



Ministerie van Infrastructuur
en Waterstaat

stowa

ALTERNATIEVE ADSORPTIEMIDDELEN VOOR OMV-VERWIJDERING IN BESTAANDE ZANDFILTERS

HAALBAARHEIDSTUDIE GEBASEERD OP LAB-EXPERIMENTEN



RAPPORT

2022

56

ALTERNATIEVE ADSORPTIEMIDDELEN VOOR OMV-VERWIJDERING
IN BESTAANDE ZANDFILTERS
HAALBAARHEIDSSSTUDIE GEBASEERD OP LAB-EXPERIMENTEN

RAPPORT

2022

56

ISBN 978.94. 6479.001.6



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

AUTEURS Roberta Hofman-Caris, KWR
Marlies Bos, Arcadis
Marijn van Son, Arcadis
Wouter de Buck, Arcadis
Toon Boonekamp, Arcadis
Raheleh Nikonam, Sibelco
Patrick Bäuerlein, KWR

BEGELEIDINGSCOMMISSIE

Ruud Schemen – Waterschap de Dommel
Cora Uijterlinde - STOWA
Mirabella Mulder – Mirabella Mulder Wastewater Management
Marlies Verhoeven – Hoogheemraadschap De Stichtse Rijnlanden
Manon Bechger – Waternet
Patricia Clevering-Loeffen – Sweco Nederland
Gerard Rijs – Rijkswaterstaat
Bernadette Lohman – Waterschap Zuiderzeeland
Joost van den Bulk – Tauw
Jan Peter van der Hoek – Technische Universiteit Delft/Waternet
Luuk Rietveld – Technische Universiteit Delft
Arjen van Nieuwenhuijzen – Witteveen en Bos

DRUK Kruyt Grafisch Adviesbureau bv
STOWA STOWA 2022-56
ISBN 978.94. 6479.001.6

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

ALTERNATIEVE, SPECIFIEKE ADSORBENTIA ZIJN (NOG) NIET TOEPASBAAR IN BESTAANDE ZANDFILTERS

Het ministerie van IenW en de STOWA hebben gezamenlijk het Innovatieprogramma Microverontreinigingen uit Afvalwater (IPMV) opgezet. Het doel van het programma is het versnellen van de ontwikkeling van veelbelovende verwijderingstechnieken voor microverontreinigingen uit afvalwater. Het innovatieprogramma is onderverdeeld in vijf verschillende thema's, onder andere de themabegeleidingscommissie "overige adsorptie" waaronder het voorliggende onderzoek valt.

Affiniteitsadsorptie heeft als doel om adsorptie van stoffen (verontreinigingen) door een specifieke interactie tussen de stof en het oppervlak van het adsorbens te bewerkstelligen. Dat oppervlak is speciaal hiervoor geprepareerd. Doordat deze interactie specifiek is, treedt er minder concurrentie op van andere aanwezige componenten als organisch materiaal in het rwzi-effluent. Voor affiniteitsadsorptie van microverontreinigingen is een adsorbens ontwikkeld met een dragermateriaal van aluminosilicaat, ofwel een soort 'zand'. In het kader van het IMPV is verkend of dit adsorbens ook kan worden toegepast in bestaande zandfilters in rioolwaterzuiveringsprocessen. Hierin zou het dan geneesmiddelen moeten verwijderen, terwijl tegelijkertijd de oorspronkelijke functie van het zandfilter, de verwijdering van fosfaat, behouden blijft. In deze studie is onderzocht of er voldoende aanleiding zou zijn voor verder pilot onderzoek op dit gebied.

Er is geïnventariseerd hoeveel nageschakelde zandfilters er in Nederlandse RWZI's worden toegepast en wat de bedrijfsvoeringscondities hiervan zijn. Uit het onderzoek blijkt, dat de reeds ontwikkelde adsorbentia een te kleine diameter hadden voor toepassing in een bestaand zandfilter. De grovere korrels die vervolgens zijn ontwikkeld in dit onderzoek, zijn in staat om microverontreinigingen te adsorberen. Helaas leidde de grotere deeltjesdiameter tot een significant kleiner totaaloppervlak van het materiaal, en daardoor tot een veel lagere adsorptiecapaciteit en tragere adsorptiekinetiek. Daardoor kan het geteste materiaal niet worden ingezet in een bestaand zandfilter. Dit wil niet zeggen dat dit nieuw ontwikkelde adsorptieve materiaal in het geheel niet kan worden toegepast op een RWZI, maar dan zou op een andere manier mogelijk kunnen, bijvoorbeeld als poedervormige substantie in de waterlijn.

Joost Buntsma
Directeur STOWA

SAMENVATTING

Het doel van het Innovatieprogramma Microverontreinigingen uit Afvalwater (IMPV) van het ministerie van IenW en de STOWA is de ontwikkeling veelbelovende verwijderingstechnieken voor microverontreinigingen uit afvalwater te stimuleren. Het in dit rapport beschreven onderzoek valt onder de themabegeleidingscommissie “overige adsorptie” van dit IMPV.

Dit onderzoek is een verkennende studie. Er zijn alternatieve, specifieke adsorbentia ontwikkeld voor de verwijdering van organische microverontreinigingen (zoals medicijnresten) uit afvalwater. Hierbij is specifiek gekeken of deze adsorbentia kunnen worden toegepast in bestaande zandfilters in een rioolwaterzuiveringsproces. Het doel van deze studie is om te onderzoeken of voldoende verwijderingsrendement behaald kan worden om te voldoen aan de verwijderingseis van het IMPV. De eis is dat minimaal 7 van 11 gedefinieerde gidsstoffen met minimaal 70% worden verwijderd.

Afvalwater bevat relatief hoge concentraties effluent organisch materiaal (DOC effluent). Hierdoor zijn veel technieken, die in de drinkwaterzuivering worden toegepast voor de verwijdering van organische microverontreinigingen, in afvalwaterzuivering minder effectief. Zeker bij adsorptietechnieken speelt dit een belangrijke rol, doordat het DOC effluent concurreert met de microverontreinigingen voor de aanwezige adsorptieplekken, of poriën (bijvoorbeeld in actieve kool) blokkeert. In dit onderzoek is uitgegaan van een innovatief adsorbens, dat bestaat uit met silaan gemodificeerd Ankerfume dragermateriaal. Medicijnen en resten van medicijnen gaan een selectieve interactie aan met het silaan op het oppervlak. Poriënblokkering en concurrentie door DOC spelen hierbij een minder belangrijke rol.

Het adsorbens is gebaseerd op een inert dragermateriaal (een aluminosilicaat), dat is gemodificeerd met speciale silanen. Die bevatten functionele groepen, die een specifieke interactie kunnen aangaan met functionele groepen in de medicijnen of andere organische microverontreinigingen (micro's). Veel categorieën organische microverontreinigingen blijken namelijk vergelijkbare functionele groepen in hun moleculaire structuur te hebben. Uit eerder onderzoek is gebleken dat dit principe werkt, en dat inderdaad nagenoeg geen hindering optreedt door de aanwezigheid van effluent DOC. Hierdoor zou dit innovatieve adsorbens grote voordelen hebben ten opzichte van actieve kool, omdat DOC effluent niet op het oppervlak adsorbeert, en daarmee veel meer adsorbens beschikbaar is per gram materiaal voor adsorptie van micro's. Hier komt bij dat de verwachte CO₂-voetafdruk van het materiaal kleiner is dan die van actieve kool, omdat de adsorbentia zijn gebaseerd op anorganisch materiaal, dat geen thermische behandeling hoeft te ondergaan.

Sommige RWZI's zijn al uitgerust met zandfilters voor de verwijdering van fosfaat en zwevende stof. Het idee voor het in deze haalbaarheidsstudie beschreven onderzoek is dat dit gemodificeerde Ankerfume wordt gebruikt in deze bestaande nageschakelde zandfilters. Voor dit doel is eerst een inventarisatie gemaakt van dergelijke zandfilters in Nederland. Vervolgens is gekeken op welke wijze het met silaan gemodificeerde Ankerfume hier het beste mee gecombineerd kan worden. Meestal bevatten zandfilters een laag fijn zand met daar bovenop wat grover zand. Omdat de verwachting is dat het adsorbens vaker vervangen

moet worden dan een standaard zandfilter, is ervan uitgegaan die die bovenste laag dan vervangen zou moeten worden door het adsorbens. Dit betekent dat ongeveer de helft van het zandfilter bestaat uit het nieuwe adsorbens. Voor de berekeningen is dan ook een representatief zandfilter (een discontinu vast dubbellaagsfilter, bestaande uit antraciet en zand) als uitgangspunt genomen.

In een eerder TKI-onderzoek is ook een adsorbens ontwikkeld op basis van Ankerfume. Hiervoor lag de nadruk echter op decentrale toepassingen, met andere woorden het toevoegen van het adsorbens in het toilet. Hiervoor is een zo hoog mogelijke adsorptiecapaciteit nodig, zodat mensen zo min mogelijk materiaal hoeven toe te voegen. Bovendien moet worden voorkomen dat er verstopping plaatsvindt in het riool. Die hoge adsorptiecapaciteit is bereikt door heel kleine deeltjes te nemen, met een groot specifiek oppervlak. Voor toepassing in zandfilters bleek dit niet praktisch haalbaar te zijn: de kleine deeltjesdiameter zou zorgen voor een te grote drukval over het filter, en door de hoge adsorptiecapaciteit zou er zo weinig materiaal nodig zijn, dat het filter er niet mee gevuld zou worden. Dan is het een uitdaging om al het water in contact te brengen met het materiaal. Daarom is voor dit project gezocht naar een alternatief dragermateriaal met een diameter die vergelijkbaar is met die van antraciet en zand in de zandfilters. Uiteindelijk is een geschikt materiaal (Ankerfume met een diameter van 0,7 – 1,6 mm) gekozen. Dit is gemodificeerd met een aantal verschillende silanen, waarbij er drie typen zijn uitgekozen. Die kunnen een interactie aangaan met grofweg drie categorieën medicijnen, die representatief zijn voor de elf vereiste gidsstoffen.. Deze drie typen adsorbentia laten in batch-experimenten inderdaad de verwachte interacties zien met verschillende geneesmiddelen. Lab-experimenten laten echter zien dat de adsorptiecapaciteit en de stofoverdracht bij deze adsorbentia te laag zijn om dit materiaal effectief te kunnen toepassen in bestaande zandfilters. Het specifiek oppervlak van deze nieuwe adsorbentia is ongeveer een factor 130 kleiner dan dat van het oorspronkelijke fijne gemodificeerde Ankerfume, en daardoor blijkt de adsorptiecapaciteit circa een factor 100 lager te zijn. Bovendien blijken deze grotere adsorbentia meer dan een half uur nodig te hebben om voldoende medicijnen te kunnen adsorberen, terwijl de contacttijd in een filter slechts enkele minuten bedraagt.

Uit de onderzochte gegevens wordt geconcludeerd dat de grovere adsorbentia, die nodig zijn voor toepassing in bestaande zandfilters, niet voldoen aan het vereiste verwijderingsrendement. Hierdoor zal er verder geen pilotonderzoek worden uitgevoerd in Nederland in het kader van het STOWA innovatieprogramma. Het betekent overigens niet dat het principe van affiniteitsadsorptie in het geheel niet toepasbaar is op een RWZI. Hiervoor zal dan wel een andere uitvoeringsvorm dan een bestaand zandfilter moeten worden ontwikkeld.

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 aan 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.

ALTERNATIEVE ADSORPTIEMIDDELEN VOOR OMV-VERWIJDERING IN BESTAANDE ZANDFILTERS

HAALBAARHEIDSSTUDIE GEBASEERD OP LAB-EXPERIMENTEN

INHOUD

	TEN GELEIDE SAMENVATTING	
1	PROJECTCONTEXT EN DOEL	1
2	OPZET VAN HET ONDERZOEK	2
	2.1 Opzet en plan van aanpak	2
3	INVENTARISATIE VAN BESTAANDE ZANDFILTERS BIJ RWZI'S IN NEDERLAND	3
	3.1 Nageschakelde zandfilters bij RWZI's	3
	3.2 Resultaten van enquête	4
	3.3 Operationele gegevens	5
	3.4 Representatief zandfilter	6
4	ONTWIKKELING VAN ADSORBENTIA	7
	4.1 Achtergrond van het principe van 'affiniteitsadsorptie'	7
	4.2 Affiniteitsadsorptie in andere projecten	8
	4.3 Het adsorbens: met silaan gemodificeerd Ankerfume	9
	4.3.1 Uitgangssituatie	9
	4.3.2 Nieuwe dragermaterialen	11
	4.3.3 Oppervlaktemodificatie	11
	4.4 Langmuir adsorptie-isothermen	12
	4.4.1 Achtergrond adsorptie-isothermen	12
	4.4.2 Uitvoering van de testen	13
	4.4.3 Resultaten en discussie	14
	4.5 Kinetiekmetingen	17
	4.5.1 Uitvoering van de testen	17
	4.5.2 Resultaten en discussie	18
	4.6 Invloed van vlokmiddel	19
	4.6.1 Uitvoering van de testen	19
	4.6.2 Resultaten en discussie	19
	4.7 Experimenten met effluent van RWZI Horstermeer	21
	4.7.1 Uitvoering van de testen	21
	4.7.2 Resultaten en discussie	21
	4.8 Conclusies labtesten	22

5	PRAKTISCHE TOEPASSING IN EEN ZANDFILTER	25
6	CONCLUSIES	26
7	REFERENTIES	27
BIJLAGE I	Enquête onder waterschappen voor het ontwerpen van een zandfilter	28
BIJLAGE II	Testgegevens van verschillende adsorbentia	34
BIJLAGE III	Langmuir adsorptie-isothermen	42
BIJLAGE IV	Grafieken voor verwijdering Micro's op basis van concentratie van materiaal	48

1

PROJECTCONTEXT EN DOEL

Organische microverontreinigingen (micro's) in afvalwater staan in toenemende mate in de belangstelling en vormen een probleem voor de oppervlaktewaterkwaliteit. Op dit moment worden deze niet of onvolledig verwijderd in bestaande RWZI's. STOWA heeft daarom een onderzoeksprogramma opgezet naar de mogelijkheden om deze stoffen wel te verwijderen. Eén van de opties is het toepassen van een extra filtratiestap.

Sommige Nederlandse RWZI's zijn uitgerust met een nageschakeld zandfilter voor de verwijdering van fosfaat en eventueel zwevende stof, voordat het effluent op het oppervlaktewater wordt geloosd. Deze filters dragen echter weinig bij aan de verwijdering van organische microverontreinigingen (micro's). Indien een deel van dit filtermateriaal kan worden vervangen door een adsorbens dat organische microverontreinigingen als medicijnresten uit het water kan verwijderen, zou het mogelijk zijn om de effluentkwaliteit te verbeteren, zonder de procesvoering wezenlijk aan te passen. Uiteraard moet hierbij het oorspronkelijke doel van het zandfilter, de verwijdering van fosfaat en zwevende stof, behouden blijven.

Actieve kool is een zeer geschikt adsorbens om diverse micro's uit water te verwijderen. Helaas verwijdert actieve kool ook DOC effluent, wat in principe niet verwijderd hoeft te worden. Dit DOC effluent komt voor in concentraties die ongeveer duizend keer zo hoog zijn als de concentraties van micro's, waardoor de effectiviteit van de verwijdering van micro's door actieve kool sterk afneemt. Hierdoor is relatief veel actieve kool nodig om micro's uit effluent te verwijderen.

KWR heeft de afgelopen jaren onderzoek gedaan naar het principe van 'affiniteitsadsorptie'. Alle geneesmiddelen bevatten in hun moleculaire structuur bepaalde functionele groepen, die per categorie geneesmiddelen meestal overeenkomen. Door een adsorbens te ontwikkelen dat op zijn oppervlak een functionele groep heeft die een specifieke interactie aangaat met een bepaalde categorie micro's, kunnen die micro's uit het water worden verwijderd, zonder dat ook DOC effluent op het oppervlak wordt geadsorbeerd. Nadat het 'proof of principle' was geleverd, is in samenwerking met Sibelco een dergelijk adsorbens ontwikkeld gebaseerd op een aluminosilicaat als dragermateriaal.

Het doel van dit onderzoek is te onderzoeken of het mogelijk zou zijn om dit nieuwe type adsorbens toe te passen in een bestaand zandfilter, door een (deel van) het zand in dat filter te vervangen door dit adsorbens. Het voordeel van deze techniek zou zijn dat er geen grote aanpassingen nodig zijn aan bestaande RWZI-processen. Bovendien zouden deze adsorbentia effectiever kunnen zijn dan bijvoorbeeld actieve kool, doordat ze gericht micro's verwijderen, en geen DOC effluent. Hier komt bij dat de verwachte CO₂-voetafdruk van het materiaal kleiner is dan die van actieve kool, omdat de adsorbentia zijn gebaseerd op niet fossiel anorganisch materiaal, dat geen thermische behandeling hoeft te ondergaan.

2

OPZET VAN HET ONDERZOEK

2.1 OPZET EN PLAN VAN AANPAK

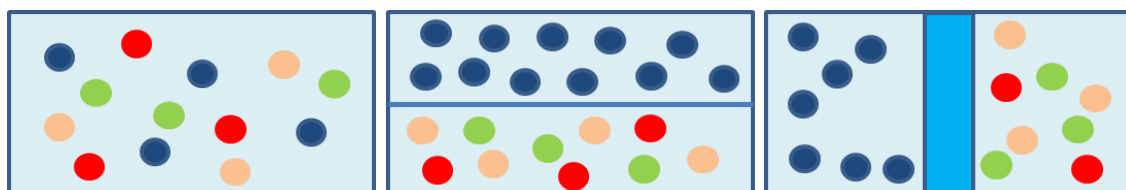
Het doel van dit onderzoek was om Micro's via specifieke adsorptie in een nageschakeld zandfilter uit het RWZI-effluent te verwijderen, zonder de oorspronkelijke functie van het zandfilter (verwijdering van fosfaat en zwevende stof) negatief te beïnvloeden. Zie voor verdere details over het adsorbens hoofdstuk 4. Het onderzoeksplan is uitgevoerd conform onderstaande stappen:

1. Het inventariseren van bestaande nageschakelde zandfilters bij Nederlandse RWZI's. Arcadis heeft een bureaustudie uitgevoerd, waarbij is geïnventariseerd welke bestaande zandfilters er zijn in Nederlandse RWZI's, en wat voor adsorptiemateriaal hierin gebruikt zou kunnen worden. Toepassing van de adsorbentia mag de bedrijfsvoering zo min mogelijk beïnvloeden. Dit leidde tot bepaalde eisen aan de adsorptiecapaciteit en aan de afmetingen van de korrels.
2. Het ontwikkelen van een concept voor dergelijke multifunctionele zandfilters. Hierbij staat de vraag centraal hoe de adsorbentia het beste in het filterbed verwerkt kunnen worden? Kunnen bijvoorbeeld het beste meerdere compartimenten worden toegepast, of is het beter een gemengd bed toe te passen (zie Figuur 1)?
3. Ontwikkeling van geschikte adsorbentia. Parallel aan de inventarisatie van bestaande zandfilters voert Sibelco onderzoek uit naar de ontwikkeling van geschikte adsorbentia. De nadruk ligt op beantwoording van de volgende vragen: a) kunnen adsorbentia met een geschikte diameter worden ontwikkeld, b) kunnen adsorbentia worden ontwikkeld die in combinatie geschikt zijn voor de verwijdering van alle gidsstoffen, c) wat is de optimale oppervlaktemodificatie (zowel wat betreft de hoeveelheid oppervlaktemodificatie als de modificatieprocedure) voor deze adsorbentia?
4. Laboratoriumtesten voor het vaststellen van de adsorptiecapaciteit en -kinetiek van de nieuw ontwikkelde adsorbentia.

Stappen 1 en 2 zijn uitgevoerd parallel aan de ontwikkeling van de benodigde adsorbentia. Door de resultaten van deze drie onderzoekslijnen te combineren, is het mogelijk vast te stellen of deze adsorbentia inderdaad in bestaande zandfilters kunnen worden toegepast om Micro's uit het effluent te verwijderen, en welke combinatie van adsorbentia hiervoor nodig zou zijn.

De resultaten zijn weergegeven in dit rapport.

FIGUUR 1 MOGELIJKE COMBINATIES VAN EEN ZANDFILTER MET GEMODIFICEERD GROF ANKERFUME. ● ZANDKORRELS, ● ADSORBENS VOOR NEGATIEF GELADEN MICRO'S, ● ADSORBENS VOOR POSITIEF GELADEN MICRO'S, ● ADSORBENS VOOR AROMATISCHE MICRO'S



A: GEMENGD FILTER

B: DUBBELLAAGS FILTER

C: TWEE COMPARTIMENTEN FILTER

3

INVENTARISATIE VAN BESTAANDE ZANDFILTERS BIJ RWZI'S IN NEDERLAND

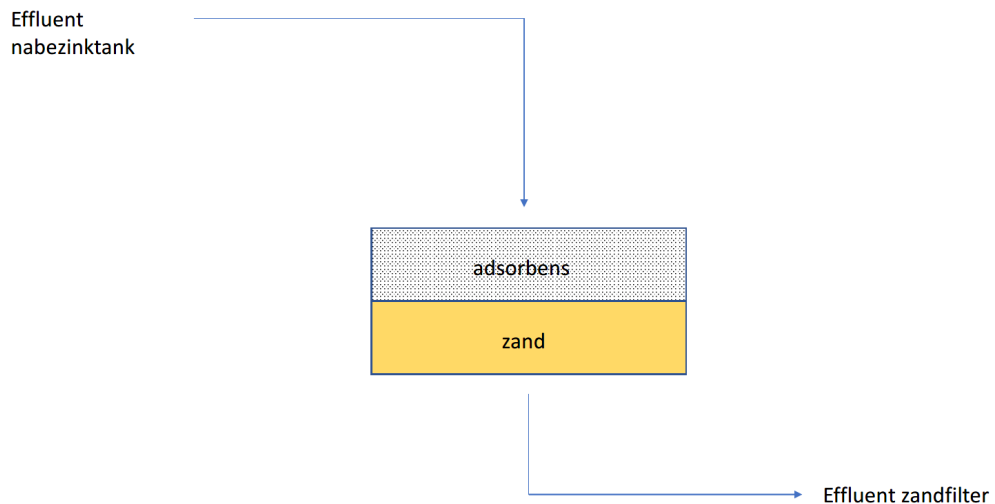
3.1 NAGESCHAKELDE ZANDFILTERS BIJ RWZI'S

Diverse RWZI's in Nederland zijn voorzien van een nageschakeld zandfilter voor (additionele) verwijdering van fosfaat. Deze RWZI's hebben voor fosfaat een significant effect hebben op de waterkwaliteit en daarom wordt een zandfilter toegepast. Dit maakt het aannemelijk dat het ontvangende oppervlaktewater ook gevoelig is voor andere stoffen zoals microverontreinigingen.

Het concept van verwijdering van micro's met behulp van adsorptiemateriaal is eenvoudig in te passen in bestaande zuiveringen die al een nageschakelde techniek op basis van filtermateriaal/adsorptiemateriaal hebben, zoals een discontinue zandfilter (zie Figuur 1). Het is dan mogelijk om een deel van het zand te vervangen door gemodificeerd aluminosilicaat.

In 2020 is er een enquête uitgezet onder de waterschappen om een overzicht van zandfilters op RWZI's te krijgen. Daarnaast is ook nog gebruik gemaakt van een enquête die Waterbedrijf Limburg in 2017 heeft uitgevoerd onder de waterschappen voor het ontwerpen van een zandfilter.

FIGUUR 2 SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN TOEPASSING VAN GEMODIFICEERD ANKERFUME ALUMINOSILICAAT IN EEN NAGESCHAKELD ZANDFILTER OP EEN RWZI



In Bijlage I zijn de resultaten van de gebruikte enquête te vinden samen met de al bekende gegevens van de enquête van WBL.

Niet van alle zandfilters op RWZI's in Nederland zijn de precieze gegevens achterhaald. Bijlage I betreft dus ook geen compleet overzicht van alle zandfilters, maar geeft wel een redelijk beeld. De gegevens uit de enquête zijn gebruikt om tot een representatief zandfilter te komen, dat wordt beschreven in paragraaf 3.3.

3.2 RESULTATEN VAN ENQUÊTE

Bij het verwerken van de enquêtes zijn alleen gegevens van zandfilters meegenomen die op dit moment in gebruik zijn. Van 11 waterschappen met in totaal 23 RWZI's met nageschakelde zandfilters in gebruik is informatie verzameld. In deze paragraaf wordt een samenvatting gegeven van de enquête (zie Tabel 1 en Tabel 2); alle gegevens van de enquête zijn te vinden in Bijlage I. In onderstaande tabellen is weergegeven wat de capaciteit van de zandfilters is en of waterschappen afspraken hebben over het vervangen van zand.

TABEL 1 SAMENVATTING VAN HET TYPE EN HET DOEL VAN DE ZANDFILTERS

Soort filter	Aantal	Hoofddoel	Aantal
Continu	4	P-verwijdering	11
Discontinuu	12	Denitrificatie	2
Beide in serie (op 1 RWZI)	1*	Zwevende stof verwijdering*	6
Discontinuu met vaste spoeling	2	P- verwijdering en N verwijdering	1
Onbekend	4	Onbekend	4

*Dit betreft dus in feite 2 zandfilters, één continu en één discontinuu filter

TABEL 2 SAMENVATTING VAN TOTALE CAPACITEIT EN HET BELEID VOOR HET VERVANGEN VAN ZAND

Totale Capaciteit	Aantal ^{*)}	Vervangen zand	Aantal
100% DWA	12	Nee	9
<100% DWA	2	Vervangen 8-10 jaar	3
85% jaar capaciteit	2	Onderhoudscontract	1
<50% DWA	4	Antraciet uitgespoeld	1
Onbekend	4	Niets/Onbekend	10

*) In dit overzicht zijn de beide zandfilters die op één locatie in serie worden toegepast apart beschouwd.

Wat verder gezegd kan worden over deze gegevens

- De meeste zandfilters op RWZI's zijn discontinue vaste zandfilters.
- De meeste filters worden gebruikt voor het verwijderen van fosfaat. Meestal wordt een discontinuu zandfilter voor fosfaatverwijdering, eventueel gecombineerd met zwevende stofverwijdering, toegepast. Voor het representatief zandfilter wordt dit als uitgangspunt genomen.
- Capaciteit van de zandfilters: er wordt volgens de richtlijnen van het onderzoeksprogramma (Richtlijnen haalbaarheidsstudie onderzoeksprogramma microverontreinigingen uit afvalwater, STOWA 2019) minimaal de maximale DWA-aanvoer en 70% van de totale jaarlijkse afvalwateraanvoer behandeld. Het is echter niet bij alle meegenomen zandfilters in de enquête bekend wat precies de capaciteit is.
- De waterschappen doen weinig op het gebied van het vervangen van het zand uit de zandfilters. Antraciet gaat over het algemeen minder lang mee dan zand. Het nieuwe adsorbens zal met een zekere regelmaat vervangen moeten worden, maar dit kan moge-

lijk niet gecombineerd worden met het reguliere onderhoud van het filter. Dat kan tot extra kosten leiden.

3.3 OPERATIONELE GEGEVENS

Tabel 3 geeft een samenvatting welk vlokmiddel door hoeveel RWZI's in zandfilters wordt toegepast. Tabel 4 en Tabel 5 geven een overzicht van de operationele gegevens van de discontinue filters en de continue filters.

TABEL 3 SAMENVATTING VAN DOSERING IN FLOCCULATIE IN DE ZANDFILTERS

Dosering	Aantal	Flocculatie + dosering	Aantal
Aluminiumchloride	9	Dosering + vlokfiltratie	6
IJzerchloride	4	Dosering + geen flocculatie	7
IJzerchloride sulfaat	2	Nvt	1
		Niets/Onbekend*	10
Geen flocculant	4		
Onbekend	5		

* bij 5 van de 10 wordt er wel gedoseerd

TABEL 4 OPERATIONELE GEGEVENS DISCONTINUE FILTERS (15 FILTERS TOTAAL)

Operationele gegevens	Waarde / Aantal	Enkel- of meelaags / Medium / Spoeldebiet op basis van	
Filtratiesnelheid (m/u)	min 4 – max 20	Enkellaags	1
	gem 10	Meerlaags (2 lagen)	14
Bedhoogte (m)	min 0,7 - max 2,5	Antraciet + zand	9
	gem 1.6	Zand + Zand	5
Waterspoeling	3	Spoeldebiet op basis van bovenwaterstand	11
Water + luchtspoeling	8	Spoeldebiet op basis van tijdregeling	1
Onbekend	4	Spoeldebiet op basis van onbekend	3

TABEL 5 OPERATIONELE GEGEVENS CONTINUE FILTERS (5 FILTERS TOTAAL)

Dosering	Aantal / waarde	Medium / Spoeldebiet op basis van	Aantal
Filtratiesnelheid (m/u)	min 5.5 – max 15.5	Zand	2
	gem 11,5	Kwartzand	2
Bedhoogte (m)	min 0,2 - max 6	Antraciet	1
	gem 1.7	Spoeldebiet op basis van filterbed weerstand	1
Waterspoeling	1	Spoeldebiet op basis van zandsnelheid	1
Water + luchtspoeling	2	Spoeldebiet op basis van vaste standaard instelling	1
Onbekend	2	Spoeldebiet op basis van onbekend	2

Op basis van bovenstaande gegevens kan het volgende worden geconcludeerd:

- Op de meeste continue filters wordt een metaalzout gedoseerd.
- Het zijn voor het grootste deeldubbellaags filters, waarbij de voorkeur uitgaat naar een combinatie van antraciet en zand.
- De spoeling van de filters wordt in de meeste gevallen geregeld aan de hand van de bovenwaterstand van het filter.
- De operationele gegevens komen overeen met de bevindingen uit 'Filtratietechnieken RWZI's' - STOWA 2006

In een eerder stadium hebben Hoogheemraadschap de Stichtse Rijnlanden en Waterschap de Dommel zich bereid getoond om bestaande zandfilters op RWZI De Bilt en RWZI Biest-

Houtakker beschikbaar te stellen voor praktijkproeven. In deze haalbaarheidsstudie worden deze RWZI's echter niet beschouwd, maar wordt generiek naar bestaande zandfilters in Nederland gekeken. Op basis daarvan wordt bepaald welke volgende stap het meest passend is (indien de haalbaarheid dit toelaat); een kleinschalige pilot, praktijkproef of anderszins.

3.4 REPRESENTATIEF ZANDFILTER

Om de invloed van de het nieuwe adsorbens op de zuivering te kunnen bepalen is aan de hand van de gegevens uit de enquête en de richtlijnen voor het onderzoeksprogramma een voorzet voor een referentiefilter voor de standaard RWZI opgezet.

Voor het bepalen van de capaciteit wordt uitgegaan van de capaciteit zoals genoemd in tabel 1 van het document 'Richtlijnen haalbaarheidsstudie onderzoeksprogramma microverontreinigingen uit afvalwater'. De uitgangspunten zijn verder gekozen aan de hand van de gemiddelde waarden van de bestaande zandfilters (zie Tabel 3 t/m Tabel 5).

TABEL 6 AFVALWATERHOEVEELHEDEN VOOR STANDAARD RWZI VOLGENS 'RICHTLIJNEN HAALBAARHEIDSSSTUDIE ONDERZOEKSPROGRAMMA MICROVERONTREINIGINGEN UIT AFVALWATER'. STOWA 2019

Parameter	Eenheid	Aantal
Capaciteit	i.e. 150g TZV	100.000
Dagdebiet	m ³ /dag	21.000
	m ³ /u	875
DWA piek	m ³ /u	900
ontwerp DWA	m ³ /u	1.040
minimale hydraulische capaciteit	m ³ /u	1.040

TABEL 7 UITGANGSPUNTEN ONTWERP STANDAARD FILTER

Parameter	Eenheid	Aantal
Filtratiesnelheid	m/u	10
Bedhoogte	m	1,5
Filter oppervlak	m ²	27
Soort Filter	Discontinue zandfilter (beton)	
Locatie	Na nabezinktank	
doel	P-verwijdering	
Aantal	4	
Configuratie	Parallel	
Dosering	Metaalzout	
Zandsamenstelling	Dubbellaags (antraciet/zand of zand/zand bepalen aan de hand van gegevens van het adsorbens)	

Bovenstaande uitgangspunten zijn gebruikt voor de dimensionering van het uiteindelijke systeem zoals beschreven in hoofdstuk 5. Het referentie zandfilter is een discontinue vast zandfilter voor fosfaatverwijdering bestaande uit een laag zand en een laag antraciet.

4

ONTWIKKELING VAN ADSORBENTIA

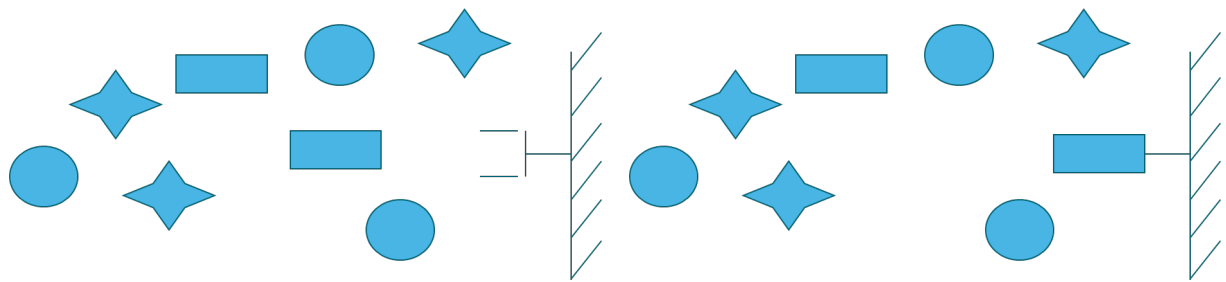
4.1 ACHTERGROND VAN HET PRINCIPE VAN 'AFFINITEITSADSORPTIE'

Bij affiniteitsadsorptie wordt geprobeerd een specifieke interactie te bewerkstelligen tussen het oppervlak van het adsorbens en één of meerdere functionele groepen van het te verwijderen molecuul. Het oppervlak van een dragermateriaal wordt daarvoor gemodificeerd met een verbinding die een functionele groep bevat, die een specifieke interactie kan aangaan met een functionele groep van de organische microverontreiniging. Het type interactie waar het hier om gaat is bijvoorbeeld ladingsinteractie, de vorming van waterstofbruggen, interacties tussen 'gestapelde' aromatische groepen (zogenaamde π - π -interacties) en dergelijke. Als dragermateriaal wordt een materiaal gekozen dat op zichzelf inert is, een dichtheid \geq circa 2 g/ml heeft, en waarvan het oppervlak te modificeren is met bijvoorbeeld silanen. Hierbij kan gedacht worden aan bepaalde typen 'zand'. In dit geval is gekozen voor Ankerfume, een commercieel aluminosilicaat. De relatief hoge dichtheid is nodig om ervoor te zorgen dat het adsorbens gemakkelijk via bezinking uit water verwijderd kan worden, of als filtermateriaal kan worden toegepast en het niet gaat drijven. Er zijn namelijk wel commerciële polymeerdeeltjes op de markt die dergelijke oppervlaktemodificaties hebben, maar die hebben een dichtheid van ongeveer 1 g/ml, wat te vergelijken is met die van water. Dit Ankerfume materiaal kan relatief eenvoudig worden gemodificeerd met silanen. Dit zijn organische siliciumverbindingen, die allerlei verschillende functionaliteiten kunnen hebben. Door een reactie met hydroxylgroepen op het oppervlak van het dragermateriaal worden de silanen aan het oppervlak bevestigd, en zo kunnen de functionaliteiten op het oppervlak worden aangebracht. In eerder onderzoek (Bauerlein 2013, Hofman-Caris, Bäuerlein et al. 2015, Hofman-Caris, Bauerlein et al. 2018) is gebleken dat dit principe inderdaad werkt, en dat dergelijke adsorbentia weinig tot geen hinder ondervinden van de aanwezigheid van DOC effluent in het water. Doordat ze een specifieke interactie aangaan met bepaalde moleculaire structuren van de doelstoffen, wordt DOC effluent niet of nauwelijks geadsorbeerd op het oppervlak. Dit is uitgetest met drinkwater, kunstmatige urine en afvalwater van zowel een kantoorgebouw als een ziekenhuis.

Uiteraard is het voor de praktijk van belang om een evenwicht te vinden tussen een heel specifieke interactie tussen oppervlak van het adsorbens en micro, die geen concurrentie ondervindt van andere stoffen (maar slechts voor een beperkt aantal micro's werkt), en een iets meer algemene interactie, die mogelijk wel wat concurrentie ondervindt, maar een bredere categorie stoffen kan adsorberen. Het in dit rapport beschreven onderzoek richt zich met name op die laatste categorie, omdat in dat geval kan worden volstaan met een mengsel van een beperkt aantal adsorbentia, om toch alle gidsstoffen in voldoende mate uit afvalwater te verwijderen. Het gaat hierbij om de interactie tussen koolstofketens (van zowel de micro's als de silanen) en specifieke ladingsinteracties of ' π - π -stacking' (interactie tussen aromatische groepen).

In Figuur 3 is het principe van de werking van het Ankerfume-adsorbens weergegeven.

FIGUUR 3 PRINCIPES VAN DE WERKING VAN MET SILAAN GEMODIFICEERD ANKERFUME VOOR DE VERWIJDERING VAN SPECIFIEKE DOELSTOFFEN UIT EEN MATRIX MET ANDERE COMPONENTEN



4.2 AFFINITEITSADSORPTIE IN ANDERE PROJECTEN

Het onderzoek naar het principe van affiniteitsadsorptie en de mogelijke toepassingen ervan is bij KWR gestart rond 2010. In het oorspronkelijke idee worden deze adsorbentia toegepast in het toilet. Daar komt een relatief hoge concentratie van een beperkt aantal medicijnen voor, in vergelijking met rioolwater. In het riool wordt het toiletwater immers gemengd met ander toiletwater (met andere medicijnen) en verdund met water waar minder of geen medicijnen in zitten. De al in het toilet beladen adsorbentia worden dan met het afvalwater naar de RWZI getransporteerd, waar ze kunnen worden afgevangen c.q. bezinken.

In eerste instantie is de werking van het principe aangetoond aan de hand van polymeren die worden toegepast in kolommaterialen voor analyseapparatuur (de Graaff et al. 2011). Deze polymeren hebben een oppervlaktomodificatie, om een interactie met bepaalde stoffen te kunnen aangaan. Het nadeel van deze materialen is echter dat ze alleen op kleine schaal verkrijgbaar zijn en tegen hoge prijzen, en dat het dragermateriaal bestaat uit polymeren. Aangezien die polymeren een dichtheid hebben die vergelijkbaar is met die van water, bestaat het risico dat met medicijnen beladen polymeren via het RWZI-effluent in het oppervlaktewater terechtkomen. Het kan niet de bedoeling zijn dergelijke plastics in het milieu te brengen, enerzijds vanwege de discussie over de risico's van micro- en nanoplastics in het milieu, en anderzijds omdat ze veel medicijnen op het oppervlak bevatten. Hierdoor kunnen de risico's van deze deeltjes in het milieu nog groter zijn.

Om die reden is het onderzoek voortgezet met andere deeltjes, zoals commercieel beschikbare siliciumoxide deeltjes met een met verschillende silanen gemodificeerd oppervlak (Bauerlein 2013, Hofman-Caris et al. 2015). In dit onderzoek werd het 'proof of principle' gegeven, dat het inderdaad mogelijk is een specifieke interactie te bewerkstelligen tussen het adsorbens en bepaalde componenten in een ingewikkelder matrix. Op basis van deze resultaten is een TKI-project gestart in het kader van het TKI Watertechnologie-programma. Partners in dit project waren KWR, Sibelco, Waterschapsbedrijf Limburg, Waterschap Limburg, Hoogheemraadschap de Stichtse Rijnlande en het UMC Utrecht (Hofman-Caris et al. 2018). De focus van dit onderzoek lag op de ontwikkeling van adsorbentia voor affiniteitsadsorptie en decentrale toepassingen (dus rechtstreeks in het toilet). Vanwege hun kleine diameter (circa 9 μm) worden ze door het water meegevoerd naar de RWZI. Maar door de relatief hoge dichtheid van het dragermateriaal zou het dan eenvoudig zijn deze beladen adsorbentia in een RWZI af te scheiden. Eventueel kunnen ze dan, samen met bijvoorbeeld het slib, worden verbrand, waarbij alleen het inerte dragermateriaal overblijft.

Dit TKI-project heeft een vervolg gekregen in een nieuw TKI-project, waarin KWR, Sibelco, Waterschap Noorderzijlvest, Waterschap Vallei en Veluwe, Waterschap Brabantse Delta, Hoogheemraadschap de Stichtse Rijnlanden, Waterschap Zuiderzeeland en Waterschap

Hollandse Delta samenwerken. In dit onderzoek wordt gekeken naar twee typen toepassingen: zowel decentraal (in het toilet) als centraal in een RWZI. Dit laatste TKI-project loopt parallel aan het STOWA-onderzoek, dat wordt beschreven in het onderhavige rapport. In dit STOWA-onderzoek ligt de focus op de mogelijkheid het gemodificeerde Ankerfume bij RWZI's in te zetten in bestaande zandfilters. In het TKI-project gaat het voor wat betreft de centrale toepassingen op allerlei andere mogelijkheden om deze affiniteitsadsorbentia in te zetten op een RWZI. De resultaten van dit TKI-project worden begin 2023 verwacht.

4.3 HET ADSORBENS: MET SILAAN GEMODIFICEERD ANKERFUME

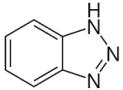
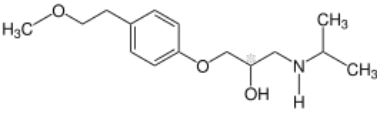
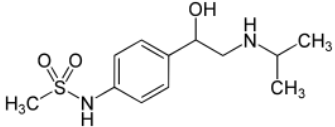
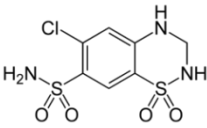
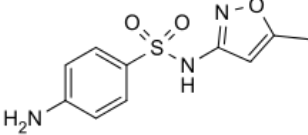
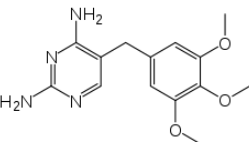
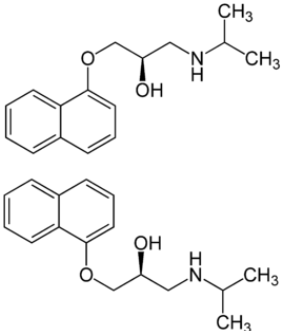
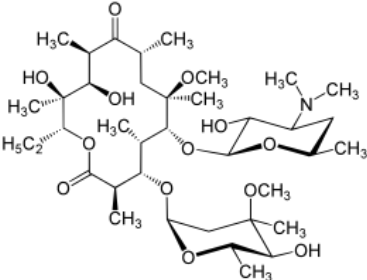
4.3.1 UITGANGSSITUATIE

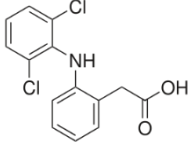
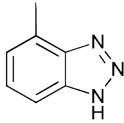
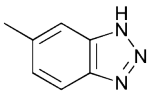
Het gemodificeerde Ankerfume is een adsorbens dat is ontwikkeld om een specifieke interactie aan te kunnen gaan met bepaalde typen moleculen. Zeker medicijnen bevatten in hun moleculaire structuur altijd verschillende functionele groepen, die te maken hebben met hun werkzaamheid of andere eigenschappen zoals hun oplosbaarheid. Door een adsorbens te ontwikkelen dat specifiek met dergelijke functionele groepen in het medicijnmolecuul een interactie aan kan gaan, wordt concurrentie met andere stoffen als natuurlijk organisch materiaal (NOM) of effluent organisch materiaal (DOC effluentsterk beperkt of zelfs voorkomen). Op labschaal is dit bewezen met een adsorbens voor een aantal negatief geladen medicijnen als diclofenac, bezafibraat, gemfibrozil, sulfamethoxazol, ketoprofen, naproxen, en salicylzuur (Hofman-Caris, Bauerlein et al. 2018). Hierbij treden een ladingsinteractie en een interactie tussen koolstofketens op tussen medicijn en adsorbens (zie ook paragraaf 4.2). De aanwezigheid van DOC in respectievelijk drinkwater, kunstmatige urine en afvalwater, heeft geen negatief effect op de adsorptiecapaciteit van het adsorbens. Bij andere adsorbentia, zoals de veel gebruikte actieve kool, wordt de adsorptiecapaciteit wel veel lager door de aanwezigheid van DOC. Dat is namelijk aanwezig in een concentratie die een factor 1000 hoger is dan de concentraties van de medicijnresten.

Het adsorbens dat in het TKI-project is ontwikkeld blijkt geschikt te zijn om in decentrale toepassingen (dosering in het toilet) negatief geladen geneesmiddelen uit water te verwijderen. Er zijn nu echter drie redenen om nieuwe adsorbentia te ontwikkelen:

1. Lang niet alle gidsstoffen uit de lijst van Stowa (zie Tabel 8) voldoen aan de criteria om te kunnen adsorberen op het bestaande adsorbens. Dit adsorbens is immers ontwikkeld voor interactie met organische verbindingen met een negatieve elektrische lading bij gangbare pH-waarden in RWZI-effluent. Sommige gidsstoffen hebben echter een positieve lading of zijn neutraal, sommige bevatten aromatische groepen en andere juist niet. In dit onderzoek is daarom ingezet op de ontwikkeling van twee extra typen adsorbentia: één voor positief geladen componenten, en één voor neutrale aromatische componenten. Deze interacties treden op naast andere interacties tussen de medicijnresten en het oppervlak, maar met deze combinatie van adsorbentia zou in principe de hele set aan gidsstoffen uit het effluentverwijderd kunnen worden.
2. Uit de inventarisatie van Arcadis bleek dat de deeltjesgrootte van het bestaande affiniteitsadsorbens niet geschikt was voor toepassing in een bestaand zandfilter. Deze deeltjes hebben namelijk een diameter van ongeveer 9-9,5 μm , wat tot een veel te grote drukval over het zandfilter zou leiden, en tot verstopping van het filter. Voor deze specifieke toepassing zijn dus deeltjes met een grootte van 0,7 – 1,6 mm nodig, wat betekent dat een nieuw dragermateriaal wordt ontwikkeld en getest.
3. De modificatieprocedure voor de adsorbentia wordt zowel vanuit technisch als economisch oogpunt geoptimaliseerd, om grootschalige toepassing mogelijk te maken.

TABEL 8 OVERZICHT VAN DE GIDSSTOFFEN, HUN LADING BIJ PH 7 EN DE MOGELIJKE INTERACTIES DIE ZE KUNNEN AANGAAN

naam	structuur	Lading bij pH 7	Mogelijke interacties ^{*)}
Benzotriazol		+1	1 H donoor 2 H acceptoren Π-π interacties pKa = 8,37
Metoprolol		+1	4 H donoren 2 H acceptoren pKa = 9,68 Π-π interacties
Sotalol		+1	3 H donoren 5 H acceptoren Π-π interacties pKa = 9
Hydrochlorothiazide		+1	3 H donoren 7 H acceptoren Π-π interacties pKa = 7,9
Sulfamethoxazol		-1	2 h donoren 6 H acceptoren Π-π interacties pKa = 1,8 pKa = 5,6
Trimethoprim		+0,5	2 H donoren 7 H acceptoren Π-π interacties pKa = 7,12
Propranolol		+1	2 H donoren 3 H acceptoren Π-π interacties pKa = 9,42
Clarithromycine		+1	4 H donoren 14 H acceptoren pKa = 8,99

Diclofenac		-1	2 H donoren 3 H acceptoren π - π interacties $pK_a = 4,15$
4-methylbenzotriazol		+1	2 H-acceptoren 1 H donor Π - π interacties $pK_a \approx 8,6$
5-methylbenzotriazol		+1	2 H-acceptoren 1 H donor $pK_a 8,66$

*) H-acceptoren en -donoren zijn betrokken bij de vorming van waterstofbruggen en ladingsinteracties kunnen ontstaan wanneer het molecuul geïoniseerd is (de pK_a geeft aan bij welke pH dit gebeurt, en de lading bij pH 7 is weergegeven in de derde kolom van links). Indien een molecuul aromatische structuren bevat kunnen die als het ware "gestapeld" worden, wat wordt beschreven met de Engelse term ' π - π stacking'.

4.3.2 NIEUWE DRAGERMATERIALEN

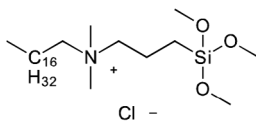
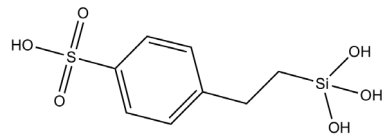
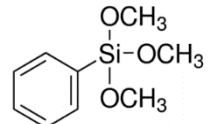
Voor het dragermateriaal van de adsorbentia is gezocht naar een inert materiaal, dat geen desorptie geeft van stoffen in het water. Verder moet de dichtheid ≥ 2 g/ml zijn, om te voorkomen dat het filtermateriaal met het water mee opstroomt, en moet het oppervlak te modificeren zijn met behulp van bijvoorbeeld silanen. Het oorspronkelijke adsorbens van Sibelco (uit het eerste TKI-project) is gebaseerd op aluminosilicaat Ankerfume als dragermateriaal. De diameter van dit materiaal is 9-9,5 μm . Hier is specifiek voor gekozen om een zo groot mogelijk adsorptieoppervlak beschikbaar te krijgen. Dit is bij decentrale toepassingen (dus in het toilet) belangrijk om te voorkomen dat er teveel zand in het riool terecht komt (er is van uitgegaan dat per spoelbeurt maximaal 1 g adsorbens wordt gebruikt).

Uit de inventarisatie van de zandfilters (zie hoofdstuk 3) blijkt echter dat dit veel te klein is voor toepassing in een zandfilter. Vervolgens zijn andere dragermaterialen getest (V15, V25 en Ankerfume met een diameter van 0,7 – 1,6 mm) in modificatiereacties met verschillende silanen. De beste resultaten zijn verkregen met het grove Ankerfume-materiaal. Voor een overzicht van alle testgegevens zie Bijlage II

4.3.3 OPPERVLAKTEMODIFICATIE

In het TKI-onderzoek (zie paragraaf 4.2) waren heel goede resultaten behaald met Dimethyl octadecyl [(3-trimethoxy silyl)propyl] ammonium chloride ('silaan C') voor de verwijdering van een aantal negatief geladen geneesmiddelen als diclofenac. Nu moesten echter ook adsorbentia worden ontwikkeld voor positief geladen en aromatische geneesmiddelen. Om interacties met deze componenten mogelijk te maken, zijn twee typen positief geladen silanen, één negatief geladen silaan en één ongeladen silaan getest. De resultaten behaald met de volgende silanen zijn in dit rapport verder beschreven (Tabel 9):

TABEL 9 SILANEN GETEST IN DIT ONDERZOEK

silan	structuurformule	Type interactie	Model gidsstof
Dimethyl octadecyl [(3-trimethoxy silyl) propyl] ammonium chloride (adsorbens SC)		Lading C-C	Diclofenac (negatief geladen)
trihydroxysilylethyl phenyl sulphonic acid (adsorbens TPA)		Lading C-C π - π	Metoprolol (positief geladen en aromatisch)
phenyltrimethoxy silane (adsorbens PS)		π - π	Carbamazepine (ongeladen, aromatisch)

De modificatiegraad wordt bepaald met behulp van thermogravimetrische analyse. In eerste instantie is aan de hand van een drietal modelgidsstoffen met behulp van UV-absorptiemetingen bij een micro-concentratie van 10 mg/L vastgesteld in hoeverre deze adsorbentia effectief zijn. Hiervoor zijn isothermen gemeten bij 8, 10, 12, 14, 20, 30, 60, 120 en 240 mg adsorbens/ 20 ml. Pas daarna zijn uitgebreidere, en dus duurdere, analyses in mengsels en bij veel lagere (realistische) concentraties uitgevoerd.

Een gedetailleerd overzicht van alle testen en bijbehorende resultaten is gegeven in Bijlage II.

4.4 LANGMUIR ADSORPTIE-ISOTHERMEN

4.4.1 ACHTERGROND ADSORPTIE-ISOTHERMEN

Tijdens adsorptie-experimenten om isothermen vast te stellen wordt vaak een plateau waargenomen waarbij de adsorptie van een stof op een adsorbens niet verder toeneemt. Het model van Langmuir gaat uit van de vorming van een monolaag op het oppervlak van het adsorbens, waarbij alle adsorptieplekken identiek zijn. Met behulp van data uit batch-experimenten en de wiskundige formules van het model is de maximale adsorptiecapaciteit te bepalen. Dit gegeven kan vervolgens worden gebruikt in modellering van kolommen, om de doorslag van deze kolommaterialen te voorspellen.

De vergelijking van Langmuir is weergegeven in vergelijking [1].

$$C_s = \frac{K_L \cdot C_{max} \cdot C_w}{1 + K_L \cdot C_w} \quad [1]$$

Hierin is C_s de belading van het adsorbens met een stof (in bijvoorbeeld g/kg), C_w de evenwichtsconcentratie van die stof in de waterfase (g/L), en C_{max} de adsorptiecapaciteit van het adsorbens (g/kg). K_L (in L/g) is een parameter die aangeeft hoe snel evenwicht zich instelt.

4.4.2 UITVOERING VAN DE TESTEN

Naar aanleiding van de resultaten uit paragraaf 4.3.3 en Bijlage II is een uitgebreider lab-onderzoek uitgevoerd met de verschillende adsorbentia (dragermateriaal gemodificeerd met silaan C, TPA of PS).

Er is een oplossing bereid met een mengsel van onderstaande gidsstoffen in drinkwater (Tabel 10). De beginconcentraties zijn 100 x de rapportagegrens, zodat een verwijdering van 99 % zou kunnen worden vastgesteld.

TABEL 10 GEBRUIKTE GIDSSTOFFEN VOOR HET METEN VAN LANGMUIR ADSORPTIE-ISOTHERMEN

Gidsstof	CAS-nr	Rapportagegrens
4/5-methyl-1H-benzotriazol (tolyltriazol ^{*)}	29385-43-1	0,01
Azitromycine ^{**)}	83905-01-5	0,01
Benzotriazol ^{*)}	95-14-7	0,01
Candesartan ^{**)}	139481-59-7	0,01
Carbamazepine ^{*)}	298-46-4	0,01
Claritromycine ^{**)}	81103-11-9	0,01
Diclofenac ^{*)}	15307-86-5	0,01
Gabapentine ^{*)}	60412-96-3	0,01
Hydrochloorthiazide ^{*)}	58-93-5	0,01
Irbesartan ^{*)}	138402-11-6	0,01
Metoprolol ^{*)}	51384-51-1	0,01
Propranolol ^{**)}	525-66-6	0,01
Sotalol ^{*)}	3930-20-9	0,01
Sulfamethoxazol ^{**)}	723-46-6	0,01
Trimethoprim ^{*)}	738-70-5	0,01
Venlafaxine ^{*)}	93413-69-5	0,01

^{*)} Gidsstof sinds 2021 (Mulder 2021)

^{**)} Monitoring

Voor de isothermen worden verschillende hoeveelheden adsorbens per liter toegepast, volgens Tabel 11.

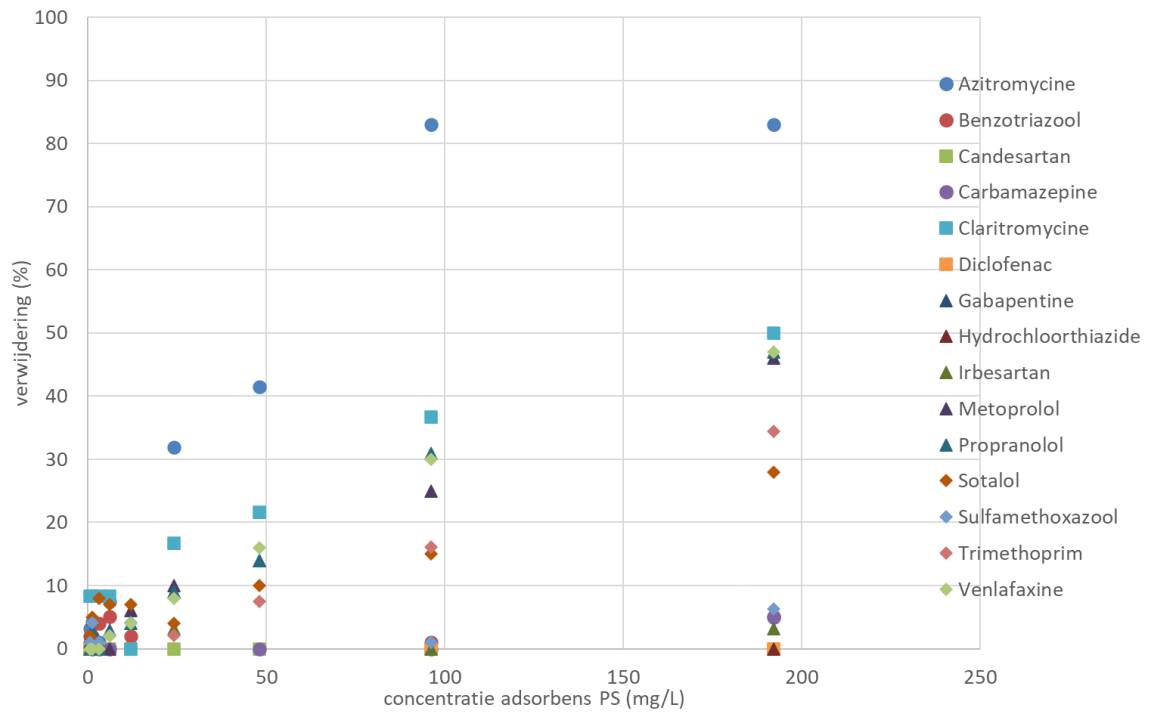
TABEL 11 GEGEVENS ADSORPTIE-ISOTHERMMETINGEN

adsorbens	Dosis adsorbens (mg/L)									
	0	2	4	10	20	40	80	160	320	640
SC	0	2	4	10	20	40	80	160	320	640
TPA	0	2	4	10	20	40	80	160	320	640
PS	0	2	4	10	20	40	80	160	320	640

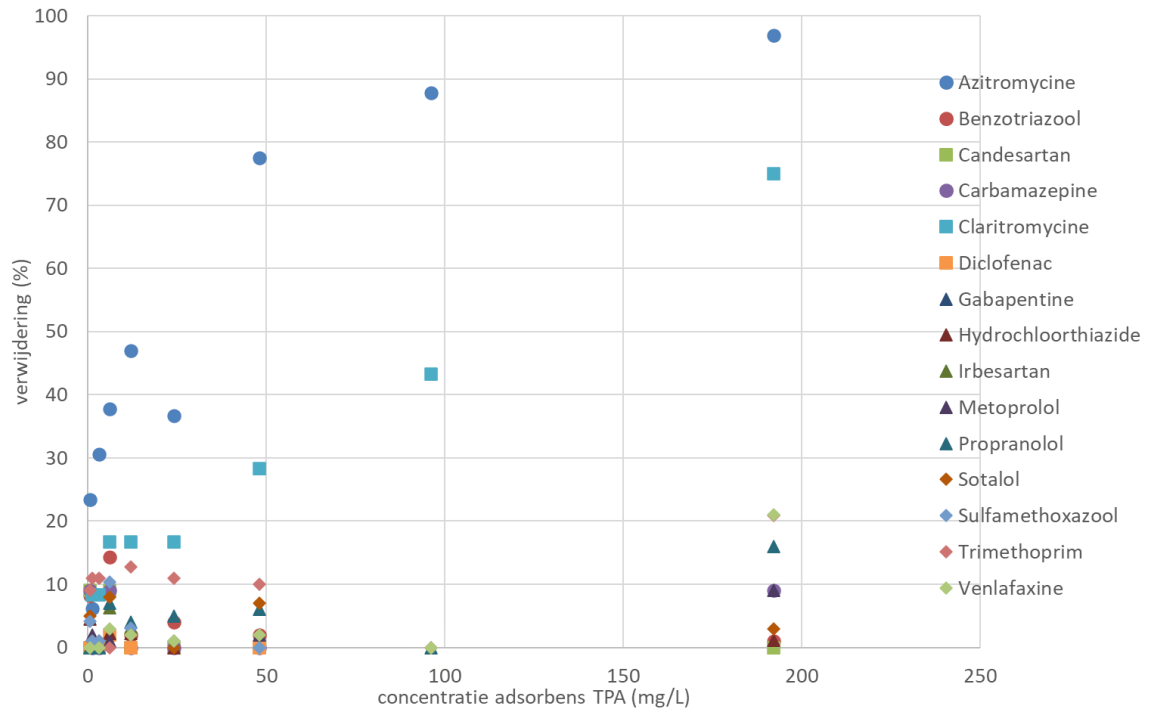
4.4.3 RESULTATEN EN DISCUSSIE

De resultaten van deze adsorptiemetingen zijn weergegeven in Figuur 4 t/m Figuur 6.

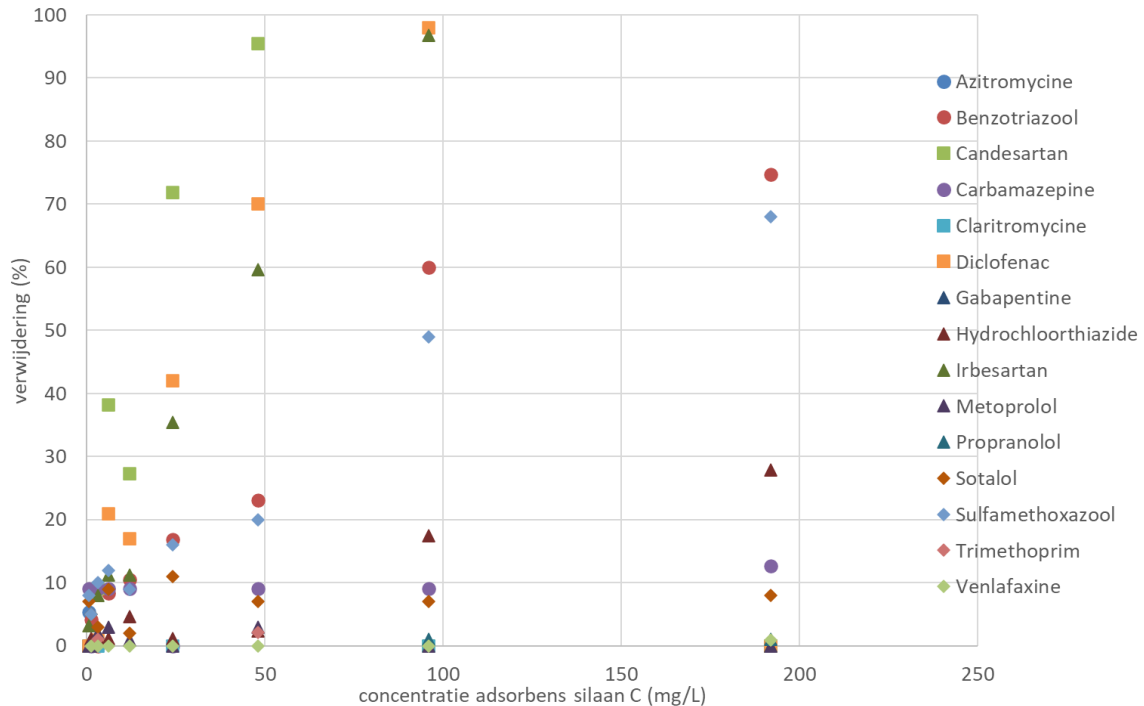
FIGUUR 4 VERWIJDERING VAN MICRO'S ALS FUNCTIE VAN DE CONCENTRATIE ADSORBENS PS (ZIE TABEL 9)



FIGUUR 5 VERWIJDERING VAN MICRO'S ALS FUNCTIE VAN DE CONCENTRATIE ADSORBENS TPA (ZIE TABEL 9)



FIGUUR 6 VERWIJDERING VAN MICRO'S ALS FUNCTIE VAN DE CONCENTRATIE ADSORBENS SC (ZIE TABEL 9)



Langmuir adsorptie-isothermen voor deze drie adsorbentia zijn weergegeven in Figuur 12 t/m Figuur 14 in Bijlage III.

Een samenvatting van de adsorptiecapaciteit (C_{max}) en K_l is gegeven in Tabel 12.

Adsorbens PS (zie Tabel 9) is eigenlijk ontwikkeld voor componenten met aromaten in hun moleculaire structuur. Azitromycine wordt voor > 80 % verwijderd al bij een gehalte van 90 mg/L. Hoewel azitromycine geen aromatische groepen bevat, bevat het molecuul verschillende ringstructuren en is het groot, waardoor C-C interacties toch plaats kunnen vinden.

Clarithromycine en metoprolol worden voor ongeveer 50 % verwijderd bij een adsorbensgehalte van circa 200 mg/L. De structuur van clarithromycine lijkt veel op die van azitromycine. Metoprolol bevat wel een aromatische groep, en dus is de verwachting dat het een interactie met dit adsorbens aangaat.

Adsorbens TPA (zie tabel 9) is met name bedoeld voor positief geladen micro's. Ook in dit geval worden azitromycine en clarithromycine goed (>75 %) verwijderd, mogelijk omdat beide positief geladen zijn én grote moleculen zijn die gemakkelijk C-C interacties aan kunnen gaan. Het valt op dat ook gabapentine en candesartan, met een lading van respectievelijk 0 en -2) ook voor circa 20 % verwijderd worden.

Het adsorbens SC (zie tabel 9) gemodificeerd met silaan C) is ontwikkeld voor vooral negatief geladen micro's. Diclofenac, Irbesartan, candesartan, benzotriazol en clarithromycine worden voor ≥ 70 % verwijderd onder de hier toegepaste omstandigheden. De verwijdering van clarithromycine berust mogelijk vooral op C-C interacties, die ook bij andere adsorbentia werden waargenomen. Hoewel benzotriazol bij pH 7 nauwelijks geladen is, wordt het bij oplopende pH wel negatief geladen.

De resultaten van de Langmuir-isothermen, die uit de verkregen resultaten kunnen worden berekend, zijn samengevat in Tabel 5.

TABEL 12 RESULTATEN LANGMUIR ADSORPTIE-ISOTHERMEN VOOR VERSCHILLENDE STOFFEN EN ADSORBENTIA. SD = STANDAARDDEVIATIE

OMV	adsorbens	C _{max} (g/kg)	SDC _{max}	K _L (L/g)	SD _{KL}
Azitromycine	TPA	0,035	0,025	1,030	1,215
Azitromycine	PS	0,009	0,017	1,239	4,673
Benzotriazol	SC	0,013	0,053	0,309	1,552
Candesartan	SC	0,013	0,003	27,566	50,223
Diclofenac	SC	0,006	0,001	44,619	66,963
Ibersartan	SC	0,003	0,001	72,047	90,004
metoprolol	PS	0,003	0,006	0,664	2,164
propranolol	PS	0,003	0,006	0,664	2,164
sulfamethoxazol	SC	0,002	0,001	2,676	4,162
Venlafaxine	PS	0,002	0,000	1,641	0,577

Uit deze tabel is af te leiden dat adsorbens TPA alleen voor azitromycine een geschikt adsorbens kan zijn. Adsorbens SC geeft voor de meerdere micro's een interactie, terwijl ook adsorbens PS in sommige gevallen als adsorbens fungeert. In bijna alle gevallen is de adsorptiecapaciteit vrij laag, en (deels daardoor) de standaarddeviatie relatief groot. De K_L-waarde van diclofenac, ibersartan en candesartan op adsorbens SC is vrij groot, wat aangeeft dat deze evenwichten zich redelijk snel instellen. Bij de andere combinaties verloopt het proces traag.

Waarschijnlijk is de oorzaak hiervoor de gebruikte deeltjesgrootte. Die is significant groter dan in het eerder project bij KWR, voor decentrale toepassingen, werd gebruikt (0,7 – 1,6 mm vergeleken met 9-9,5 µm voor het eerdere materiaal), omdat anders de drukval over het zandfilter te groot zou worden. Dit betekent echter een significante verkleining van het oppervlak¹, en daarmee ook van de adsorptiecapaciteit. Vandaar dat C_{max} voor deze nieuwe adsorbentia veel kleiner is dan waar bij aanvang van het project van uit werd gegaan, want die capaciteiten waren gebaseerd op het dragermateriaal met de kleine diameter. Blijkbaar wordt een bijna lineaire verlaging van C_{max} met het veranderende oppervlak gemeten. Dit maakt toepassing in een bestaand zandfilter veel minder effectief. In hoofdstuk 4 wordt hier verder op ingegaan.

Om te bepalen bij welke hoeveelheid adsorptiemateriaal minimaal 70 of 80% van het opgeloste substraat verwijderd wordt, is gebruikt gemaakt van formule [2]. Op basis van de waargenomen verwijdering is met behulp van deze vergelijking de K_L-waarde uitgerekend. Dit is de substraatconcentratie waarbij de helft van het opgeloste materiaal wordt geadsorbeerd. Met dit getal kunnen vervolgens de hoeveelheden adsorptiemateriaal die nodig zijn om 70 en 80% te verwijderen worden uitgerekend. Een overzicht van deze waarden is gegeven in Tabel 13. De bijbehorende grafieken zijn te vinden in Bijlage IV.

$$\text{Percentage} = \frac{100 * [\text{Material}]}{K_M + [\text{Material}]} \quad [2]$$

waarbij Materiaal = hoeveelheid adsorbens in mg/L en percentage = hoeveelheid verwijderd OMV. De figuren in bijlage IV zijn gebaseerd op dezelfde grafieken als in Figuur 4 t/m Figuur 6, maar hier is ingezoomd op alleen die stoffen waarvoor een fit kon worden verkregen.

1 Bij een materiaaldichtheid van 2,2 g/cm³ is het oppervlak van fijn materiaal per g ongeveer 130* zo groot als dat van grof materiaal. In het vorige project was echter nog niet duidelijk geworden in hoeverre het oppervlak nuttig gebruikt kon worden voor adsorptie (zonder sterische hindering te veroorzaken).

TABEL 13 OVERZICHT VAN DE CONCENTRATIE ADSORBENS (MG/L) DIE NODIG IS OM RESPECTIEVELIJK 70 EN 80 % VERWIJDERING VAN EEN OMV TE BEWERKSTELLIGEN, BIJ OMV-CONCENTRATIES VAN 100 * DE ANALYSEGRENS. K_M = CONSTATE UIT VERGELIJKING [2]

Adsorbens	OMV	K_M (mg/L)	70 % verwijdering	80 % verwijdering
TPA	Azitromycine	50,33	117,44	201,32
TPA	Claritromycine	321,2	749,47	1284,80
SC	Benzotriazol	298,3	696,03	1193,20
SC	Candesartan	46,27	107,96	185,08
SC	Diclofenac	90,01	210,02	360,04
SC	Hydrochloorthiazide	1767	4123,00	7068,00
SC	Irbesartan	114,4	266,93	457,60
SC	Sulfamethoxazol	372,6	869,40	1490,40
PS	Azitromycine	174,3	406,70	697,20
PS	Claritromycine	576,5	1345,17	2306,00
PS	Metoprolol	840,1	1960,23	3360,40
PS	Propranolol	758,3	1769,37	3033,20
PS	Sotalol	1616	3770,67	6464,00
PS	Trimethoprim	1466	3420,67	5864,00
PS	Venlafaxine	760,9	1775,43	3043,60

Deze hoeveelheden zijn veel hoger dan oorspronkelijk ingeschat. Voor diclofenac is de maximale adsorptiecapaciteit nu 0,006 mg/g, terwijl dat oorspronkelijk 47 mg/g was met het fijnere materiaal.

4.5 KINETIEKMETINGEN

4.5.1 UITVOERING VAN DE TESTEN

De verblijftijd van het effluent in een nageschakeld zandfilter is kort (enkele minuten), en dat betekent dat de adsorptie van geneesmiddelen snel moet plaatsvinden. Om te beoordelen of de adsorptie snel genoeg kan plaatsvinden voor toepassing in een dergelijk zandfilter, zijn de experimenten uitgevoerd die zijn weergegeven in Tabel 14. Hierbij werd bij een vaste concentratie adsorbens (één van de drie typen) de concentratie van het mengsel aan gidsstoffen in drinkwater (uit paragraaf 4.4.2, concentratie 100 keer de rapportagegrens) gemeten op verschillende tijden na toevoegen van het adsorbens. Er is gekozen voor een adsorbensdosis van 320 mg/L, omdat dit in een concentratiegebied ligt waar de analyses goed uit te voeren zijn (niet te weinig of teveel adsorptie om een goede belading te kunnen berekenen).

TABEL 14 KINETIEK-EXPERIMENTEN MET MET SILAAN GEMODIFICEERD GROF ANKERFUME

Adsorbens	dosis	Tijdstip monstername (min.)				
SC	320 mg/L	2	5	10	30	500
TPA	320 mg/L	2	5	10	30	500
PS	320 mg/L	2	5	10	30	500

4.5.2 RESULTATEN EN DISCUSSIE

De resultaten van deze metingen zijn weergegeven in Tabel 15 t/m Figuur 17. Negatieve waarden zijn waarschijnlijk veroorzaakt door onnauwkeurigheden in de analyses.

TABEL 15 VERWIJDERINGSPERCENTAGE VOOR VAN MICRO'S OP ADSORBENS SC OP VERSCHILLENDE TIJDSTIPPEN

component	Tijd (min.)					
	0	2	5	10	30	500
Azitromycine	0	-8	-2	-5	-18	-8
Benzotriazol	0	-2	1	7	2	75
Candesartan	0	0	0	0	9	xx
Carbamazepine	0	9	9	9	0	13
Claritromycine	0	0	0	0	-9	0
Diclofenac	0	0	0	1	0	100
Gabapentine	0	0	-1	0	0	1
Hydrochloorthiazide	0	-5	-3	-1	-5	28
Irbesartan	0	-37	-35	-35	-48	99
Metoprolol	0	0	1	0	0	0
Propranolol	0	-2	-4	-4	-4	1
Sotalol	0	6	0	2	3	8
Sulfamethoxazool	0	5	4	8	10	68
Trimethoprim	0	0	1	-2	0	-2
Venlafaxine	0	0	-10	0	0	1

Het lijkt er op dat de verwijdering met dit vrij grove adsorbens SC aanzienlijk trager verloopt dan met het eerdere fijne materiaal, wat vrijwel instantaan adsorptie liet zien. Er is toch meer tijd nodig dan 30 min. om op dit relatief kleine oppervlak voldoende adsorptie te bewerkstelligen bij een adsorbensconcentratie van 320 mg/L. Er is de weinig actief oppervlakte beschikbaar. Pas als het vloeistof ook in het grove adsorbens is gediffundeerd, worden meetbare hoeveelheden opgeloste stof verwijderd.

In een bestaand zandfilter is de verblijftijd enkele minuten, maar dat blijkt dus met deze adsorbentia zeker niet voldoende te zijn om voldoende adsorptie te bewerkstelligen, daarvoor is minstens een verblijftijd van een uur nodig.

TABEL 16 VERWIJDERINGSPERCENTAGE VOOR VAN MICRO'S OP ADSORBENS TPA OP VERSCHILLENDE TIJDSTIPPEN

component	Tijd (min.)					
	0	2	5	10	30	500
Azitromycine	0	46	29	30	48	96,94
Benzotriazol	0	3	5	6	1	1,02
Candesartan	0	9	9	9	0	0,00
Carbamazepine	0	9	9	0	0	9,09
Claritromycine	0	19	21	17	22	75,00
Diclofenac	0	0	0	0	0	-10,00
Gabapentine	0	0	-10	0	0	0,00
Hydrochloorthiazide	0	-5	-2	-5	-1	1,14
Irbesartan	0	-35	-32	-38	-51	-6,35
Metoprolol	0	-11	4	-1	1	9,09
Propranolol	0	3	7	6	4	16,00
Sotalol	0	6	3	4	3	3,00
Sulfamethoxazool	0	0	2	-1	-2	-2,08
Trimethoprim	0	15	12	10	10	20,91
Venlafaxine	0	8	6	1	0	21,00

Ook voor TPA gelden dezelfde observaties en conclusies als voor SC: er is meer dan 30 min. nodig om bij een gehalte van 320 mg adsorbens/L voldoende adsorptie te bewerkstelligen.

TABEL 17 VERWIJDERINGSPERCENTAGE VOOR VAN MICRO'S OP ADSORBENS PS OP VERSCHILLENDE TIJDSTIPPEN

component	Tijd (min.)					
	0	2	5	10	30	500
Azitromycine	0	-4	4	10	-4	83
Benzotriazol	0	0	3	-1	6	1
Candesartan	0	0	9	0	0	0
Carbamazepine	0	-10	0	0	-10	0
Clarithromycine	0	8	8	8	0	37
Diclofenac	0	0	0	0	-10	0
Gabapentine	0	-2	-2	1	-2	-1
Hydrochloorthiazide	0	-15	-12	-12	-8	-5
Irbesartan	0	-35	-33	-35	-38	0
Metoprolol	0	0	0	0	0	25
Propranolol	0	0	0	3	0	31
Sotalol	0	0	1	7	3	15
Sulfamethoxazool	0	1	-1	0	-1	1
Trimethoprim	0	-6	-8	-3	0	16
Venlafaxine	0	0	1	0	0	30

En evenals voor adsorbentia TPS en SC kan ook voor adsorbens PS worden geconcludeerd dat op dit relatief kleine oppervlak adsorptie veel trager plaatsvindt dan verwacht was, althans bij een concentratie van 320 mg/L. Dit is een adsorbensconcentratie die midden in het gebied van de adsorptie-isotherm ligt, en dus goed berekenbare resultaten geeft. Het gedrag in een batch experiment is niet rechtstreeks te vertalen naar het gedrag in een filterbed, maar het geeft wel aan dat adsorptie waarschijnlijk te traag is om in enkele minuten voldoende verwijdering te bewerkstelligen.

4.6 INVLOED VAN VLOKMIDDEL

4.6.1 UITVOERING VAN DE TESTEN

In de praktijk zal voor een zandfilter FeCl_3 worden gedoseerd als vlokmiddel. Er werd FeCl_3 toegevoegd tot een concentratie van 8 mg/L, wat een gangbare concentratie is in de praktijk. Verder werden de experimenten uitgevoerd bij een vaste dosis adsorbens. De experimentele omstandigheden hiervan zijn weergegeven in Tabel 18.

TABEL 18 EXPERIMENTEN IN AANWEZIGHEID VAN FeCl_3 (CONCENTRATIE 8 MG/L)

Adsorbent	Dose (mg/L)
C	320
TPA	320
PS	320

4.6.2 RESULTATEN EN DISCUSSIE

De resultaten van deze experimenten zijn weergegeven in verwijderingspercentage met en zonder toevoeging van FeCl_3 (8 mg/L) voor verschillende micro's en adsorbentia, bij een dosis van 320 mg adsorbens/L.

TABEL 19 VERWIJDERINGSPERCENTAGE MET EN ZONDER TOEVOEGING VAN $FeCl_3$ (8 MG/L) VOOR VERSCHILLENDE MICRO'S EN ADSORBENTIA, BIJ EEN DOSIS VAN 320 MG ADSORBENS/L

Adsorbens	OMV	Verwijdering (%) zonder $FeCl_3$	Verwijdering (%) met $FeCl_3$
SC	Azitromycine	-5,38	-7,53
	Benzotriazool	60,00	35,79
	Candesartan	99,55	99,55
	Carbamazepine	9,09	9,09
	Clarithromycine	0,00	-9,09
	Diclofenac	98,00	95,00
	Gabapentine	-1,01	2,02
	Hydrochloorthiazide	17,44	5,81
	Irbesartan	96,77	91,94
	Metoprolol	0,00	0,00
	Propranolol	1,04	-2,08
	Sotalol	7,00	3,00
	Sulfamethoxazool	49,00	28,00
	4/5-methyl-1H-benzotriazool (tolyltriazool)	xx	xx
	Trimethoprim	-1,06	-2,13
Venlafaxine	0,00	-10,00	
TPA	Azitromycine	87,76	96,94
	Benzotriazool	-22,45	4,08
	Candesartan	-9,09	0,00
	Carbamazepine	-9,09	0,00
	Clarithromycine	43,33	65,83
	Diclofenac	-20,00	0,00
	Gabapentine	-20,00	0,00
	Hydrochloorthiazide	-9,09	1,14
	Irbesartan	-17,46	-19,05
	Metoprolol	-11,11	3,03
	Propranolol	0,00	12,00
	Sotalol	-10,00	4,00
	Sulfamethoxazool	-14,58	3,12
	4/5-methyl-1H-benzotriazool (tolyltriazool)	xx	xx
	Trimethoprim	0,00	11,82
Venlafaxine	0,00	13,00	
PS	Azitromycine	82,98	52,13
	Benzotriazool	1,01	2,02
	Candesartan	0,00	10,91
	Carbamazepine	0,00	-10,00
	Clarithromycine	36,67	17,50
	Diclofenac	0,00	0,00
	Gabapentine	-1,02	-2,04
	Hydrochloorthiazide	-4,76	-1,19
	Irbesartan	0,00	-7,94
	Metoprolol	25,00	13,00
	Propranolol	31,00	18,00
	Sotalol	15,00	15,00
	Sulfamethoxazool	1,04	1,04
	4/5-methyl-1H-benzotriazool (tolyltriazool)	xx	xx
	Trimethoprim	16,13	9,68
Venlafaxine	30,00	16,00	

Toevoegen van FeCl_3 leidt in drinkwater bij PS tot een lagere verwijdering van micro's. Toevoeging van FeCl_3 lijkt in het geval van TPA vaak een (sterk) positief effect te hebben op de totale verwijdering van stoffen die verwijderd worden. Mogelijk gaat het Fe^{3+} een interactie aan met het oppervlak van de deeltjes, dat negatief geladen is. Bij SC wordt een wisselend beeld gezien: bij een aantal componenten heeft toevoeging van FeCl_3 geen effect, bij een aantal een negatief effect.

Hierbij moet wel worden aangetekend dat normaal gesproken FeCl_3 in een dergelijke concentratie wordt toegevoegd aan een andere matrix, waarbij ook interactie zal optreden met andere deeltjes. Hierdoor zullen ijzer(hydr)oxiden gevormd worden, deels al voordat het water het zandfilter bereikt. Het is aannemelijk dat de effecten op de hier beschreven adsorbentia daardoor anders worden.

4.7 EXPERIMENTEN MET EFFLUENT VAN RWZI HORSTERMEER

4.7.1 UITVOERING VAN DE TESTEN

Om te zien hoe de nieuwe adsorbentia fungeren in een echte effluentmatrix, zijn experimenten uitgevoerd in RWZI-effluent. Voor deze serie experimenten werd effluent van RWZI Horstermeer gebruikt, waaraan verder geen stoffen zijn toegevoegd. Wel zijn de drie adsorbentia in afzonderlijke testen hieraan toegevoegd in concentraties zoals weergegeven in Tabel 20.

TABEL 20 OVERZICHT VAN ADSORPTIE-EXPERIMENTEN MET DE DRIE ADSORBENTIA EN EFFLUENT VAN RWZI HORSTERMEER

Adsorbent	Dose (mg/L)
C	320
TPA	320
PS	320

4.7.2 RESULTATEN EN DISCUSSIE

De resultaten van deze experimenten zijn weergegeven in Tabel 21.

TABEL 21 VERWIJDERING VAN MICRO'S (%) IN RWZI EFFLUENT VAN HORSTERMEER BIJ VERSCHILLENDE ADSORBENTIA (DOSIS 320 MG/L)

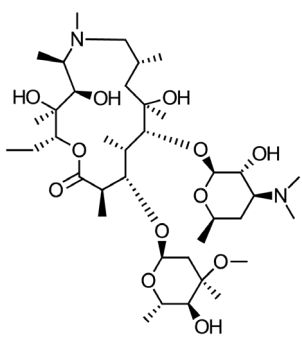
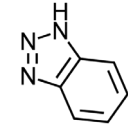
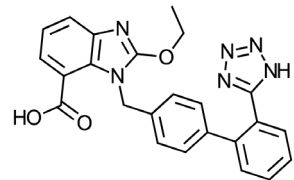
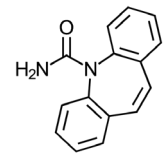
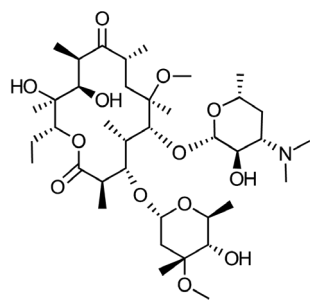
OMV	Concentratie in effluent ($\mu\text{g/L}$)	Verwijdering door SC (%)	Verwijdering door TPA (%)	Verwijdering door PS (%)
Azitromycine	0,11	0,00	95,45	95,45
Benzotriazol	3,2	6,25	0,00	0,00
Candesartan	0,26	23,08	0	0
Carbamazepine	0,35	0,00	-2,86	0,00
Claritromycine	0,07	0,00	85,71	85,71
Diclofenac	0,87	39,08	2,30	2,30
Gabapentine	1,7	0,00	0,00	0,00
Hydrochlorothiazide	2,1	0	0	0
Irbesartan	3,0	13,33	3,33	6,67
Metoprolol	1,7	0,00	5,88	51,18
Propranolol	0,07	0,00	28,57	71,43
Sotalol	1,3	7,69	0,00	15,38
Sulfamethoxazol	0,16	6,25	0	0,00
4/5-methyl-1H-benzotriazol (tolyltriazol)	n.a.	xx	xx	xx
Trimethoprim	0,08	0,00	12,50	50,00
Venlafaxine	0,43	0	44,19	69,77

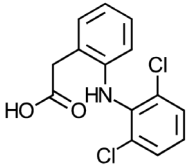
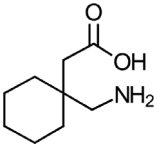
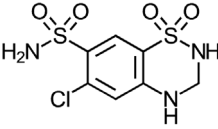
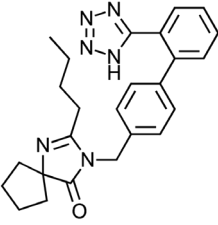
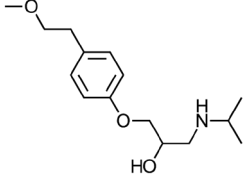
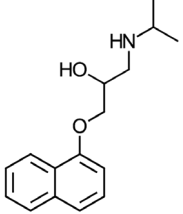
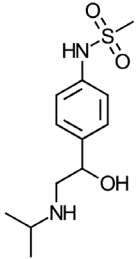
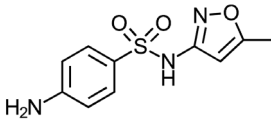
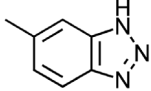
Zoals verwacht is niet elk adsorbens geschikt voor elke microverontreiniging. Er is echter wel duidelijk een interactie te zien tussen bepaalde adsorbentia en medicijnen. Door een goede combinatie van hoeveelheden van de verschillende adsorbentia te nemen is het mogelijk om in dit effluent met behulp van een batchproces in elk geval voldoende verwijdering te behalen voor azithromycine, candesartan, clarithromycine, diclofenac, iversartan, metoprolol, propranolol, sotalol, trimethoprim en venlafaxine. Hiervoor is het wel nodig om de verhouding van de hoeveelheden van de verschillende adsorbentia af te stemmen op de gemiddelde samenstelling van het effluent. Voor een filterbed in de praktijk zijn de benodigde hoeveelheden echter te hoog en de adsorptietijd te lang om dit effectief te laten zijn.

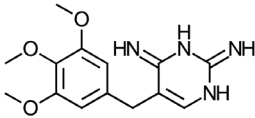
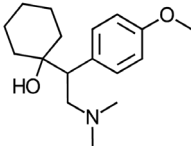
4.8 CONCLUSIES LABTESTEN

Een overzicht van welk adsorbens werkt voor welk type OMV is gegeven in Tabel 22.

TABEL 22 OVERZICHT VAN MICRO'S EN BIJBEHORENDE BRUIKBARE ADSORBENTIA. CURSIEF GEDRUKTE STOFFEN ZIJN GIDSSTOFFEN.

Naam	Structuur	lading Bij pH 7,4	SC	TPA	PS
Azithromycine		+2		x	x
Benzotriazol		0	x		
Candesartan		-2	x		
Carbamazepine		0			
Clarithromycine		+1		x	x

Diclofenac		-1	x
Gabapentine		0	
Hydrochlorothiazide		0	x
Irbesartan		-1	x
Metoprolol		+1	x
Propranolol		+1	x
Sotalol		+1	x
Sulfamethoxazol		-1	x
4/5-methyl-1H-benzotriazol (tolyltriazol)		0	

Trimethoprim		+1	x
Venlafaxine		+1	x

Van de 15 in Tabel 22 genoemde micro's kunnen er 13 worden verwijderd met de in dit project ontwikkelde adsorbentia. Wel is het nodig om de hoeveelheden en verhoudingen van de adsorbentia op de samenstelling van het effluent af te stemmen om in de praktijk voldoende verwijdering te halen. Bovendien zijn de hier geteste adsorbentia nog niet volledig geoptimaliseerd; door de oppervlaktemodificatie te optimaliseren kan het rendement waarschijnlijk worden verhoogd. Als gekeken wordt naar de gidsstoffen, kunnen er 8 van de 11 hiermee worden verwijderd. Alleen voor carbamazepine bleek geen van deze materialen effectief te zijn. Bij 4/5-methyl-1H-benzotriazol (tolyltriazol) deden zich problemen voor met de analyse, waardoor hiervan niet te zeggen is of deze stoffen verwijderd kunnen worden met de huidige adsorbentia.

Op basis van de gegevens in Tabel 13 is uitgerekend hoeveel van welk adsorbens nodig is om 80 % verwijdering van verschillende componenten te bewerkstelligen. Indien per liter 1 g SC wordt gecombineerd met 0,5 g PS is minstens 80 % van azitromycine, claritromycine, *diclofenac*, *metoprolol*, propranolol, *trimethoprim* en *venlafaxine* te verwijderen (de schuingedrukte componenten zijn gidsstoffen). Door 4 g SC/L te combineren met 2 g PS/L wordt deze eis alleen niet gehaald voor hydrochloorthiazide, maar wel voor de overige genoemde stoffen. Deze getallen zijn gebaseerd op de verwijderingsgegevens in Tabel 21.

Het is mogelijk dat in de praktijk lagere gehalten adsorbens nodig zijn, omdat bij de huidige berekeningen is uitgegaan van de instelling van een evenwichtssituatie, wat in de praktijk van een zandfilter nooit voorkomt. Aangezien daar constant een hogere concentratie wordt aangevoerd, zal de belading ook toenemen, uiteraard totdat de maximale adsorptiecapaciteit onder die omstandigheden is bereikt. Bovendien komt het effluent tijdens passage van het filterbed dieper in het filterbed steeds minder beladen adsorbens tegen, waardoor de drijvende kracht groter is dan onder evenwichtsomstandigheden. Toch is op grond van deze gegevens te verwachten dat de levensduur van een zandfilter te veel zal worden verkort, als deze adsorbentia erin worden toegepast. Hiervoor zou een significant hogere adsorptiecapaciteit noodzakelijk zijn (vergelijkbaar met de adsorptiecapaciteit van het fijne Ankerfume uit het eerste TKI-project).

De adsorptie lijkt bovendien trager plaats te vinden dan in het eerdere onderzoek met de veel kleinere deeltjes, wat waarschijnlijk veroorzaakt wordt door het veel kleinere beschikbare oppervlak. Op basis van de huidige meetgegevens is echter nog niet te zeggen wat de optimale contacttijd zou moeten zijn, maar het lijkt duidelijk dat dit langer is dan enkele minuten (eerder in de orde van een uur), de tijd die in een zandfilter beschikbaar is.

Toevoeging van FeCl_3 lijkt wel effect te kunnen hebben op de adsorptie van micro's, maar die invloed kan zowel positief als negatief zijn. Het is de vraag of dit ook in de praktijk een duidelijk effect zal geven, omdat daar al eerder flocculatie is opgetreden van allerlei aanwezige deeltjes onder invloed van FeCl_3 , en het Fe^{3+} dus niet noodzakelijk meer in die vorm aanwezig is als het water in contact komt met de adsorbentia.

5

PRAKTISCHE TOEPASSING IN EEN ZANDFILTER

Dit hoofdstuk bevat de algemene basis van de techniek voor een full-scale installatie (100.000 i.e.) volgens STOWA-richtlijnen. Het is gebaseerd op de labtesten beschreven in het vorige hoofdstuk, literatuur en aannames op basis van expert judgement.

Voor het zandfilter is uitgegaan van een discontinue zandfilter (zie hoofdstuk 3); discontinue wil zeggen dat deze in gebruik is tot deze wordt teruggespoeld. Wanneer wordt teruggespoeld is meestal gebaseerd op bovenwaterstand welke gerelateerd is aan de mate van vervuiling in het filter.

Doorgaans zijn de onderste lagen in een zandfilter van fijner zand, de bovenste laag is wat grover materiaal. Aangezien het grove adsorbens periodiek vervangen moet worden wanneer doorslag optreedt moet dit gemakkelijk verwijderd kunnen worden. De bovenste, grovere laag zal daarom worden vervangen door grof, gemodificeerd Ankerfume.

Essentieel voor de dimensioneringsgrondslagen van het nageschakelde zandfilter met gemodificeerd grof Ankerfume is dat deze zijn gebaseerd op een aantal aannames, onder andere met betrekking tot de adsorptiecapaciteit, -snelheid en -effectiviteit. Vooral de standtijd blijkt cruciaal te zijn voor het ontwerp van de zandfilters, daarnaast is ook de adsorptiecapaciteit een belangrijke factor. De contacttijd staat in een bestaand zandfilter vast en zou in het representatieve zandfilter in paragraaf 3.3 4-5 minuten zijn. De standtijd geeft aan hoe lang het duurt voor het filtermateriaal vervangen moet worden en heeft daarmee zowel invloed op de kosten als op de CO₂; beide afhankelijk van zowel het produceren van nieuw filtermateriaal en verwerken van gebruikt materiaal, als het transport ervan.

In de eerste berekeningen zijn de aannames gebaseerd op het fijne adsorptiemateriaal uit het eerdere onderzoek, maar uit de inventarisatie van de zandfilters blijkt dat voor toepassing in bestaande zandfilters veel grotere deeltjesdiameters nodig zijn. Hoewel dergelijke grovere adsorbentia in dit onderzoek wel zijn ontwikkeld, blijken die vanwege hun veel kleinere specifieke oppervlak een veel lagere adsorptiecapaciteit en een tragere stofoverdracht te hebben dan de fijnere materialen. Die lagere adsorptiecapaciteit en de tragere stofoverdracht zijn niet te combineren met de praktische vereisten van bestaande zandfilters. Zo neemt de contacttijd toe van enkele minuten naar minstens een uur, en neemt de standtijd af tot enkele weken. Dit laatste leidt tot een hogere CO₂-uitstoot dan eerder ingeschat. Om echt uitsluitel te krijgen van de haalbare standtijd moeten kolomtesten worden uitgevoerd. De huidige resultaten laten echter zien dat dit type adsorbentia niet kan worden toegepast in een bestaand zandfilter, zonder de bedrijfsvoering helemaal te veranderen. Dat laatste was niet de bedoeling, en daarom is besloten niet verder te gaan met dit onderzoek.

6

CONCLUSIES

In dit onderzoek is gewerkt aan de ontwikkeling van met silaan gemodificeerd Ankerfume voor toepassing in een bestaand zandfilter en voor verwijdering van een breed scala aan medicijnen.

Uit de inventarisatie van Arcadis bleek dat er in Nederland 23 nageschakelde zandfilters operationeel zijn. Op basis van deze inventarisatie is een fictief representatief zandfilter genomen voor de berekeningen in dit rapport. Er is aangenomen dat de helft van de antra-cietlaag wordt vervangen door gemodificeerd Ankerfume.

Het idee om met silaan gemodificeerd Ankerfume toe te passen in een zandfilter op een RWZI was gebaseerd op fijne adsorbentia die in een eerder project waren ontwikkeld voor decentrale toepassingen zoals toiletten. Het bleek echter dat die deeltjes een te grote drukval over het filterbed zouden veroorzaken, en dat dus deeltjes nodig waren met een grotere diameter. Er is een dragermateriaal gevonden (Ankerfume, met een geschikte diameter van 0,7 – 1,6 mm voor zandfilters), dat kon worden gemodificeerd met verschillende silanen. Hiervan zijn er drie geselecteerd, die kunnen worden gebruikt voor de verwijdering van positief en negatief geladen medicijnen en medicijnresten, en van ongeladen aromatische verbindingen. Hiermee wordt in principe de hele range van elf gidsstoffen gedekt. De eerste experimenten werden uitgevoerd met drie modelstoffen: metoprolol (positief geladen), diclofenac (negatief geladen) en carbamazepine (ongeladen, aromatisch). Uit labtesten bleek dat een brede range stoffen inderdaad geadsorbeerd kan worden met een mengsel van deze verschillende adsorbentia. Helaas bleek ook dat de adsorptiecapaciteit van dit grove materiaal significant lager was dan van het eerder genoemde fijnere adsorptiemateriaal. Bovendien bleek op deze grovere deeltjes ook het stoftransport significant trager te verlopen.

Hoewel dus is aangetoond dat de ontwikkelde adsorbentia inderdaad effectief een groot aantal geneesmiddelen uit het effluent kunnen verwijderen, wil dat niet automatisch zeggen dat ze ook geschikt zijn voor toepassing in een bestaand zandfilter. De grotere deeltjesdiameter die hier vanwege de bedrijfsvoering vereist is, leidt tot een te lage adsorptiecapaciteit en een te trage adsorptiekinetiek voor bestaande zandfilters. De contacttijd zou te ver moeten toenemen en de standtijd teveel verkort worden voor een praktische toepassing. Uit praktische overwegingen is het dan niet mogelijk om op die manier een zandfilter met deze adsorbentia aan te passen.

Bovenstaande conclusies betekenen niet dat affiniteitsadsorptie niet toegepast zou kunnen worden in een RWZI. In dit onderzoek lag de focus op toepassing in een bestaand, nageschakeld zandfilter, en daarvoor was een relatief grote deeltjesdiameter nodig. Het fijnere adsorbens, dat in het kader van het TKI-project wordt ontwikkeld, heeft een significant groter specifiek oppervlak, en daarmee ook een veel grotere adsorptiecapaciteit en een snellere adsorptiekinetiek. Dit zou kunnen betekenen dat er wel andere toepassingsmogelijkheden zijn voor het principe van affiniteitsadsorptie op een RWZI.

7

REFERENTIES

Bauerlein, P. S., Hofman-Caris, C.H.M., Voogt, P. (2013). "Affiniteitsadsorptie in de waterzuivering." H2O online 5(Issue).

de Graaff, M., Hofman-Caris, C.H.M. and Bauerlein, P. (2011) Affinity adsorption for the removal of micropollutants from (waste) water – a feasibility study, KWR Watercycle Research Institute, Nieuwegein, the Netherlands.

EcoInvent. (2020). "EcoInvent 3.6, SBK bepalingmethode 3.0." from <https://ecoinvent.org/>
<https://milieudatabase.nl/>, .

Hofman-Caris, C. H. M., P. S. Bauerlein and E. Buijzer (2018). Affinity adsorption; removal of pharmaceuticals at the source, KWR 2018.116, KWR Watercycle Research Institute, Nieuwegein.

Hofman-Caris, C. H. M., P. S. B auerlein, W. G. Siegers, J. Ziaie, H. H. Tolkamp and P. De Voogt (2015). "Affinity adsorption for the removal of organic micropollutants in drinking water sources; Proof of principle." *Water Science and Technology: Water Supply* 15(6): 1207-1219.

Mulder, M. (2021). Evaluatie gidsstoffen ten behoeve van de bijdrageregeling 'Zuivering Medicijnresten' van het Ministerie van IenW en het Innovatie Programma Microverontreinigingen uit RWZI-afvalwater van STOWA en het Ministerie van IenW, STOWA, Amersfoort.

Mulder, M., E. van Voorthuizen and J. Langeveld (2020). Verwijdering van organische microverontreinigingen; handvatten voor de keuze van behandelingstechniek in combinatie met de benodigde hydraulische capaciteit, 2020.06, STOWA, Amersfoort.

Nieuwenhuis, E. and W. van den Berg (2021). Bepalings verwijderingsrendemen medicijnresten RWZI-afvalwater; koepelvoorschrift en onderbouwende eindrapportage, 2021-15, STOWA, Amersfoort.

Winnipeg and V. Water (2011). Winnipeg Sewage Treatment Program; South end plant; process selection report, City of Winnipeg

Veolia Water, Winnipeg Canada

ENQUÊTE ONDER WATERSCHAPPEN VOOR HET ONTWERPEN VAN EEN ZANDFILTER

Waterschap	RWZI	I.E	DWA	RWA	aantal	Beschrijving opstelling	Hoofddoel zandfiltratie	Bijkomend doel	In gebruik sinds	Type zandfiltratie	Leverancier en model	Behandelde stroom	Behandelde stroomcapaciteit	Percentage DWA behandeld
Waterschap Aa en Maas	Land van Cuijk	175.000	2500	8000	6	serie moving bed	Denitrificatie		2008	Discontin		Deel van afloop nabezinktank(s)		20%
Waterschap Aa en Maas	Land van Cuijk	175.000	2500	8000	2	parallel	P-verwijdering		2008	continu	Nordic Water Dynasand	Deel van afloop nabezinktank(s)		20%
Waterschap Brabantse Delta	Kaatheuvel	63.000	700	2200	1	continue doorstroomd zandfilter	P-verwijdering		2003	continu	Astrasand	Deel van afloop nabezinktank(s)	80	8
Waterschap Dommel	Biest-Houtakker					2 filters / elk 37 filtercellen ABW-filters	Zwevendestof verwijdering	P verwijdering		Discontin met vaste spoeling	Infilco Degremont Inc			1,5 tot 3,5 dwa
Waterschap Dommel	Soerendonk						Zwevende stof verwijdering	P verwijdering		Discontin	klassiek zandfilter			1,5 dwa
Wetterskip Fryslan	Franeker	54.400	670	2500	24	parallel	Zwevende stof verwijdering	N + P verwijdering	2008	continu	Astrasand	Deel van afloop nabezinktank(s)		100%
Waterschap Limburg	Simpelveld													
Waterschap Limburg	Wijlre													
Waterschap Rijn en IJssel	Dinxperlo													
Waterschap Rijn en IJssel	Haarlo													
Hoogheemraadschap Rijnland	Alphen Noord						N-verwijdering			continu				85% jaar debiet
Hoogheemraadschap Rijnland	Leiden Noord						P- & N-verwijdering			continu	Dynasand (paques)			85% jaar debiet

Waterschap	RWZI	I.E	DWA	RWA	aantal	Beschrijving opstelling	Hoofddoel zandfiltratie	Bijkomend doel	In gebruik sinds	Type zandfiltratie	Leverancier en model	Behandelde stroom	Behandelde stroomcapaciteit	Percentage DWA behandeld
Waterschap Rivierenland	Nijmegen	400.000	3000	16000	6	parallel	Zwevende stof verwijdering	CZV-verwijdering	2006	Discontinuu	Royal Haskoning	Deel van afloop nabezinktank(s)	Max. 1400M ³ /h	47%
Hoogheemraadschap de Stichtse Rijnlanden	de Bilt	73.920	760	2850	4	parallel	Zwevende stof verwijdering		2009	Discontinuu	Onbekend	Deel van afloop nabezinktank(s)		100%
Hoogheemraadschap de Stichtse Rijnlanden	Utrecht	432.150	3800	13200	8	parallel	P-verwijdering		2019	Discontinuu	Onbekend	Deel van afloop nabezinktank(s)		100%
Hoogheemraadschap de Stichtse Rijnlanden	Zeist	90.000	725	3200	4	parallel	P-verwijdering		2009	Discontinuu	Leopold	Deel van afloop nabezinktank(s)		100%
Waterschap Vallei en Veluwe	Amersfoort	304.000	1500	8900	8	parallel	P-verwijdering		2013	Discontinuu	GMB Reinders	Deel van afloop nabezinktank(s)		100%
Waterschap Vallei en Veluwe	Bennekom	19.900	300	1000	4	parallel	P-verwijdering		2008	Discontinuu	Aan de Stegge / ITT Leopold	Volledige afloop nabezinktank(s)		100%
Waterschap Vallei en Veluwe	Epe	27175 (60000 ontwerp)	170	1500	4	parallel	P-verwijdering		2012	Discontinuu	RHDHV	afloop Nereda		100%
Waterschap Vallei en Veluwe	Harderwijk	209000 (ontwerp) 230000 (huidig)	1900	5800	2straten X43 cellen	parallel	P-verwijdering		2009	Discontinuu met vaste spoeling	Visser Smit Hanab, ABWF	Deel van afloop nabezinktank(s)		100%
Waterschap Vallei en Veluwe	Nijkerk	100.000	731	2135	6	parallel	P-verwijdering		2009	Discontinuu	aan de Stegge	Volledige afloop nabezinktank(s)		100%
Waterschap Vallei en Veluwe	Veenendaal	151.000	1500	4500	4	parallel	P-verwijdering		2011	Discontinuu	GMB	Deel van afloop nabezinktank(s)		100%
Waterschap Vallei en Veluwe	Woudenberg	54.400	480	4700	4	parallel	P-verwijdering		2009	Discontinuu	aan de Stegge	Deel van afloop nabezinktank(s)		100%
Waterschap Vechtstromen	Ootmarsum				2	parallel	Zwevende stof verwijdering	P-verwijdering		Discontinuu	Nordic	Deel van afloop nabezinktank(s)		Capaciteit 250 m ³ /h per filter. Bij RWA 500 m ³ /h

Waterschap	RWZI	Filteroppervlak per filter (m ²)	Inhoud berekend opp* bedhoogte	Inhoud per filter (m ³)	Bedhoogte (m)	Filtersnelheid (m ³ /m ² /h)	Contacttijd DWA (min.)	Spoelwater-vraag (%)	Chemicaliën-dosering	Relatieve doseer hoeveelheid	Eenheid	Sturing op basis van	Doseerpunt	Vervangen van zand	Operationele opmerkingen
Waterschap Aa en Maas	Land van Cuijk	7,29	14,58	14,58	2	8,6	2,1	5 (praktijk 12)	BWB 60	4,59	kg CZV/kg NOx-N	Onlinemeting NO ₃	Dosering voor zandfilter, geen flocculatie		
Waterschap Aa en Maas	Land van Cuijk	27,65		33,18	1,2	6,5	1,6	3	AlCl	3,95	mol Me/mol P	onlinemeting po3	Dosering (en flocculatie) in zandfilter (vlokking-filtratie)	ja, 2018 zand aangevuld nordic filter, in 2020 nordic zand vervangen ivm renovatie installatie	max ontwerp cap kan in de praktijk niet gehaald worden. Er wordt dan teveel gespoeld waardoor er netto minder verwerkt wordt.
Waterschap Brabantse Delta	Kaatsheuvel	8		14,5	1,8	10	1,2	6	IJzer (III) Chloride	6	mol Me/mol P		Dosering (en flocculatie) in zandfilter (vlokking-filtratie)	Er is een onderhouds-contract en naar aanleiding van de standtijd wordt het zand vervangen	Zeer stabiele P-verwijdering en lage suspended solids in afloop zandfilter Bedraagt een continu stroom tbv levering aan Efteling. DWA bedraagt ca. 7500 m ³ /d, waarvan 1800 m ³ /d aan Efteling wordt geleverd
Waterschap Dommel	Biest-Houtakker				60	4			AlCl ₃						filters met lage drukval die automatisch spoelen (info van internet https://www.suezwaterhandbook.com/processes-and-technologies/filters/specialfilters/abw-filters . Beloofde hydraulische belasting wordt niet gehaald. Vaker spoelen
Waterschap Dommel	Soerendonk				1,5	8			Al zout						lage svi in waterlijn moet filter vaker spoelen
Wetterskip Fryslan	Franeke	5		480	6,5	6,25	1032	10	bio ethanol	2	kg CZV/kg NOx-N	onlinemeting Nitraat en O ₂	Doseing (en flocculatie) in zandfilter (vlokking-filtratie)	nee	Regelmatig storingen aan airliftsysteem tgv lekke luchtleidingen
Waterschap Limburg	Simpelveld														
Waterschap Limburg	Wijlre														
Waterschap Rijn en IJssel	Dinxperlo														
Waterschap Rijn en IJssel	Haarlo														
hoogheemraadschap Rijnland	Alphen Noord	32			2	13,6			FeClSO ₄ + Azijnzuur						
hoogheemraadschap Rijnland	Leiden Noord	120			2	15,5			FeClSO ₄ + Azijnzuur						lucht goed verdelen. Niet variëren met zand wassing
Waterschap Rivierenland	Nijmegen	135	229,5	35,25	1,7	12,4	4,2	5	pax 11	1,5	mg Al/L bij 1400m ³ /h= 32,159l/h	Debietproportioneel, namelijk:	Dosering (en flocculatie) voor zandfilter (vlok-filtratie)	Standtijd = 8 - 10 jaar. Een zandfilter is voorzien van nieuw zand en antraciet. Ook de spoeldoppen zijn vervangen.	Uitstekende filtratie. Toevoer ZF wordt gestopt bij > NTU toevoer bij R.W.A. aanvoer. Slibuitspoeling NBT 1*/j Momenteel wordt de zandfiltratie gebruikt voor bedrijfswatervoorziening RWZI Nijmegen en ARN, overig stroomt naar Waal.
Hoogheemraadschap de Stichtse Rijnlanden	de Bilt	25	50	50	2	20	16	1	geen			nvt	nvt	nee	
Hoogheemraadschap de Stichtse Rijnlanden	Utrecht	38,75	58,125	58,125	1,5	14,5	7,3	1	ijzerzout	1,4	mol Me/mol P	Onlinemeting p-ortho		nee	

Waterschap	RWZI	Filteroppervlak per filter (m ²)	Inhoud berekend opp* bedhoogte	Inhoud per filter (m ³)	Bedhoogte (m)	Filtersnelheid (m ³ /m ² /h)	Contacttijd DWA (min.)	Spoelwater-vraag (%)	Chemicaliën-dosering	Relatieve doseer hoeveelheid	Eenheid	Sturing op basis van	Doseerpunt	Vervangen van zand	Operationele opmerkingen
Hoogheemraadschap de Stichtse Rijnlanden	Zeist	12,2	21,96	22	1,8	15	7,3	1	Aluminium	1,4	mol Me/mol P	Onlinemeting p-ortho	Dosering (en flocculatie) in zandfilter (vlokingsfiltratie)	nee	
Waterschap Vallei en Veluwe	Amersfoort	38,75	67,8125	151	1,75	15	48	100%	FeCl		mol Me/molP	online fosfaat meting	Dosering voor zandfilter, geen flocculatie, tussenbuffer	nee	Vaak storing, staat vaak te spoelen als er veel water is. Filter slaat snel dicht.
Waterschap Vallei en Veluwe	Bennekom	25,5	45,9	127,5	1,8	10	102	20%	AlCl ₃	5l/h		online fosfaat meting + debiet	Dosering voor zandfilter, geen flocculatie	Nee, filtermedium is nog niet vervangen.	nvt
Waterschap Vallei en Veluwe	Epe	30	45	90	1,5	5,5	127	10%	AlCl ₃	70l/dag	AlCl ₃ , (PIX 111)	online fosfaat meting	Dosering (en flocculatie) voor zandfilter (vlokfiltratie)	alleen bij afname zandbed	nagenoeg storingsvrij
Waterschap Vallei en Veluwe	Harderwijk	3,52m ² per cel, 151 m ² per straat		2,5 m ³ per cel; 108 m ³ per straat	0,7	8		5%	AlCl ₃	Onbe-kend		online fosfaat meting P voor en na filter irt debiet	Dosering voor zandfilter, geen flocculatie	Het antraciet is uitgespoeld, nu dus nagenoeg een enkellaagsfilter	Antracietuitspoeling, onderhoudsgevoelig, veel scheefloop spoelkar, bij lekke nozzle moeten er 3 cellen worden leeggehaald Weinig up-time door vele storingen, in 2020 wordt de installatie gereviseerd en aangepast
Waterschap Vallei en Veluwe	Nijkerk	48	96	259	2	9	128	100%	AlCl ₃			online fosfaat meting	Dosering voor zandfilter, geen flocculatie, tussenbuffer	zou wel moeten is nog niet gebeurd	over het algemeen valt het mee, alleen de online meting van fosfaat in kortsluit put kan soms voor problemen zorgen.
Waterschap Vallei en Veluwe	Veenendaal	26	39	39	1,5	15	6,2	2,8	FeCl ₃			online fosfaat meting + debiet	Dosering voor zandfilter, geen flocculatie	nee	nvt
Waterschap Vallei en Veluwe	Woudenberg	25,5	63,75	102	2,5	9,8	51		AlCl ₃		mol Me/molP	online fosfaat meting	Dosering voor zandfilter, geen flocculatie, tussenbuffer	nee	over het algemeen valt het mee. Maar als een speelklep kapot is kan het voorkomen dat er ruw effluent in gemengd wordt met effluent uit de schoonwaterbuffer.
Waterschap Vechtstromen	Ootmarsum	10,2	18,36		1,8	125									ook ontworpen voor P verwijdering in praktijk nog nodig gebleken. Bij langdurig RWA wordt filter overbelast. Aanpassingen gedaan spoelprogramma ivm met uitspoelen materiaal

Waterschap	RWZI	Medium:	Continue spoeling met:	Continu spoeldebiet lucht	Continu spoeldebiet water	Spoeldebiet op basis van:	Enkel- of meerlaags medium	Medium laag 1	Grootte laag 1	Hoogte laag 1	medium laag 2	Grootte laag 2	Hoogte laag 2	medium laag 3	Grootte laag 3	hoogte laag 3
Waterschap Aa en Maas	Land van Cuijk						Meerlaags	Antraciet	1,2-2	0,75	Kwartzand	0,6-1	0,75			
Waterschap Aa en Maas	Land van Cuijk	Kwartzand	lucht + water (filtraat)	75	1000	Filterbed weerstand										
Waterschap Brabantse Delta	Kaatsheuvel	Antraciet	Water (filtraat)		5	Zandsnelheid										
Waterschap Dommel	Biest-Houtakker						Meerlaags	Antraciet	0,8-1,6	0,3	zand	0,4-0,8	0,3			
Waterschap Dommel	Soerendonk						enkellaags	zand	2-3,15	1,5						
Wetterskip Fryslan	Franeker	Kwartzand	lucht + water (filtraat)	50,4	150	Vaste, standaard instelling										
Waterschap Limburg	Simpelveld															
Waterschap Limburg	Wijre															
Waterschap Rijn en IJssel	Dinxperlo															
Waterschap Rijn en IJssel	Haarlo															
Hoogheemraadschap Rijnland	Alphen Noord	zand														
Hoogheemraadschap Rijnland	Leiden Noord	zand														
Waterschap Rivierenland	Nijmegen						Meerlaags	Antraciet	1,2-2,0	0,7	filterzand	0,63-1,0	1			
Hoogheemraadschap de Stichtse Rijnlanden	de Bilt						Meerlaags	kwartzand	3,15	1	Kwartzand	2	1			
Hoogheemraadschap de Stichtse Rijnlanden	Utrecht						Meerlaags	kwartzand	3,2	0,75	Kwartzand	2	0,75			
Hoogheemraadschap de Stichtse Rijnlanden	Zeist						Meerlaags	kwartzand	3,15	0,9	Kwartzand	2	0,9			
Waterschap Vallei en Veluwe	Amersfoort						Meerlaags	Hydroantraciet	1,6-2,4	0,5	Kwartzand	0,8-1,25	1			
Waterschap Vallei en Veluwe	Bennekom						Meerlaags	Verschillende groottes zie sheet								
Waterschap Vallei en Veluwe	Epe						Meerlaags	hydroantraciet	3-jun	1	Kwartzand	43862,00	0,5			
Waterschap Vallei en Veluwe	Harderwijk						Meerlaags	kwartzand		1,5	Hydroantraciet		0 (uitgespoeld)			
Waterschap Vallei en Veluwe	Nijkerk						Meerlaags	hydroantraciet	1,4-2,5	1	Kwartzand	0,8-1,2	1			
Waterschap Vallei en Veluwe	Veenendaal						Meerlaags	hydroantraciet	0,8-1,25	1	Kwartzand	1,6-2,4	0,5			
Waterschap Vallei en Veluwe	Woudenberg						Meerlaags	Grofzand	0,63-1,0		fijnzand	2,0-3,15				
Waterschap Vechtstromen	Ootmarsum						Meerlaags	Antraciet		0,8	zand		1			

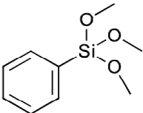
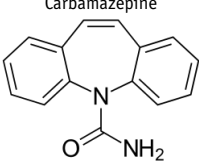
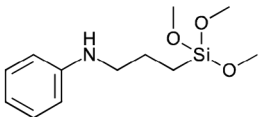
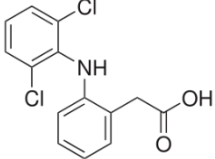
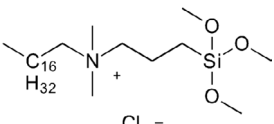
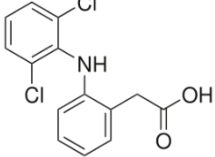
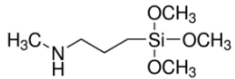
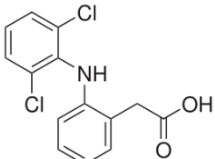
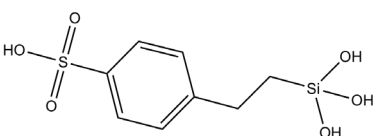
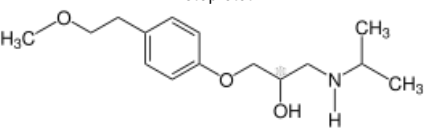
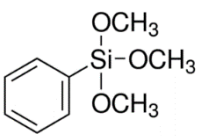
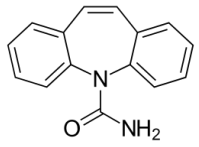
Waterschap	RWZI	Gemiddelde looptijd per filter (u/d)	Gemiddelde spoeltijd per spoeling (min)	Terugspoeling met:	Maximale terugspoel-snelheden lucht	Maximale terugspoel-snelheden water	Terugspoelen op basis van:	Filter(s) uitgevoerd in	opmerking
Waterschap Aa en Maas	Land van Cuijk	23	36	waterfiltraat + lucht	0,09	0,21	tijdregeling of druk	beton	
Waterschap Aa en Maas	Land van Cuijk								
Waterschap Brabantse Delta	Kaatsheuvel								
Waterschap Dommel	Biest-Houtakker								
Waterschap Dommel	Soerendonk								
Wetterskip Fryslan	Franeker								
Waterschap Limburg	Simpelveld								
Waterschap Limburg	Wijlre								
Waterschap Rijn en IJssel	Dinxperlo								
Waterschap Rijn en IJssel	Haarlo								
Hoogheemraadschap Rijnland	Alphen Noord								
Hoogheemraadschap Rijnland	Leiden Noord								
Waterschap Rivierenland	Nijmegen	23	25	fitraatwater, daarna luchtspoeling	50	40	Bovenwaterstand	beton	
Hoogheemraadschap de Stichtse Rijnlanden	de Bilt	23	30	waterfiltraat		30	Bovenwaterstand	beton	
Hoogheemraadschap de Stichtse Rijnlanden	Utrecht	23	30	waterfiltraat		40	Bovenwaterstand	beton	
Hoogheemraadschap de Stichtse Rijnlanden	Zeist	23	40	waterfiltraat		30	Bovenwaterstand	beton	
Waterschap Vallei en Veluwe	Amersfoort	18	30	lucht + water (filtraat)	90	50	Bovenwaterstand	beton	
Waterschap Vallei en Veluwe	Bennekom	18	30	lucht + water (filtraat)	90	20	Bovenwaterstand en tijd	beton	
Waterschap Vallei en Veluwe	Epe	23	10	lucht + water (filtraat)	1500	1200	Bovenwaterstand op basis van regelklep, indien te ver open dan spoelen		
Waterschap Vallei en Veluwe	Harderwijk	24				145	Bovenwaterstand op basis van regelklep, indien te ver open dan spoelen	beton	
Waterschap Vallei en Veluwe	Nijkerk	24	45	lucht + water (filtraat)	3000 Nm ³ /h	2250 m ³	Bovenwaterstand op basis van regelklep, indien te ver open dan spoelen	beton	
Waterschap Vallei en Veluwe	Veenendaal	23	18	lucht + water (filtraat)	90	50	Bovenwaterstand op basis van regelklep, indien te ver open dan spoelen	beton	
Waterschap Vallei en Veluwe	Woudenberg	24	30	lucht + water (filtraat)	2250 nm ³ /h	500 m ³ /h	Bovenwaterstand op basis van regelklep, indien te ver open dan spoelen	beton	gegevens discontinu zandfilter zijn ingevoerd terwijl aangegeven is dat het een continu filter is
Waterschap Vechtstromen	Ootmarsum								

BIJLAGE II

TESTGEGEVENS VAN VERSCHILLENDE ADSORBENTIA

Een dragermateriaal dat aan de eisen voor dragermaterialen voldeed was Ankerfume M25, een aluminosilicaat met een specifiek oppervlak van ongeveer 20 m²/g, waar silaan op gebonden kon worden. Silanen zijn organische silaanverbindingen, die verschillende functionele groepen kunnen bevatten. Deze zijn commercieel beschikbaar. De silanen die zijn uitgetest zijn weergegeven in Tabel 24.

TABEL 24 OVERZICHT VAN GETESTE SILANEN

silan	structuurformule	Type interactie	modelstof
Trimethoxy phenyl silaan (A)		π - π	Carbamazepine 
Trimethoxyl silyl propyl aniline (B)		Lading π - π C-C	Diclofenac 
Dimethyl octadecyl [(3-trimethoxy silyl)propyl] ammonium chloride (C)		Lading C-C	Diclofenac 
trimethoxy(3-methylamino-propyl) silaan (TS)		Lading C-C	Diclofenac 
trihydroxysilylethyl phenyl sulphonic acid (TPA)		Lading C-C π - π	Metoprolol 
phenyltrimethoxy silane (PS)		π - π	Carbamazepine 

Het bleek dat vooral silaan C (SC) in combinatie met Ankerfume M25 goede resultaten gaf met diclofenac, zowel in Milli-Q water, drinkwater, kunstmatige urine als afvalwater van een kantoorgebouw en van een ziekenhuis (Hofman-Caris, Bauerlein et al. 2018).

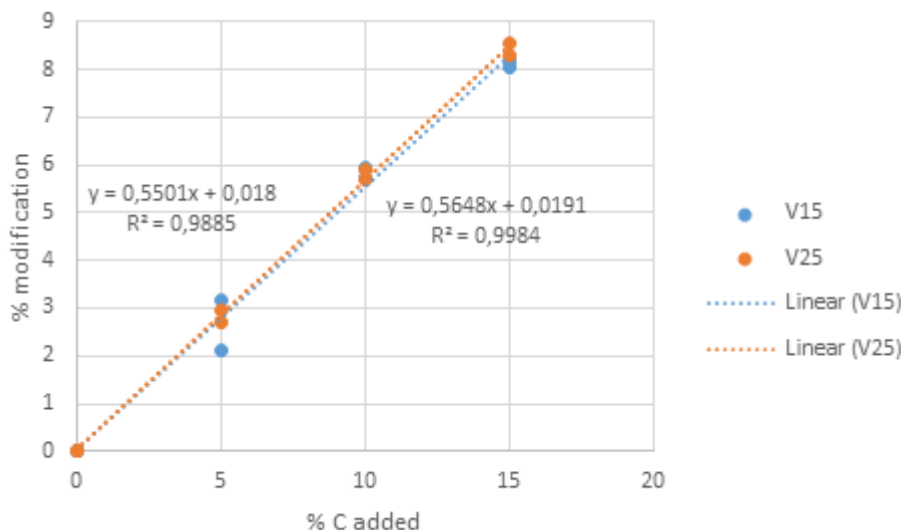
De adsorptiecapaciteit van het adsorbens bleek ongeveer 0,16 mmol/g te zijn bij een modificatiegraad met silaan van 0,20 mmol/g. Dit komt neer op ongeveer 47 g/kg, en een efficiëntie van het silaan van 80 %. Dit betekent dat een lagere modificatiegraad mogelijk zou kunnen zijn, en wellicht zelfs voordelig, omdat minder sterische hindering optreedt. Voor dit vorige onderzoek is gebruik gemaakt van een dragermateriaal met een specifiek oppervlak van 20 m²/g. Oorspronkelijk was de ontwikkeling van het adsorbens gericht op decentrale, kleinschalige toepassingen. Daarvoor was een zo hoog mogelijke adsorptiecapaciteit nodig, wat werd bereikt door te werken met fijne dragermaterialen, die een groot oppervlak vertegenwoordigen. Deze deeltjes hadden een diameter van ongeveer 9-9,5 µm, maar dit bleek nu te klein om te kunnen toepassen in een zandfilter. De deeltjes zouden het zandfilter kunnen verstopen, en tot een te groot drukverlies leiden.

Daardoor moest in dit onderzoek worden gezocht naar een alternatief dragermateriaal, met een geschikte diameter en toch voldoende adsorptiecapaciteit.

Daarom is voor het huidige onderzoek een dragermateriaal gezocht met een grotere diameter. In eerste instantie is een ander aluminosilicaat genomen (Ankerfume V15 en V25). Daarnaast is een type Ankerfume gekozen met een diameter tussen 0,7 en 1,6 mm, en dus een veel kleiner specifiek oppervlak. Hier kan minder silaan op worden aangebracht, maar dat is in principe geen probleem voor de toepassing in zandfilters. Bij de eerder gemeten hoge adsorptiecapaciteiten zou zo weinig adsorbens moeten worden toegevoegd aan een zandfilter, dat niet alle water in aanraking zou komen met het adsorbens.

De modificatie van de drager met silanen is bestudeerd met behulp van thermogravimetrische analyses (TGA; TGA/DSC+ from Mettler Toledo (Breda, Nederland)), zoals weergegeven in Figuur 8.

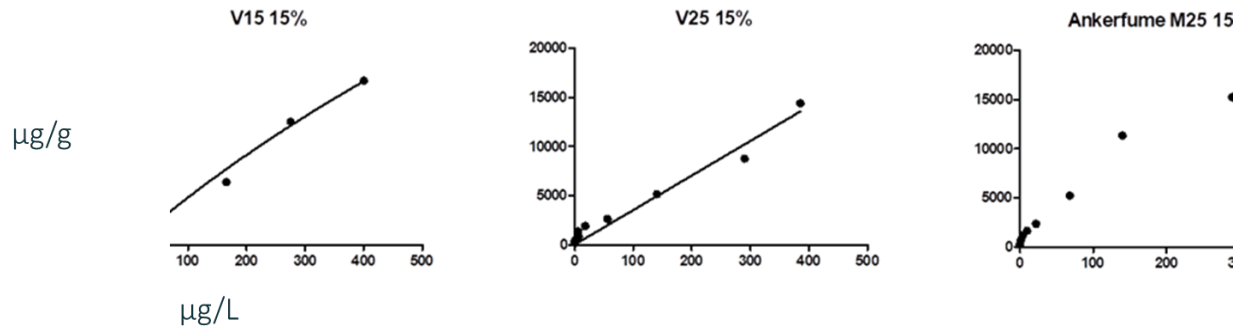
FIGUUR 8 TGA-DATA VAN V15 EN V25 GEMODIFICEERD MET 5, 10 EN 15 % SILAAN C



Uit Figuur 8 blijkt dat de maximum belading met silaan nog niet is bereikt bij 15 % toevoeging van silaan (het is bij 15 % nog steeds een lineair verband), en dat ongeveer 55 % van alle toegevoegde materiaal op het oppervlak wordt gebonden. Dit rendement zou moeten worden verbeterd voor een commercieel acceptabel proces.

Er zijn Langmuir isothermen gemeten van deze beide materialen met diclofenac, die zijn vergeleken met de resultaten die in het vorig onderzoek waren verkregen met Ankerfume M25 en 15 % van silaan C. De resultaten daarvan zijn weergegeven in Figuur 9.

FIGUUR 9 ADSORPTIE-ISOTHERMEN VAN DICLOFENAC OP V15 EN V25 MET 15 % SILAAN C EN OP M 25 MET 15 % SILAAN C

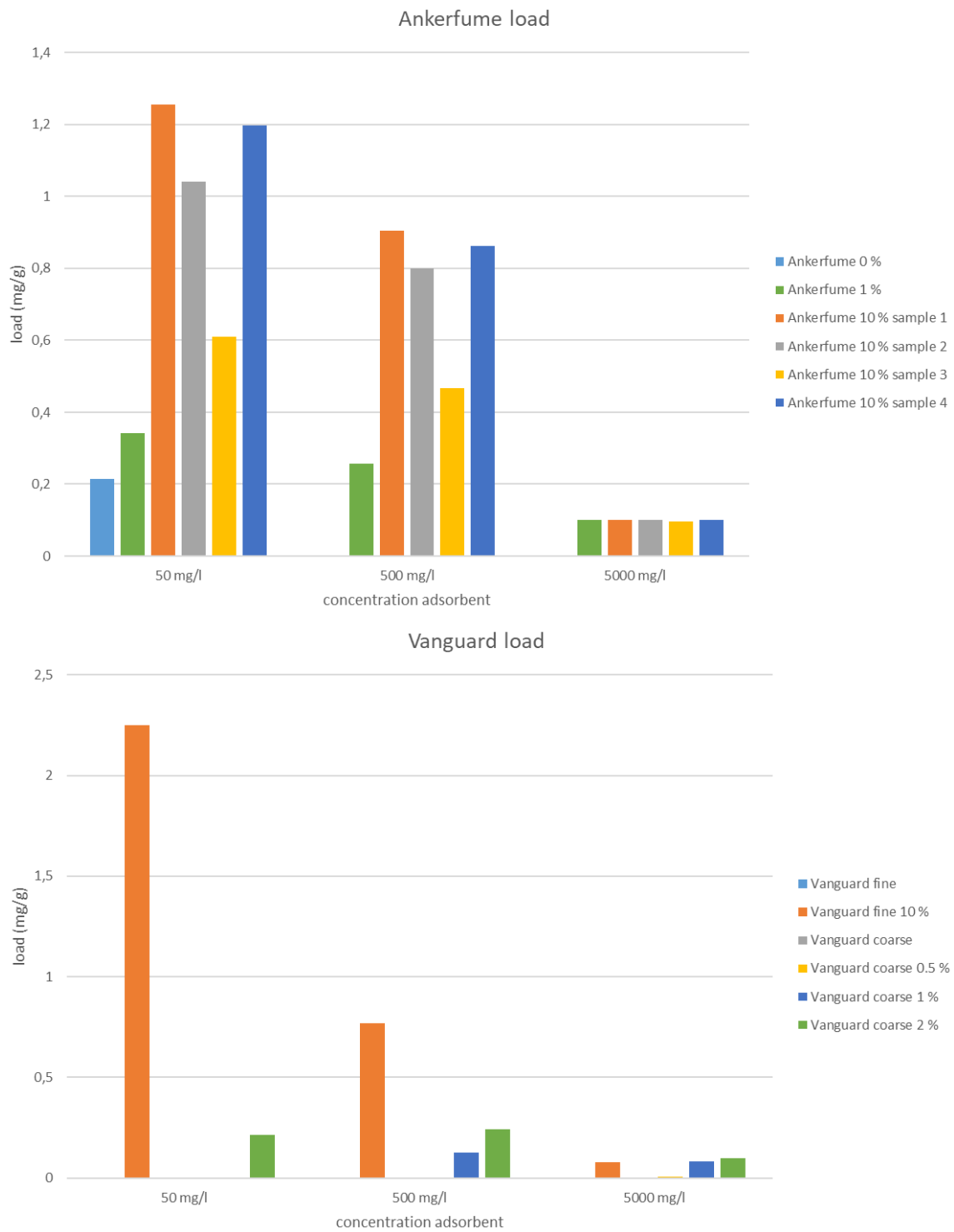


Het is duidelijk dat bij de op V15 en V25 gebaseerde adsorbentia de maximale adsorptiecapaciteit nog niet is bereikt hier, en dat die ook in dezelfde grootte-orde zal liggen als bij het Ankerfume materiaal.

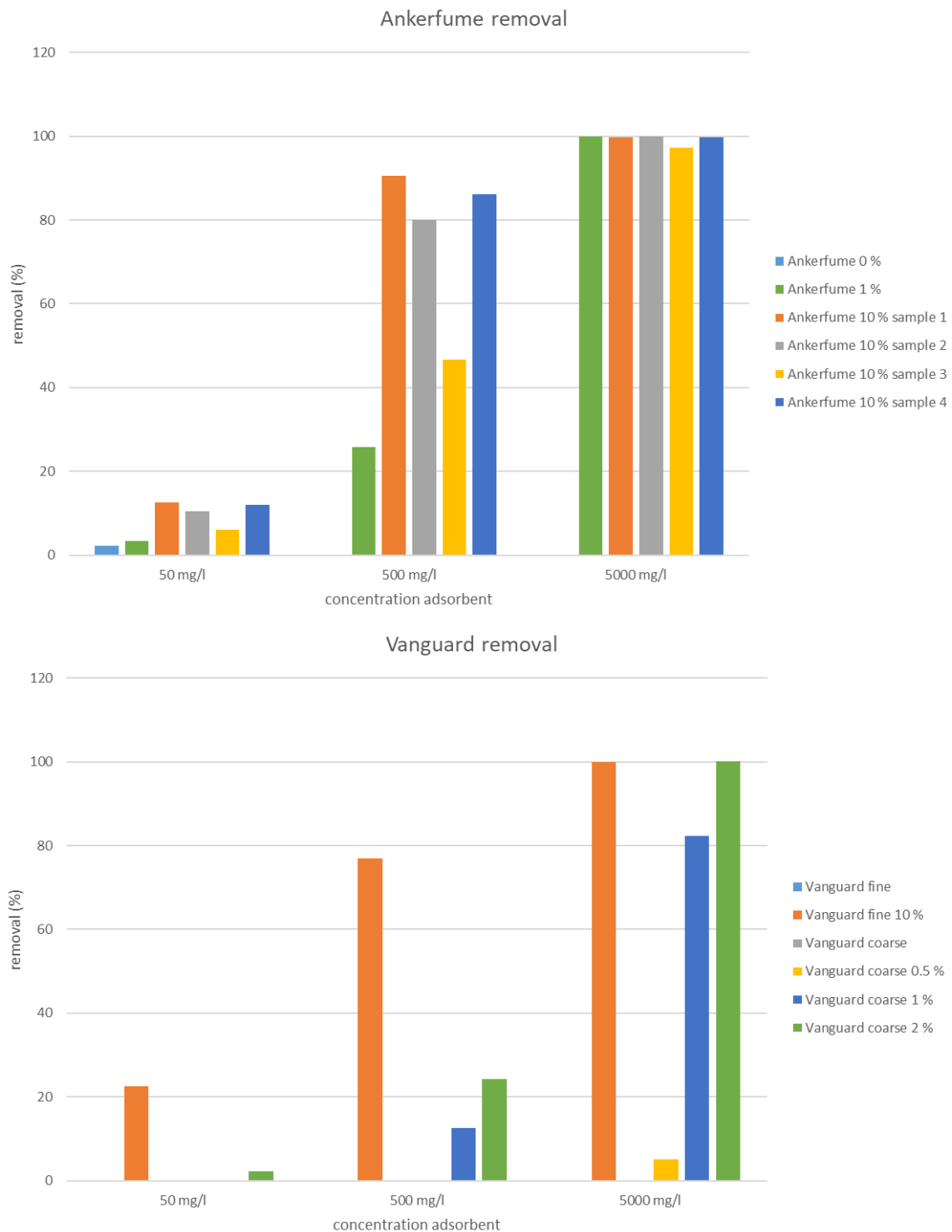
Voor een commercieel haalbaar proces is het belangrijk het modificatieproces van het zand/silicaat zo effectief mogelijk te maken. Dit betekent onder andere dat er niet teveel silaan wordt toegevoegd, omdat het exces ook via een wasprocedure verwijderd moet worden. Indien dit niet gebeurt zou het silaan van het oppervlak desorberen en in het water terecht komen, wat uiteraard niet de bedoeling is van deze adsorbentia.

Bij Sibelco zijn vier verschillende modificatie/wasprocedures getest (1 t/m 4) bij een modificatie met 10 % silaan C. Verder en , en met de producten zijn adsorptie-experimenten uitgevoerd. Hiervoor is 50, 500 en 5000 mg adsorbens toegevoegd aan een liter drinkwater uit Nieuwegein met een concentratie van 10 mg diclofenac/L. Aan de hand van de UV/vis-absorptie van de oplossing (Unicam UV500, ThermoScientific) werd de verwijdering van diclofenac bepaald. Hiervoor werd zowel gemodificeerd grof en fijn Ankerfume gebruikt als grof en fijn Vanguard. De belading van de verschillende adsorbentia is weergegeven in Figuur 10.

FIGUUR 10 BELADING VAN VERSCHILLENDE ADSORBENTIA MET DICLOFENAC
BOVEN: ANKERFUME. BENEDEN: VANGUARD. MODIFICATIE MET SILAAN C



FIGUUR 11 VERWIJDERING VAN DICLOFENAC MET VERSCHILLENDE ADSORBENTIA
BOVEN: ANKERFUME. BENEDEN: VANGUARD. MODIFICATIE MET SILAAN C



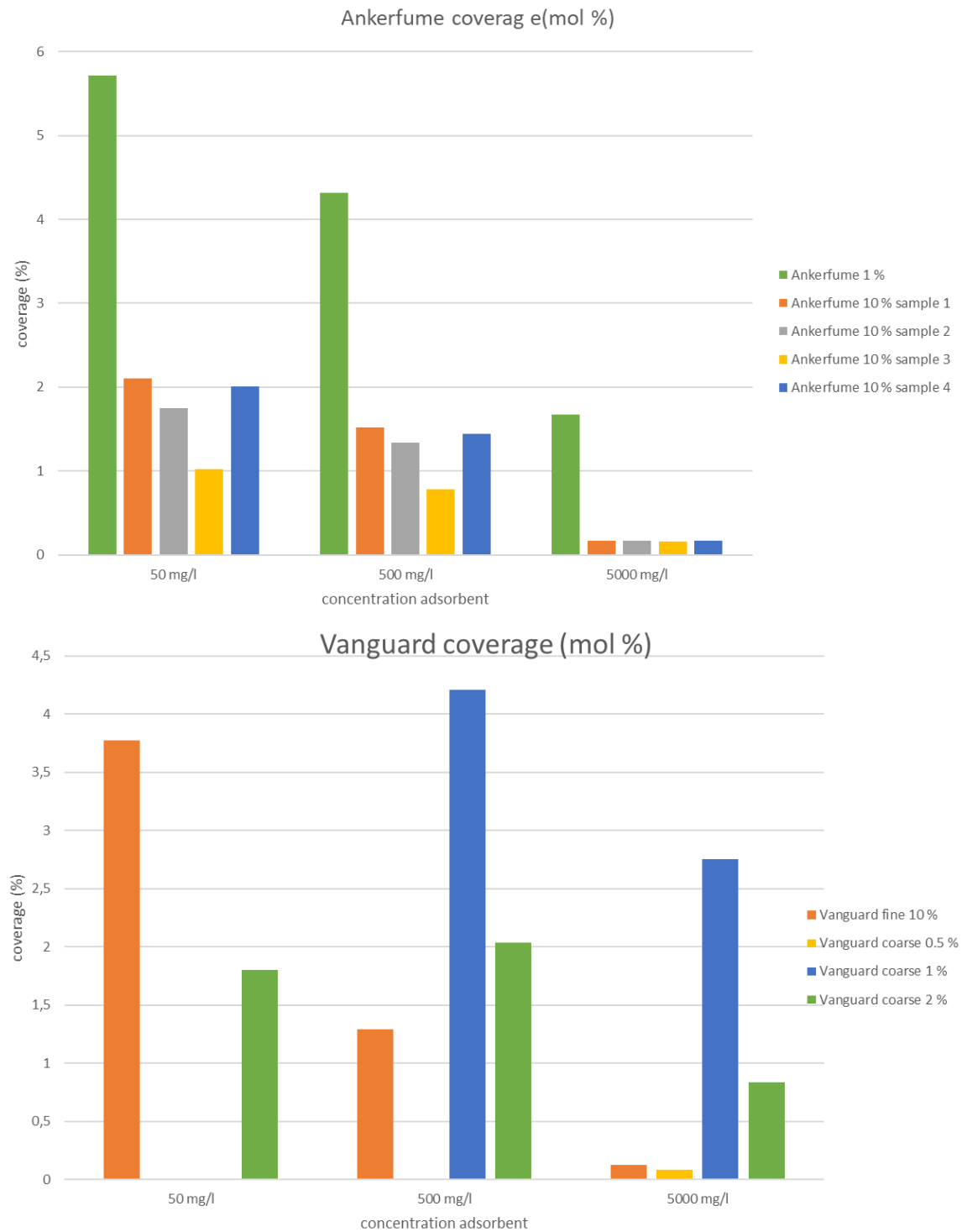
Uit de grafieken in Figuur 10 blijkt duidelijk dat Vanguard zonder modificatie geen adsorptie van diclofenac vertoont. Het fijne materiaal, met de te kleine deeltjesdiameter voor toepassing in een zandfilter, laat bij 10 % silaan een duidelijke adsorptie van diclofenac zien, zeker bij de kleine hoeveelheid adsorbens. Dat de belading afneemt bij grotere gehalten aan adsorbens is te verklaren doordat diclofenac over meer deeltjes wordt verdeeld. Vanguard met 0,5 % silaan laat in geen van de metingen adsorptie van diclofenac zien. Vanguard met 1 of 2 % silaan vertoont wel adsorptie-eigenschappen, waarbij 2 % toch betere resultaten geeft dan 1 %.

Grof Ankerfume zonder modificatie vertoont een kleine adsorptie van diclofenac bij 50 mg adsorbens/L, maar bij hogere gehalten is die adsorptie verwaarloosbaar. Het toevoegen van silaan heeft duidelijk effect op de adsorptie van diclofenac, waarbij een modificatie met 10 % silaan betere resultaten geeft dan een met 1 % silaan. Verder blijkt dat procedure 1 in alle gevallen de beste resultaten geeft, gevolgd door 4 en dan 2, maar dat procedure 3 duidelijk minder effectief is.

De belading zelf zegt nog niets over de adsorptiecapaciteit van het materiaal, zoals blijkt uit Figuur 11. Indien alle diclofenac wordt verwijderd, kan de belading niet meer toenemen. Het blijkt bijvoorbeeld dat bij Ankerfume bij 500 mg/L al ≥ 80 % van het diclofenac wordt verwijderd, terwijl deze verwijdering met Vanguard pas kan worden bereikt bij een veel hogere dosis adsorbens.

Een andere manier om de effectiviteit van de modificatie te beoordelen is door te kijken wel percentage van de silaangroepen op het oppervlak is bedekt met diclofenac. Dit is weergegeven Figuur 12.

FIGUUR 12 BEDEKKING VAN SILAANGROEPEN MET DICLOFENAC
BOVEN: ANKERFUME. BENEDEN: VANGUARD. MODIFICATIE MET SILAAN C



Op grond van deze gegevens is besloten verder te gaan met Ankerfume als dragermateriaal, en silaan C als adsorbens, met methode 1 als modificatiemethode. Deze methode is vervolgens ook toegepast op Ankerfume met silaan TPA en PS. Silaan PS zou naar verwachting een interactie moeten vertonen met carbamazepine als modelstof, terwijl TPA een interactie zou moeten kunnen geven met metoprolol. Aangezien dit een eerste inventarisatie betrof, is ook hier ervoor gekozen analyses uit te voeren met UV-absorptie, en nog niet met een nauwkeurigere methode als HPLC-MS/MS. Die methode kan ook worden toegepast met mengsels van stoffen, zoals de eerder genoemde elf gidsstoffen, maar bij UV-metingen zouden de signalen teveel overlap vertonen, waardoor het gebruik van mengsels niet mogelijk is. De resultaten van de adsorptie-experimenten zijn weergegeven in Tabel 25.

TABEL 25 **ADSORPTIERESULTATEN VOOR DICLOFENAC, CARBAMAZEPINE EN METOPROLOL OP BASIS VAN UV-METINGEN IN DRINKWATER. DE BEGINCONCENTRATIES VAN DE STOFFEN WAS 10 MG/L**

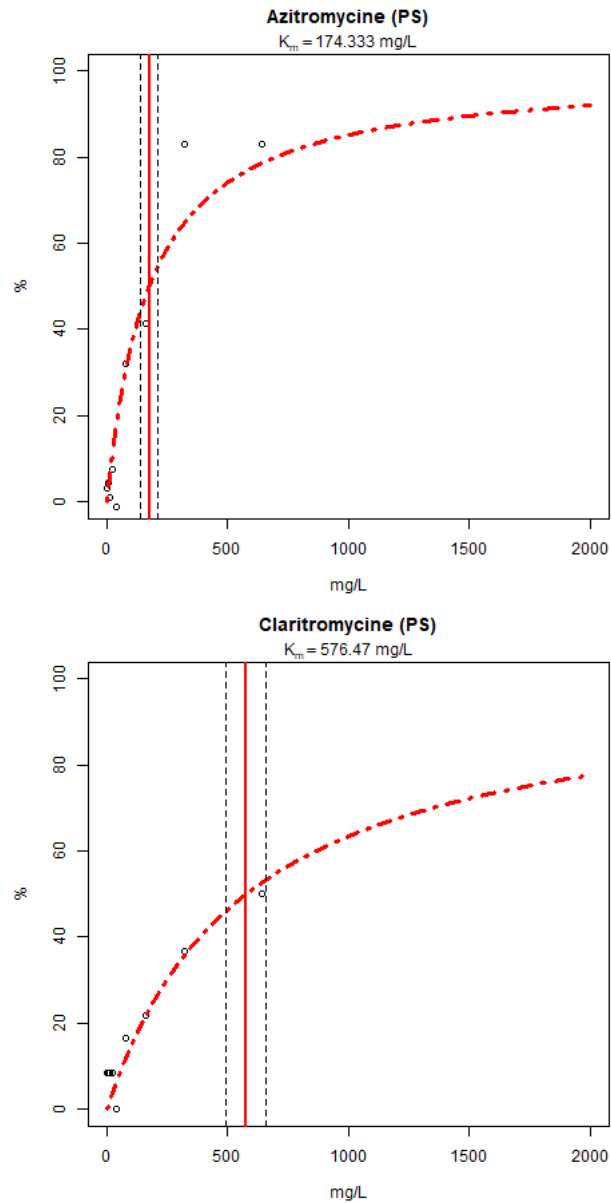
Adsorbens	modelstof	Adsorbens dosis (mg/L)	Verwijdering (%)	Belading (g/kg)
Ankerfume (grof) + 0.5% PS	Carbamazepine	50	0.5	0.9
	Carbamazepine	500	2.3	0.5
	Carbamazepine	5000	20.7	0.4
Ankerfume (grof) + 1% PS	Carbamazepine	50	0.5	0.9
	Carbamazepine	500	2.1	0.4
	Carbamazepine	5000	18.4	0.4
Ankerfume (grof) + 2% PS	Carbamazepine	50	0	0
	Carbamazepine	500	1.0	0.2
	Carbamazepine	5000	20.2	0.4
Ankerfume (grof) + 0.5% TPA	metoprolol	50	1.8	3.6
	metoprolol	500	9.6	1.9
	metoprolol	5000	35.4	0.7
Ankerfume (grof) + 1% TPA	metoprolol	50	1.7	3.5
	metoprolol	500	4.7	0.9
	metoprolol	5000	31.6	0.6
Ankerfume (grof) + 2% TPA	metoprolol	50	1.1	2.1
	metoprolol	500	3.9	0.8
	metoprolol	5000	19.7	0.4

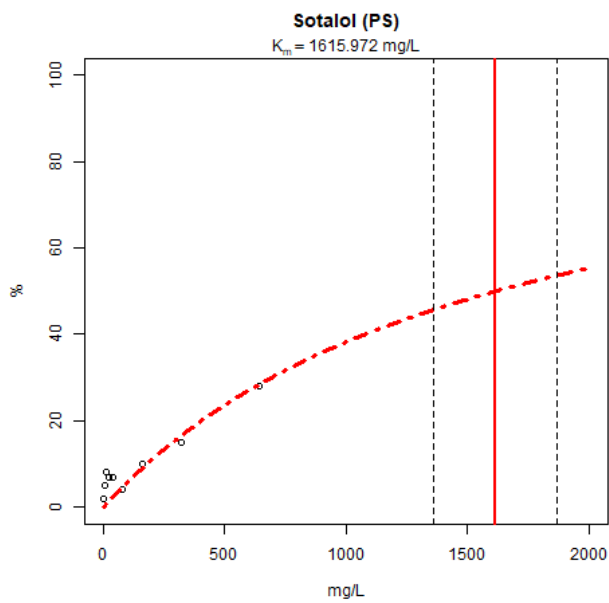
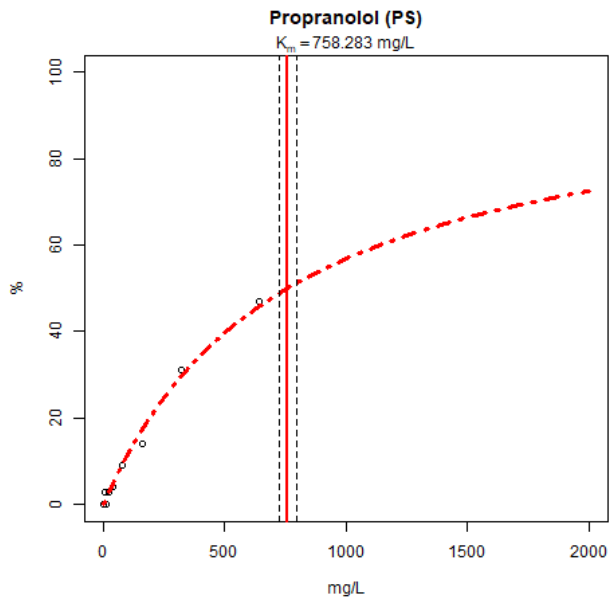
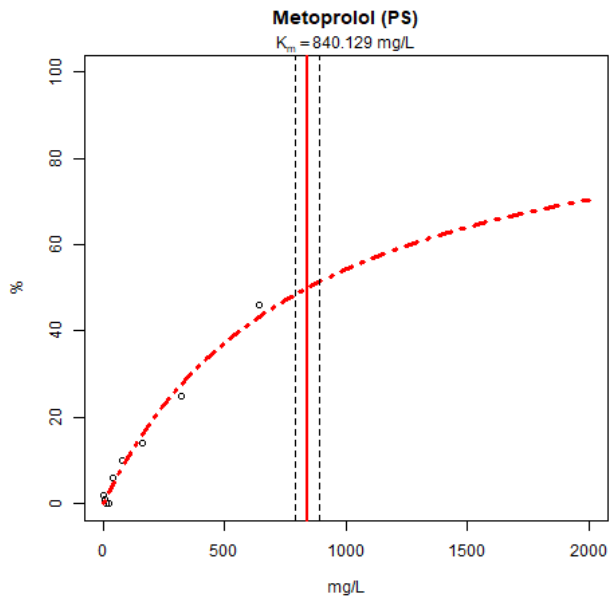
Ook hier geldt natuurlijk dat de belading afneemt als er meer adsorbens aanwezig is. Doordat deze adsorbent veel grotere deeltjesdiameters hebben dan in het vorige onderzoek, is het specifiek oppervlak veel kleiner. Dit betekent dat het geen zin heeft evenveel silaan toe te voegen, maar ook dat de adsorptiecapaciteit lager zal zijn.

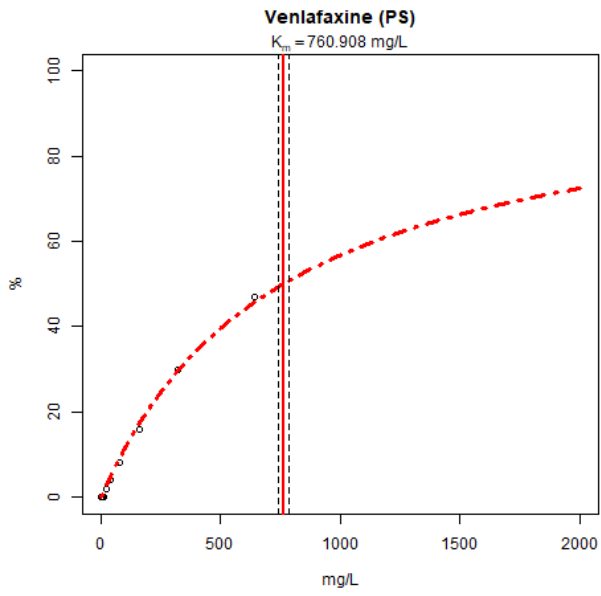
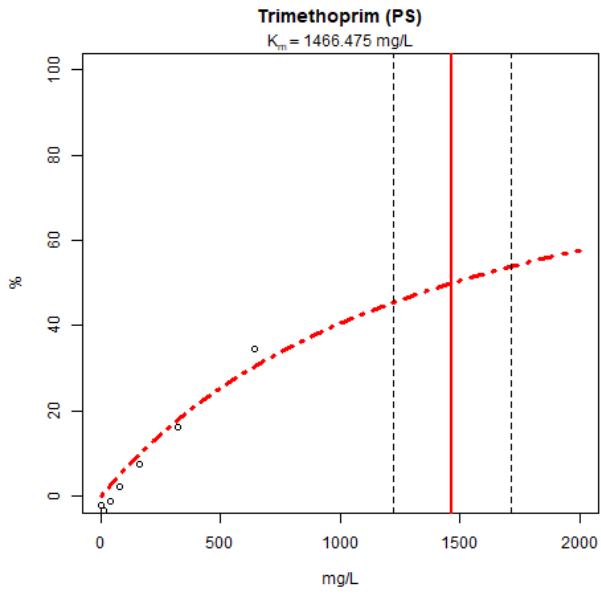
Aangezien nu nog geen echte adsorptie-isothermen bepaald zijn, is de adsorptiecapaciteit nog niet bekend. De adsorptie die wordt gemeten bij 50 mg adsorbens/L is als uitgangspunt voor verdere berekeningen genomen, omdat die zeker gehaald kan worden. Hierbij moet worden aangetekend dat de hier getoonde resultaten betrekking hebben op evenwichtsmetingen, terwijl in een filter geen evenwichtssituatie ontstaat, en er dus steeds sprake is van een relatief hoge ingangconcentratie.

BIJLAGE III

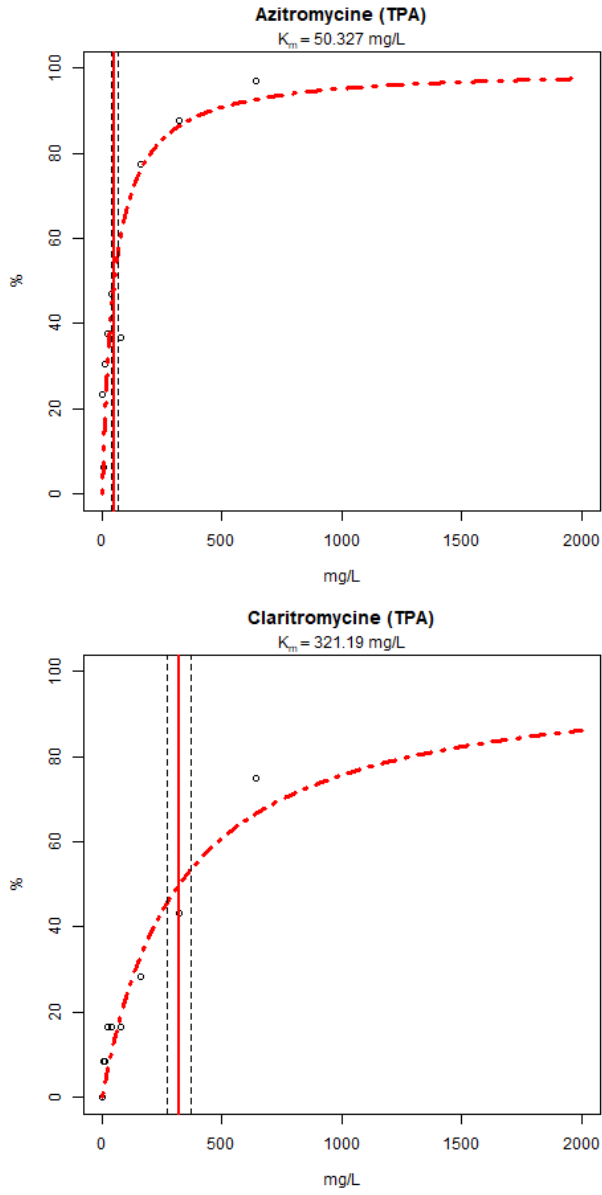
LANGMUIR ADSORPTIE-ISOTHERMEN

FIGUUR 12 ADSORPTIE-ISOTHERMEN VOOR ADSORBENS PS. DE GESTIPPELDE LIJNEN GEVEN DE STANDAARDDEVIATIE OP K_M AAN



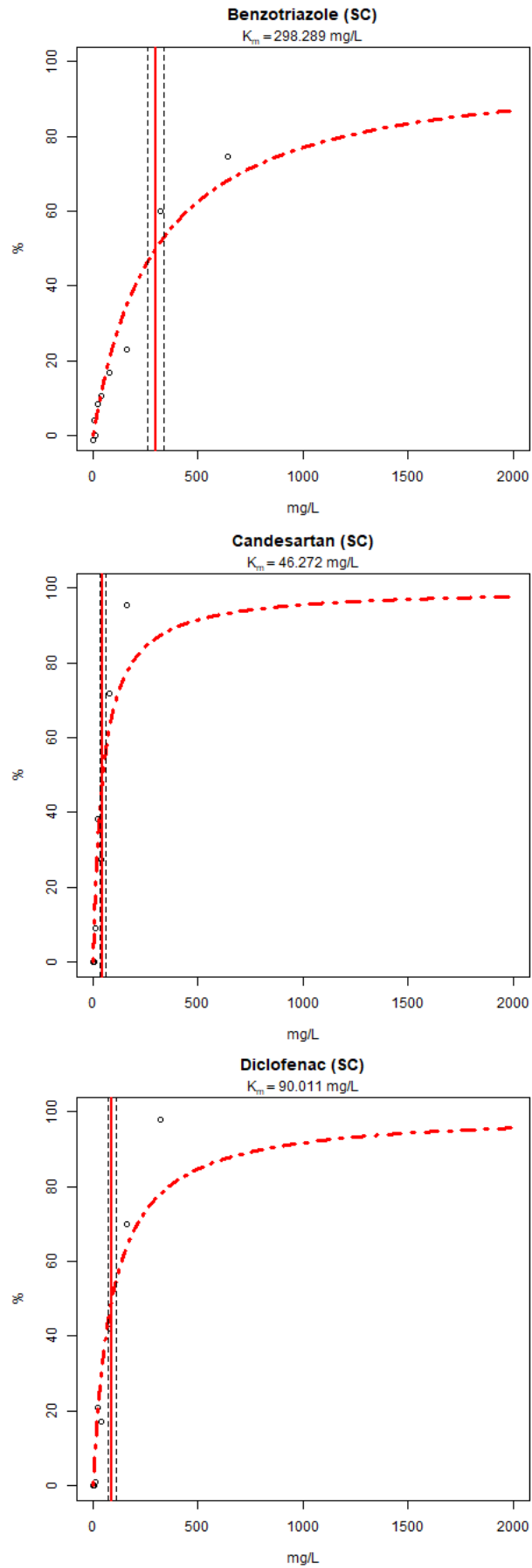


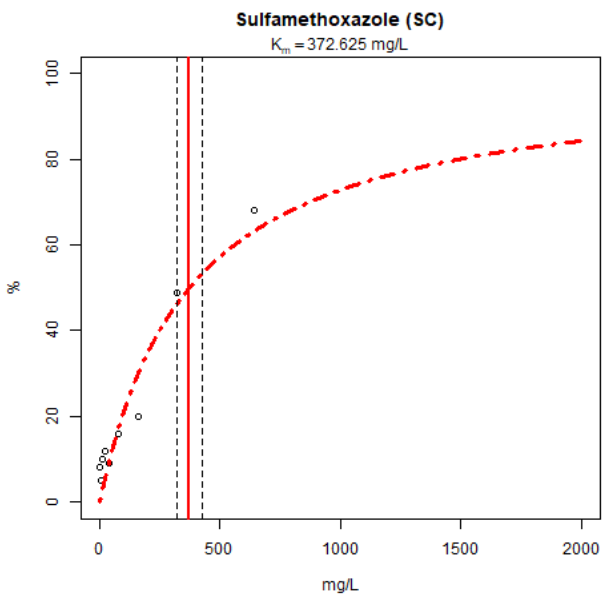
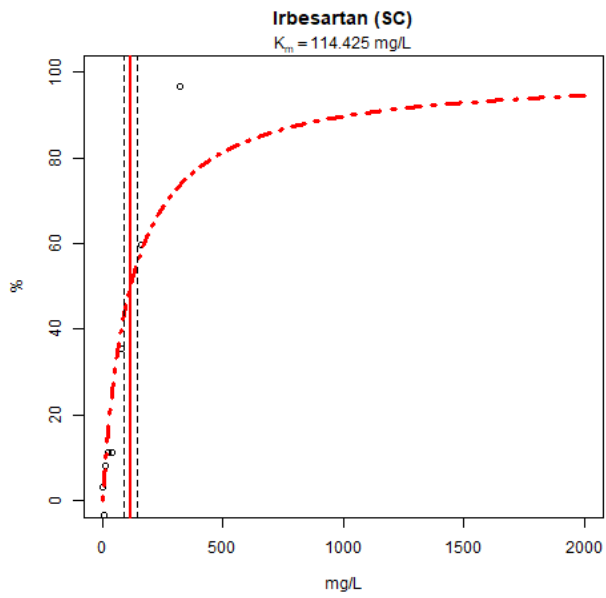
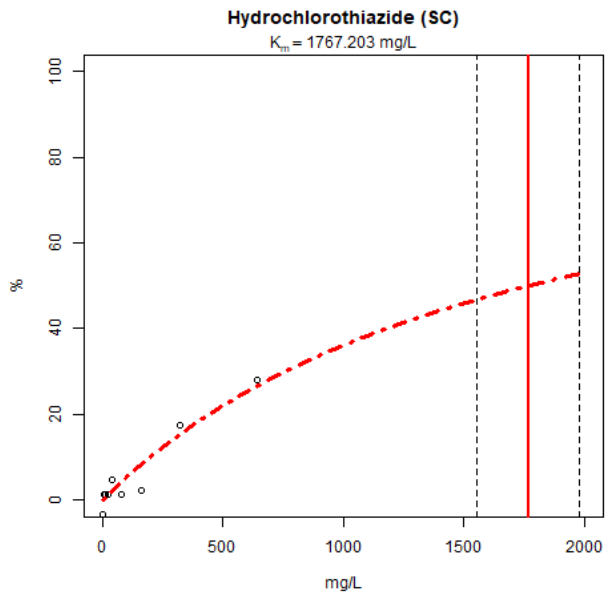
FIGUUR 13 ADSORPTIE-ISOTHERMEN VOOR ADSORBENS TPA



FIGUUR 14

ADSORPTIE-ISOTHERMEN VOOR ADSORBENS SC

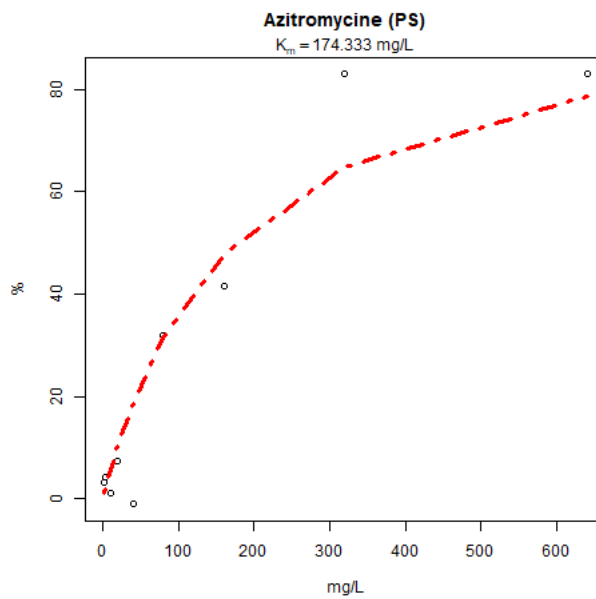




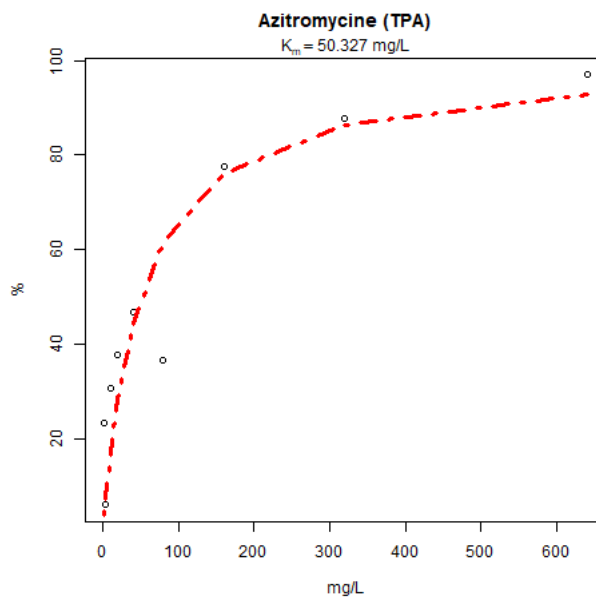
BIJLAGE IV

GRAFIEKEN VOOR VERWIJDERING MICRO'S OP BASIS VAN CONCENTRATIE VAN MATERIAAL

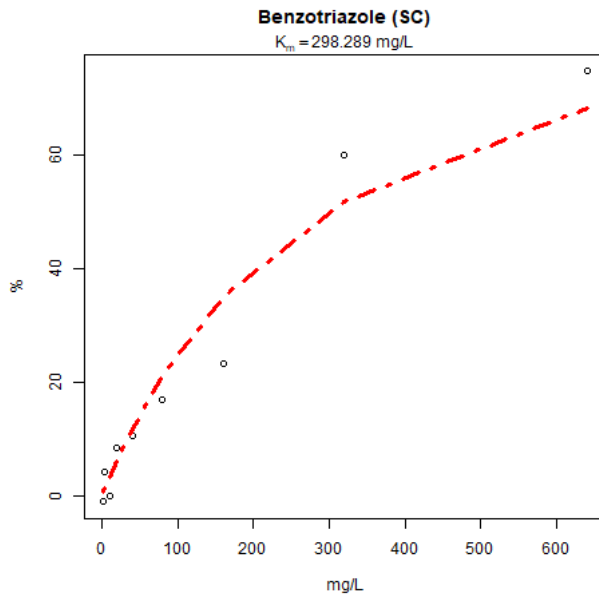
FIGUUR 15 GRAFIEK VOOR AZITROMYCINE OP PS



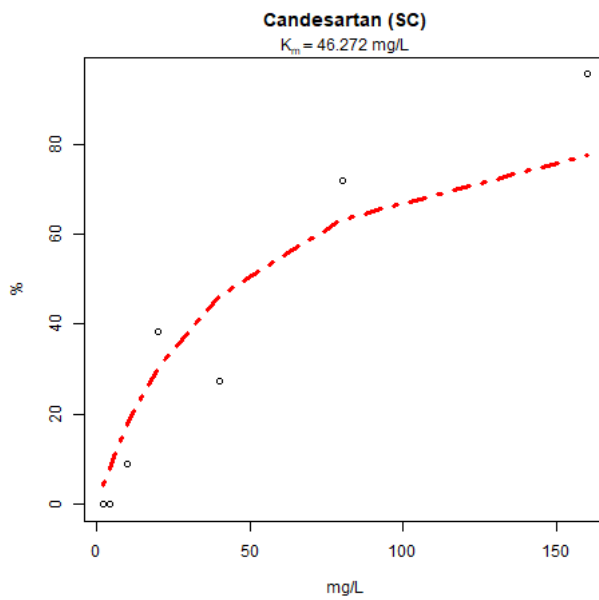
FIGUUR 16 GRAFIEK VOOR AZITROMYCINE OP TPA



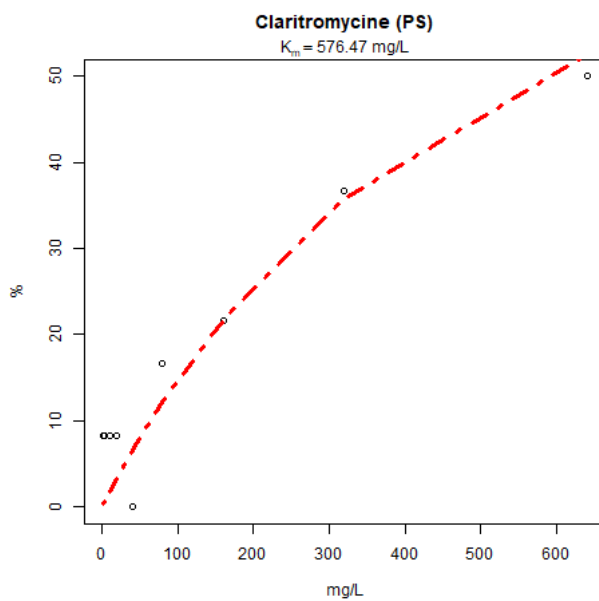
FIGUUR 17 GRAFIEK VOOR BENZOTRIAZOL OP SC



FIGUUR 18 GRAFIEK VOOR CANDESARTAN OP SC

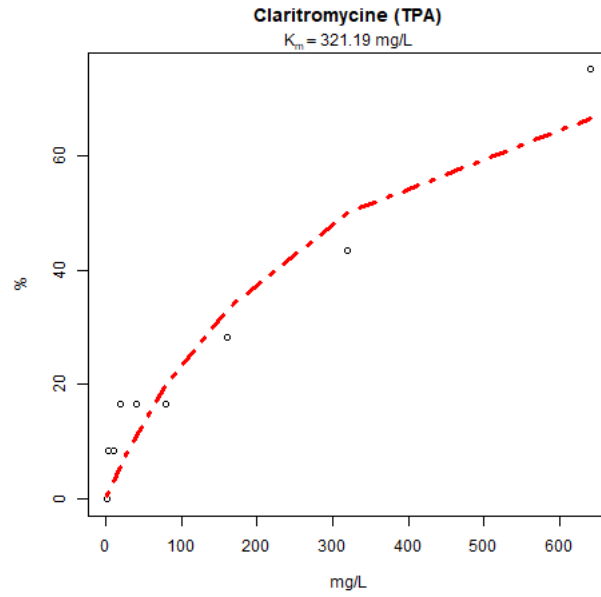


FIGUUR 19 GRAFIEK VOOR CLARITHROMYCINE OP PS



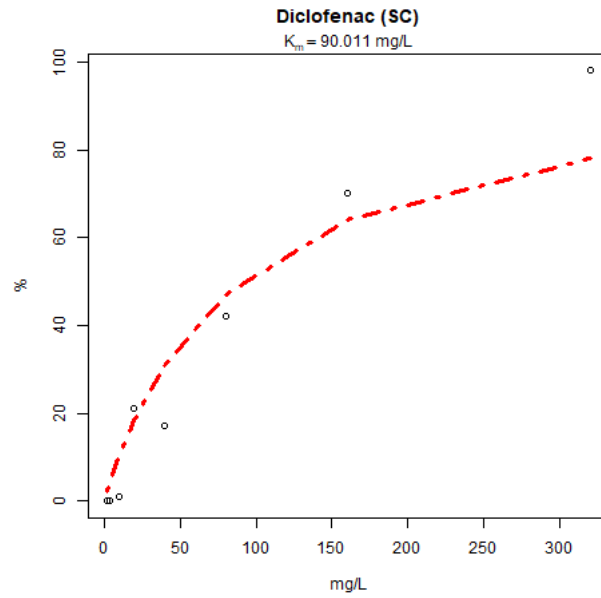
FIGUUR 20

GRAFIEK VOOR CLARITHROMYCINE OP TPA



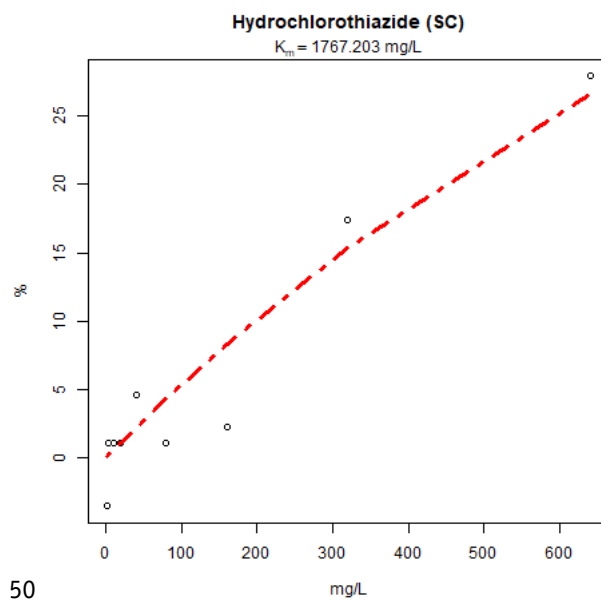
FIGUUR 21

GRAFIEK VOOR DICLOFENAC OP SC

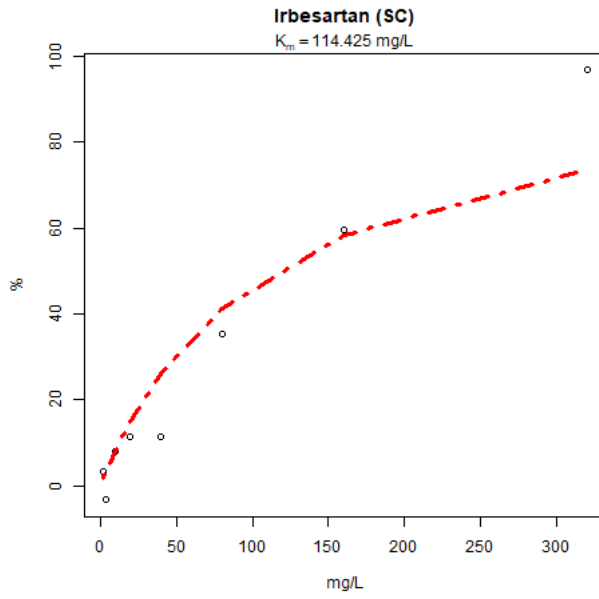


FIGUUR 22

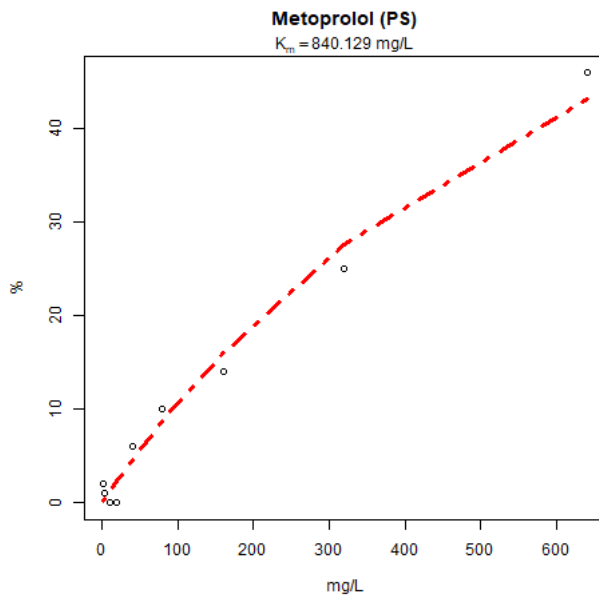
GRAFIEK VOOR HYDROCHLOORTHAIAZIDE OP SC



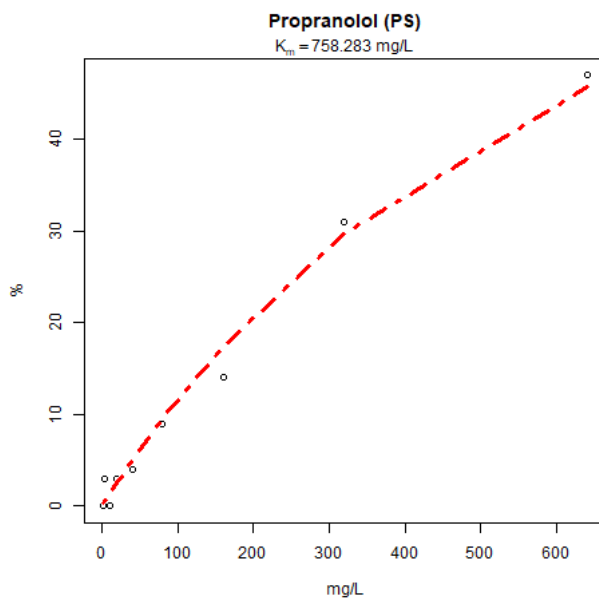
FIGUUR 23 GRAFIEK VOOR IBERSARTAN OP SC



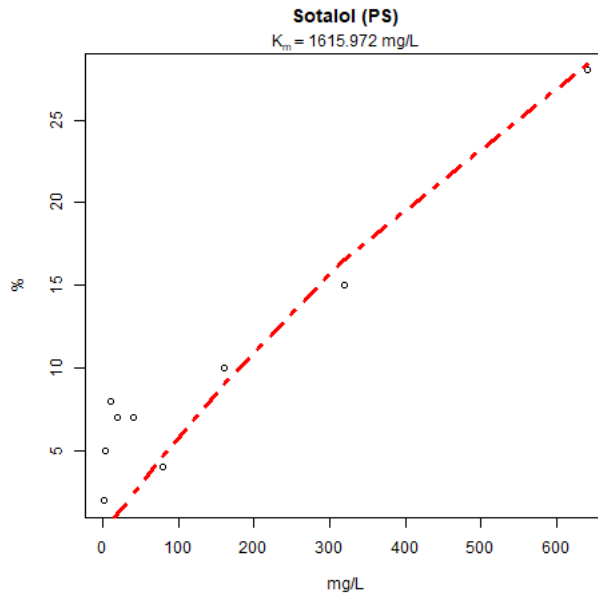
FIGUUR 24 GRAFIEK VOOR METOPROLOL OP PS



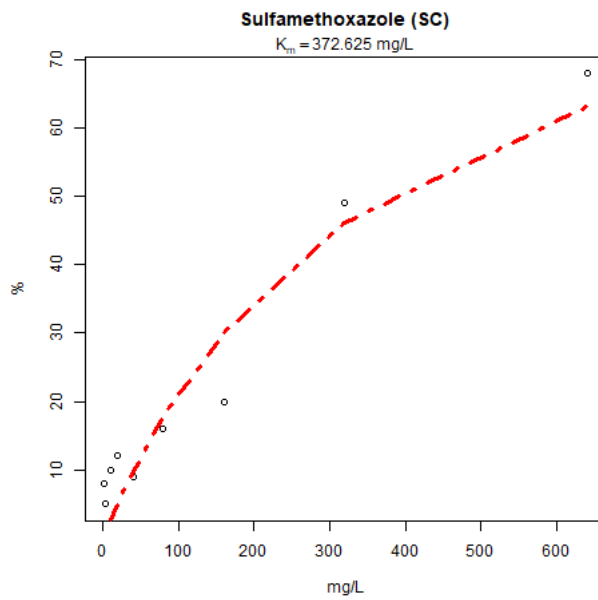
FIGUUR 25 GRAFIEK VOOR PROPRANOLOL OP PS



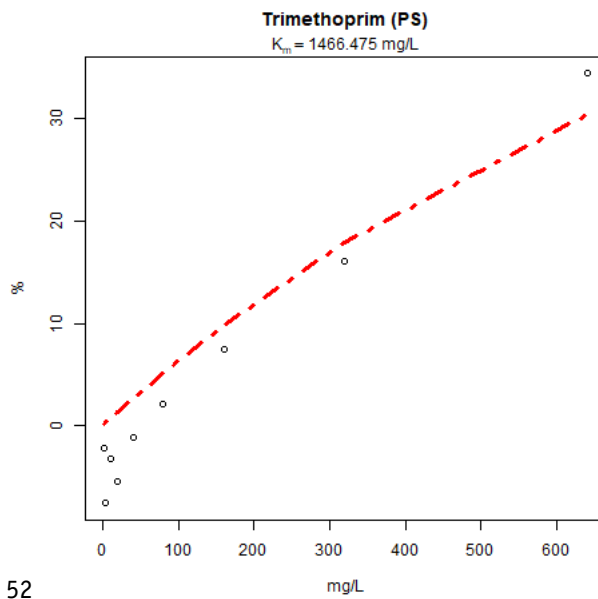
FIGUUR 26 GRAFIEK VOOR SOTALOLOL OP PS



FIGUUR 27 GRAFIEK VOOR SULFAMETHOXAZOL OP SC



FIGUUR 28 GRAFIEK VOOR TRIMETHOPRIM OP PS



FIGUUR 29

GRAFIEK VOOR VENLAFAXINE OP PS

