakeld effluentfilter	Actief kool	0,02	Op basis van huidige dosering in PACAS onderzoek;
ODC	Actief kool	<0,01	ODC werkt met actief kool, verbruik is alleen slijtage
O ₃ GAC	O ₃	0,01	0,7 g O ₃ /g DOC, 11 mg/L DOC (STOWA 2015-27, STOWA WR 2017, O ₃ AC)
	GAC	0,02	Virtuele "dosering" op basis van het vervangen van GAC na een standtijd van circa 25.000 bedvolumes (STOWA Werkrapport O ₃ GAC, 2016). Uitgangspunt bij vervangen GAC: 90% geregenereerd kool, 10% vervanging nieuw kool.
UV/H ₂ O ₂	H ₂ O ₂	0,02	KWR 2016
IX+UV/H ₂ O ₂	H ₂ O ₂	0,02	op basis van KWR 2016. Hierbij is aangenomen dat IX-voorbehandeling plaatsvindt.
	ionenwisselaar	n.b.	
O ₃	O ₃	0,01	0,7 g O ₃ /g DOC, 11 mg/L DOC (STOWA 2015-27, STOWA Werkrapport O ₃ GAC)
O ₃ +biologisch effluentfilter	O ₃	0,01	0,7 g O ₃ /g DOC, 11 mg/L DOC (STOWA 2015-27, STOWA Werkrapport O ₃ GAC)
O ₃ /UV	O ₃	0,01	Op basis van stand-alone ozon dosering (STOWA 2015-27, STOWA werkrapport O ₃ GAC). In de praktijk zal dit waarschijnlijk lager liggen door de combinatie met UV.
H ₂ O ₂ /O ₃	O ₃	0,01	Op basis van stand-alone ozon dosering (STOWA 2015-27, STOWA werkrapport O ₃ GAC). In de praktijk zal dit waarschijnlijk lager liggen door de combinatie met UV.
	H ₂ O ₂	0,02	Op basis van H ₂ O ₂ /UV dosering (KWR 20-16). In de praktijk zal dit waarschijnlijk anders liggen door de combinatie met O ₃ .
TiO ₂ /UV	geen	0	TiO ₂ vereist geen chemicaliëndosering in de gekozen reactorconfiguratie. Het betreft hier TiO ₂ op een dragermateriaal. Het dragermateriaal moet waarschijnlijk wel vervangen worden na verloop van tijd. Wat de standtijd hiervan is is echter nog onbekend.

Techniek	Soort materiaal / chemicaliën	Verbruik (kg/m ³)	Aanname en bron
Conventioneel AS	geen	0	Er is niet uitgegaan van extra chemicaliëndosering gerelateerd aan microverontreinigingen.
Slib-op-drager	geen	0	Er is niet uitgegaan van extra chemicaliëndosering gerelateerd aan microverontreinigingen.
MBR	reinigings-chemicaliën	beperkt	Er is niet uitgegaan van extra chemicaliëndosering gerelateerd aan microverontreinigingen.
Enzymen	Enzymen reinigings-chemicaliën	Onbekend beperkt	De exacte dosering van enzymen is sterk afhankelijk van welk type enzymen gebruikt moeten worden en hoe goed de retentie van de enzymen is;
Bodem passages	geen	0	Bodempassages vereisen geen chemicaliëndosering.
Ecologische systemen	geen	0	Ecologische vereisen geen chemicaliëndosering. Onder ecologische systemen vallen constructed wetlands, vijver systemen en water harmonica's. Deze systemen zijn vergelijkbaar en zijn daarom hier als groep behandeld.
Living machines	geen	0	zie actief slib en ecologische systemen
Osorb	Osorb media	onbekend	Dit is een relatief nieuwe techniek, voor de toepassing op afvalwater is er geen literatuur beschikbaar.
Nano-clay	Nano-klei	0,01	Onderzoeken op het gebied van grondwatersanering gebruiken nanoklei in concentraties variërend van 0,2-1,2 mg/L (Mobasser & Taha, 2012). Voor de toepassing op afvalwater is er geen literatuur beschikbaar.

Verschillende technieken gebruiken verschillende typen en hoeveelheden chemicaliën. Actief kool leidt onvermijdelijk tot gebruik van het kool. GAC heeft een beperkte standtijd waardoor het een aantal keer per jaar vervangen moet worden (10% nieuw PAC toegevoegd moet worden). Het gebruikte GAC moet worden geregenereerd of verbrand om de microverontreinigingen echt te verwijderen. PAC moet continu nieuw worden toegediend aangezien regeneratie niet mogelijk is, dit geldt ook voor nano-clay.

Bij de verschillende oxidatietechnieken is vaak een combinatie van energie en chemicaliën nodig om te functioneren. Bij ozonbehandelingen zijn zuurstof en elektriciteit nodig om ozon te maken. Bij UV/H₂O₂ is elektriciteit nodig voor de UV-lampen en moet H₂O₂ worden toegevoegd et cetera.

Membraaninstallaties en MBR's verbruiken geen chemicaliën die toe te schrijven zijn aan geneesmiddelen, maar wel om de membranen te reinigen.

Conventionele actief-slibsystemen, slib op drager en (conventionele) verbruiken geen chemicaliën die gericht zijn op geneesmiddelenverwijdering. Hetzelfde geldt voor de verschillende ecologische systemen en bodempassages.

Iedere toevoeging aan een systeem gaat gepaard met een toenemende milieu-impact door de productie van de stoffen. Vergelijkbaar met het extra energieverbruik geldt hier ook dat de afweging tussen milieu-impact vanuit de productie tegenover de toegenomen waterkwaliteit staat.

4.3 AFBRAAKPRODUCTEN EN RESTSTOFFENPRODUCTIE

Sommige technieken produceren afbraakproducten (metabolieten) van de behandelde geneesmiddelen. Andere technieken verhogen de afvoer van reststoffen. De afbraakproducten zijn kwalitatief in beeld gebracht, de reststoffen zijn, waar mogelijk) kwantitatief ingeschat in kg product per m³ behandeld water. De tabel is tot stand gekomen op basis van kengetallen uit praktijkervaring en STOWA-rapportages.

Over vorming en beheersing van afbraakproducten van oxidatieve technieken is ten tijde van publicatie van dit rapport veel onderzoek lopende dat echter nog niet gepubliceerd is. Hierin wordt veelal ecotoxicologisch onderzoek uitgevoerd met verschillende soorten van chemische en ecologische indicatoren. In onderzoek naar drinkwaterproductieprocessen zijn bromaatvorming door ozonoxidatie van bromide en ecotoxiciteit (Ames-testen) door nitrietvorming door UV/H₂O₂-oxidatie aangetoond. In alle gevallen moet bij oxidatietechnieken rekening gehouden worden met de vorming met eventueel schadelijke metabolieten. Dit dient altijd onderzocht te worden en er dienen aanvullende maatregelen genomen te worden indien verdachte stoffen of effecten aangetoond zijn.

TABEL 4.3 AFBRAAKPRODUCTEN EN RESTSTOFFENPRODUCTIE PER TECHNIK

Techniek/proces	Afbraakproducten [-: zeker gevormd; -/+: mogelijk gevormd +: niet gevormd]	Reststoffen productie (kg/m ³)	Bron / achtergrond
Pre-coated UF membraanfiltratie	+	50	Praktijkgegevens van standaard van UF membranen uitgaande van 5-15% retentaat
GAC-filtratie	+	0,05	Afvoer van beladen granulair kool;
PAC a la PACAS	+	0,02	Afvoer van PAC via sliblijn op basis van huidige dosering in PACAS onderzoek;
PAC + effluentfilter	+	0,02	Afvoer van PAC via backwas van de effluentfilters op basis van huidige dosering in PACAS onderzoek;
ODC	-/+	0,01	eventueel beladen kool
O ₃ GAC	+	0,02	Afvoer van oud granulair kool;
UV/H ₂ O ₂	-	0	
IX+UV/H ₂ O ₂	-	IX	beladen ionenwisselaar
O ₃	-	0	
O ₃ +nabehandeling	+	0	
O ₃ /UV	-	0	
H ₂ O ₂ /O ₃	-	0	
TiO ₂ /UV	-	0	
Conventioneel AS	-/+	slib	Mogelijke reductie in slibafvoer doordat er bij een verlengde SRT een hogere slibmineralisatie optreedt;
Slib op drager	-/+	slib	
MBR	-/+	slib	
Enzymen	-/+	slib	
Bodem passages	+	0	
Ecologische systemen	+	Onbekend	Biomassa afhankelijk van het soort systeem. Onder ecologische systemen vallen constructed wetlands, vijver systemen en water harmonica's. Deze systemen zijn vergelijkbaar en zijn daarom hier als groep behandeld.
Living machines	+	slib	zie conventioneel actief slib
Osorb	+	slib	
Nano-clay á la PACAS	+	<0,01	

4.4 DUURZAAMHEIDSINDICATOR GER-WAARDE

De Gross Energy Requirement (GER)-waarden van de verschillende technieken zijn gebaseerd op het extra energieverbruik en het chemicaliën- en hulpmiddelgebruik zoals beschreven in tabel 4.1 en tabel 4.2 en de GER-kentallen uit STOWA 2012-06 en RVO (2017)²:

- De GER-waarde van ozondosering is toegekend op basis van het elektriciteitsgebruik voor de in-situ productie uit zuurstof;

- Voor UV-oxidatie bijvoorbeeld is de GER-waarde gerelateerd aan elektriciteit om UV-straling te creëren. Voor UV/H₂O₂ wordt vervolgens de energie-inhoud van peroxideverbruik verdisconteerd en voor IX+UV/H₂O₂ wordt ook het verbruik van (geregenereerde) ionenwisselaar verrekend naar GER;
- De GER-waarde van actief kool omvat ook de regeneratie van het actief kool, maar de transportbewegingen om kool van en naar de re-activatielocatie te vervoeren zijn buiten beschouwing gelaten;
- Voor enzymen, Osorb-media en nano-clay zijn nog geen nauwkeurige GER-waarden te bepalen omdat de producten nog in ontwikkeling zijn.

In dit rapport is onderscheid gemaakt in de GER-waarde voor elektriciteit voor de NL-mix Elektriciteit en de NL-mix Groene Stroom (50%) in combinatie met GER-waarde voor Elektriciteit uit Biogas (50%). Vanuit de UvW-afspraken in het kader van de Klimaatmonitor 2016 (Arcadis 2016) wordt voor de huidige situatie uitgegaan van de NL-mix. Deze mix bestaat uit voornamelijke grijze energie vanuit kolencentrales en kernenergie; zelfs 3,8% van de mix is duurzaam opgewekt. De discussie die in de klimaatmonitor 2016 is gevoerd wordt in deze studie meegenomen.

DISCUSSIE ELEKTRICITEIT KLIMAATMONITOR 2016, UVW 2016

De vergroening van de ingekochte elektriciteit heeft geleid tot een reductie in de CO₂-uitstoot vanaf 2005. De omvang van deze reductie is afhankelijk van de energiebronnen en technieken waarmee de elektriciteit is geproduceerd.

Zoals al in de Klimaatmonitor 2014 aangegeven was er sprake van een discussie of de ingekochte duurzame elektriciteit uit Scandinavië opgewekt met waterkracht wel als duurzame elektriciteit gekwalificeerd mocht worden. Het is heden gangbaar om aan uit het buitenland geïmporteerde groene stroom de CO₂-emissiefactor van grijze stroom toe te kennen, omdat het niet duidelijk is of deze import een bijdrage levert aan de vergroening van de elektriciteitsproductie in Europa. Het zal zeker niet bijdragen aan de vergroting van duurzame energieproductie in Nederland. Alleen bij Nederlandse groene stroom worden de CO₂-emissiefactor toegepast zoals opgenomen voor windkracht, zonne-energie, waterkracht en biomassa. De CO₂-prestatieladder schrijft dat voor en de meeste CO₂-berekeningsinstrumenten passen deze berekeningswijze toe. Deze denkwijze is gebaseerd op voortschrijdend inzicht.

Voor 'duurzame' elektriciteit uit waterkracht wordt in deze Klimaatmonitor 2016 dus de CO₂-emissiecoëfficiënt toegepast van grijze stroom. Een groot gedeelte van de waterschappen vergroenen hun ingekochte elektriciteit met 'garanties van oorsprong' (GvO's) van waterkracht uit bijvoorbeeld Noorwegen of Finland. In 2013 en 2015 was dit respectievelijk 409 GWh en 308 GWh (53% en 41% van de ingekochte duurzame elektriciteit).

Hoewel dus de inkoop van elektriciteit afkomstig van waterkracht voor de voetafdruk gelijk wordt gesteld aan grijze stroom, wordt deze elektriciteit wel (nog) meegenomen bij het vaststellen van de omvang inkoop duurzame energie. Hier zijn twee redenen voor:

- In de MJA wordt nog geen onderscheid gemaakt in de verschillende kwaliteiten voor de inkoop van groene stroom;
- Waterschappen hebben met de intentie om groene stroom te kopen deze waterkracht elektriciteit gekocht. In een latere fase is hier pas meer inzicht in verkregen.

Voor de toekomstige situatie is het dus van belang in hoeverre waterschappen daadwerkelijk overgaan op duurzame groene energieproductie en inkoop van NL-mix Groene Stroom. Daarom is in de berekening onderscheid gemaakt in de huidige situatie en een situatie waarin duurzame energie wordt geproduceerd en inkocht, volgende de energietransitie voor de waterschappen. De gevolgde voor de keuze van technieken voor de verwijdering van geneesmiddelen zijn aanzienlijk. Technieken die elektrische energie gebruiken (O_3 , UV, membranen en/of veel pompen) scoren relatief slecht op GER-waarde door de grote impact van het NL-mix kengetal voor elektriciteitsgebruik. Indien echter uitgegaan wordt van de energietransitie over de komende 10 jaar naar duurzame elektrische energie, dan scoren technieken met gebruik van veel en onduurzame hulpstoffen (zoals actief kool, harsen; voor zover deze nog niet verduurzaamd zijn) relatief slecht. De mate van overgang naar eigen opwekking en gecertificeerde inkoop van duurzame energie bepaalt dus uiteindelijk de keuze voor de best toepasbare techniek.

Vanuit het elektrisch energiegebruik in kWh/m^3 wordt de GER-waarde als , berekend:

$$\frac{MJ_{GER}}{m^3_{behandeld}} = \frac{kWh_{elektrisch}}{m^3_{behandeld}} * \frac{MJ_{GER}}{kWh_{elektrisch}}$$

RVO (2017) geeft de GER-waarde van elektriciteit van uit de NL-mix van 3,13 $MJ_{GER}/MJ_{elektrisch}$.

Voor de NL-mix Groene Energie ligt dit op 0,96 $MJ_{GER}/MJ_{elektrisch}$. Voor elektriciteit uit biogas ligt dit op 0,78 $MJ_{GER}/MJ_{elektrisch}$ (RvO 2017). Omrekening van $MJ_{GER}/MJ_{elektrisch}$ naar $MJ_{GER}/kWh_{elektrisch}$:

$$\frac{MJ_{GER}}{kWh_{elektrisch}} = \frac{MJ_{GER}}{MJ_{elektrisch}} * \frac{MJ_{elektrisch}}{kWh_{elektrisch}}$$

waarbij 1 $kWh_{elektrisch} = 3,6 MJ_{elektrisch}$.

Samenvattend wordt de berekening dan:

$$\frac{MJ_{GER}}{m^3_{behandeld}} = \frac{kWh_{elektrisch}}{m^3_{behandeld}} * \frac{MJ_{GER}}{MJ_{elektrisch}} * \frac{MJ_{elektrisch}}{kWh_{elektrisch}}$$

TABEL 4.4 BEREKENDE GER-WAARDEN PER TECHNIK VOOR DE HUIDIGE SITUATIE MET GEBRUIK VAN DE NL-MIX (RVO2017) VOOR GRIJZE ELEKTRICITEIT EN CHEMICALIËNVERBRUIK, INCLUSIEF ACTIEF-KOOLVERBRUIK EN IONENWISSELAARS. MATERIALEN (STAAL, KUNSTSTOF, BETON) VOOR DE INSTALLATIES ZIJN HIERIN NIET MEEGENOMEN

Techniek	GER-waarde energieverbruik (MJ/m^3 behandeld afvalwater) op basis van NL-mix Elektriciteit (RvO, 2017)	GER-waarde chemicaliën en hulpstoffen (MJ/m^3 behandeld afvalwater) Op basis van STOWA 2012 en RvO2017	Overall GER-waarde huidige situatie (MJ/m^3 behandeld afvalwater) met grijze elektriciteit; afgerond
Pre-coated UF membraanfiltratie	5,63	0,25	5,9
GAC-filtratie	0,56	2,76	3,3
PAC a la PACAS	0,56	2,30	2,9
PAC + effluentfilter	1,35	2,30	3,7
ODC	10,38	0,82	11,2
O_3 GAC	2,13	1,23	3,3
UV/ H_2O_2	4,51	0,46	5,0
IX+UV/ H_2O_2	9,01	1,62	10,6

Techniek	GER-waarde energieverbruik (MJ/m ³ behandeld afvalwater) op basis van NL-mix Elektriciteit (RvO, 2017)	GER-waarde chemicaliën en hulpstoffen (MJ/m ³ behandeld afvalwater) Op basis van STOWA 2012 en RvO2017	Overall GER-waarde huidige situatie (MJ/m ³ behandeld afvalwater) met grijze elektriciteit; afgerond
O ₃	1,45	0,0	1,5
O ₃ +biologische nabehandeling	2,24	0,0	2,2
O ₃ /UV	5,96	0,0	6,0
H ₂ O ₂ /O ₃	1,45	0,46	1,9
TiO ₂ /UV	5,74	0,0	5,7
Conventioneel AS	2,75	0,0	2,8
Slib op drager (extra)	0,55	0,0	0,6
MBR	8,45	0,25	8,7
Enzymen (uitgevoerd als MBR)	8,45	0,3	8,7
Bodem passages	0,15	0,0	0,2
Ecologische systemen	0,15	0,0	0,2
Living machines	2,80	0,0	2,8
Osorb	0,56	1,0	1,6
Nano-clay á la PACAS	0,56	1,0	1,6

TABEL 4.5 BEREKENDE GER-WAARDEN PER TECHNIEK VOOR TOEKOMSTIGE SITUATIE MET GEBRUIK VAN DE WATERSCHAPS-MIX (50% NL-MIX GROENE STROOM EN 50% ELEKTRICITEIT UIT BIOMASSA; RVO 2017) DUURZAME ELEKTRICITEIT EN CHEMICALIËNVERBRUIK, INCLUSIEF ACTIEF-KOOLVERBRUIK EN IONENWISSELAARS. MATERIALEN (STAAL, KUNSTSTOF, BETON) VOOR DE INSTALLATIES ZIJN HIERIN NIET MEEGENOMEN

Techniek	GER-waarde energieverbruik (MJ/m ³ behandeld afvalwater) op basis van Waterschap-mix 50% Groene Stroom + 50% Electriciteit uit Biogas (RvO 2017)	GER-waarde chemicaliën en hulpstoffen (MJ/m ³ behandeld afvalwater) Op basis van STOWA 2012 en RvO2017	Overall GER-waarde toekomstige situatie (MJ/m ³ behandeld afvalwater) met duurzame elektriciteit
Pre-coated UF membraanfiltratie	1,57	0,25	1,8
GAC-filtratie	0,16	2,76	2,9
PAC a la PACAS	0,16	2,30	2,5
PAC + effluentfilter	0,38	2,30	2,7
ODC	2,89	0,82	3,7
O ₃ GAC	0,59	1,23	1,8
UV/H ₂ O ₂	1,25	0,46	1,7
IX+UV/H ₂ O ₂	2,51	1,62	4,1
O ₃	0,40	0,0	0,4
O ₃ +biologische nabehandeling	0,62	0,0	0,6
O ₃ /UV	1,66	0,0	1,7
H ₂ O ₂ /O ₃	0,40	0,46	0,9
TiO ₂ /UV	1,60	0,0	1,6
Conventioneel AS	0,76	0,0	0,8
Slib op drager (extra)	0,15	0,0	0,2
MBR	2,35	0,25	2,6
Enzymen (uitgevoerd als MBR)	2,35	0,3	2,7
Bodem passages	0,10	0,0	0,1
Ecologische systemen	0,10	0,0	0,1
Living machines	0,79	0,0	0,8
Osorb	0,16	1,0	1,2
Nano-clay á la PACAS	0,16	1,0	1,2

Naast de verschillen in de toepassing van de GER-waarde voor NL-mix huidig of de NL-mix Groene Stroom voor toekomstige toepassing vallen een aantal zaken op naar aanleiding van de GER-waardeberekening. Het belangrijkste aandachtspunt is de relatieve grote invloed van de GER-waarde van actief kool. Het produceren en reactiveren van actief kool is energie-intensief, waardoor hier een hoge milieu-impact ontstaat. Tevens dient rekening gehouden te worden met het feit dat actief kool voornamelijk uit een fossiele grondstof (kool, turf) wordt geproduceerd. Dit geldt voor zowel GAC als PAC. Zodra actief kool duurzaam geproduceerd en gereactiveerd kan worden scoren de adsorptietechnieken zeer goed.

Op basis van toepassingen in de drinkwatersector blijkt dat door toepassing van een voorgeschakelde oxidatiestap (zoals in de O₃-GAC-toepassing) de standtijd van het actief kool verlengd (in drinkwaterproductie verdubbeling van standtijd) zou kunnen worden doordat de belading verandert. De milieu-impact van het vervangen van het kool daalt doordat re-activatie-frequentie daalt.

Onderzoek naar en ontwikkeling van duurzame actief kool (bijvoorbeeld geproduceerd uit organische afvalstoffen) is urgent belangrijk om dit knelpunt op te lossen.

Membraantoepassingen vereisen veel energie en de GER-score die daarmee gepaard gaat is duidelijk zichtbaar. Hetzelfde geldt voor ODC, UV en in mindere mate O₃-toepassingen.

Voor de nieuwere materialen (Osorb en Nano-clay) zijn nog geen concrete GER-waarden bekend.

4.5 KOSTENRAMING

4.5.1 UITGANGSPUNTEN EN DISCLAIMERS

Om onderlinge vergelijking met alternatieve methoden mogelijk te maken zijn de uitgangspunten van de kosten overwegend gelijk aan de uitgangspunten die zijn gehanteerd in het STOWA-rapport 2015-27 (STOWA, 2015-27) en het STOWA-werkrapport Verwijdering van microverontreinigingen uit rwzi-effluent door ozondosering en GAC-filtratie, d.d. 24 mei 2016 (STOWA, 2016-WR). De detaillering van ontwerp en de kostenramingen die in dit rapport gepresenteerd zijn, is echter groter dan in voorgaande studies.

- technische levensduur:
 - civiel = 30 jaar;
 - mechanisch, elektrisch en onvoorzien = 15 jaar;
 - procesautomatisering = 5 jaar;
- effectieve rente (rente - inflatie) = 4 %;
- onvoorzien = 30 %;
- opslagfactor bouwkosten naar stichtingskosten inclusief 21 % btw = 65 %;
- onderhoud (percentage van de bouwkosten):
 - civiel = 0,5 %;
 - werktuigbouwkundig, elektrotechnisch en proces automatisering = 3 %;
- personeelskosten:
 - 20.000 i.e. = EUR 25.000 (0,5 FTE);
 - 100.000 i.e. = EUR 50.000 (1 FTE);
 - 300.000 i.e. = EUR 50.000 (1 FTE);
- operationele kosten (inclusief 21 % omzetbelasting):
 - vers granulair actief kool: EUR 1.200 / m³;
 - gereactiveerd granulair actief kool: EUR 500 / m³;

- coagulant, PAX-214 (30±5 %): EUR 260 / ton;
- methanol (99,8 %): EUR 355 / ton;
- pure zuurstof (99,6 %): EUR 200 / ton³;
- elektriciteit: EUR 0,10 / kWh.

Aanvullende kosten voor opvoerwerken, locatiespecifiek leidingwerk, extra aansluiting elektra etc. zijn niet meegenomen. Alleen voor relatief grote (ecologische) systemen zijn grondaankoopkosten berekend. De specifieke kosten voor een complete inpassing van een techniek of een combinatie van technieken blijft maatwerk en vraagt om ontwerpexpertise en een projectmatige aanpak. Overige verbruiken en kosten zijn op hoofdlijnen uitgewerkt in deze studie. In vergelijking met de uitgangspunten die gebruikt zijn in het STOWA-rapport 2015-27 is de onvolledigheid vergelijkbaar (35% in STOWA2015-27) doordat kostenramingen met hetzelfde detailniveau zijn uitgewerkt. De onderhoudskosten zijn als een percentage van de bouwkosten bepaald.

Ten opzichte van STOWA2015-27 is voor de personeelskosten voor 300.000 i.e. 1 FTE in plaats van 1,5 FTE gehanteerd, omdat bij een schaalvergroting van 100.000 i.e. naar 300.000 geen extra bemensing nodig is. Voor het on-site regenereren van GAC in een aparte regeneratie tank worden extra kosten voor personeel gerekend voor het overbrengen van het GAC naar de regeneratie tank en het monitoren van het regeneratie proces. Er is vanuit gegaan dat dit 0,5 FTE (EUR 25.000) zal zijn ongeacht de grootte van de RWZI. Voor het in-situ regenereren van GAC in de filters is het niet nodig om het GAC over te brengen naar een andere tank en zijn er lagere personeelskosten gerekend; namelijk 0,3 FTE (EUR 15.000).

Voor de kosten van het leidingwerk is uitgegaan van de kosten van voor leidingwerk van het 1-STEP[®] filter voor een schaalgrootte van 100.000 i.e.. Deze kosten zijn voor inflatie gecorrigeerd en dubbel meegenomen omdat er vanuit is gegaan dat ongeveer dezelfde kosten gemaakt moeten worden voor het leidingwerk van het ozonisatiesysteem. Dit leidingwerk bevat o.a. de leidingen van de zuurstofopslag naar de ozongenerator en van de ozongenerator naar de ozonisatietank. De kosten zijn vervolgens af- en opgeschaald naar respectievelijk 20.000 en 300.000 i.e. door middel van een factor van 0,5 en 1,5.

Voor de ozoncontactor zijn de kosten meegenomen voor de extra benodigde beton om een propstroomreactor te creëren en het ozonbestendig maken van de beton. Het luchtdicht maken van de ozoncontactor is meegenomen door middel van een factor van 25% bovenop de kosten van de reactor. Met de kosten van de ozongeneratoren zijn o.a. de kosten van het ozondoseersysteem, de koeling van de generatoren, de meetinstrumenten, het besturings-systeem en de ozondestructie meegenomen. De kosten van zuurstofopslag bevatten o.a. de plaatsingskosten en kosten van de verdamper van de vloeibare zuurstof.

Voor grote installaties (actief-systeem, ecologische systemen, wetlands, waterharmonica etc.) zijn grondaankoopkosten ingeschat op basis van EUR 100,-/m².

4.5.2 OVERZICHT KOSTEN PER TECHNIK EN SCHAALGROOTTE

In tabel 4.5 zijn de kosten per techniek verwerkt afhankelijk van schaalgrootte. De kosten zijn gespecificeerd per m³ verwerkte hoeveelheid water of per behandelde inwonerequivalent. Daarbij is een raming voor de percentuele verhouding CAPEX/OPEX afgegeven op de inschatting van investeringslasten versus operationele lasten. Debietspecifieke kosten (EUR per m³) zijn berekend als totale jaarlijkse kosten (CAPEX+OPEX) gedeeld door het jaardebiet.

3 Prijsopgave van Lindegas geeft aan dat huidige prijzen veel lager liggen en dat per schaalgrootte de prijs ook verschilt.

De kosten per i.e. zijn berekend als de totale jaarlijkse kosten (CAPEX+OPEX) gedeeld door de capaciteit van de installatie (20.000 i.e., 100.000 i.e. of 300.000 i.e.).

Op basis van de kostenkanten uit deze inventarisatie blijkt dat voor kleine rwzi's (tot circa 20.000 i.e.) de kosten van maatregelen afgerond variëren van EUR 0,1 per m³ tot en met EUR 0,7 per m³ behandeld afvalwater (gemiddelde EUR 0,25/m³). Dit komt overeen met ca. EUR 4,8 per i.e. tot ruim EUR 34 per i.e..

Voor grote tot zeer grote rwzi's met capaciteit van >100.000 i.e. liggen de kosten tussen EUR 0,1 per m³ behandeld afvalwater tot EUR 0,5 per m³ behandeld afvalwater, met een gemiddelde van EUR 0,21 per m³ behandeld afvalwater. Verrekend naar inwonerequivalent is dit EUR 3,7 tot bijna 24 EUR per i.e..

De bandbreedtes van deze kosten zijn zeer ruim omdat de technieken én de specifieke kosten zeer verschillend zijn. Indien nader naar de momenteel of op korte termijn toepasbare technieken wordt gekeken, neemt de bandbreedte sterk af en liggen de kosten van een basistechniek tussen circa EUR 0,1 en 0,2 per m³ behandeld afvalwater (zie hiervoor de interpretatie in hoofdstuk 5), waarbij tekens weer vermeld moet worden dat combinatie van technieken en locatiespecifieke inpassing de kosten in detail bepalen.

De debietspecifieke kosten (EUR/m³) worden op maat gebruikt om totale kosten in kaart te brengen voor een installatie. Daarbij moet rekening gehouden worden dat de afmetingen en bedrijfsvoering van nagenoeg alle beschouwde technieken hydraulisch bepaald worden. Ontwerp en realisatie voor deze installaties moet vanuit effectiviteit en efficiëntie niet op maximaal debiet en rwa-debiet plaatsvinden, maar op een maatgevend dagdebiet dat zoveel mogelijk de vrachten van geneesmiddelen bevat. Bij de vertaling van een dwa-dagdebiet naar een maatgevend jaardebiet moet daarvoor een piekfactor (afhankelijk van de rwzi is dit veelal 1,2 - 1,5) gehanteerd worden conform: maatgevend ontwerpdebiet (m³/uur) = dagdebietfactor * dwa-debiet.

TABEL 4.6 ADDITIONELE KOSTEN SPECIFIEK PER TECHNIEK (35% NAUWKEURIGHEID) OP BASIS VAN BEHANDELD DEBIET EN OP BASIS VAN SCHAALGROOTTE RWZI (20.000 I.E., 100.000 I.E. EN 300.000 I.E.) MET INDICATIEVE VERDELING VAN CAPEX/OPEX (INCL. BTW, EXCLUSIEF LOCATIESPECIFIEK KOSTEN VOOR OPVOERWERKEN, GRONDAANKOOP, LEIDINGWERK, EXTRA AANSLUITING ELEKTRA ETC.)

Techniek Kosten	EUR/m3	EUR/i.e.						CAPEX	OPEX	Opmerking	Referenties
Schaalgrootte (i.e.) aanvoer (m³/d)	20.000	100.000	300.000	20.000	100.000	300.000	20.000	100.000	300.000	aandeel	
	2.900	14.400	43.200	2.900	14.400	43.200	2.900	14.400	43.200	aandeel	
Pre-coated UF membraanfiltratie	0,32	0,30	0,30	16,9	15,8	15,8	60%	40%	nageschakelde installatie, UF-installatie met membranen na 7 jaar vervanging, membraan-, pomp- en spoelenergie		Niemeijer, Cornelissen. Membranen tegen microvervuiling, Tijdschrift C2W 2 3-2-2017 (Tu/e, KWR)
GAC-filtratie	0,28	0,26	0,24	14,8	13,7	12,6	45%	55%	nageschakeld, filterinstallatie en GAC-verbruik/re-activatie standtijd 6 maanden, pomp- en spoelenergie,		STOWA2015-27, STOWA2013-35, STOWA2009-34, STOWA2005-28, HydroIngenieure 2013 Energiebedarf und Kosten der Spurenstoffelimination, NRW 2015 - Machbarkeitsstudie_Ansicht en STOWA-werkrapport 03GAC 2016, Machbarkeitsstudie zur Elimination von Mikroschadstoffen auf der Kläranlage Oelde
1-STEP GAC-filtratie	0,16	0,10	0,08	8,5	5,3	4,2	50%	50%	exclusief GAC-re-activatie (primair voor nutriëntenverwijdering), pomp- en spoelenergie,		STOWA2015-27, STOWA2009-34, STOWA2005-28 en STOWA-werkrapport 03GAC 2018
PAC a la PACAS	0,09	0,08	0,07	4,8	3,7	3,7	25%	75%	PAC-dosering aan AT en separatie in bestaande NBT: doseerinstallatie en PAC-verbruik		PACAS, STOWA2015-27, STOWA2013-35, STOWA2009-34, STOWA 2005-28, HydroIngenieure 2013 Energiebedarf und Kosten der Spurenstoffelimination, NRW 2015 - Machbarkeitsstudie_Ansicht en STOWA-werkrapport 03GAC 2016
PAC + zandfilter	0,26	0,20	0,16	13,8	10,5	8,4	45%	55%	PAC-dosering aan NBT en separatie in effluentfilter: doseerinstallatie, PAC-verbruik, effluentfilter, pomp- en spoelenergie,		STOWA2015-27, HydroIngenieure 2013 Energiebedarf und Kosten der Spurenstoffelimination, NRW 2015 - Machbarkeitsstudie_Ansicht en STOWA-werkrapport 03GAC 2016, Machbarkeitsstudie zur Elimination von Mikroschadstoffen auf der Kläranlage Oelde
ODC	0,42	0,30	0,25	22,3	15,0	12,9	50%	50%	nageschakeld, zowel voor CZV als micro's , installatie, kool, re-activatie-elektra, pomp- en spoelenergie		STOWA-werkrapport 03GAC 2016 / datasheets berekening
Osorb media	0,25	0,25	0,25	13,2	13,1	13,1	50%	50%	reactor en sorbtmateriaal-verbruik, pomp- en spoelenergie,		EcoWorth Tech, ABS, company information. No full scale operational costs available yet
Nano Clay	NB	NB	NB	NB	NB	NB	-	-	reactor en clay-verbruik, pomp- en spoelenergie		Nano-clay dosing based on PACAS-type system; Concentrations range from 0,2-1,2 mg/L (Mobasser & Taha, 2012);
O ₃ GAC	0,30	0,19	0,18	15,9	10,0	9,5	50%	50%	nageschakeld (exclusief nutriëntenverwijdering), O3- en filterinstallatie, GAC-verbruik, re-activatie, standtijd 12 maanden, pomp- en spoelenergie,		STOWA-werkrapport 03GAC 2016 / datasheets berekening
UV/H ₂ O ₂ ¹	0,18	0,15	0,14	7,9	6,0	5,5	55%	45%	nageschakeld, H ₂ O ₂ -doseringstallatie + UV-installatie, H ₂ O ₂ -verbruik, UV-electra, zonder voorbehandeling voor TOC-verlaging		Hofman-Caris, 2017, Optimization of UV/H2O2-processes KWR 2016.064, December 2016, Removal of pharmaceuticals from WWTP effluent, STOWA 2005 28, Grontmij-rapport Zuivering geneesmiddelen uit afvalwater, 2011

¹ Kosten zonder voorbehandeling, wel gebaseerd op zuiveringconcepten waarin UV/H₂O₂ achter zandfiltratie of ionenwisseling is geplaatst

Techniek Kosten	EUR/m3	EUR/i.e.			CAPEX	OPEX	Opmerking	Referenties	
IX+UV/H ₂ O ₂ O ₃ ²	0,35	0,32	0,30	18,5	16,8	15,8	60%	40%	Hofman-Caris, 2017, Optimization of UV/H2O2-processes KWR 2016.064, December 2016, Removal of pharmaceuticals from WWTP effluent, STOWA 2005 28, Grontmij-rapport Zuivering geneesmiddelen uit afvalwater, 2011
	0,10	0,07	0,06	4,8	3,2	2,6	55%	45%	Konzeption, Planung und Bau einer Ozonungsanlage zur Vollstrombehandlung auf der Kläranlage Aachen-Soers O ₃ AC Presentation 2017 (26.01.2017), ARA Neugut Stabile Elimination der Spurenstoffe mit Ozon mit ressourcengünstigem Betrieb, O ₃ AC Presentation 2017 (26.01.2017), STOWA-werkrapport O ₃ GAC 2016
	0,20	0,17	0,15	10,6	8,9	7,9	55%	45%	
O ₃ + biologisch zandfilter									
O ₃ /UV	0,22	0,18	0,16	8,5	6,3	5,4	55%	45%	Hofman-Caris, 2017, Optimization of UV/H ₂ O ₂ processes KWR 2016.064, December 2016, Removal of pharmaceuticals from WWTP effluent, STOWA 2005 28, Grontmij-rapport Zuivering geneesmiddelen uit afvalwater, 2011
	0,18	0,17	0,16	7,4	5,8	5,3	55%	45%	KWR 2016.064 December 2016, Removal of pharmaceuticals from WWTP effluent, STOWA 2005 28, Grontmij-rapport Zuivering geneesmiddelen uit afvalwater, 2011
	0,20	0,17	0,16	7,9	6,3	5,3	70%	30%	Cost Evaluation of Different Advanced Oxidation Processes of Wastewater: A Comparison of UV/TiO2, UV, O3 and UV/O ₃ (2009). Performance of different advanced oxidation processes for tertiary wastewater treatment (2014) Irene Carra, José Antonio Sánchez Pérez, Sixto Malato, Olivier Autin, Bruce Jefferson, Peter Jarvis, Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment”, chapter 6, Semiconductor photocatalysis (Mills & Lee, 2004)
Conventioneel AS	0,70	0,50	0,45	37,0	26,3	23,7	65%	35%	nacalculatie diverse ontwerpen conventionele rwzi's met actief slib
Slib-op-drager	0,25	0,20	0,20	13,2	10,5	10,5	45%	55%	referentieontwerp haalbaarheid MBBR Dokhaven (2008), haalbaarheid rwzi Garmerwolde (2010), baggerslib-rwzi Antwerpse Haven (2007), Anox-kaldness (2016)
	0,30	0,28	0,28	15,9	14,7	14,7	60%	40%	STOWA 2006-08, nacalculatie ontwerp MBR Heenvliet, Ootmarssum, De Drie Ambachten, industriële MBR's, STOWA

² Zonder nabehandeling (indien afbraakproducten

Techniek Kosten	EUR/m ³				EUR/i.e.				CAPEX	OPEX	Opmerking	Referenties
Enzymen	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	45%	55%	enzymdoseringinstallatie en enzymdosering	Constructie van een doseerinstallatie en dosering enzymen
Bodempassage/ langzame zandfiltratie ³	0,13	0,12	0,12	0,12	2,0	1,7	1,5	1,5	60%	40%	als langzame zandfiltratie uitgevoerd m ² op 0,3 m/h @ EUR1000-1500/m ² +0/M	STOWA 2005 28, TUDelft Collegedictaat 2013: RHDHV Kostencalculator
Constructed wetlands ³	0,25	0,22	0,18	0,18	15,0	12,5	12,0	12,0	80%	20%	aanleg constructed wetland, nageschakeld, bij HRT van 10 dagen ha, gemiddeld NL: EUR 125.000,--/ha	STOWA 2013 07: Handboek Groene rwzi's WUR, 2011
Living machines ³	0,31	0,25	0,25	0,25	16,0	13,0	13,0	13,0	65%	35%	kosten indicatief op basis van buitenlandse referenties en leveranciersinformatie	STOWA 2013 07, Handboek Groene rwzi's WUR, 2011, Organica, Biopolus, product informatie, STOWA-rapport Living Machines 2017
Vijver systemen ³	0,21	0,17	0,15	0,15	11,0	9,0	8,0	8,0	90%	10%	bij HRT van 5 dagen ha, gemiddeld NL: EUR 100.000,--/ha	STOWA 2013 07, WIPE
Water harmonica ³	0,24	0,19	0,17	0,17	12,5	10,0	9,0	9,0	80%	20%	bij HRT van 5 dagen, 0,5 m diep	STOWA 2013 07, WIPE

³ Grondaankoop à EUR 100,--/m² meegenomen

5

INTERPRETATIE EN ADVIES

Op basis van de inventarisatie van technieken is een aantal actuele toepassingen en aandachtspunten naar voren gekomen. Tevens zijn een aantal technieken geïdentificeerd die aan de vooravond van toepassing zijn maar zich nog in de praktijk moeten bewijzen en/of nog doorontwikkeling naar praktijkschaal behoeven. Bij de interpretatie zijn de technieken dan ook in drie groepen onderverdeeld:

- op praktijkschaal bewezen technieken op geneesmiddelen in afvalwater;
- op praktijkschaal bewezen technieken op organische microverontreinigingen (op andere watermatrices);
- op pilot/demonstratieschaal in ontwikkeling zijnde technieken op geneesmiddelen in afvalwater.

Om een onderbouwde selectie te kunnen maken van per heden toepasbare, effectieve, doelmatige én duurzame technieken te maken zijn in de volgende paragrafen de shortlist-technieken aan de hand van twaalf aspecten verdeeld over vier thema's geïnterpreteerd. De thema's zijn:

- Effectiviteit, energieverbruik, GER-waarde en kosten;
- Rest-, afvalstoffen en metabolieten;
- Potentiële bijvangst: meerwaarde verwijdering overige microverontreinigingen, micro/nanoplastics, antibioticaresistentie en nutriënten;
- Toepasbaarheid op dwa en/of rwa.

5.1 EFFECTIVITEIT, ENERGIE, GER EN KOSTEN

In tabel 5.1 zijn de verwijderingprestaties, de specifieke GER-waarde en de zuiveringskosten per techniek gecombineerd en geanalyseerd. Op basis van de kleurenanalyse (zie legenda in tabelhoofd) blijkt ozonoxidatie op rwzi-effluent (eventueel met nabehandeling) de best toepasbare techniek in relatie tot effectiviteit voor geneesmiddelenverwijdering, GER-waarde (uitgaande van NL-mix en NL-mix Groene Stroom) en zuiveringskosten. Vervolgens volgen poederkooldosering (op basis van kosten) en O3GAC-filtratie, waarbij aandacht wordt gevraagd voor de verduurzaming van actief kool.

Bij toepassing van actief kool gaat dus de aandacht in deze vergelijking uit naar de duurzaamheid van actief kool en re-activatie en bij hoog koolgebruik stijgen de kosten snel. Poederkooldosering is alleen toepasbaar in de PACAS-configuratie indien het slibgehalte (in relatie tot de vereiste stikstofverwijdering) en de nabezinktancapaciteit dit toelaat of als het gecombineerd kan worden op de nabezinktank met effluentfiltratie (duurder). Onderzoek en ontwikkeling naar duurzaam actief kool en alternatieven - zoals bijvoorbeeld nano-clay - geeft meer inzicht in verbetering van de GER-waarde.

Indien een breed spectrum aan geneesmiddelen en overige microverontreinigingen (zie ook 5.3) verwijderd moet worden zijn chemische oxidatietechnieken (O_3 , UV/O_3 , UV/H_2O_2) het

meest effectief, maar gaat aandacht uit naar de nodig voorbehandeling (IX+UV/H₂O₂) en de beheersing van (eco)toxische afbraakproducten (zie ook 5.2). Verdere pilot- en demonstratieprojecten van integrale oplossingen zijn hiervoor nodig. Alternatieve oxidatiemethoden zijn interessant vanwege de ervaringen in drinkwaterbereiding en spuiwaterbehandeling in de glastuinbouw. Voor toepassing op rwzi-effluent is dit nog onvoldoende in de praktijk bewezen.

Indien beperkte verwijdering nodig is om aan doelstellingen te voldoen en er ruimte beschikbaar is op of naast te rwzi dan zijn nageschakelde ecologische zuiveringstechnieken duurzaam toepasbaar.

Indien ruimte beperkt is, is doorontwikkeling van het actief-slibstelsel tot slib-op-dragerstelsel potentieel interessant voor geneesmiddelenverwijdering, al is hiervoor aantoonbaar demonstratieonderzoek nodig.

TABEL 5.1 OVERZICHT VAN BINNEN 5 JAAR TOEPASBARE TECHNIEKEN MET RENDEMENT, GER-WAARDE EN ZUIVERINGSKOSTEN
(GROEN = ACCEPTABEL POSITIEF; BLAUW = REDELIJK MET POTENTIEEL DISCUSSIEPUNT; ORANJE = AANDACHTSPUNT)

Techniek (als individuele of gecombineerde toepassing)	Rendement voor geneesmiddelen [cocktail 80% als techniek] (+ / ++ / +++)	GER-waarde huidig NL-mix (MJ/m ³)	GER-waarde toekomst NL-mix Groen (MJ/m ³)	Kosten [@ 100.000 i.e] (EUR/m ³)
<i>op praktijkschaal bewezen technieken op geneesmiddelen in afvalwater</i>				
GAC-filtratie	++	3,3	2,9	0,26
PAC a la PACAS	++	2,9	2,5	0,08
PAC + effluentfilter	++	3,7	2,7	0,20
O3GAC	+++	3,2	1,8	0,19
O ₃	+++	1,5	0,4	0,07
O3+biologische nabehandeling	+++	2,2	0,6	0,17
Conventioneel AS	+	2,7	0,8	0,45
<i>op praktijkschaal bewezen technieken op organische microverontreinigingen (op andere watermatrices)</i>				
O3/UV	+++	6,0	1,7	0,18
H ₂ O ₂ /O ₃	+++	1,9	0,9	0,17
UV/H ₂ O ₂	+++	5,0	1,7	0,15
IX+UV/H ₂ O ₂	+++	6,4	3,1	0,32
TiO ₂ /UV	++	5,7	1,6	0,17
MBR	++	8,7	2,6	0,28
Bodempassages/ langzaamzandfilter	++	0,2	0,1	0,12
Constructed wetlands	+	0,2	0,1	0,22
Living machines	++	0,8	0,5	0,25
Vijversystemen	+	0,2	0,1	0,17
Waterharmonica	+	0,2	0,1	0,19
<i>op pilot/demonstratieschaal in ontwikkeling zijnde technieken op geneesmiddelen in afvalwater</i>				
Slib op drager	++	0,5	0,2	0,20
Pre-coated UF membraanfiltratie	++	5,9	1,8	0,30
ODC	++	11,2	3,7	0,30
Osorb-media	++	1,5	1,5	0,25
Nano-clay á la PACAS	++	1,0	1,0	0,10
Enzymen (in MBR-configuratie)	++	8,5	2,4	0,30

5.2 RESTSTOFFEN EN AFBRAAKPRODUCTEN

In een tweede interpretatieronde zijn de aspecten reststoffenproductie en (risico op) lozing van eventueel schadelijke afbraakproducten als selectiecriteria gebruikt.

In deze vergelijking scoren alle technieken met adsorptie en/of biologische nabehandeling, specifiek GAC-filtratie, O3GAC-filtratie, langzame zandfiltratie, en ecologische systemen goed omdat geen metabolieten geloosd worden en reststoffenproductie beperkt is.

Voor de oxidatieve technieken is de productie van potentieel schadelijke (eco-toxisch, humaan toxisch) afbraakproducten een belangrijk aandachtspunt waarover meer informatie en onderzoek naar effecten, voorkomen en maatregelen nodig is. Onderzoek naar de productie en effecten van metabolieten bij alternatieve chemische oxidatietechnieken als UV/O₃, UV/H₂O₂ is nodig, eveneens als naar integrale oplossingen zoals oxidatie met adsorptieve of biologische nabehandeling.

Voor ozonoxidatietechnieken blijft de mogelijke bromaatproductie een belangrijk aandachtspunt, al blijken lopende onderzoeken (rwzi Groote Lucht (2017), rwzi Leiden Zuid-West (2007), Duitsland, Zwitserland) aan te tonen dat bij matige ozondosering (< 1 g O₃/g DOC) de bromaatvorming binnen bepaalde grenzen beheersbaar is ook bij hoge(re) concentraties bromide in het voedingswater.

Naschakeling van actiefkoolfiltratie of een biologische (filter)stap na oxidatie beheerst het risico van afbraakproducten, maar verhoogt wel de kosten (zie 5.1). Optimalisaties van geïntegreerde maatregelen met een breed spectrum (geneesmiddelen en overige microverontreinigingen) en voorkoming van lozing van schadelijke afbraakproducten moet met pilot- en demonstratieonderzoek aangetoond worden.

TABEL 5.2 AFVAL-, REST- EN METABOLIETEN/AFBRAAKSTOFFEN PER TECHNIEK
(GROEN = ACCEPTABEL POSITIEF; BLAUW = REDELIJK MET POTENTIEEL DISCUSSIEPUNT; ORANJE = AANDACHTSPUNT)

Techniek (als individuele toepassing)	Afvalstoffen door toepassing (aandachtspunten)	Metabolieten in effluent (aandachtspunten)
op praktijkschaal bewezen technieken op geneesmiddelen in afvalwater		
GAC-filtratie	geen (re-activatie GAC, slijtage GAC)	geen
PAC a la PACAS	poederkoolslib	geen
PAC + effluentfilter	spoelwaterslib	geen
O3GAC	rest-O ₃ in afgas, geen (re-activatie GAC, slijtage GAC)	nihil (adsorptie op nageschakeld GAC, op bromaat toetsen)
O ₃	rest-O ₃ in afgas	afbraakproducten oxidatie (mogelijk bromaat)
O3+biologische nabehandeling	rest-O ₃ in afgas, beperkt slib	nihil (biologische afbraak metabolieten, op bromaat toetsen)
Conventioneel AS	slib	afbraakproducten biologische omzetting
op praktijkschaal bewezen technieken op organische microverontreinigingen (op andere watermatrices)		
O ₃ /UV	rest-O ₃ in afgas	afbraakproducten oxidatie (mogelijk bromaat)
H ₂ O ₂ /O ₃	rest-H ₂ O ₂ , rest-O ₃ in afgas	afbraakproducten oxidatie (mogelijk bromaat)
UV/H ₂ O ₂	rest-H ₂ O ₂	afbraakproducten oxidatie
IX+UV/H ₂ O ₂	rest-H ₂ O ₂ , IX-regeneraat, IX-hars	afbraakproducten oxidatie
TiO ₂ /UV	precipitanten	afbraakproducten oxidatie
MBR	slib	afbraakproducten biologische omzetting

Techniek (als individuele toepassing)	Afvalstoffen door toepassing (aandachtspunten)	Metabolieten in effluent (aandachtspunten)
Bodem passages/langzaam zandfilter	geen (eventueel zandafgraving)	nihil (biologische omzetting)
Constructed wetlands	vegetatie/maaisel	nihil (biologische omzetting)
Living machines	slib, vegetatie	nihil (biologische omzetting)
Vijversystemen	geen (vegetatie)	nihil (biologische omzetting)
Waterharmonica	vegetatie/maaisel	nihil (biologische omzetting)
<i>op pilot/demonstratieschaal in ontwikkeling zijnde technieken op geneesmiddelen in afvalwater</i>		
Slib op drager	slib	afbraakproducten biologische omzetting
Pre-coated UF membraanfiltratie	concentraat/spoelwater	geen
ODC	geen (mogelijke slijtage kool)	geen
Osorb-media	geen (mogelijke slijtage medium)	geen
Nano-clay á la PACAS	clayslib	geen
Enzymen (in MBR-configuratie)	slib, (rest)enzymen (in effluent en slib)	afbraakproducten biologische omzetting

5.3 BIJVANGST: OVERIGE MICRO'S, MICRO/NANOPLASTICS, ANTIBIOTICARESISTENTIE EN NUTRIËNTEN

In deze interpretatieronde is de potentiële meerwaarde van een techniek voor aanvullende verwijdering van overige microverontreinigingen (niet-geneesmiddelen) en additionele verwijdering van micro/nanoplastics, antibioticaresistentie (AMR) en nutriënten per techniek kwalitatief in kaart gebracht.

Voor de brede range aan microverontreinigingen, waarin naast geneesmiddelen ook industriële microverontreinigingen, gewasbeschermingsmiddelen, brand- of vlamvertragers, huishoudelijke producten, hormoonverstorende stoffen en persoonlijke verzorgingsproducten worden beschouwd, zijn combinaties van oxidatieve processen UV/O₃, UV/H₂O₂ en adsorptieve technieken O₃GAC, UV/H₂O₂+GAC effectief. Ook hier is aandacht nodig om afbraakproducten veilig te voorkomen of na oxidatie te verwijderen doormiddel van gecombineerde of nageschakelde adsorptieve of biologische technieken.

Vanuit vergelijking van microplastics en nanoplastics en antibioticaresistentie scoren membraantechnieken goed zoals MBR (met en zonder enzymen) en gecoat UF-filtratie goed door de toepassing van ultrafiltratie ook als ide vraag of nanodeeltjes tegengehouden worden. Combinaties van oxidatie met en zonder fijne filtratiesystemen zonder biologische activiteit zoals langzame zandfiltratie of O₃GAC-filtratie zijn hierbij iets gunstiger, maar lopend onderzoek naar de effectiviteit van filtratieprocessen voor microplasticverwijdering aan de TUDelft en de VU (mondelinge informatie prof.dr. M. de Kreuk, TUDelft, november 2017 en Heather Leslie; VU) heeft uitgewezen dat dat verwijdering van microplastics zeer beperkt is [], al zijn de monsternamen en analysetechnieken daarbij sterk bepalend.

Bij technieken met biologische activiteit is het risico op productie van antibioticaresistente bestanddelen aanwezig (met uitzondering van MBR, waarbij de AMR kan worden afgevangen door de membranen).

De biologisch actieve technieken scoren door de potentiële additionele N- en P-verwijdering goed op nutriëntenverwijdering.

TABEL 5.3 EFFECT VAN TECHNIEK VOOR BIJVANGST DOOR VERWIJDERING VAN OVERIGE MICRO'S (NIET-GENEESMIDDELEN) MICRO/NANOPLASTICS, PATHOGENE STOFFEN, ANTIBIOTICARESISTENTIE (AMR) EN ADDITIONEEL NUTRIËNTEN
(GROEN = POSITIEF; WIT = ACCEPTABEL; BLAUW = REDELIJK MET POTENTIEEL DISCUSSIEPUNT; ORANJE = AANDACHTSPUNT)

Techniek (als individuele toepassing)	Verwijdering overige micro's	Verwijdering micro/nano plastics	Pathogen- verwijdering	Effect op AMR	Nutriënten- verwijdering
<i>op praktijkschaal bewezen technieken op geneesmiddelen in afvalwater</i>					
GAC-filtratie	++	+ (?)	+	0	+
PAC a la PACAS	++	0	0	0	0
PAC + effluentfilter	++	+ (?)	0	0	+
O ₃ GAC	+++	+(?)	++	+	+
O ₃	++	0	+	+	0
O ₃ +biologische nabehandeling	+++	+ (?)	++	+	+
Conventioneel AS	0	0	0	-	+++
<i>op praktijkschaal bewezen technieken op organische microverontreinigingen (op andere watermatrices)</i>					
O ₃ /UV	+++	0	++	+	0
H ₂ O ₂ /O ₃	+++	0	++	+	0
UV/H ₂ O ₂	+++	0	++	+	0
IX+UV/H ₂ O ₂	+++	0	++	+	0
TiO ₂ /UV	++	0	+	+	0
MBR	+	++	++	+	+++
Bodem passages/langzaam zandfilter	+	0/+	++	+	+
Constructed wetlands	0	0	0	0	+
Living machines	0	0	0	0	++
Vijversystemen	0	0	0	0	+
Waterharmonica	0	0	0	0	+
<i>op pilot/demonstratieschaal in ontwikkeling zijnde technieken op geneesmiddelen in afvalwater</i>					
Slib op drager	+	0	0	-	+++
Pre-coated UF membraanfiltratie	++	++	++	+	+
ODC	++	+	0	0	0
Osorb-media	++	?	0	0	0
Nano-clay á la PACAS	+	0 ?	0	0	0
Enzymen (in MBR-configuratie)	+	++	++	+	+++

5.4 TOEPASBAARHEID OP DWA EN/OF RWA

Om te bepalen of technieken effectief en inzetbaar zijn voor zowel dwa als rwa is per techniek een beoordeling gegeven of een toepassingen op dwa, 1,5xdwa en/of rwa binnen de specifieke verbruiken, GER-waarde en kostenspecificaties mogelijk lijkt.

Aangezien de nageschakelde technische maatregelen zoals membraanfiltratie, MBR, GAC-filtratie en (langzame) zandfiltratie allen hydraulisch gedimensioneerd worden is toepassing op rwa kritisch in relatie tot de realisatiekosten en daarmee de zuiveringskosten zoals weergegeven in hoofdstuk 4. Rekening moet worden gehouden met een locatiespecifieke piekfactor (over het algemeen 1,2 - 1,5) om vanuit een dwa-debiet een jaargemiddeld representatief (ca 90% van het jaardebiet wordt dan behandeld) ontwerpdebiet vast te leggen. Tijdelijke verhoging van filtratiesnelheid en membraanflux is in sommige technische uitvoeringen mogelijk waarbij wel een hoger risico op versnelde verstopping van het membraan of filter optreedt. Tijdelijk bypassen van waterstromen (bijvoorbeeld van verdunde regenwaterstromen) is daarvoor een optie.

Voor oxidatieve technieken met UV-installaties en ozonreactoren is ook de hydraulische capaciteit maatgevend, maar kan geredeneerd worden dat een kortere verblijftijd toelaatbaar is doordat bij regenweer verdunning optreedt en kritische concentraties lager zullen zijn. De effectiviteit van de oxidatie is dan minder belangrijk. In mindere mate geldt dit ook voor de ecologische systemen, maar wel voor living machines.

6

CONCLUSIE EN VERVOLGSTAPPEN

6.1 CONCLUSIE

In deze studie zijn op basis van de verkennende inventarisatie 62 technologische mogelijkheden (longlist in bijlage I) voor de verwijdering van geneesmiddelen uit afvalwater in kaart gebracht en is een selecte lijst van 24 technieken of combinatie van technieken (hoofdstuk 3) geïdentificeerd die binnen nu en vijf jaar op praktijkschaal toepasbaar zijn op basis van TRL. Deze technieken zijn nader beschreven en uitgewerkt (hoofdstuk 4) naar effectiviteit, energie- en chemicaliënverbruik, GER-waarde en kosten.

6.1.1 OP KORTE TERMIJN TOEPASBARE TECHNIEKEN

Naar aanleiding van de interpretatie op de thema's (1) Effectiviteit, energie- en chemicaliënverbruik, GER-waarde en kosten, (2) Rest- en afvalstoffen, (3) Bijvangst: meerwaarde verwijdering overige microverontreinigingen, pathogenen, micro/nanoplastics, antibioticaresistentie en nutriënten en (4) Toepasbaarheid op dwa en/of rwa zijn de volgende technieken als direct toepasbare technieken voor verwijdering van geneesmiddelen uit afvalwater aangeduid:

- O_3 -oxidatie;
- Poederkooldosering aan actief slib;
- GAC-filtratie (nageschakeld achter nabezinktank, eventueel te combineren met aanvullende verwijdering van zwevende stof en nutriënten);
- Combinatie van O_3 met GAC-filtratie of biologische nabehandeling (filtratie, geïntegreerd systeem).

Deze technieken hebben zich bewezen als toepassing in de drinkwaterbereiding en zijn betrokken bij de in Nederland lopende of in opstart zijnde demonstratieonderzoeken naar verwijdering van geneesmiddelen uit stedelijk afvalwater.

Ondanks dat deze technieken aantoonbaar toepasbaar zijn op praktijkschaal verdienen een aantal essentiële aspecten nadere aandacht:

CHEMISCHE OXIDATIE

Bij oxidatieve technieken is het van belang na te gaan in hoeverre er bij het zuiveringsproces schadelijke afbraakproducten worden gevormd, die een nadelig effect kunnen hebben op het ontvangende oppervlaktewater. Bij constatering van ongewenste oxidatieproducten zal nabehandeling dienen plaats te vinden met adsorptie (actief kool) of biologische afbraak (biologisch filter, ecologische systemen). De effectiviteit van deze nabehandeling dient gemonitord te worden; niet alleen op chemische kwaliteitsparameters maar ook op ecotoxicologische parameters. Overigens kan onvolledige omzetting ook een rol spelen bij andere (oxidatieve) technieken, zoals UV en/of H_2O_2 .

ACTIEF KOOL (GAC EN POEDERKOOL)

Op basis van de evaluatie van GER-waarden blijkt dat actief kool relatief onduurzaam is met de huidige stand der techniek. Om actief-kooltechnieken milieutechnisch verantwoord toe te kunnen passen zijn duurzamer kool (green activated carbon) en/of duurzamere re-activatietechnieken nodig. Leveranciers zijn hier actief mee bezig, maar dienen vanuit de (toekomstige) gebruikers hier op aan gesproken en gestimuleerd te worden.

Als alternatief voor actief kool zijn nanoadsorptia zoals nanoklei, osorb, cyclodextrine, molecular imprinted polymers in de toekomst wellicht interessant.

AANDACHT VOOR NODIGE HULPSTOFFEN, ELEKTRICITEIT EN DUURZAAMHEID

Algemeen aandachtspunt voor toepassing van vergaande verwijderingstechnieken van geneesmiddelen is dat de inzet van energie en chemicaliën (samen resulterend in een hoger Gross Energy Requirement - GER) noodzakelijk is voor een effectieve toepassing. Hiermee kunnen doelstellingen voor energie- of CO₂-emissiereductie onder druk komen te staan. Afweging tussen waterkwaliteitsverbetering en energie- of CO₂-neutraliteit dienen op maat en op ambitieniveau van de gebruiker plaats te vinden. Belangrijk daarbij zijn vooral de installaties waarin actief kool of grote hoeveelheden electriciteit en/of chemicaliën gebruikt worden. Uiteraard leidt verwijdering van geneesmiddelen afhankelijk van technologiekeuze met bijbehorende voor- en of nabehandeling tot een verhoging van de zuiveringskosten.

Voor de keuze van een technieken voor de toekomstige situatie is het van groot belang in hoeverre waterschappen daadwerkelijk overgaan op duurzame groene energieproductie en inkoop van NL-mix Groene Stroom. Daarom is in dit rapport onderscheid gemaakt in de huidige (grijze electriciteit, NL-mix) situatie en een toekomstige situatie waarin duurzame energie (NL-mix Groene Stroom + Electra uit biogas) door waterschappen wordt geproduceerd en gecertificeerd wordt inkoop, volgende de ambities van waterschappen in klimaatneutraliteit en energietransitie. De gevolgende voor de keuze van technieken voor de verwijdering van geneesmiddelen zijn aanzienlijk. Technieken die elektrische energie gebruiken (O₃, UV, membranen en/of veel pompen) scoren relatief slecht op GER-waarde door de grote impact van het NL-mix kengetal voor elektriciteitsgebruik. Indien echter uitgegaan wordt van de energietransitie over de komende 10 jaar naar duurzame elektrische energie, dan scoren technieken met gebruik van veel en onduurzame hulpstoffen (zoals actief kool, harsen; voor zover deze nog niet verduurzaamd zijn) relatief slecht. De mate van overgang naar eigen opwekking en gecertificeerde inkoop van duurzame energie bepaalt dus uiteindelijk de keuze voor de best toepasbare techniek.

Veelbelovende, in ontwikkeling zijnde, zuiveringstechnieken en bewezen technieken voor de verwijdering van organische microverontreinigingen in andere sectoren zouden hierop moeten anticiperen en beter moeten scoren dan de op korte termijn toepasbare zuiveringstechnieken.

KOSTENINDICATIE

De kosten voor toepassing van deze direct toepasbare technieken op een rwzi met een belasting van 100.000 i.e. liggen op basis van deze verkenning in de range van EUR 0,10 - 0,25 per m³ behandeld afvalwater. Een schaalvoordeel naar installaties groter dan 100.000 i.e. is nauwelijks aanwezig, voor kleinere installaties (10.000 tot 75.000 i.e.) dient rekening gehouden te worden met schaaleffecten in de ordegrootte van 1,5 tot 1,1 ten opzichte van de kosten van een 100.000 i.e.-installatie.

AANDACHT VOOR BREED SPECTRUM EN INTEGRATIE

Vermeld dient te worden dat de locatiespecifieke omstandigheden en/of een combinatie van technieken de werkelijke kosten in detail bepalen. Een afweging voor de keuze van de direct toepasbare technieken is altijd per rwzi afhankelijk en locatiespecifiek waarbij de nadruk op effectiviteit en doelstellingen als waterkwaliteit, ecologisch effect, en/of drinkwaterinname ligt. Hierbij zijn niet alleen geneesmiddelen van belang, maar ook andere probleemstoffen en eventueel een breed spectrum aan andere stoffen. Doorontwikkeling van technieken en zeker combinaties van technieken vindt bij voorkeur op rwzi's plaats vanuit pilot- naar modulaire demonstratieschaal en vervolgens met ontwerp naar realisatie op praktijkschaal.

6.1.2 TE VERKENNEN TECHNIKEN UIT TOEPASSINGEN IN ANDERE SECTOREN

Naast de op korte termijn toegepaste verwijderingstechnieken is onderzoek en doorontwikkeling van een aantal belovende technieken vanuit andere sectoren (drinkwaterbereiding en spuiwaterbehandeling glastuinbouw, industriewater) gewenst:

- UV/H₂O₂ en O₃/H₂O₂-oxidatie als alternatief voor ozonoxidatie met specifieke aandacht voor de noodzaak en optimalisatie van voorbehandeling van het rwzi-effluent (verlagen DOC-gehalte en verlaging dosering oxidatiemiddel) als naar onderzoek naar afbraakproducten en daarvoor toepasbare nabehandelingstechnieken;
- Slib-op-drager-systemen als doorontwikkeling vanuit conventioneel actief slib. Hiervoor zijn zowel fundamenteel onderzoek als demonstratieprojecten nodig om processen inzichtelijk te maken en functioneren aan te tonen;
- Langzame zandfiltratie/bodempassage eventueel in combinatie met ecologische nabehandeling met aandacht voor effectiviteit en ruimtebeslag;
- Onderzoek naar de effectiviteit van living machines en ecologische zuiveringsystemen voor geneesmiddelenverwijdering is nodig om inpassing van systemen in de natuurlijke omgeving mogelijk te maken. Daarbij is het vereist oppervlak in relatie tot selectieve effectiviteit een belangrijk optimalisatiestap om tot demo-installaties of praktijk over te gaan.

6.1.3 INTERESSANTE TECHNIKEN VOOR KANSRIJKE DOORONTWIKKELING

Vanuit de inventarisatie zijn tevens een aantal veelbelovende technieken vastgesteld die op de langere termijn toegepast kunnen worden. Hiervoor is nog wel onderzoek en doorontwikkeling nodig. Het betreft:

- Opschaling en doorontwikkeling van ODC-technologie als alternatief voor actief kool. Hierbij moet de schaalgrootte en de specificatie naar verwijdering van geneesmiddelen en overige microverontreinigingen aangetoond worden. De ODC-techniek verbruikt in de huidige stand der techniek;
- Nanoadsorbents zoals Osorb en kleitechnologie als alternatief voor actief (poeder)kool, waarbij op effectiviteit, kosten, duurzaamheid en bijeffecten van nanodeeltjes (verwijderbaarheid uit effluent) gelet moet worden. Voor granulair kool is biochar een potentieel interessant alternatief;
- Doorontwikkeling van selectieve gecoate membraantechnologie met optimalisatie van energieverbruik.

6.2 AANBEVELINGEN

6.2.1 TOEPASSING OP KORTE TERMIJN

Op de korte termijn zijn daar waar (vanuit de prioritering van Hotspotanalyses) nodig/gewenst ozonoxidatie met actief-koolfiltratie of biologische nafiltratatie voor verwijdering van

metabolieten of poederkooldosering effectieve toepasbare technieken die bewezen zijn op praktijkschaal voor geneesmiddelenverwijdering.

Voor doorontwikkeling en dimensionering van de zuiveringstechnieken of combinaties van technieken is het van belang om het volgende in ogenschouw te nemen:

- Er dient een eenduidig beeld te worden verkregen over de risico's van het optreden van mogelijk nadelige effecten op aquatische ecologie door mogelijk gevormde schadelijke metabolieten van chemische oxidatieprocessen, waaronder bromaatvorming. Dit moet leiden tot een aanbeveling voor sturingsmogelijkheden ter beperking van bromaatvorming en voor het al dan niet aanbevelen van een nabehandelingsstap door middel van adsorptie (actief kool) of biologische afbraak (biologisch filter);
- Er dient een eenduidige methodiek voor verwijderingsdoelstellingen van enkele gidsstoffen van geneesmiddelen en/of andere microverontreinigingen te komen om dimensionerings- en bedrijfsvoeringsparameters voor de zuiveringstechnieken te kunnen vaststellen;
- Er is vraag naar meer duidelijkheid over verwijderingsprestatie van geneesmiddelen in conventionele biologische processen zoals verschillende uitvoeringsvormen van het actief-slibstelsel, granulair-slibsystemen, slib-op-dragersystemen en welke procescondities en sturingsmogelijkheden hierbij van belang zijn;
- Voor toepassing op de korte termijn moet rekening gehouden worden met een kritische GER-waarde indien technieken toegepast worden met een hoog elektriciteitsgebruik en/of actief kool. Verduurzaming van energie en hulpstoffen is urgent om ook duurzaam geneesmiddelen te kunnen verwijderen.

6.2.2 TOEPASSING OP MIDDELLANGE TERMIJN

In dit inventarisatieonderzoek zijn een aantal onderzoeksvragen vastgesteld op gebied van de toepasbaarheid van enkele zuiveringstechnieken. Voor toepassing op middellange termijn is het nodig om deze vragen te beantwoorden. In paragraaf 6.1.2 en 6.1.3 zijn veel belovende in ontwikkeling zijnde zuiveringstechnieken en bewezen technieken voor de verwijdering van organische microverontreinigingen in andere sectoren genoemd die in beeld komen voor toepassing op middellange termijn.

Beter in beeld gebracht zou moeten worden welke meerwaarde en welke toepassingen in de Nederlandse zuiveringspraktijk deze technieken (kunnen) hebben boven de genoemde op korte termijn toepasbare zuiveringstechnieken.

Nader onderzoek naar de mate van potentiële bijvangst per techniek (overige micro-verontreinigingen, micro- en nanoplastics, nutriënten en antibioticaresistentie) is nodig.

Om actief-kooltoepassingen milieutechnisch verantwoord toe te passen dienen duurzame (en betaalbare) alternatieven voor actief kool (productie en re-activatie) ontwikkeld en gebruikt te worden. Dit geldt ook voor de verduurzaming van het energiegebruik zodat op zo kort mogelijke termijn 100% duurzame energie (zon, wind) en elektriciteit uit biogas op waterschap-slocaties geproduceerd kan worden of gecertificeerd als NL-mix Groene Stroom kan worden ingekocht.

7

REFERENTIES

Auteur	Jaar	Titel
ABS	2017	Osorb® Media
Alt	2013	Energiebedarf und Kosten der Spurenstoffelimination
Amin	2014	A Review of Removal of Pollutants from Water/Wastewater Using Different Types of Nanomaterials
Arcadis	2016	Klimaatmonitor Waterschappen 2016 - in opdracht van de Unie van Waterschappen
Arvia	2017	Organic Micro-Pollutants Removal
Ávila	2014	Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in the environment and their removal from wastewater through constructed wetlands
Ayanda	2014	Nanotechnology: The Breakthrough in Water and Wastewater Treatment
Caridad	2005	Tecnología de tratamiento de las aguas residuales farmaceuticas
Casas	2014	Can those organic micro-pollutants that are recalcitrant in activated sludge treatment be removed from wastewater by biofilm reactors (slow sand filters)?
Cazes	2014	Membrane Bioprocess for Pharmaceutical Micropollutant Removal from Water
Chelliapan	2011	Anaerobic Pre-treatment of Pharmaceutical Wastewater using Packed Bed Reactor
Deegan	2011	Treatment options for wastewater effluent from pharmaceutical companies
Deng	2015	Advanced Oxidation processes (AOPs) in Wastewater Treatment
DeZiel	2014	Pharmaceuticals in Wastewater Treatment Plant Effluent Waters
Eggen	2014	Reducing the Discharge of Micropollutants in the Aquatic Environment: The Benefits of Upgrading Wastewater Treatment Plants
Falås	2012	Suspended biofilm carrier and activated sludge removal of acidic pharmaceuticals
Foekema	2012	De invloed van moerassystemen op de milieukwaliteit van rwzi effluent en aanbevelingen tot optimalisering. IMARES rapport C005/12
Giri	2009	Degradation of common pharmaceuticals and personal care products
Gonzales	1998	Photocatalytic oxidation of organics using a porous titanium dioxide membrane and an efficient oxidant
Gonzales	2000	Titanium dioxide semiconductors
Grassi	2012	Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process
Grontmij	2011	Zuivering geneesmiddelen uit afvalwater
Hey	2013	Application of chemical oxidation processes for the removal of pharmaceuticals in biologically treated wastewater
Hillenbrand	2016	Maßnahmen zur Verminderung des Eintrages von Mikroschadstoffen in die Gewässer
Hoek	1995	Biologisch actieve koolfiltratie: optimalisatie van de ozonodosis in relatie tot bromaatvorming en AOP-productie
Hofman-Caris	2017	Optimization of UV/H2O2 processes for the removal of organic micropollutant from drinking water: effect of reactor geometry and water pretreatment on EEO values
Hu	2016	Micro-pollutant removal from wastewater treatment plant effluent by activated carbon
Huggins	2016	Granular biochar compared with activated carbon for wastewater treatment and resource recovery
James	2014	Micropollutant removal by advanced oxidation of microfiltered secondary effluent for water reuse
Jekel	2010	Spurenstoffe im Wasserkreislauf - Übersicht zum Stand des Wissens

Auteur	Jaar	Titel
Kishimoto	2012	Bromate formation characteristics of UV Irradiation, Hydrogen peroxide addition, ozonation and their combination processes
Kompetenzzentrum Spurenstoffe-BW	2017	Kläranlagen mit einer Reinigungsstufe zur gezielten Spurenstoffelimination in Baden-Württemberg http://www.koms-bw.de/technologien/
Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe NRW	2017	Mikroschadstoffelimination in kommunalen Kläranlagen in NRW (Stand 05/2017) http://www.masterplan-wasser.nrw.de/fileadmin/user_upload/Tatenbank/Projektsteckbriefe_PDF/016114002_Stand022017.pdf http://www.masterplan-wasser.nrw.de/das-kompetenzzentrum/
Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe NRW	2016	Anleitung zur Planung und Dimensionierung von Anlagen zur Mikroschadstoffelimination Stand 01.09.2016 2. überarbeitete und erweiterte Auflage
Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe NRW	2015	Mikroschadstoffentfernung machbar? Zusammenstellung wesentlicher Inhalte einer Machbarkeitsstudie für Anlagen zur Mikroschadstoffelimination
Kragelund	2017	Efficient pharmaceutical removal from hospital wastewater by staged MBBR followed by ozonation
KWR	2016	Removal of pharmaceutical from WWTP effluent
KWR	2013	Geneesmiddelen in de watercyclus in Limburg
Lakshmi	2016	Removal of Organic Pollutants from the Pharmaceutical Effluent by TiO ₂ Base Photocatalysis
Litter	2010	Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment
Lubliner	2010	Control of pharmaceuticals in municipal wastewater
Luo	2014	A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment
Lyko	2016	Occurrence and removal of pharmaceuticals by advanced treatment of hospital water
Margot	2015	Micropollutant removal from municipal wastewater - From conventional treatments to advanced biological processes
Metzger	2016	Technische Entwicklungen in der Abwasserreinigung zur Elimination von Spurenstoffen
Moermond	2014	RIVM: Environmental risk limits for pharmaceuticals, Letter report 270006002/2014
Munter	2001	Advanced oxydation processes - current status and prospects
Pharem Biotech	2016	Pharem Filtration System: Purification of organic pollutants through enzymes
Puettmann	2008	Wassertechnische Strategien zur Reduzierung der Trinkwasserbelastung durch Arzneimittelwirkstoffe
Reungoat	2011	Biofiltration of wastewater treatment plant effluent: Effective removal of pharmaceuticals and personal care productions and reduction of toxicity
Ridder	2012	Adsorption of organic micropollutants
Rijs	2017	Effecten op ecologie door vergaande zuivering met actief-kool op rwzi's
RIVM	2016	Geneesmiddelen en waterkwaliteit
Schöller	2016	Vergaande biologische afbraak van toxische stoffen met Actief Cokes Vast Bed Bioreactor
Snyder	2007	Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals
Solanki	2017	Pharmaceutical removal in synthetic human urine using biochar
Spoelstra	2010	Handboek groene waterzuivering
STOWA	2005	Verkenningen zuiveringstechnieken en Kader Richtlijn Water
STOWA	2009-34	1-STEP® filter als Effluentpolishingstechniek
STOWA	2012-10	Waterharmonica, onderzoek naar zwevend stof en pathogenen
STOWA	2012-11	Waterharmonica, onderzoek naar zwevend stof en pathogenen
STOWA	2013-06	Humane geneesmiddelen in de waterketen
STOWA	2014	Werkrapport Verwijdering van microverontreinigingen uit secundair effluent door ozondosering en GAC-filtratie
STOWA	2015-18	Waterharmonica, de natuurlijke schakel tussen waterketen en watersysteem
STOWA	2015-27	Verwijdering van microverontreinigingen uit effluenten van rwzi's. Een vertaling van kennis en ervaring uit Duitsland en Zwitserland

Auteur	Jaar	Titel
STOWA	2016	Werkrapport: Verwijdering van microverontreinigingen uit secundair effluent door ozondosering en GAC-filtratie
STOWA	2017-42	Landelijke hotspotanalyse medicijnresten in oppervlaktewater
Syahin	2016	Removal of Organic Contaminant from Aqueous Solution Using Magnetic Biochar
Utwente	2015	Dutch researcher proofs potential of PEM coated membranes to remove micro-pollutants
Virkutyte	2010	Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater
Wetzig	2008	Removal of selected pharmaceuticals from sewage water by advanced treatment techniques
WIPE	2012	Waterharmonica Improving Purification Effectiveness, Samenvattend Rapport: De invloed van moerassystemen op de milieukwaliteit van rwzi effluent en aanbevelingen tot optimalisering
Zupanc	2013	Removal of pharmaceuticals from wastewater

BIJLAGE I

LOGLIST ALTERNATIEVE TECHNIEKEN VERWIJDERING GENEESMIDDELEN

CLASSE	Techniek	Scheidings-categorie	Beschrijving + Samenvatting	globale TRL voor rwzi	Toegevoegde waarde voor pathogenen verwijdering	Toegevoegde waarde nutrijenten verwijdering	Toegevoegde waarde AMR voorkomen/beperken	Toegevoegde waarde micro/nano plastics
	Suspended activated sludge	Biologisch	In een actiefslib systeem worden organische afvalstoffen afgebroken door bacteriën. De bacteriën worden van zuurstof voorzien door beluchting, wat er daarnaast ook voor zorgt dat zij tot slib vlokken samenklonteren en in beweging in het water blijven. Voor zover bekend dragen alle actiefslibsystemen in zuiveringen bij aan medicijnresten verwijdering. Deze verwijdering vindt plaats door de adsorptie van medicijnresten in het slib alvorens het slib wordt uitgespoeld, waarmee ook de medicijnresten worden verwijderd. Daarnaast zorgen ook biologische activiteit van het slib voor afbraak van medicijnresten in het afvalwater.	9	-	+++	-	0
	Attached-growth biomass (MBBR) [Mutag BioChip™] [Kaldness K1]	Biologisch	In een MBBR zit dragemateriaal wat oppervlakte biedt voor bacteriën om op te groeien. Doordat de bacteriën zich hechten op het dragemateriaal spoelen zij niet / in mindere mate uit dan bij een actiefslibstelsysteem. Er wordt een langere SRT (slibverblijftijd) en HRT (hydraulisch verblijftijd) gecreëerd. Door de langere verblijftijd wordt er meer COD, waarvan ook medicijnen(resten) afgebroken. De afbraakcapaciteit van medicijnresten in een slibstelsysteem is gerelateerd aan de tijdsduur dat het afvalwater in contact staat met de bacteriën die de afvalstoffen afbreken.	7-9		+++	-	0
	Trickling Filter	Biologisch	Bij het gebruik van tricklingfilters wordt afvalwater over een bed gesproeid. Op dit bed zitten bacteriën aangehecht welke de afvalstoffen afbreken. De verwijdering van microverontreinigingen vindt plaats door adsorptie aan de bacteriële laag waar ze vervolgens door biologische activiteit worden afgebroken. Doorgaans heeft een tricklingfilter een lagere verwijderingsrendement voor medicijnresten dan actief slib in suspensie of op dragemateriaal.	9	-	+	-	0
	UASB	Biologisch	Upflow Anaerobic Sludge Bed' is een specifiek type reactor/tank met anaerobe condities. Afvalwater wordt onder in de tank aangevoerd en stroomt in de tank omhoog. In de tank bevindt zich een bed van zwevend anaerob slib, wat hete afvalwater behandelt als het er doorheen stroomt. Vaste delen in het afvalwater klonteren tot slib. Zo ook worden micro verontreinigingen gevangen in het slib (via dezelfde processen als bij aerob slib beschreven). De bacteriën aanwezig in het slib van de UASB breken micro's verder af. De combinatie van opwaartse stroming in combinatie met het slibdeken zorgt voor een extra filtratietap van vaste delen en daarmee afvang van micro's. Mechanisch worden niet afgebroken micro's verwijderd door het aftappen van het slib.	7-9			?	0
	Anaerobic sludge reactors	Biologisch	Er zijn verschillende configuraties van van anaerobe reactoren zoals stirred tank reactors, MBR, upflow-reactoren en bewegend bed reactor-en. Het voordeel van anaerobe behandeling van afvalwater voor microverontreinigingen is dat anaerobe reactoren beter in staat zijn zwaar verontreinigde stromen te verwerken, een lager energieverbruik en spuislibstroom hebben en lagere operationele kosten en een lagere footprint hebben. Daarnaast wordt er biogas opgewekt. Echter zijn deze systemen niet altijd in staat alle type microverontreinigingen te verwijderen d.m.v. biodegradatie, gegeven het scala aan xenobiotische organische micro's in farmaceutisch afvalwater die moeilijk- tot niet biologisch afbreekbaar zijn.	8-9			?	0
	Anaerobic film reactors	Biologisch	Film reactors bevatten net zoals aerobe MBBR's een dragemateriaal waarop bacteriën groeien. Gegeven de anaerobe condities kan dit dragemateriaal niet via beluchting in beweging en suspensie worden gehouden. Onder anaerobe condities hangt het dragemateriaal daarom stil. Er wordt gesproken van 'anaerobic fixed film reactors' of 'anaerobic downflow stationary fixed-film reactors' om ook het doorstroommechanisme aan te geven. Het voordeel van dragemateriaal is dat er zo een langere SRT kan worden gecreëerd. Echter hebben filmreactors doorgaans een lager filtercapaciteit dan reactoren met een slibbed. Het afvangen van micro's heeft primair invloed op de verwijdering, vervolgens pas is de biologische degradatie capaciteit van de reactor van invloed.	5-7			?	0
	AT Systeem							
	Nereda	Biologisch	De verwijdering van geneesmiddelen in een Nereda systeem is vergelijkbaar met dat van een conventionele aerobe zuivering. Het verschil in operatie is dat in een Nereda reactor korrelvormig slib zit t.o.v. een vlokslibbed. Daarnaast volgt Nereda een batch gewijs proces i.p.v. continue. De tanks worden gevuld met afvalwater en stevig belucht waarna zich korrelvormig slib vormt. De korrels hebben een aerobe-biologisch actieve buitenlaag en een anaerobe bio kern. Tijdens de korrelvorming klitten micro's aan het slib en worden zij geïncapsuleert. Vervolgens worden micro's afgebroken door de biologische slib activiteit. Na elke batch wordt het minst korrelige slib verwijderd. Dit slib bevat de micro's wat is ingevangen via hetzelfde mechanisme als adsorptie aan aerobslib.	8-9			?	0

Pharem enzyme technology	Biologisch + Synthetisch	A short recap from our first introduction. - Pharem have a unique enzyme technology where we develop enzymes (proteins) to degrade organic substances. We also develop products/applications for our customers which enables them to use products/systems that are easy to use/install, efficient, safe and are more cost-efficient than any other technology on the market. - The PFS (Pharem Filtration System) are either installed in a sewage treatment facility or any other wastewater treatment (industry processes or others to remove organic pollutants form the production process). - PFS have the same efficiency and is much safer than alternative technologies (example ozone) to a much lesser cost. - The system is designed in such way that our customer doesn't have to do any infrastructure changes to the facility, the system itself is "plug-and-play"-ready and is easily scalable to any size of the facility due to the modular concept. - Pharem stand for the costs for modules, all of them, and even offers full service of the system.					5-7	0	0	?	0
		Pharem are in the preparation and planning for a EU-project connected to PFS. Our technology and product/system (PFS) is chosen to be part of the Horizon 2020 initiative. The next phase calls for a collaboration with one or several sewage treatment facilities in any of the EU-countries and we are currently looking for candidates that have interest of using the technology (or similar technologies) For PFS we have a lot of results already. The Demo of the systems is planned for may/June if everything goes as planned with our project partners, the Swedish environmental institute and the Sewage treatment facility, Himmerfjärdsverket (operated by Syvab).									
		Een Membran Bioreactor bestaat uit een koppeling tussen membraan filtratie en een biologisch actiefstelsysteem. Membranen worden gebruikt i.p.v. de bezinking, door het gebruik van membranen worden de zwevende stoffen volledig uit het systeem verwijderd. De verwijdering hiervan is niet meer afhankelijk van de bezinkingstijd, zoals bij het gebruik van een bezinktank. De verbeterde verwijdering heeft potentie tot het beter verwijderen van medicijn resten en microverontreinigingen door de verbeterde afvang van slib, waarin de verontreiniging zit opgelost. Daarnaast kunnen micro werende membranen ingezet worden, bijvoorbeeld door de membranen te coaten. Voor het gebruik van gecoate membranen is een tweetraps membraanfiltratie nodig, omdat praktijktesten hebben uitgewezen dat bacteriële activiteit de membraancoating zal aantasten waardoor het loswekt en de capaciteit verloren gaat. MBRs zijn zeer geschikt voor verwijdering van slecht aanhoudende polaire verontreinigingen zoals diclofenac, mecoprop en sulfophenylcarboxylate (Cazes 2014)					8-9	-	++	+/?	++
Membrane Distillation Bioreactor (MDBR)	Fysisch Biologisch	Conventionele MBR gebruikt microporeuze membranen (microfiltratie, ultrafiltratie) voor de scheiding van gesuspendeerde vaste stoffen. Lage molecuul gewicht organische componenten kunnen zich bevinden in het permeaat wat ertoe leidt dat de MBR niet effectief langzame biologische afbreekbare organische opgeloste stoffen kan tegenhouden. Door de vervanging van membraan distillatie in de MBR (MDBR) die alleen vluchtige componenten doorlaat, wordt water van erg hoge kwaliteit verkregen. Hierdoor is de permeaat kwaliteit onafhankelijk van de biologische activiteit van de bioreactor. Mogelijk zou de MDRB de duale behandeling van MBR + RO kunnen vervangen tegen lagere kosten.					4-6	++	0	++	++
Conventional activated sludge using sequencing batch reactor	Biologisch	In het zuiveringsproces van een SBR worden achtereenvolgens in de tijd zuiveringsstappen uitgevoerd. Het zuiveren van afvalwater in batches biedt mogelijkheden bepaalde parameters aan te passen t.o.v. een continue systeem. Met betrekking tot het verwijderen van micro verontreinigingen kan een SBR ingezet worden om een langere SRT en HRT te verkrijgen, waardoor er mogelijkwerijs een verbeterde adsorptie van medicijnresten op slib en biologische afbraak van medicijnresten zal plaatsvinden. In een bezinking fase/periode kan wordt het slib verwijderd.					8-9	-	+++	-	0
UASR (Upflow Anaerobic Stage Reactor)	Biologisch	Een UASR bestaat uit enkele opeenvolgende anaerobe stappen (en: stages). Elk van deze stappen is vormt een afzonderlijke UASB, waarbij het afvalwater stapsgewijs door het systeem stroomt. In de eerste reactor wordt het effluent onderin aangevoerd, waarna het effluent van deze reactor boven uitstroomt en bij de volgende reactor onderin binnenkomt en vervolgens ook weer bovenaan uitstroomt naar de volgende reactor. Dit herhaalt zich zov vaak als het aantal reactoren aanwezig in de opstelling. Elke afzonderlijke reactor bevat een anaerob slibbed, waarvoor dezelfde verwijderings principes van micro verontreinigingen gelden als bij een afzonderlijke UASB. Vaste deeltjes worden afgevangen in het deken, micro's adsorberen in de slib van het deken en worden zowel mechanisch verwijderd door periodieke slibblozing als biologisch afgebroken in de reactor. Door de opeenvolgende stappen kunnen er uiteenlopende condities worden gecreeerd en kan de HRT en SRT vergroot worden. Een langere verblijftijd in de reactor kan de afbraak van micro's vergroten. UASR's worden ingezet als voorbehandeling voor aerob actiefstelsystemen van industrieel effluent en kunnen efficiënt micro's verwijderen, zelfs bij hoge concentraties.					6-8			?	0
Sequencing MBR (Multistage loop)	Fysisch Biologisch	Er wordt hier specifiek verwezen naar een onderzoek met een nieuwe 'multi-sparger multi-stage airlift loop membrane bioreactors.					7-9	-	++	+/?	++

Ozonation (O_3)	Chemisch	Bij het ozoneren van micro verontreinigingen wordt er ozon aan het water toegevoegd waardoor de micro's vervolgens via een chemische reactie worden afgebroken. Ozoneren wordt meestal pas als een van de laatste zuiveringsstappen gebruikt voor zogenaamde 'polishing'. Als het afvalwater nog te sterk vervuild is kan het ozon niet gericht op de micro's worden ingezet.	5-7	+	0
H_2O_2	Chemisch	Waterstof peroxide is een ander veel gebruikt product om micro verontreinigingen te oxideren. De waterstofperoxide wordt aan het afvalwater gedoseerd, waarna het zich vervolgens opsplitst in OH . Dit OH reageert met micro's en breekt ze daarmee chemisch af.	4-6	+	0
ClO_2	Chemisch	Chloordioxide wordt toegepast voor de verwijdering van medicijnresten doormiddel van oxidatie. Chloordioxide valt de elektronenrijke kernen van organische moleculen aan. Hierbij wordt een elektron overgedragen en reduceert Chloordioxide naar Chloriet (ClO_2^-). Vervolgens oxideert Chloriet naar Chloride. In vergelijking met dosering van Chloor produceert Chloordioxide minder bijproducten die schadelijk kunnen zijn voor de volksgezondheid.	5-7	+	0
Perozonation ($H_2O_2 + O_3$)	Chemisch	Perozonation is de verwijdering van micro's middels een combinatie van waterstofperoxide en ozon.	4-6	+	0
H_2O_2 + UV combinatie	Fysisch	Advanced Oxidation Processes zijn gebaseerd op de productie van vrije OH radicalen, die de micro verontreinigingen afbreken naar minder schadelijke en beter biologisch afbreekbare stoffen. Een gevaar is dat in sommige gevallen het eindproduct van de reactie en even schadelijk of nog schadelijker product is als de originele micro verontreiniging. In het proces zijn een chemisch reagens zoals waterstofperoxide, ozon of een transitie metaal/metaal oxide nodig voor de vorming van de radicalen. AOP wordt veel ingezet in drinkwater behandeling als 'polishing' stap. Bij fotochemische AOP wordt UV gebruikt in combinatie met ozon of waterstofperoxide. In de aanwezigheid van UV reageert ozon tot waterstofperoxide wat op zijn beurt afbreekt in hydroxyl radicalen. Het verschil in gebruik van ozon+UV of waterstofperoxide+UV is dat bij het gebruik van ozon meer hydroxyl radicalen worden gevormd dan bij waterstofperoxide. De combinatie van UV+ozon/waterstofperoxide heeft het voordeel dat complete verwijdering van organische componenten haalbaar is, terwijl bij het gebruik van alleen ozon of waterstofperoxide dit niet haalbaar was.	4-6	+	0
O_3 + UV combinatie	Fysisch	Advanced Oxidation Processes zijn gebaseerd op de productie van vrije OH radicalen, die de micro verontreinigingen afbreken naar minder schadelijke en beter biologisch afbreekbare stoffen. Een gevaar is dat in sommige gevallen het eindproduct van de reactie en even schadelijk of nog schadelijker product is als de originele micro verontreiniging. In het proces zijn een chemisch reagens zoals waterstofperoxide, ozon of een transitie metaal/metaal oxide nodig voor de vorming van de radicalen. AOP wordt veel ingezet in drinkwater behandeling als 'polishing' stap. Bij fotochemische AOP wordt UV gebruikt in combinatie met ozon of waterstofperoxide. In de aanwezigheid van UV reageert ozon tot waterstofperoxide wat op zijn beurt afbreekt in hydroxyl radicalen. Het verschil in gebruik van ozon+UV of waterstofperoxide+UV is dat bij het gebruik van ozon meer hydroxyl radicalen worden gevormd dan bij waterstofperoxide. De combinatie van UV+ozon/waterstofperoxide heeft het voordeel dat complete verwijdering van organische componenten haalbaar is, terwijl bij het gebruik van alleen ozon of waterstofperoxide dit niet haalbaar was.	4-6	+	0
Fenton + H_2O_2	Chemisch	In het fentonproces worden microverontreinigingen afgebroken door een chemische reactie met waterstofperoxide in de aanwezigheid van ijzer om vrije (hydroxyl) radicalen te creëren. De vorming van radicalen komt tot stand door de reductie van ijzer (Fe^{3+} naar Fe^{2+}). Hiervoor wordt Ultraviolet licht ingezet om de productie te verbeteren. Omdat ijzer een veelvoorkomend en niet schadelijke stof is, is een Fenton proces een goede techniek voor het behandelen van afvalwater. Een groot nadeel is dat Fenton alleen bij een lage pH werkt. Een mix van ijzer(II) zout en waterstofperoxide staat bekend als Fenton reagens en speelt een belangrijke rol bij AOPs. Het ijzer(II) ion reageert met de waterstofperoxide tot ijzer(III) ion, hydroxide en een hydroxyl ($HO\cdot$) radicaal, wat een zeer sterke oxidator is. Echter, in een opvolgende reactie reageert het ijzer(III) met waterstofperoxide terug naar ijzer(II), waterstof en hydroxyl radicaal reageert daarbij door naar andere radicaal ($HO_2\cdot$), welke een veel lager oxidatie potentiaal heeft. Om deze tweede reactie te vertragen speelt de concentratie van de oxidant en ijzer ionen een belangrijke rol. Photo-fenton AOP is fenton AOP onder de aanwezigheid van UV licht. UV irradiatie versterkt de reactie van $Fe(III)$ naar $Fe(II)$ en resulteert in meerdere hydroxyl radicalen. Dit versterkt de oxidatie van organische componenten en medicijnresten.	4-6	+	0
Catalytic AOP with TiO_2 catalysts	Fysisch Chemisch	Bij fotocatalyse wordt de fotochemische transformatie van de micro vernield door het gebruik van een catalizator. Veel gebruikte catalysatoren zijn TiO_2 of een Fenton reagens.	3-6	+	0

CHEMISCHE
ONZETTING

Wet (air) oxidation	Bij 'wet oxidation' wordt afvalwater thermisch behandeld en via zuurstof als oxidizer. Wanneer er lucht wordt gebruikt i.p.v. pure zuurstof spreekt men van 'wet air oxidation'. Het water wordt onder druk verhit tot boven het kookpunt (100°C) maar onder het kritieke punt (374°C). In deze reactie oxyderen de microverontreinigingen en breken zij chemisch uiteen. Een nadeel van dit systeem zijn de hoge energie kosten om het systeem te verwarmen, met hoge operationele kosten als gevolg.	4-6	+	0
CWAO Catalytic wet air oxidation: homogenous catalyst, Cu salt, heterogeneous catalyst, Mn-fe composite	Idem, maar met gebruik van een catalystator.			
Chemisch		4-6	+	0
Super-critical Water Oxidation Technology (SCWO)	Hetzelfde principe als wet air oxidation, maar nu wordt het water verwarmd tot boven het kritieke punt (3754 C).	4-6	+	0
Fysisch				
Pulsed Corona Discharge (PCD)	In PCD wordt de afvalstroom door een gas medium (zuurstof of lucht) in een reactor gespreoid. In de reactor bevinden zich een aantal electrodes waar een elektrische spanning over heen wordt gezet. Ontlading van elektriciteit vindt plaats via de water druppels, waar aan het oppervlak hydroxyl radicalen, zuurstof atomen en ozon ontstaan. Dit leidt vervolgens tot de oxidatie van organische componenten, waaronder medicijnresten.	3-5	+	0
Chemisch				
Electrochemical treatment (anodic oxidation with a Boron-doped diamond (BDD) electrode	Borium Gedotterde Diamanten zijn semi-conductor elektroden. BDDs worden ingezet voor de oxidatie van micro's. De oxidatie gebeurt door middel van een combinatie van directe electrode overdracht en een reactie met gevormde hydroxyl radicals (OH), diw orden geproduceerd bij de oxidatie van water. Grote concentraties OH worden geproduceerd kunnen zorgen voor een complete mineralizatie van verschillende microverontreinigingen. BDD electrodes bezitten hoge stabiliteit bij een anodische polarisatietoestand, wat het zeer geschikt maakt voor de behandeling van afvalwater.	4-6	+	0
Fysisch				
Photocatalysis	Bij fotocatalyse wordt fotoreactie versneld door de aanwezigheid van een catalystator.	3-6	+	0
Chemisch				
Ultrasound	Toepassing van ultrasound golven produceert CO ₂ gas en cavitatie bellen. In de bellen kan de druk tot wel 200 br oplopen en de temperatuur tot wel 2000 graden celsius. Een fysisch-chemische reactie komt tot stand bekend als 'sonolysis' waarbij H ₂ O dissocieert in sterke oxidatieve radicalen zoals hydroxyl (OH ⁻). Ibuprofen en andere geneesmiddelen worden afgebroken tot componenten met lagere moleculaire massa.	5-7	?	0
Fysisch				
Sonochemical Ozonation	Significante problemen bij gebruik van ozon is de vorming van bijproducten en bromaten bij verhoogde bromide concentraties. Deze effecten zijn schadelijk en bovendien brengt het gebruik van ozon hoge kosten mee. AOP technieken limiteren de schadelijke effecten van ozon. US in combinatie met ozon is 1 zo'n AOP techniek. US/O ₃ techniek ziet er naar uit effectiever te zijn dan alleen O ₃ en verbruikt minder energy.	4-6	+	0
Fysisch				
Sonochemical Hydrogenperoxidation	Bij sonochemical AOP wordt standaard chemical AOP verbeterd door gebruik van ultrasound. Dit versterkt de massa transport en daarmee het oxidatieve vermogen van de gevormde radicalen. Ultrasound in water leidt tot de formatie van cavitatie bubbels welke bij implodatie op lokaal niveau in een zeer korte tijd voor een zeer krachtige drukgolf zorgt gepaard met een zeer snelle temperatuur steiging. Deze energie wordt snel geabsorbeerd door de omgeving, maar voor korte tijd kunnen zich radicalen vormen. Het gebruik van ultrasound in combinatie met waterstofperoxide draagt bij aan de formatie van hydroxyl radicalen en verbetert daarom de oxidatie van organische componenten.	4-6	+	0
Fysisch				
Electrochemical Oxidation	In Electrochemische oxidatie kan afvalwater met organische componenten, waaronder medicijnresten, worden geoxideerd. In een klinische reactor wordt een voltage aangebracht en onder de aanwezigheid van NaCl als electrolyte, worden de organische componenten geoxideerd naar CO ₂ . Hiermee kan een COD reductie worden behaald van 85%.	5-7	+	0
Chemisch				
HIPox process	Het HIPox proces een geavanceerd oxidatie proces in een propstroomreactor waarbij ozon en waterstofperoxide met precisie over de lengte van de reactor worden toegevoegd. Dit zorgt voor een hogere verwijdering van organische componenten dan bij conventionele AOP met ozon or waterstofperoxide.	4-5	+	0
Fysisch				
Chemisch				

MEMBRAAN FILTRATIE	Reverse Osmosis	Fysisch	In afvalwater zuivering wordt RO als tertiare behandelingsstap ingezet om organische microverontreinigingen waaronder geneesmiddelen te verwijderen. Molecuul grootte en molecuul gewicht zijn de belangrijkste parameters die verwijdering van microverontreinigingen beïnvloeden. Van de verschillende typen RO membranen zijn de membraan met hoge resistentie voor aangroei het best geschikt voor afvalwater toepassingen. Nadeel van membraan technologieën is dat geneesmiddelen niet worden vernietigd of omgezet, maar worden tegengehouden en mogelijk via concentratstromen weer terug kunnen komen in het milieu.	7-8	+++	+++	+++	+++
	Forward Osmosis	Fysisch	Bij forward osmosis (FO) wordt net als bij Reverse osmosis gebruik gemaakt van een semi permeabel membraan. Het verschil in osmotische druk zorgt voor de diffusie van water door het membraan terwijl microverontreinigingen worden tegengehouden. In tegenstelling tot RO, waarbij water onder hoge druk tegen de osmotische druk door het membraan met stromen, heeft FO geen hoge werkdruk nodig en verbruikt FO aanzienlijk minder energie dan RO.	5-7	+++	+++	+++	+++
	Nanofiltration	Fysisch	Nanofiltratie (NF) is een membraan technologie met poregrootte tussen 1 en 5 nm en wordt voornamelijk gebruikt voor de retentie van divalente ionen en grotere monovalente ionen waaronder zware metalen. NF kan worden toegepast bij verwijdering van organische microverontreinigingen waaronder pesticiden, hormonen en medicijnresten. Aangezien de poregrootte van NF membranen minder fijn zijn dan bij RO, is de werkdruk bij NF lager dan bij RO. Ook vindt er minder fouling plaats bij NF systemen. RO heeft geen hogere verwijderingspercentages vergeleken met Nanofiltratie, wat belangrijk is als het gaat om kostenplaatje.	7-8	+++	++	+++	+++
	Coated membrane filtration	Fysisch	Bij membraan filtratie worden geneesmiddelen uit het water gefilterd op grootte. Door een coating op de membranen aan te brengen kan het schiedings mechanisme versterkt worden. De coating heeft een afstotende werking, gebaseerd op polariteit, op de geneesmiddelen, waardoor zij niet door het membraan kunnen dringen. Een veel gebruikte membraan coating is TiO ₂ .	5-7	++	+	++	++
	PEM coated ultrafiltration	Fysisch	Polyelectrolyte multilayer membranen zijn ultrafiltratie membranen met een meelaagse geladen coating op het membraan. De lage houden geladen stoffen tegen, waardoor de ultrafiltratie zonder voorfiltratie stap ingezet kan worden. In verhouding met andere coatingen kan een PEM laag extreem dun zijn, waardoor een zeer dichte laag beweekstelligd wordt. Het belangrijkste voordeel van dit nieuwe type membraan is dat zij opereren tussen UF en RO, waardoor zij UF membranen de capaciteit geven om microverontreinigingen zoals geneesmiddelen te verwijderen.	5-7	++	+	++	++
	Hollow fibre membrane contactors	Fysisch	NX Filtration (NXF) manufactures hollow fiber membranes and modules for use in nanofiltration and ultrafiltration applications. These membranes are based on versatile modified poly-ether-sulfone (PES) chemistry. PES provides outstanding properties with respect to thermal, chemical and chemical resistance. Compared to other membrane materials PES enables the production of membranes with very small pore sizes and narrow pore size distribution. NXF's primary focus is on the removal of organic micro-pollutants in potable water applications with hollow fiber nanofiltration. These micro-pollutants, which include pesticides, pharmaceuticals, personal care products and endocrine disruptors like bisphenol A and synthetic hormones (oestrogens) are a growing threat to the quality of our drinking water supplies. NXF membranes remove these components in one simple direct nanofiltration (dNF) step. NXF's technology is also ideally suited for waste water re-use applications and for polishing of surface water to drinking water standards. Other applications for dNF include color removal, softening, and partial desalination for industrial, process and municipal applications.	6-7	+++	++	++	++
	Direct Contact Membrane Distillation (DCMD)	Fysisch	Microverontreinigingen worden verwijderd door afscheiding van water. DCMD wordt gedreven door relatief lage temperatuur warmte. Mogelijk wordt gedeelte van microverontreinigingen ook afgebroken door verhoging van de temperatuur. DCMD kan geïntegreerd worden met renewable energie systemen zoals zonnepanelen voor elektriciteits en warmteenergie voorziening. Ook restwarmte uit andere industriële processen kan DCMD voeden. Door deze mogelijkheden kan er minimaal gebruik worden gemaakt van thermische energie en elektrische energie door fossiele opwekking en komen de kosten lager uit vergeleken met RO of conventionele behandeling.	4-6	++	+	++	++
	Membrane Distillation Bioreactor (MDBR)	Fysisch Biologisch	Conventionele MBR gebruikt microporeuze membranen (microfiltratie, ultrafiltratie) voor de scheiding van gesuspendeerde vaste stoffen. Lage molecuul gewicht organische componenten kunnen zich bevinden in het permeaat wat ertoe leidt dat de MBR niet effectief langzame biologische afbreekbare organische opgeloste stoffen kan tegenhouden. Door de vervanging van membraan distillatie in de MBR (MDBR) die alleen vluchtige componenten doorlaat, wordt water van erg hoge kwaliteit verkregen. Hierdoor is de permeaat kwaliteit onafhankelijk van de biologische activiteit van de bioreactor. Mogelijk zou de MDBR de duale behandeling van MBR + RO kunnen vervangen tegen lagere kosten.	4-6	++	0	++	++

ACTIEF KOOL	GAC Activated carbon	Fysisch Chemisch	Actief kool heeft een microstructuur met een groot aantal minuscule poriën. Door de structuur heeft het actief kool een groot inwendig oppervlak en daarmee een grote adsorptie oppervlak. Het actief kool heeft een aantrekkende werking op microverontreinigingen wanneer dit in water langs het kool wordt gefilterd. De micros worden door capilaire werking in de poriën van het kool gezogen en gevangen. Na verloop van tijd zal het kool verzadigd raken met verontreiniging en moet het vervangen en/of gereinigd worden. Bij het verwijderen van het kool worden de gevangen deeltjes definitief uit het water verwijderd.	7-8	+	0	+	+	(?)
	PAC Activated carbon	Fysisch Chemisch	Actief kool in poeder vorm heeft een nog groter adsorptie oppervlak dan granulaire actief kool. Door de fijne poedervorm kan het snel en zeer efficiënt microverontreinigingen verwijderen echter maakt het daardoor ook eerder verzadigd. Verzadigd kool dient vervangen te worden. Het is bij actief kool van belang voorfiltratie te gebruiken, om de verzadigingscapaciteit te kunnen gebruiken voor de juiste verontreinigingen. Actief kool wordt normaliter veel gebruikt voor een 'polishing' step.	7-8	+	0/-	0	+	0
	Superactivated carbon (SAC)	Fysisch Chemisch	SAC wordt ook wel aangeduid als Nanopoeder of Nanoparticles. Van zowel PAC als GAC zijn er verschillende manieren om het product te verkrijgen. SAC is ook actief kool, maar wordt door een specifieke vorm van actief kool. SAC wordt gemaakt uit bamboe kool op hoge temperatuur door speciale carbonisatie, activatie, en vernalen. SAC heeft een zeer groot actief oppervlak voor adsorptie en aantrekkend vermogen. Het werkingsmechanisme m.b.t. tot micro's is hetzelfde als de overige actief kool soorten.	5-7	+	0	+	+	(?)
	coconut, bamboe, pine	Fysisch Chemisch	Actief kool van kokos en biochar van bamboe en dennenhout kunnen meer dan 90% van de medicijnresten in urine adsorberen. Naast dat biochar net als actief kool adsorptie capaciteiten heeft, heeft biochar ook de capaciteit voor ion exchange. Voordelen ten opzichte van standaard actief kool zijn de verkrijgbaarheid en lage kosten.	4-6			+/0		+
	biological activated carbon (Bio-GAC)	Biologisch	Biologisch actief kool is gebaseerd op ozonisatie gevolgd door actief koolfiltratie. Water wordt eerst geozoneerd bij een lage ozon dosis. Dit dient ertoe om de de biodegradatiecapaciteit in de erna volgende actieve koolfilters te vergroten. Microverontreinigingen kunnen vervolgens verbeterd geadsorbeerd en/of biologisch afgebroken worden. Er ontstaat een grotere adsorptiecapaciteit voor organische microverontreinigingen. Daarnaast kunnen micro's ook (deels) biologisch afgebroken worden door de verhoogde biologische activiteit in het koolfilter. Ozonatie voorafgaand aan koolfiltratie zorgt voor stimulatie van biologische activiteit en verlengt de looptijd van koolfilters (tot een factor 10).	7-8	+	+	+	+/0	+
	Active Cokes Fixed Bed Bioreactor (ACFBB)	Fysisch Biologisch	ACFBB is een nieuw type bioreactor. De reactor is gevuld met een ondergedompeld bed van 'cokes' en specifiek type kool. Dit kool heeft een catalytische werking of de afbraak van microverontreinigingen in het afvalwater.	7-9			?		0
	Magnetic biochar	Fysisch Chemisch	Magnetische biochar wordt vervaardigd door het gebruik van rauw palm pit hulzen (palm kernel shell) en ferrous chloride en feric chloride. Magnetische biochar presteert beter dan dan rauwe biochar. Biochar is in grote hoeveelheden beschikbaar, goedkoop en heeft voordelige chemische en fysische oppervlak. Magnetische biochar heeft een groter contact oppervlak. De sorptie capaciteit is pH afhankelijk. De magnetische biochar kan ook gerecoverd/gerecycled worden.	4-6			+		+

NANOSORBENTS	Nanoclay	Fysisch Chemisch	Nano-klei is een alternatieve adsorptie techniek voor het verwijderen van geneesmiddelen uit afvalwater. Natuurlijke klei mineralen bezitten een groot contact oppervlak en hoge porositeit. Vergeleken met conventioneel gebruikte adsorbents, komen klei mineralen in de meeste wereldelen in grote hoeveelheden voor en is het relatief goedkoop. Nano-klei bestaat in vele vormen (zoals bentoniet, kalinite, vermiculiet, montmorillonite) en kan functioneren als adsorptiemiddel voor geneesmiddelen.	5-7	0	0	+/-	0
	Osorb Media	Fysisch Chemisch	sterk basische anion hars ionenwisseling heeft bewezen geneesmiddelen met carbonzuur groepen goed uit urine te verwijderen. In urine verkrijgen deze carbonzuur functiegroepen een negatieve lading, waardoor door deze te verwijderen zijn met anion hars ionenwisseling. Op afvalwater effluent is op kleine schaal deze techniek toegepast.	4-6	0	0	+/-	0/+
	Nanotubes	Fysisch Chemisch	Nanoadsorptie is een relatief nieuwe techniek van het verwijderen van minuscule resten uit afvalwater. Nanotubes zijn minuscule buisjes welke micro's adsorberen en verwijderen uit water. Doordat het nanomateriaal door mensen is gemaakt zijn er vele mogelijke vormen, zoals draden, buisjes en geladen adsorptiemateriaal. Allen dienen zij ertoe micro's te adsorberen en vervolgens via een (vaak fysiek) verwijderings mechanisme uit het water te halen. Nanosorbents kunnen uit verschillende materialen worden verkregen en door de artificiele bouw kunnen er extreme hoge adsorptieoppervlakte gemaakt worden. Momenteel de bekendste nano adsorptie techniek is via koolstof nano buizen. Deze worden wel al ingezet in het behandelen van specifieke industrie afvalwaterstromen. Voor het verwijderen van micro's hebben ze goede potentie.	4-6	0	0	+	+
	Zeolieten	Fysisch Chemisch	Zeolieten zijn mineralen en bestaan meestal uit kiezelzuur, aluminium en andere lementen zoals natrium, kalium ijzer en mangaan. Er zijn natuurlijke zeolieten, maar ook synthetische. Zeolieten hebben een kristalstructuur gekenmerkt door vele minuscule poriën (gaten) die ze zeer geschikt maakt voor adsorptie. De grootte van de poriën hangt af van de chemische samenstelling van het materiaal. Wanneer afvalwater over zeolieten wordt gefilterd worden microverontreinigingen gevangen in de poriën van de zeolieten.	5-7	0	0	0	0
POLYMEREN	Molecularly Imprinted Polymer (MIP)	Fysisch Chemisch	Molecularly imprinted polymers (MIPs) zijn synthetisch polymers die specifieke gaten bezitten ontworpen voor het adsorberen van specifieke moleculen. Bij technieken zoals fysieke adsorptie kunnen bepaalde microverontreinigingen niet effectief verwijderd worden, MIPs biedt hiervoor oplossingen. MIPs worden weliswaar recent onderzocht en ingezet voor afvalwaterbehandeling, de technieken zijn echter al wel bewezen in andere industriële sectoren. MIPs technologie heeft wel wat uitdagingen te overwinnen zoals 'klein adsorptie capaciteit, langzame stofoverdracht, incomplete template verwijdering en moeilijk te scheiden uit de oplossing. Veelbelovende oplossingen hiervoor zijn MIPs gecombineerd met magnetische- of nano materialen of 'quantum dots'.	3-5	0	0	+/-	0/+
	Porous Cyclo Dextrine Polymer	Fysisch Chemisch	Aktief kool zijn de meest wijdverspreid gebruikte adsorbents voor de verwijdering van organische verontreinigingen in water. Echter zijn de nadelen langzame opname, slechte verwijdering van relatief hydrophobische microverontreinigingen en verbruikt intensief energie bij regeneratie. Poreus B-cyclodextrine polymeer heeft opname snelheids constanten 15 tot 200x groter dan dat van AK. On-site regeneratie is mogelijk bij lager energieverbruik. Kosten EUR/m3 zijn lager dan GAK.	3-5	0	0	+/-	0/+
	Green synthesized nanoparticles	Fysisch Chemisch	Een reden om coagulatie te overwegen bij het verwijderen van geneesmiddelen is wanneer er al coagulatie/floculatie zuivering wordt toegepast op de afvalwaterzuivering, wat heel vaak het geval is. Nano deeltjes bezitten een hoge 'aspect ratio' (groot contact oppervlakte vergeleken met volume). Deze hogere aspect ratio versterkt de reactiviteit van de nano deeltjes met de omgeving. Nanodeeltjes ZnO wordt vervaardigd uit thee extract. Ander metaal oxide coagulanen die met de groen synthesized methode (andere plant extracten) kunnen worden gevormd zijn: TiO2, MgO, FeO2, AlO, CuO. Het Voordelen van groen synthesized nanodeeltjes is dat de synthese procedure simpel en stabiel is, laag in kosten, genereert geen giftige bijproducten, zuiveringsproces neemt minder tijd in beslag en is op de synthese is op grote schaal uit te voeren.	5-7	?	?	+	+
COAGULATION	Aluminium electrocoagulation	Fysisch Chemisch	Electrocoagulatie en chemische coagulatie worden voor soortgelijke doelen ingezet, echter verschillen zij in werkingsmechanisme. Bij electrocoagulatie wordt de coagulant toegevoegd door elektrische oxidatie afkomstig van een geschikt anode materiaal zoals aluminium (of ijzer), terwijl bij chemische oxidatie de chemische coagulant wordt opgelost in de vloeistof. Het voordeel van electrocoagulatie is dat er geen chemicaliën worden toegevoegd, en in tegenstelling tot chemische coagulatie wordt minder slib geproduceerd.	4-6	?	?	0	0
	Intermittent electrocoagulation	Fysisch Chemisch	In tegenstelling tot conventionele electrocoagulatie wordt de electriciteit in pulsen toegepast. Dit reduceert de energie consumptie en ook de consumptie van het anode materiaal omdat het oplossen van aluminium ook stopt tijdens electriciteits stop.	4-6	?	?	0	0

ION EXCHANGE	Ion exchange	Fysisch Chemisch	sterk basische anion hars ionenwisseling heeft bewezen geneesmiddelen met carbonzuur groepen goed uit urine te verwijderen. In urine verkrijgen deze carbonzuur functiegroepen een negatieve lading, waardoor door deze te verwijderen zijn met anion hars ionenwisseling. Op afvalwater effluent is op kleine schaal deze techniek toegepast.	5-7	0	0	0	0	0
	Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction	Fysisch Chemisch	Ijzer en mangaan kunnen belangrijke rol spelen bij het verwijderen van geneesmiddelen via fysisch-chemische, chemische en biologische processen, tegen lage kosten. Als coagulant/floculant met dosering van PFS (polyferric sulfate) werd tot wel 80% van COD waaronder meerdere soorten geneesmiddelen verwijderd. Ijzer en Mangaan kunnen ook dienen als adsorptiemiddel op nanoschaal met een extreem groot contact oppervlak dat het verwijderingsrendement verhoogt. Ijzer en mangaan kunnen bij AOP (fenton, photolyse, ozonatie) technieken worden ingezet als catalysator om radicalen te genereren. Ijzer en mangaan kunnen op zichzelf dienen als oxidanten vanwege hun hoge standaard redox potentiaal, dat geneesmiddelen omzet tot ongevaarlijke bijproducten. Over het algemeen op nZVI na, zijn ijzer en mangaan componenten veilig in het gebruik voor mens en natuur.	4-6	0	0	0	+/0	0
	Magnetic Ion exchange	Fysisch Chemisch	Magnetische ionenwisseling bestaat uit een sterk basische anionen hars met een magnetische component in de structuur dat het mogelijk maakt om een zwak individuele magneet te functioneren. De hars afmetingen zijn kleiner dan die van conventionele hars. De kleinere hars formaat en magnetische eigenschappen resulteren in grotere contact oppervlak tot volume ratio vergeleken met conventionele hars, waardoor er meer beschikbare uitwisselings plaatsen zijn die de uitwisselings kinetica vergroten. Door de magnetische eigenschappen agglomereert en bezinkt het hars effectiever dan leidt tot hoge terugwinning van het hars.	4-6	0	0	0	0	0
ECOLOGIC	Bodepassages & Biofilm reactor (slow sand filtration)	Biologisch	Langzame zand filtratie kan op twee manieren uitgevoerd worden. De meest voorkomende is een neerwaartse waterstroom die neerstrijkt op een zandbed, waarna het water via het zandbed doorsijpelt. Boven op het zandbed vormt zich een zogenaamd 'schmutzdecke' waarin verontreiniging blijft zitten en wordt afgebroken. Dit is een veelvoorkomende techniek bij desinfectie van drinkwater. Bij de verwijdering van microverontreiniging heeft een opwaartse stroom krachtige effecten. Onderaan het bed vormt zich een anaerobe 'schmutzdecke' waarin de microorganismen zich voeden met de organische micro- verontreinigingen. De verwijderings rendementen van de filter hangen sterk af van de HRT, verblijftijd van de micro in de stiblaag en het oppervlak van de filterlaag.	5-7	?	?	?	?	+
	Constructed Wetlands	Biologisch	Wetlands' kunnen farmaceutische componenten verwijderen middels een aantal mechanismen zoals photolyse, plant opname, microbiologische degradatie en sortitie opname door de bodem. Een aantal drinkwater behandelmethoden zoals ozonatie, UV/H2O2, GAC, RO en/of NF hebben bewezen concentraties farmaceutische componenten te reduceren, echter is het onwaarschijnlijk dat deze breed ingezet zullen worden vanwege de kosten voor implementatie. Er is nog weinig onderzoek gedaan naar behandeling en verwijdering van farmaceutische componenten middels wetlands, echter van de bekende resultaten lopen rendementen van 25% tot 88% voor specifieke componenten. Voor verwijdering van bepaalde klassen van farmaceutische componenten schijnen wetlands erg effectief te zijn. Persistente componenten zouden verwijderd kunnen worden door andere technologieën.	6-8	?	?	?	?	?
	Living machines	Fysisch Biologisch	Living machines zijn een hybride technologie die verschillende zuiveringstechnieken bevatten naar gelang de gewenste capaciteit. Het ontwerp bestaat doorgaans uit een combinatie van conventionele systemen en ecologische zuiveringselementen. In enkele gevallen zijn ook geavanceerde zuiveringsprocessen geïntegreerd. De term Living Machine komt voort uit de integratie van apparatuur zoals pompen en blowers en elektra met biologische en ecologische elementen.	5-7	?	?	?	?	?
	Waterharmonica	Biologisch	Een Waterharmonica is een aangelegd moerasstelsel dat een ecologische schakel tussen de rwzi en het ontvangende oppervlaktewater vormt. Het effluent van de rwzi doorloopt één of meer verschillende ecologische zuiveringssystemen. Het doel van een Waterharmonica is vooral het verbeteren van de ecologische waterkwaliteit alvorens het op het oppervlakte water wordt geloosd. Een waterharmonica heeft sterke overeenkomsten met een constructed wetland. Doorgaans is het verschil dat een waterharmonica uit een aantal opeenvolgende vijvers bestaat en er dus in zekere mate een afscheiding met het omliggende grondwater en waterstromen (kan) zijn.	5-7	?	?	?	?	?

	Vijver systemen	Fysisch Biologisch	Een vijver systeem is een enkele zuiveringstap (onderdeel) van een waterharmonica. Gegeven het gewenste functioneren en benodigde capaciteit kunnen vijversystemen zeer uiteenlopende layouts hebben. Het meest bekende en toegepaste type vijversysteem is het hetofylenfilter (rietfilter). De meest standaard vorm van een water harmonica bestaat uit 3 opeenvolgende vijversystemen. Dit zijn een bezinkvijver, gevolgd door een helofytenfilter en vervolgens een vijver om het water te conditioneren alvorens het op het oppervlaktewater wordt geloosd.	5-7	?	?	?	?
	Microalgae/organism treatment processes	Biologisch	Er bestaan verschillend systemen waarin medicijnresten worden verwijderd door microalgen. Microalgen vormen een van de werkzame biologische componenten in wetlands. Verschillende type microorganismen beschikken over de capaciteit microverontreinigingen te consumeren enverteren, de biologische afbraak van medicijnresten in de natuur. Bij het gebruik van micro algen specifiek worden deze gekweekt in reactoren of tanks. Het kan hierbij gaan om algen reactoren met pelagische algen of draadvormende algen in een 'algae turf scrubber' (ATS). Over de precieze verwijderingscapaciteit van medicijnresten door algen is nog niet veel geschreven.	3-5	?	?	?	?
	Fungal treatment	Biologisch	fungus kan worden gebruikt voor de verwijdering van antibiotica en andere medicijnresten uit afvalwater en RO concnetaat. De zuivering van medicijnresten met fungus geeft resultated wat te vergelijken is met de verwijdering door middel van conventionele actief slib behandelning - Echter zorgt zuivering met fungus wel voor een betere verwijdering (93%) van de meer schadelijke componenten zoals antibiotica en psychiatrische medicijnen in vergelijking met actief slib (53%).	4-6	?	?	?	0
	Earthworms	Biologisch	Verscheidene soorten bodemwormen hebben aangevoeld geneesmiddelen uit de bodem op te nemen. De typen wormen die geneesmiddelen biologisch afbreken zouden rioolwaterzuivering slib met rest concentraties geneesmiddelen kunnen verwerken. Er is nog weinig bekend hoe typen grond en pH waarden de opname en degradatie van geneesmiddelen door wormen beïnvloed.	4-6	?	?	?	0
	Microbial fuel cell	Fysisch Chemisch Biologisch	Microbiële brandstofcellen kunnen worden gebruikt voor het simultaan opwekken van duurzame energie en de verwijdering van organische componenten waaronder medicijnresten. In de brandstofcell zorgen microorganismen aan de anode voor de oxidatie van organische componenten waarbij protonen en elektronen worden geproduceerd. Aan de cathode zorgen de gevormde elektronen en protonen samen met zuurstof voor de productie van water.	3-5	?	?	?	+
OTHER	Direct Photolysis (UV irradiation)	Fysisch	Directe fotolyse is de afbraak van een component door de (directe) adsorptie van licht. Veel geneesmiddelen en medicijnresten zijn gevoelig voor zogenoemde fotolytische transformatie. Voor verwijdering van micro verontreinigingen wordt doorgaans gebruik gemaakt van lage- en medium pressure kwik lampen. Verwijderings rendementen zijn component specifiek en hangen samen met de 'molaire absorptie coefficient', de capaciteit van een component om licht te absorberen.	3-6	?	?	?	0
	Non-thermal Plasma	Fysisch Chemisch			?	?	?	0
GENERAL ENHANCEMENTS	Hydrodynamic cavitation	Fysisch	Cavortex - hydrodynamic cavitation		?	?	?	0

BIJLAGE II

LIJST MOGELIJK INTERESSANTE TECHNIEKEN

Naam	Omschrijving
Mecana	Combination of PAC dosing and disc filtration
Arvia	Combination of adsorption and electrochemical oxidation
Puralytics	Combination of UV and titanium dioxide mesh
Ultrasonic Systems	Combination of ultrasound and ozone
BioVis	Combination of UV, ultrasound and hydrogen peroxide
AquaMost	Combination of photocatalytic semiconductors, electricity and UV
Ozonix	Combination of ozone, hydrodynamic cavitation, acoustic cavitation and electrochemical oxidation
Wapulec	Electric pulsed corona discharge in a gas medium
CatalySystems	Combination of titanium dioxide catalyst and UV
atg UV	Combination of titanium dioxide catalyst and UV
ABS Materials	Advanced adsorbents
Bluecher	Advanced adsorbents
Cavortex	Hydrodynamic cavitation
PuriTec	Actief Cokes Bioreactor (ACFBR)