



Ministerie van Infrastructuur
en Waterstaat

stowa

HAALBAARHEIDSTUDIE PACAS+FE-DOSERING IN KADER VAN HET INNOVATIEPROGRAMMA MICROVERONTREINIGINGEN UIT AFVALWATER



RAPPORT

2021
37

HAALBAARHEIDSSSTUDIE PACAS+FE-DOSERING IN KADER VAN HET
INNOVATIEPROGRAMMA MICROVERONTREINIGINGEN UIT AFVALWATER

RAPPORT

2021

37

ISBN 978.90.5773.937.8



COLOFON

UITGAVE Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer
Postbus 2180
3800 CD Amersfoort

AUTEURS Patricia Clevering-Loeffen (Sweco)
Bas van Oudheusden (Sweco)

Met dank aan Alette Langenhoff die het MSc onderzoek vanuit de WUR heeft begeleid.

BEGELEIDINGSCOMMISSIE

Cora Uijterlinde (STOWA)
Mirabella Mulder (Mirabella Mulder Waste Water Management)
Gerard Rijs (Rijkswaterstaat Water, Verkeer en Leefomgeving)
Roger Vingerhoeds (Waterschap Brabantse Delta)
Ad de Man (Waterschapsbedrijf Limburg)
Anna Koenis (Hoogheemraadschap van Rijnland)
Bart Verberkt (Waterschap Aa en Maas)
Dirk Koot (Hoogheemraadschap Hollands Noorderkwartier)
John Koop (Waterschap Hunze en Aa's)
Miriam Bakker (Waterschap Vallei en Veluwe)
Ruud Schemen (Waterschap de Dommel)
Arnoud de Wilt (RHDHV)
Herman Evenblij (RHDHV)

DRUK Kruyt Grafisch Adviesbureau bv
STOWA STOWA 2021-37
ISBN 978.90.5773.937.8

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

Het combineren van ijzer dosering met de dosering van actief poederkool aan een actief slibstelsysteem is in literatuur genoemd als optimalisatie. Een verkennend labonderzoek in het kader van deze haalbaarheidsstudie laat zien dat de technologie niet overtuigend beter presteert dan referentie technologieën. Aanvullend labonderzoek is nodig om meer inzicht te krijgen in de werking en samenwerking met een leverancier is gewenst voor de vertaling naar de praktijk. Op dit moment is besloten deze technologie niet verder te onderzoeken binnen het innovatieprogramma.

Het ministerie van IenW, de STOWA en de Nederlandse Waterschappen hebben gezamenlijk het Innovatieprogramma Microverontreinigingen uit Afvalwater (IPMV) opgezet om de ontwikkeling van veelbelovende verwijderingstechnieken te versnellen. Doel is dat de waterschappen binnen vijf tot zeven jaar meer beproefde technieken tot hun beschikking hebben voor de verwijdering van microverontreinigingen. Het innovatieprogramma is onderverdeeld in vijf verschillende thema's, waaronder het thema 'Actieve kool'.

In het kader van het IMPV werd de haalbaarheid beoordeeld van de gecombineerde dosering van ijzer en actief poederkool aan een actief slibstelsysteem. De beoordeling is gebaseerd op de te verwachten verwijderingsrendementen op gidsstoffen, geschatte kosten en geschatte CO₂ footprint ten opzichte van drie referentie technologieën (poederkool, granulair kool of ozon-dosering). Ten opzichte van de referentie technologie PACAS scoort deze nieuwe toepassing op verwijderingsrendement gelijkwaardig, op CO₂ footprint beter en op kosten minder goed. Gezien het ontwikkelingsstadium (Technology Readiness Level van 2) en de kennislücken is eerst aanvullend labonderzoek nodig.

Daarom is, op basis van de huidige informatie beoordeeld dat de technologie op de gestelde criteria niet overtuigend beter presteert dan de genoemde referentie technologieën. Daarnaast bevindt de technologie zich in nog in een te lage Technology Readiness Level om zonder een partner (zoals een leverancier) aanvullend labonderzoek in te zetten. Daarom krijgt deze haalbaarheidsstudie geen vervolg. Bij aantoonbare toekomstige verbeteringen wordt echter niet uitgesloten dat deze beslissing kan worden heroverwogen.

Joost Buntsma
Directeur STOWA

SAMENVATTING

Voor het onderzoeksprogramma microverontreinigingen uit afvalwater van STOWA is een haalbaarheidsstudie uitgevoerd door Sweco Nederland B.V. in combinatie met de Wageningen University and Research (WUR). In dit onderzoek hebben Sweco en WUR het effect van de gecombineerde dosering van ijzer (Fe) en poeder actiefkool (PAK) aan een actief slibstelsysteem op de verwijdering van microverontreinigingen onderzocht. Het idee van de gecombineerde dosering is afkomstig uit een onderzoek van de WUR, waarin is beschreven dat de dosering van ijzerverbindingen de adsorptie van medicijnresten aan poeder actief kool (PAK) kan verbeteren en dit een veelbelovende adsorptietechnologie is.

Deze haalbaarheidsstudie heeft tot **doel** om te beoordelen of het zinvol is om een vervolgfase in te gaan voor de Fe + PAK in de vorm van een lab- of pilotonderzoek. Een vervolgfase wordt zinvol geacht wanneer de nieuwe technologie beter scoort op een of meer van de volgende criteria:

- lagere CO₂-footprint;
- lagere kosten;
- betere verwijdering van microverontreinigingen en/of;
- vermindering ecotoxicologische risico's voor lozing van RWZI-effluent in het watermilieu.

Het **werkingsprincipe** van ijzeroxiden gebonden aan PAK en de verwijdering van microverontreinigingen is tot dusver nog niet vastgesteld en er is beperkte literatuur beschikbaar. Uit eerder onderzoek is gebleken dat de adsorptiecapaciteit van bisfenol-A bijna driemaal hoger is ten opzichte van reguliere PAK wanneer het ijzerhydroxide ferrihydriet in combinatie met PAK wordt gedoseerd. In waterige oplossingen met ijzeroxiden vindt protonatie deprotonatie plaats wat zorgt voor een verscheidenheid in valenties en actieve groepen die kunnen reageren met verschillende soorten actieve groepen van microverontreinigingen. Het idee is dat het actieve kool wordt gecoat met ijzeroxiden (Fe-PAK) zodat de functionele groepen van de ijzeroxiden worden opgenomen in het Fe-PAK.

Als aanvullend onderzoek voor deze haalbaarheidsstudie heeft een MSc student van de WUR een **verkennend labonderzoek** uitgevoerd. De student heeft negen soorten Fe-PAK geproduceerd, drie soorten ijzeroxiden (Goethiet, Ferrihydriet en Maghemiet) in drie verschillende verhoudingen. Het verwijderingsrendement van de Fe-PAK variaties zijn getest in twee soorten water, synthetisch afvalwater waarbij 9 van de elf gidsstoffen zijn opgelost in Milli-Q water en RWZI Horstermeer influent wat is gespiked met een mix van dezelfde negen gidsstoffen. Beide waterstromen zijn gespiked met 1 mg/l van de 9 gidsstoffen. Vervolgens zijn per waterstroom 2 concentraties toegepast. In totaal zijn dus 4 testen uitgevoerd met 9 verschillende Fe-PAK variaties. Uit de resultaten blijkt dat de verwijdering van de gemeten microverontreinigingen met Fe-PAK met Goethiet en Ferrihydriet vergelijkbaar is met de verwijdering door alleen PAK zonder ijzeroxiden. Echter bij deze variaties is tot 30% minder PAK gedoseerd. Daarbij is geen aantoonbaar verschil in de verwijdering van de individuele gidsstoffen bij de verschillende soorten Fe-PAK. Na afloop van het labonderzoek is het werkingsprincipe van het Fe-PAK nog altijd niet helder. Aanvullend labonderzoek kan meer duidelijkheid geven.

Vanwege de lage Technology Reasiness Level (TRL) is het niet mogelijk een accuraat beeld te schetsen voor de inpassing van deze techniek in de Nederlandse zuiveringspraktijk, waardoor voor de **drie criteria** slechts een eerste indicatie kan worden gegeven op basis van kengetallen.

- Het verwijderingsrendement van PAK en Fe-PAK is vergelijkbaar.
- Voor de CO₂ voetafdruk is gebruik gemaakt van de productiemethode temperatuur(en) chemicaliën (natronloog, Fe-verbinding en PAK) zoals uitgevoerd in het labonderzoek. Deze productiemethode is op nog geen enkele manier geoptimaliseerd. De ijzeroxiden goethiet en ferrihydriet hebben een lagere CO₂-footprint dan het PAK met respectievelijk 2,7 en 5,1 kg-CO₂/kg product ten opzichte van 9,6 kg-CO₂/kg product voor PAK.
- Voor de kosten is gekeken naar de verhouding van de verbruikskosten voor PAK in relatie tot Fe-PAK. Ook voor de kosten geldt dat de ijzeroxiden goethiet en ferrihydriet lager uitvallen dan het PAK met respectievelijk 1,04 en 1,68 €/kg product ten opzichte van 2 €/kg product voor PAK. Op basis van expert judgement, is vastgesteld dat het bedrag dat bespaard wordt op basis van verbruikskosten niet toereikend is voor de aanpassingen benodigd voor de Fe-PAK productie op een rwzi (zoals Fe-doseerinstallatie, natronloogdosering, verwarming en mengtank). Dit betekent dat de totale kosten (zonder optimalisatie van de toepassing) in €/m³-behandeld effluent hoger zullen zijn dan de referentietechnologie.
- De ecotoxicologische risico's en bijproducten van Fe-PAK ten opzichte van PACAS zijn vergelijkbaar.

Gezien de TRL is geadviseerd het huidige verkennend labonderzoek aan te vullen met een meer **kwalitatief labonderzoek om de kennishiaten verder te onderzoeken**. De kennishiaten zijn de meest optimale samenstelling en dosering van Fe-PAK en de beste praktische invulling om Fe-PAK te produceren. De voorkeur gaat uit naar directe levering van het product door een leverancier of een directe dosering in de beluchting van de afzonderlijke producten Fe-verbinding en PAK. Of deze laatste toepassing praktisch mogelijk is en het beoogde resultaat oplevert, is nog niet bekend.

De overkoepelende Begeleidingscommissie heeft geoordeeld dat op basis van het haalbaarheidsonderzoek de technologie op de gestelde criteria niet overtuigend beter presteert dan de genoemde referentietechnologieën. Daarnaast bevindt de technologie zich in nog in een te lage Technologie Readiness Level om zonder een partner (zoals een leverancier) aanvullend labonderzoek in te zetten. Daarom krijgt deze haalbaarheidsstudie **geen vervolg**. Bij aantoonbare toekomstige verbeteringen wordt echter niet uitgesloten dat deze beslissing kan worden heroverwogen.

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 onderzoeklijnen 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.

HAALBAARHEIDSTUDIE PACAS+FE-DOSERING IN KADER VAN HET INNOVATIEPROGRAMMA MICROVERONTREINIGINGEN UIT AFVALWATER

INHOUD

	TEN GELEIDE	
	SAMENVATTING	
	DE STOWA IN HET KORT	
1	INLEIDING	1
	1.1 Aanleiding	1
	1.2 Doelstelling	2
	1.3 Leeswijzer	2
2	BESCHRIJVING EN LITERAATUURSTUDIE TECHNOLOGIE	3
	2.1 Projectidee PAK + Fe	3
	2.2 Literatuurstudie	3
	2.2.1 Fe-verbindingen met PAK	3
	2.2.2 Werkingsprincipe voor verwijdering microverontreinigingen	4
	2.2.3 Granulair actief kool (GAK) en Fe-verbindingen	5
	2.2.4 Conclusies literatuuronderzoek	5
	2.3 Aanvullend onderzoek in kader van het innovatieprogramma	6
	2.3.1 Doel van het onderzoek	6
	2.3.2 Resultaten effect Fe-PAK op verwijdering van de microverontreinigingen	8
	2.3.3 Conclusies onderzoek	10
	2.4 Huidige Technology Readiness Level	10
	2.5 Dimensioneringsgrondslagen	11
3	INPASSING IN NEDERLANDSE ZUIVERINGSPRAKTIJK	13
	3.1 Uitgangspunten	13
	3.2 Effect op bedrijfsvoering van de rwzi	13
	3.3 Fysieke inpassing	14
	3.4 Voor welk type rwzi's geschikt?	14

4	BEOORDELING TECHNOLOGIE OP DE GESTELDE CRITERIA	15
4.1	CO ₂ footprint	15
4.2	Kosten	18
4.3	Verwijderingsrendementen gidsstoffen	21
4.4	Effect op ecotoxicologische risico's en bijproducten	21
4.5	Conclusies criteria	21
4.6	Conclusie vervolgonderzoek	22
BIJLAGE 1	GEBRUIKTE LITERATUUR	24
BIJLAGE 2	PRODUCTIE FE-PAK IN LABONDERZOEK	25
BIJLAGE 3	RESULTATEN WUR	26

1

INLEIDING

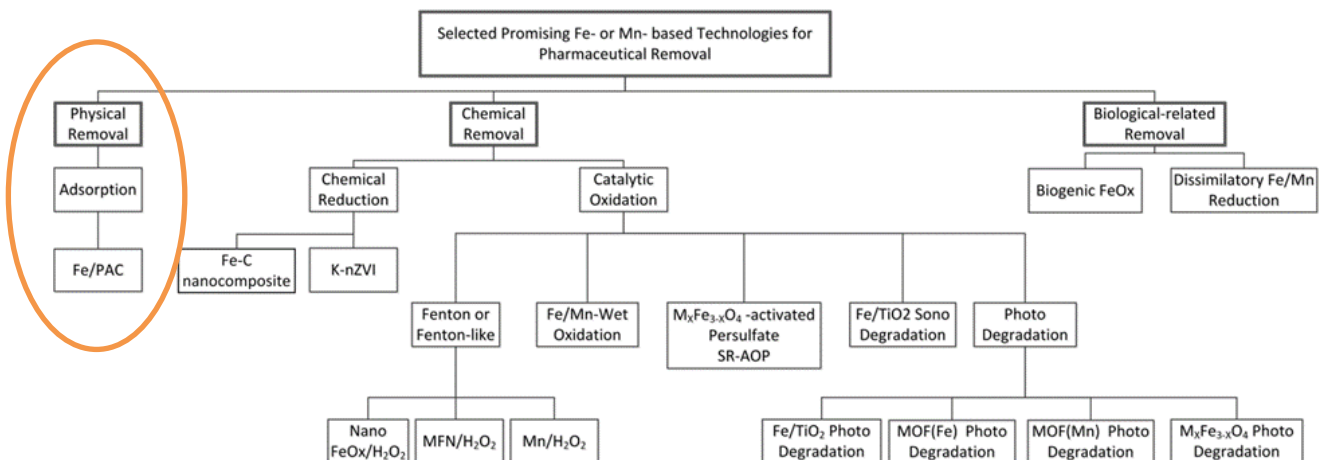
1.1 AANLEIDING

Voor het onderzoeksprogramma microverontreinigingen uit afvalwater van STOWA worden diverse projectideeën eerst uitgewerkt in een haalbaarheidsstudie. Een van deze haalbaarheidsstudies is een studie van Sweco Nederland B.V. en Wageningen University & Research (WUR) naar het effect op de verwijdering van microverontreinigingen door de gecombineerde dosering van ijzer en poeder actief kool (PAK) aan een actief slibstelsysteem. Het projectidee van Sweco is gebaseerd op de positieve resultaten van een pilotproef met Powder Activated Carbon in Activated Sludge (PACAS) op RWZI Papendrecht en een onderzoek van de WUR (Liu, 2018).

Op een aantal rwzi's in Nederland wordt de toepassing van PACAS overwogen. De eerste grootschalige PACAS proef op RWZI Papendrecht is met succes afgesloten (STOWA, 2018-02) en de resultaten van deze proef tonen aan dat de dosering van PAK in actief slib een grote hoeveelheid microverontreinigingen uit het afvalwater verwijderd. Als relatief eenvoudige maatregel kan deze technologie redelijk snel op andere locaties worden geïmplementeerd en de verwachting is dat de komende jaren full-scale installaties worden gerealiseerd.

Ondanks dat de specifieke dosering van PAK met 10-20 mg/l laag lijkt, bij de toepassing van PACAS, zal bij grote rwzi's door het hoge debiet elk jaar veel PAK moeten worden gedoseerd (92 ton PAK/jaar voor een rwzi van 100.000 i.e. à 150 g TZV). De investeringskosten voor een PAK doseerinstallatie zijn laag in vergelijking met alternatieve technologieën zoals ozon en Granulair Actief Kool (GAK) filters. Echter, de jaarlijkse vracht aan benodigd PAK zorgt ervoor dat de exploitatiekosten hoog zijn. Ook is toevoeging van PAK niet per definitie duurzaam; de GER waarde is hoog.

FIGUUR 1.1 VEELBELOVENDE OP MN- OF FE-GEBASEERDE TECHNOLOGIEËN VOOR DE VERWIJDERING VAN MEDICIJNRESTEN (BRON: (LIU, 2018))



In een onderzoek van de WUR naar de mogelijkheden van medicijnrestenverwijdering door ijzer (Fe) en/of mangaan (Mn) gebaseerde technologieën, is de combinatie van Fe met PAK als veelbelovende adsorptietechnologie opgenomen (zie Figuur 11). Er is in dat onderzoek beschreven dat de dosering van ijzerverbindingen (Fe-verbindingen) de adsorptie van medicijnresten aan PAK kan verbeteren.

Hierdoor is voor een vergelijkbare verwijdering van microverontreinigingen minder PAK nodig. Daarnaast is de verwachting dat door de dosering van Fe extra P verwijdering plaatsvindt op de rwzi. Fe-verbindingen, zoals ijzerchloride, worden op verschillende rwzi's toegepast voor (aanvullende) chemische P-verwijdering.

Aangezien dit projectidee met de combinatie van PAK en Fe-verbindingen een Technology Readiness Level (TRL) heeft van 2, is in het kader van de haalbaarheidsstudie voor STOWA eerst een kort literatuur onderzoek uitgevoerd om het werkingsprincipe nader toe te lichten (Clevering-Loeffen, 2019). Vervolgens heeft een MSc student van de WUR verkennend onderzoek uitgevoerd naar het effect op de verwijdering van microverontreinigingen door de gecombineerde dosering van ijzer en PAK. Dit onderzoek heeft plaatsgevonden in de periode september 2019 tot en met maart 2020. De resultaten van dit onderzoek (Solis, 2020) dienen als basis voor de verdere uitwerking van de haalbaarheid van het projectidee conform de richtlijn van het STOWA innovatieprogramma (Mulder, 2019).

1.2 DOELSTELLING

Deze haalbaarheidsstudie heeft tot doel om te beoordelen of het zinvol is om een vervolgfase in te gaan voor de PAK + Fe-toepassing in de vorm van een lab- of pilotonderzoek.

Het is zinvol als de voorgestelde techniek/technologie een verbetering oplevert ten opzichte van huidige bewezen technieken voor de verwijdering van microverontreinigingen uit afvalwater voor één of meerdere van de volgende aspecten:

- CO₂-footprint.
- Kosten.
- Verwijdering van microverontreinigingen op basis van gidsstoffen Ministerie I&W.
- Vermindering ecotoxicologische risico's voor lozing van RWZI-effluent in het watermilieu.

1.3 LEESWIJZER

In hoofdstuk 2 is een beschrijving van het werkingsprincipe, relevante literatuur en de uitkomsten van het labonderzoek door WUR opgenomen. Vervolgens is de inpassing in Nederlandse zuiveringspraktijk beschreven in hoofdstuk 3. Tenslotte is in hoofdstuk 4 de technologie beoordeeld op de gestelde criteria en zijn conclusies getrokken over de technologie en de mogelijkheden voor vervolg.

2

BESCHRIJVING EN LITERATUURSTUDIE TECHNOLOGIE

2.1 PROJECTIDEE PAK + FE

In een onderzoek van de WUR (Liu, 2018) is beschreven dat de dosering van Fe-verbindingen de adsorptie van microverontreinigingen aan PAK kan verbeteren. Op basis hiervan is het projectidee ontstaan dat door Fe-verbindingen toe te voegen aan het PACAS principe het wellicht mogelijk is minder PAK te doseren aan het proces. Daarnaast heeft additionele Fe toevoeging mogelijk een positief effect op de P-verwijdering.

2.2 LITERATUURSTUDIE

Voor de beknopte literatuurstudie zijn een aantal artikelen gebruikt met betrekking tot de combinatie van Fe-verbindingen met PAK.

2.2.1 FE-VERBINDINGEN MET PAK

In het STOWA projectidee is er oorspronkelijk van uitgegaan dat wellicht een combinatie gemaakt kon worden met de Fe-zouten die nu ook al gedoseerd worden op de rwzi's. Dit zijn ijzer(III)chloride, ijzerchloridesulfaat en ijzersulfaat. Echter, in de literatuur is bij de combinatie van Fe-verbindingen met PAK altijd een combinatie gemaakt van actief kool en ijzeroxides. Deze ijzeroxides zijn over het algemeen gevormd door toevoeging van dezelfde Fe-zouten als gedoseerd op rwzi's, zie Tabel 2, maar waarmee vervolgens nog een bewerkingsstap moet worden uitgevoerd om de ijzeroxide-PAK verbinding te verkrijgen.

De in de literatuur beschreven ijzeroxides zijn opgesomd in Tabel 2.1. Magnetiet, maghemiet en hematiet zijn kristallijne ijzeroxiden met valenties van 2+ of 3+. Goetiet, Akaganéiet zijn zuurstofhoudende ijzerhydroxides en Ferrihydriet is een gekristalliseerd, waterhoudend ijzerhydroxide met een valentie van 3+.

TABEL 2.1 IJZEROXIDES GENOEMD IN LITERATUUR

IJzeroxide	Formule	Type oxide	Magnetisch?	Bron
Magnetiet	Fe ₃ O ₄	ijzer (II, III) oxide	ja	(Oliveira et al., 2002) (Han et al., 2015) (Park et al., 2015) (Niu et al., 2011) (Jaafarzadeh et al., 2015)
Maghemiet	γ-Fe ₂ O ₃	ijzer (III) oxide	ja	(Oliveira et al., 2002) (Lompe et al., 2017) (Park et al., 2015)
Hematiet	α-Fe ₂ O ₃	ijzer (III) oxide	nee	(Yürüm et al., 2014) (Park et al., 2015)
Goethiet	α-FeOOH	ijzerhydroxide	nee	(Castro et al., 2009)
Akaganéiet	β-FeOOH	ijzerhydroxide	nee	(Yürüm et al., 2014) (Jaafarzadeh et al., 2015)
Ferrihydriet	(Fe ³⁺) ₂ O ₃ •0.5H ₂ O	ijzerhydroxide	nee	(Suresh Kumar et al., 2017) (Park et al., 2015)

In Tabel 2.2 is weergegeven welke ijzeroplossingen in de onderzoeken gebruikt zijn om de Fe-PAK verbindingen te maken en welke stoffen ze hebben verwijderd met deze Fe-PAK verbinding.

TABEL 2.2 PRODUCTIE FE-PAK VERBINDINGEN EN DE VERWIJDERDE STOF

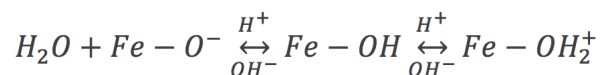
Bron	Methode	Gebruikte ijzeroplossingen	IJzeroxide	Verwijderde stof
(Suresh Kumar et al., 2017)	Oxidatie	IJzerchloride	Ferrihydriet	Fosfaat
(Oliveira et al., 2002)	Oxidatie	IJzerchloride	Maghemiet, Magnetiet	VOC's
(Yürüm et al., 2014)	Microwave hydrothermal synthesis	IJzerchloride	Hematiet	Arseen
(Lompe et al., 2017)	Alkaline co-precipitation	IJzerchloride, IJzersulfaat	Maghemiet	NOM
(Park et al., 2015)	Alkaline co-precipitation	IJzerchloride, IJzersulfaat	Maghemiet, Magnetiet	PAH's
(Castro et al., 2009)	Alkaline co-precipitation	IJzerchloride, IJzersulfaat	Goethiet	Atrazine
(Park et al., 2015)	Alkaline co-precipitation	IJzernitraat, IJzersulfaat	Ferrihydriet, Hematiet, Magnetiet	Bisphenol A
(Niu et al., 2011)	Alkaline co-precipitation	IJzerchloride	Magnetiet	Sulfathiazole
(Jaafarzadeh et al., 2015)	Alkaline co-precipitation	IJzernitraat	Magnetiet	Tetracycline

2.2.2 WERKINGSPRINCIPE VOOR VERWIJDERING MICROVERONTREINIGINGEN

Het werkingsprincipe van ijzeroxiden en de verwijdering van verontreinigingen is tot dusver nog niet goed bekend. Verschillende theorieën zijn genoemd:

- Fysieke adsorptie op basis van der Waals bindingen.
- Chemische adsorptie.
- Ionenwisseling.

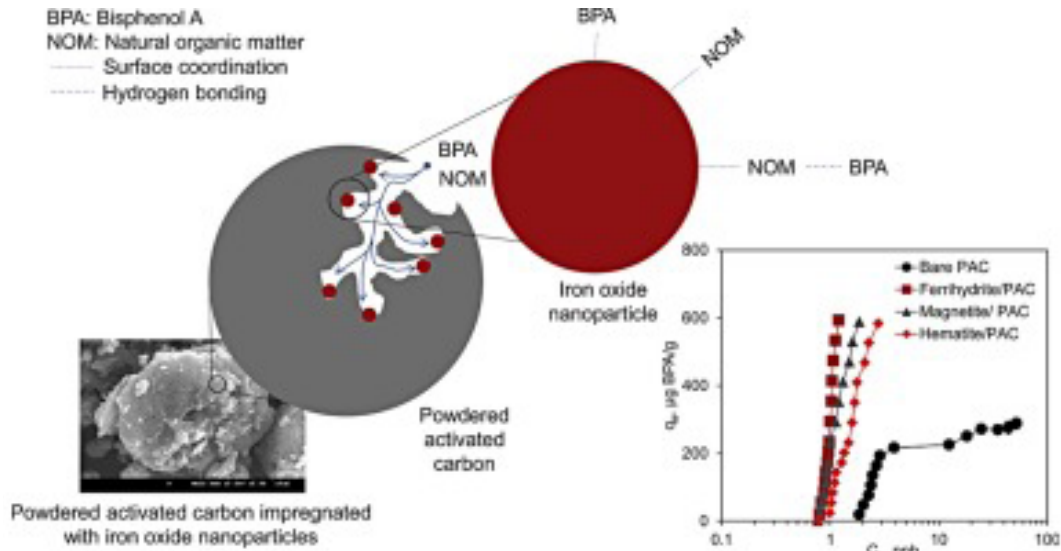
Daarnaast vind in waterige oplossingen met ijzeroxiden over het algemeen protonatie / deprotonatie plaats middels de volgende reactie:



Deze verscheidenheid in valenties en actieve groepen maakt dat ijzeroxiden geschikt zijn voor het verwijderen van verschillende soorten verontreinigingen. Park et al. (2015) rapporteerde dat de adsorptie van bisfenol-A en NOM (Natural Organic Matter) verbeterde, bij een toepassing van ferrihydriet/PAK-combinatie ten opzichte van reguliere PAK. De gevonden adsorptiecapaciteit voor bisfenol-A was bijna driemaal die van reguliere PAK. De onderzoekers schreven

deze toename toe aan het feit dat de functionele fenol groepen van bisfenol-A reageert met de hydroxyl groepen die de ijzeroxiden kunnen bevatten. Daarnaast is beschreven dat de ijzeroxiden voornamelijk in de PAK-poriën zijn geïmmobiliseerd en niet op de oppervlakte zitten. Ook is beschreven dat door de ijzeroxiden het oppervlakte en het porievolume afneemt, maar niet de poriegrootte. Desondanks is er geen negatief effect op adsorptie waargenomen.

FIGUUR 2.1 ADSORPTIE BISFENOL-A EN NOM AAN FE-PAK (GRAFISCHE SAMENVATTING VAN HET ARTIKEL: PARK ET AL. (2015))
[HTTPS://WWW.SCIENCEDIRECT.COM/SCIENCE/ARTICLE/ABS/PII/S0304389414009121](https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389414009121)



2.2.3 GRANULAIR ACTIEF KOOL (GAK) EN FE-VERBINDINGEN

In een PhD-onderzoek van Wetsus/TUD naar fosfaat terugwinning (Kumar, 2018) is gebruik gemaakt van Fe-GAK. Dit is verkregen door het GAK te oxideren (met H_2O_2 , HClO_4 , HNO_3 of KMnO_4). Vervolgens heeft dit geoxideerde GAK gereageerd met $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tot een Fe-GAK.

Het idee is dat de oxidatie van het GAK-oppervlak leidt tot de beschikbaarheid van functionele groepen die met het opgeloste ijzer kunnen reageren om ijzeroxides te vormen, waarschijnlijk in de vorm van ferrihydriet. In het onderzoek is aangegeven dat GAK met voornamelijk meso-poriën (>3 nm) het meest interessant is voor de verwijdering van fosfaat. GAK met voornamelijk micro-poriën ($< 2\text{nm}$) is vooral interessant voor andere functies, zoals het verwijderen van microverontreinigingen.

2.2.4 CONCLUSIES LITERATUURONDERZOEK

Het beknopte literatuuronderzoek, dat hierboven is beschreven, geeft inzicht in de tot nu toe bekende werkingsprincipes voor de verbeterde adsorptie van microverontreinigingen op Fe-PAK. Er kan echter op dit moment niet worden uitgesloten dat, voor de verwijdering van microverontreinigingen, ook andere werkingsmechanismen een rol spelen bij de combinatie van ijzer en PAK.

Over de relatief eenvoudige toepassing waarbij Fe-verbindingen gedoseerd worden aan een PACAS installatie, is vooralsnog niets bekend. Gezien de interesse van een aantal waterschappen om PACAS toe te passen, is het wenselijk hierover meer kennis te vergaren en labonderzoek (zie volgende paragraaf) hiervoor in te zetten.

Op basis van een eerste verkenning van literatuur zijn de volgende conclusies te trekken:

- Het blijkt dat het Fe in de vorm van ijzerhydroxides en ijzeroxides in de poriën van het PAK zitten.
- Er is, voor zover nu bekend, alleen onderzoek gedaan naar de verwijdering van bisfenol-A en NOM, niet naar de verwijdering van de 11 gidsstoffen. In dit onderzoek is een bijna driemaal hogere adsorptiecapaciteit gevonden voor bisfenol-A met een ferrihydriet/PAK-combinatie ten opzichte van reguliere PAK. Deze hogere verwijdering van bisfenol-A laat de potentie zien van de toevoeging van ijzer aan PAK in vergelijking met reguliere PAK.
- Het werkingsprincipe achter het met ijzer gecoate PAK is nog niet goed inzichtelijk. Daarom is aanvullend labonderzoek nodig.

2.3 AANVULLEND ONDERZOEK IN KADER VAN HET INNOVATIEPROGRAMMA

2.3.1 DOEL VAN HET ONDERZOEK

Een MSc student van de WUR heeft aanvullend verkennend labonderzoek uitgevoerd. Hierbij is getracht zoveel mogelijk in te spelen op de kennishiaten die er zijn.

De kennishiaten zijn:

- Fe-PAK:
 - Is het mogelijk om FeCl_3 of FeSO_4 , wat doorgaans gedoseerd wordt op een rwzi, op een eenvoudigere manier te binden aan PAK dan tot nu toe gerapporteerd in de literatuur? Wat gebeurt er als de ijzerzouten en PAK in-line gemengd worden alvorens in de rwzi te doseren?
 - Is het produceren van Fe-PAK op de manier zoals beschreven in de onderzoeken uit de literatuur in te passen in de productie van PAK of op de locatie van de rwzi?
- Wat is de verwijdering van Fe-PAK op de 11 gidsstoffen?
 - Wat is het effect van verschillende Fe soorten? Hiervoor kan het vooraf geïmpregneerde Fe-PAK gebruikt worden zoals in de literatuur beschreven, maar ook het 'los' toevoegen van Fe aan PAK.
 - Wat is het effect van verschillende verhoudingen Fe en PAK op de verwijdering van microverontreinigingen?
 - Is er verschil zichtbaar tussen de verwijdering van de verschillende gidsstoffen en waar zou dat door verklaard kunnen worden?

Deze kennishiaten richten zich enerzijds op het produceren van een PAK met Fe-verbinding en anderzijds op de te behalen verwijderingsrendementen van microverontreinigingen.

De resultaten zijn gerapporteerd in een WUR master thesis rapport (Solis, 2020) en de relevante bevindingen zijn in navolgende paragrafen samengevat.

Het is hierbij van belang aan te geven dat het verkennend labonderzoek pragmatisch is opgezet. In het laboratorium is het nabootsen van de PACAS situatie lastig, ook het eenduidig testen van het in-line mengen van FeCl_3 of FeSO_4 met PAK en het doseren in de rwzi is op labschaal niet goed mogelijk. Om die reden is ervoor gekozen het onderzoek eerst te richten op de verwijdering van microverontreinigingen door vooraf geïmpregneerde Fe-PAK. Dit betekent dat de nadruk van het onderzoek enerzijds lag op het produceren van verschillende Fe-PAK verbindingen en anderzijds op het onderzoeken van het verwijderingsrendement van microverontreinigingen met dit Fe-PAK ten opzichte van alleen PAK dosering.

PRODUCTIE VAN FE-PAK

Uit de literatuur zijn drie Fe verbindingen gekozen voor impregnatie op het PAK:

- Maghemiet.
- Goethiet.
- Ferrihydriet.

Deze drie oxiden zijn gekozen omdat hier het meeste onderzoek naar is gedaan en er dus veel vergelijkingsmateriaal beschikbaar is. Daarnaast kan uit eerder uitgevoerd onderzoek een goed protocol worden opgesteld voor de productie van de ijzeroxiden.

Door temperatuur, pH, reactietijd en NaOH dosering aan te passen is het mogelijk het ijzer neer te laten slaan in de vorm van het gewenste Fe-oxide. Wanneer deze ijzeroxiden neerslaan gebeurt dat ook in de poriën van het PAK. Hiermee wordt een PAK geproduceerd dat is geïmpregneerd met ijzeroxiden. In Bijlage 2 is aangegeven hoeveel en welke Fe-verbindingen, natronloog en temperatuur zijn gebruikt in het labonderzoek om de ijzeroxiden te vormen.

Voor iedere Fe-verbinding zijn drie verhoudingen Fe:PAK geproduceerd. Hiermee komt het totaal aantal Fe:PAK variaties uit op negen soorten die gebruikt zijn voor verder onderzoek.

TABEL 2.3 SAMENSTELLING EN VERHOUDING FE VERBINDING TOT PAK

monsternaam		20 mg/l Fe-PAK			100 mg/l Fe-PAK			gewichtaandeel van PAK %
		PAK of Fe-PAK mg/l	PAK mg/l	Fe-verbinding mg/l	PAK of Fe-PAK mg/l	PAK mg/l	Fe-verbinding mg/l	
PAK	Control	20	20	0	100	100	0	100%
Maghemiet	A1	20	14,0	6,0	100	70,2	29,8	70%
	A2	20	17,0	3,0	100	85,0	15,0	85%
	A3	20	18,0	2,0	100	90,0	10,0	90%
Goethiet	B1	20	13,5	6,5	100	67,7	32,3	68%
	B2	20	16,8	3,2	100	83,9	16,1	84%
	B3	20	17,8	2,2	100	89,2	10,8	89%
Ferrihydriet	C1	20	15,9	4,1	100	79,7	20,3	80%
	C2	20	17,9	2,1	100	89,6	10,4	90%
	C3	20	18,6	1,4	100	93,1	6,9	93%

Met deze negen soorten Fe:PAK combinaties en een controle met alleen PAK zijn vier testen uitgevoerd. Voor deze testen zijn twee oplossingen gemaakt.

- De eerste oplossing bevat negen van de elf gidsstoffen opgelost in Milli-Q water met een concentratie van 1 mg/l per gidsstof. Hier zijn er acht van geanalyseerd in het laboratorium.
- De tweede oplossing bestaat uit RWZI Horstermeer influent wat is gespiked met een mix van dezelfde negen gidsstoffen tot een concentratie van 1 mg/l. Hier zijn er zeven van geanalyseerd in het laboratorium.

In het laboratorium van de WUR is het niet mogelijk om alle 11 gidsstoffen te analyseren. De redenen hiervoor zijn respectievelijk een overlappende piek met een andere gidsstof, problemen bij de injectie en te hoge detectielimiet. Om die reden zijn de acht gidsstoffen die wel geanalyseerd kunnen worden, meegenomen in het onderzoek. Deze acht gidsstoffen zijn; trimethoprim (alleen bij Milli-Q oplossingen), metoprolol, benzotriazool, 4&5-methyl benzotriazool, propranolol, sulfamethaxool, carbamezapine en diclofenac. Dit betekent dat kijkende naar de 11 gidsstoffen hydrochloorthiazide, sotalol en clarithromycine niet in het onderzoek zijn meegenomen.

Daarnaast heeft de methode die wordt gebruikt om de concentraties microverontreinigingen te bepalen een bereik van 0,25 tot 5,00 mg/l. Daarom is gekozen om de oplossingen te spiken met de relatief hoge concentratie van 1 mg/l.

Vervolgens zijn in deze twee oplossingen de negen Fe:PAK combinaties gedoseerd in twee concentraties, 20 mg Fe:PAK/l en 100 mg Fe:PAK/l. Dit geeft dus de volgende vier testen:

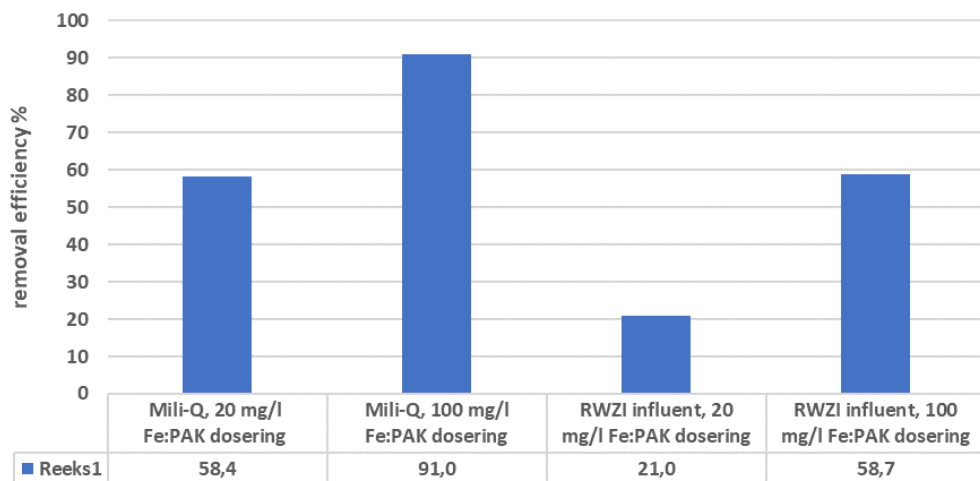
- Milli-Q, 20 mg/l Fe:PAK dosering.
- Milli-Q, 100 mg/l Fe:PAK dosering.
- RWZI influent, 20 mg/l Fe:PAK dosering.
- RWZI influent, 100 mg/l Fe:PAK dosering.

2.3.2 RESULTATEN EFFECT FE-PAK OP VERWIJDERING VAN DE MICROVERONTREINIGINGEN

In Bijlage 3 zijn de resultaten van het onderzoek van de WUR gegeven. Voor alle vier de testen, is een referentiemeting voor de verwijdering van de gidsstoffen uitgevoerd waarbij alleen PAK is toegevoegd. Dit is weergegeven in Figuur 2.2, waarbij het rendement van alle 7 of 8 gemeten gidsstoffen is gemiddeld. Uit deze figuur blijkt dat de verwijdering in het met gidsstoffen verrijkte Milli-Q water beter is dan met het influent en dat de verwijdering met de hogere dosering PAK hoger is dan bij lagere dosering.

FIGUUR 2.2

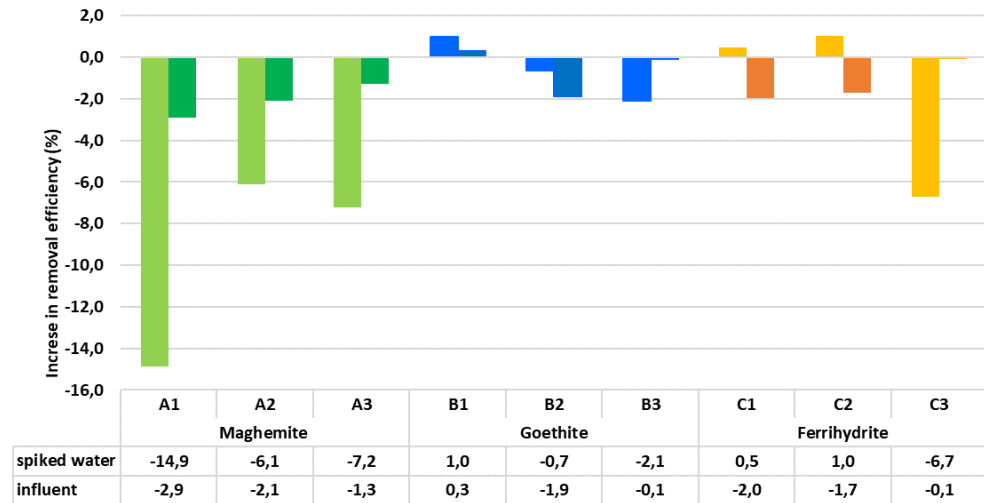
VERWIJDERING VAN DE GIDSSTOFFEN IN DE CONTROLE DOSERING VAN 20 EN 100 MG FE:PAK/L IN GESPIKED MILLI-Q EN INFLUENT



In Figuur 2.3 en in Figuur 2.4 is de verwijdering met Fe-PAK verbindingen weergegeven ten opzichte van de verwijdering met alleen PAK zoals weergegeven in Figuur 2.2.

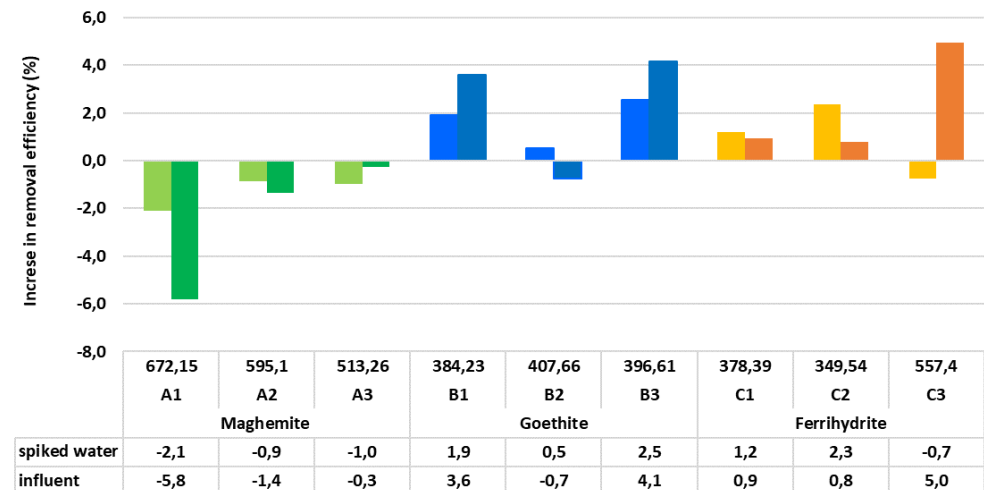
FIGUUR 2.3

ABSOLUUT VERSCHIL TUSSEN DE VERWIJDERING VAN DE GIDSSTOFFEN IN DE SITUATIE MET MILLI-Q (SPIKED WATER, LICHTERE KLEUREN, LINKER STAAFJES) EN MET SPIKED INFLUENT (DONKERE KLEUREN, RECHTER STAAFJES) TEN OPZICHTE VAN DE VERWIJDERING IN DE CONTROLE DOSERING VAN 20 MG PAK/L. VOOR MONSTERNAAM: ZIE TABEL 2.3



FIGUUR 2.4

ABSOLUUT VERSCHIL TUSSEN DE VERWIJDERING VAN DE GIDSSTOFFEN IN DE SITUATIE MET MILLI-Q (SPIKED WATER, LICHTERE KLEUREN, LINKER STAAFJES) EN MET SPIKED INFLUENT (DONKERE KLEUREN, RECHTER STAAFJES) TEN OPZICHTE VAN DE VERWIJDERING IN DE CONTROLE DOSERING VAN 100 MG PAK/L. VOOR MONSTERNAAM: ZIE TABEL 2.3



Wanneer gekeken wordt naar het absolute verschil in verwijderingsrendement is af te leiden dat:

- Maghemiet aan PAK een slechtere verwijdering heeft dan de andere twee Fe-verbindingen aan het PAK.
- De absolute verwijdering bij Fe-PAK tussen de -6,7 tot 1% is ten opzichte van de referentie met alleen PAK bij 20 mg/l en is dus iets lager, maar gezien de foutmarge (5%) van de meting vergelijkbaar is met alleen PAK in hogere concentratie.
- De absolute verwijdering bij Fe-PAK tussen de -0,7 tot 5% is ten opzichte van de referentie met alleen PAK bij 100 mg/l en is dus iets lager, maar gezien de onnauwkeurigheid van de metingen vergelijkbaar met alleen PAK in hogere concentratie.
- Het verschil tussen de verwijderingsrendementen lijkt iets hoger voor de metingen in influent.

Dit betekent dat de resultaten laten zien dat, in het gunstigste geval, vergelijkbare verwijderingsrendementen worden behaald met een ongeveer 30% geringere PAK dosering bij de toepassing van Fe-PAK (zoals bij situatie B.1, Tabel 2.3) ten opzichte van de toepassing van alleen PAK.

Om een beter beeld te krijgen van het werkingsprincipe van het Fe-PAK is:

- Op individueel stofniveau gekeken naar de verwijderingsrendementen.
- Is gezocht naar een trend voor de verschillende toegepaste Fe:PAK verhoudingen.
- Is een batch test uitgevoerd naar de verwijderingsrendementen van alleen de ijzeroxiden (dus zonder PAK).

Gezien de meetfout van de analytische apparatuur is hierbij gekeken naar verschillen in verwijdering groter of kleiner dan 5% ten opzichte van de controle.

Dit leverde de volgende resultaten op:

- De meeste individuele stoffen laten een vergelijkbaar rendement zien ten opzichte van de controle.
- De variaties in de resultaten voor het absolute verschil in verwijderingsrendementen bij de verschillende Fe:PAK verhoudingen zijn zodanig dat hier geen trend is vast te stellen.
- Bij de analyse van de monsters van de batch test met alleen ijzeroxiden is een fout opgetreden in de HPLC waardoor de resultaten niet betrouwbaar zijn.

2.3.3 CONCLUSIES ONDERZOEK

Uit het onderzoek zijn de volgende conclusies te trekken:

- De verwijdering van de gemeten microverontreinigingen met de Fe-PAK verbindingen Goethiet en Ferrihydriet zijn vergelijkbaar met de verwijdering met alleen PAK. Bij de Fe-PAK testen is tot 30% minder PAK gedoseerd.
- Er is geen aantoonbaar verschil in effect op de verwijdering van de individuele micro's bij de verschillende soorten Fe-PAK.
- Er is geen beter beeld verkregen van het werkingsprincipe van het Fe-PAK.

De impregnatie van het PAK met ijzeroxiden is in het onderzoek gedaan door middel van toevoeging van natronloog en verhitting tot 70°C. Het is mogelijk dat deze behandeling een effect heeft op de werking van het PAK. Het PAK dat als referentie is gebruikt is niet op deze manier behandeld. Om het kennishiaat over het effect van natronloog en verhitting tot 70°C te beantwoorden, is contact gelegd met een poederkoolleverancier. Deze vermoedde dat deze voorbehandeling geen invloed zal hebben op het PAK.

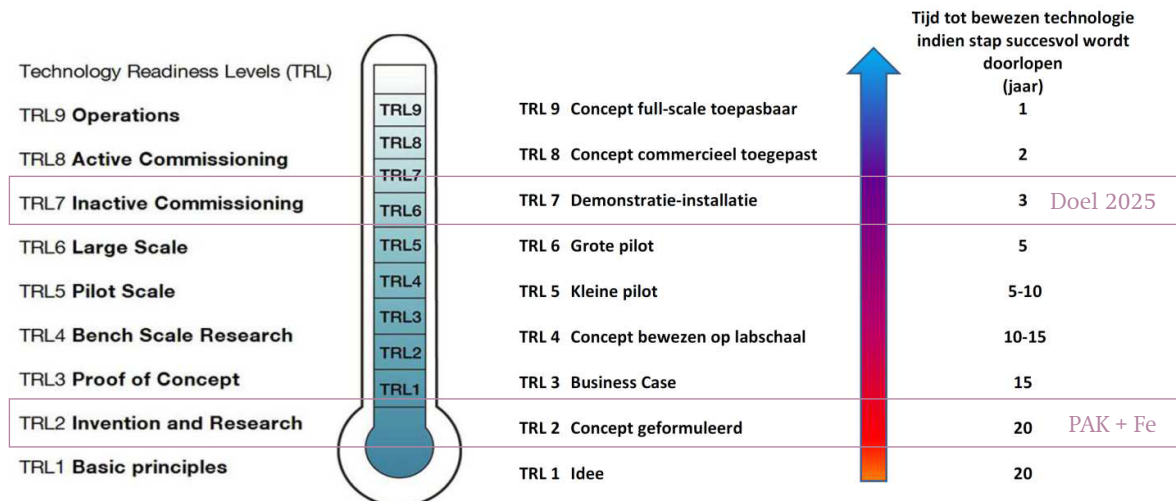
Dit is echter niet onderbouwd met referenties of literatuur, vandaar dat het een kennishiaat blijft, wat in een vervolg verder onderzocht en onderbouwd dient te worden.

2.4 HUIDIGE TECHNOLOGY READINESS LEVEL

Vanuit het innovatieprogramma is het van belang dat de technologie binnen 5-7 jaar op demo-schaal¹ kan worden toegepast (TRL van 7 in 2025). Voor het projectidee met Fe-PAK is een concept geformuleerd. Dit betekent dat de technologie aan het eind van het labonderzoek een technology readiness level (TRL) van 2 heeft.

¹ Onder demo-schaal wordt in dit innovatieprogramma verstaan: een fullscale toepassing voor zuiveringen kleiner dan 25.000 i.e. Voor zuiveringen groter dan 25.000 i.e. dient minimaal één straat van minimaal 25.000 i.e. te worden omgebouwd.

FIGUUR 2.5 TECHNOLOGIE READINESS LEVELS (TRL) EN PAK -FE TECHNOLOGIE



Het is pas mogelijk om te bepalen of met deze technologie TRL 7 binnen de gestelde termijn kan worden gehaald na:

- Uitwerking van de criteria.
- Navraag bij PAK leveranciers.
- Vervolgonderzoek naar de juiste samenstelling en dosering.

2.5 DIMENSIONERINGSGRONDSLAGEN

Uit het labonderzoek is naar voren gekomen dat een deel van het PAK vervangen kan worden door ijzeroxiden. Met dit Fe-PAK is een vergelijkbaar resultaat te behalen voor de verwijdering van microverontreinigingen als met 100% PAK.

Gezien de uitkomsten van het aanvullend laboratoriumonderzoek, zijn er (nog) geen kwantitatieve dimensioneringsgrondslagen te definiëren. Nader onderzoek is gewenst hiervoor.

Uit navraag bij een poederkoolleverancier, is naar voren gekomen dat zij op dit moment geen kant en klaar Fe-PAK kunnen leveren. Daarom is nu het uitgangspunt voor de uitwerking in hoofdstuk 3 en 4 dat het Fe-PAK op locatie van de rwzi gemaakt wordt. Er zal dan, zover nu bekend, gewerkt moeten worden met natronloog.

Dit zal op locatie gemengd moeten worden met Fe-verbindingen en het PAK. Het produceren van de Fe-PAK op de rwzi, heeft impact op veiligheid, investering en personele inzet.

De thema begeleidingscommissie poederkool heeft aangegeven dat deze variant daarom niet de voorkeur heeft. De voorkeur gaat uit naar directe levering door een poederkoolleverancier of de toepassing waarbij Fe-verbindingen en PAK direct in de beluchting worden gedoseerd en al daar Fe-PAK vormen. Of deze laatste toepassing praktisch mogelijk is en het beoogde resultaat oplevert, is nog niet bekend.

Kennishiaten zijn:

- Wat is de optimale Fe-PAK samenstelling?
- Wat is de optimale dosering?
- Wat is de beste praktische invulling voor menging en dosering Fe-PAK op de rwzi?
 - Is hier net als in het labonderzoek natronloog en een hogere temperatuur noodzakelijk?
 - En zo ja, hoeveel natronloog en welke temperatuur?
 - En zo ja, welk effect heeft het toepassen van natronloog op de PAK?
 - Is het mogelijk en zinvol om de Fe-verbinding inline of in dezelfde mengtank als voor PACAS met het PAK te mengen en vervolgens samen te doseren in de beluchting?
 - Is het mogelijk een leverancier te vinden die in de toekomst een kant en klare Fe-PAK kan leveren en in de nabije toekomst mee wil werken aan onderzoek hiernaar?

3

INPASSING IN NEDERLANDSE ZUIVERINGSPRAKTIJK

3.1 UITGANGSPUNTEN

Als uitgangspunten zijn de bevindingen uit hoofdstuk 2 met betrekking tot de PAK + Fe technologie gebruikt en gecombineerd met de waarden genoemd in het CO₂ footprint model (versie 5) en de richtlijn voor de haalbaarheidsstudie.

Vanwege de lage TRL is het niet mogelijk een accuraat beeld te schetsen voor de inpassing van deze techniek in de Nederlandse zuiveringspraktijk. Naarmate dit idee stijgt in TRL zullen nieuwe bevindingen en optimalisaties met betrekking tot de productie of toepassing van het Fe-PAK voor veranderingen in de toepassing zorgen. Daarom is in dit hoofdstuk uitgegaan van wat nu de meest realistische situatie lijkt.

3.2 EFFECT OP BEDRIJFSVOERING VAN DE RWZI

Het (voor zover bekende) effect op de bedrijfsvoering is gegeven in onderstaande tabel.

TABEL 3.1 EFFECT OP DE BEDRIJFSVOERING, GERELATEERD AAN DE REFERENTIESITUATIE

Behandelde hoeveelheid afvalwater	Net als PACAS, volledig debiet met een maximale Fe-PAK dosering
Slibproductie	Bij gelijke dosering van Fe-PAK in gewicht en volledige binding van het Fe aan het PAK, wordt ervan uitgegaan dat dit vergelijkbaar is met PACAS. Wanneer niet al het Fe gebonden is aan het PAK tijdens de vorming van Fe-PAK zal ijzerslib gevormd worden en zal hierdoor de slibproductie hoger zijn.
Spoelwaterverbruik en waswaterproductie	N.v.t. er is geen spoelwater nodig
In te zetten hulpstoffen en chemicaliën	Wanneer inline gemengd of op rwzi Fe-PAK geproduceerd wordt: Fe en NaOH, anders wordt een Fe-PAK product ingekocht. Voor de CO ₂ -footprint bepaling is nu uitgegaan van productie van Fe-PAK op de rwzi
Jaarlijks energieverbruik van apparatuur van de technologie/techniek	Voor de CO ₂ -footprint bepaling is nu uitgegaan van extra energieverbruik voor opwarming water om Fe-PAK te produceren op locatie. Wanneer de Fe-PAK elders gemaakt kan worden en als kan en klaar product wordt toegevoegd aan het proces, is het energieverbruik vergelijkbaar met referentie PACAS.
Overig verhoogd jaarlijks energieverbruik op de rwzi ten gevolge van toepassing van de techniek/technologie	N.v.t. slibverwerking gelijk aan PACAS (nagaan in model CO ₂)
Personeel	Vergelijkbaar met PACAS bij toepassing zonder natronloog en mengtank, dus bij vorming Fe-PAK in de beluchting of bij kant en klare levering door leverancier. Indien Fe-PAK op de rwzi geproduceerd wordt door toevoeging van natronloog en temperatuur, is de personele inzet hoger.

3.3 FYSIEKE INPASSING

Op dit moment is niet bekend of er leveranciers zijn die in de toekomst een kant en klaar Fe-PAK kunnen leveren. Daarom is er vooralsnog vanuit gegaan dat het Fe-PAK op locatie gemaakt zal moeten worden (zie paragraaf 2.5). Hiervoor dient de installatie op dezelfde manier uitgevoerd te worden als bij het gebruik van alleen PACAS met als toevoeging een opslagtank voor het NaOH, een verwarmingssysteem, een mengtank en een voorraadvat voor het geproduceerde Fe-PAK.

3.4 VOOR WELK TYPE RWZI'S GESCHIKT?

De toepassing is geschikt voor dezelfde zuiveringen als de referentietechnologie PACAS geschikt is. Er dient ruimte in de beluchting en slib(eindverwerking) te zijn voor het Fe-PAK en mogelijk ook voor extra ijzerslib.

4

BEOORDELING TECHNOLOGIE OP DE GESTELDE CRITERIA

In dit hoofdstuk is de technologie beoordeeld op de volgende aspecten:

- CO₂-footprint.
- Kosten.
- Verwijdering van microverontreinigingen op basis van de gidsstoffen Ministerie I&W.
- Vermindering ecotoxicologische risico's voor lozing van rwzi-effluent in het watermilieu.

Als referenties worden in basis drie andere technologieën aangehouden: PACAS, ozonisatie van rwzi-effluent met zandfiltratie en GAK. De techniek/technologie dient beter te scoren dan de referentie technologieën conform onderstaande Tabel 4.1. Omdat PAK + Fe een poederkool technologie is, zal de vergelijking plaatsvinden met PACAS.

TABEL 4.1 CRITERIA EN HUN WAARDEN VOOR DE REFERENTIE TECHNOLOGIEËN

	Eenheid	PACAS	Ozon + zandfilter	GAK
1. CO ₂ footprint	g CO ₂ / m ³ ¹	122	128	325
2. Kosten	€/m ³ ¹	0,05	0,17	0,26
3. Verwijderingsrendement gidsstoffen Min I&W	% ²	70-75%	80-85%	80-85%

¹ Per m³ behandeld rioolwater

² Verwijderingsrendement methode voor minimaal 7 van de 11 gidsstoffen: benzotriazol, clarithromycine, carbamazepine, diclofenac, metoprolol, hydrochloorthiazide, mengsel van 4- en 5-methylbenzotriazol, propranolol, sotalol, sulfamethoxazol, trimethoprim² Hierbij is het rendement bepaald op basis van het totale effluent (na extra technologie) ten opzichte van het influent van de rwzi

4.1 CO₂ FOOTPRINT

Een eerste indicatie van de CO₂ voetafdruk is gemaakt van de productiemethode en chemicaliën zoals uitgevoerd in het labonderzoek. De volgende kengetallen zijn gebruikt in deze analyse:

IJzer(III)chloride 40%	0,38	kg CO₂/kg
IJzersulfaat 100%	0,2	kg CO ₂ /kg
Natronloog, productiemix	0,67	kg CO ₂ /kg
IJzernittraat (afgeleid van FeCl ₃)	2,76	kg CO ₂ /kg Fe*
Aardgas	1,79	kg CO ₂ /Nm ³
Elektriciteit	0,53	kg CO ₂ /kWh
PAK	9,6	kg CO ₂ /kg

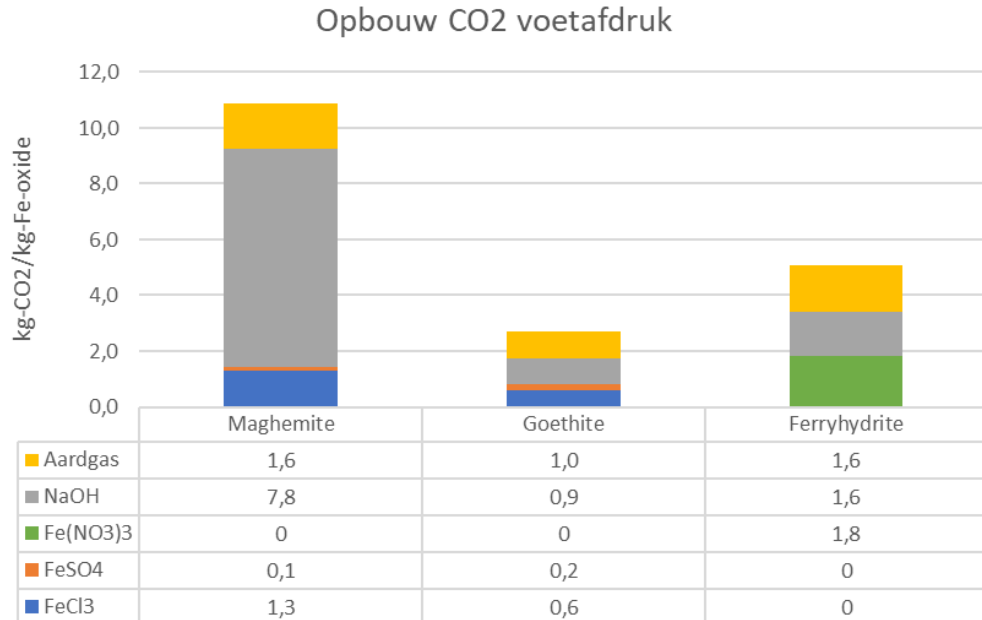
* Omdat er geen CO₂ footprint van ijzernittraat beschikbaar is, is de footprint van IJzer(III)chloride 40% omgerekend naar een waarde per kg Fe (100%). Deze waarde is ook voor ijzernittraat gebruikt.

- 2 in elk 24h of 48h debiets- of tijdsproportioneel monster, waarbij rekening is gehouden met verblijftijd van het water in de rioolwaterzuivering. Bij waarden onder de rapportagegrens heeft toepassing van de Volkert-Bakker methode 4 de voorkeur. Deze methode vergt echter veel inspanning om toe te passen. In plaats van deze methode kan ook worden gerekend met een waarde van 50% van de rapportagegrens. Bij discussie of een techniek voldoet aan de matrix en/of bij verschillende uitkomsten is de Volkert Bakker methode leidend.

De resultaten van deze analyse zijn weergegeven in Figuur 4.1. De CO₂ voetafdruk van goethiet en ferrihydriet (respectievelijk 2,7 en 5,1 kg-CO₂/kg) is aanzienlijk lager dan de voetafdruk van PAK (9,6 kg-CO₂/kg-PAK). De CO₂ voetafdruk van maghemiet is met 10,9 kg-CO₂/kg net iets hoger dan die van alleen PAK.

FIGUUR 4.1

OPBOUW VAN DE CO₂ VOETAFDRIJK VOOR HET PRODUCTIEPROCES EN GRONDSTOFFEN VAN MAGHEMITE, GOETHITE EN FERRYHYDRITE



Wanneer gekeken wordt naar de opbouw van de CO₂ voetafdruk valt op:

- Dat natronloog een groot deel van de totale CO₂ last bepaald. De reden dat maghemiet een hogere CO₂ voetafdruk heeft komt door het relatief hoge natronloog verbruik ten opzichte van de andere ijzeroxiden.
- Het soort en de benodigde hoeveelheid ijzerzout dat wordt gebruikt in het proces heeft invloed op de totale voetafdruk. FeCl₃ heeft ongeveer een 5 keer hogere CO₂ last dan het gebruik van FeSO₄.
- Naast het natronloog en het type ijzerzout heeft ook de verwarming van het proceswater een aanzienlijke impact op de CO₂ voetafdruk.

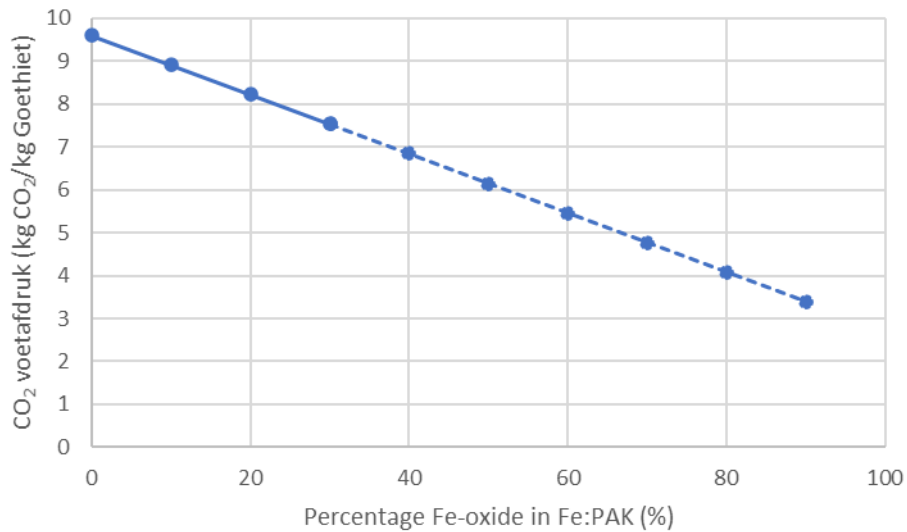
Dit geeft weer dat bij opschaling van de productie op labschaal naar een grotere schaal of industriële schaal ruimte is voor optimalisatie. Er dient opgemerkt te worden, dat de methode voor het maken van de Fe-PAK verbindingen nog op geen enkele wijze is geoptimaliseerd, waardoor het aannemelijk is dat de hier weergegeven CO₂ footprint negatiever is dan die van een variant die in de praktijk uitgevoerd zal worden.

De CO₂ voetafdruk van maghemiet is met 10,9 kg-CO₂/kg-maghemiet hoger dan die van alleen PAK (9,6 kg-CO₂/kg-PAK). Goethiet en ferrihydriet zijn met respectievelijk 2,7 en 5,1 kg-CO₂/kg aanzienlijk lager dan alleen PAK. Dit houdt dus in dat de CO₂ voetafdruk van PAK verlaagd wordt wanneer een deel ervan vervangen wordt door een Fe-oxide. Hoe de verhouding Fe:PAK de CO₂ voetafdruk beïnvloedt is weergegeven in Figuur 4.2.

In deze figuur is goethiet weergegeven, aangezien dit het Fe-oxide is dat de beste verwijderingsresultaten heeft laten zien en de laagste CO₂ voetafdruk heeft.

De figuur laat zien dat bij een vervanging van 30% van het PAK met goethiet de totale CO₂ voetafdruk met ruim 20% (2,1 kg) is verlaagd.

FIGUUR 4.2 EFFECT VAN DE GOETHIET:PAK VERHOUDING OP DE CO₂ VOETAFDruk

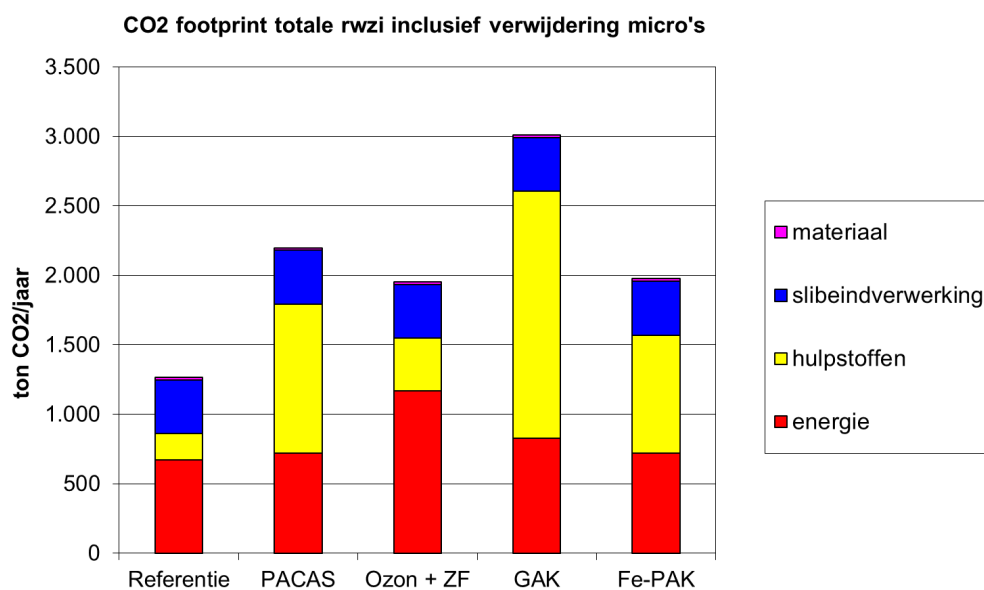


De CO₂-footprint is ook berekend conform het model 'CO₂-footprint rwzi's micro's 100.000 i.e., versie 5'. De resultaten van het model zijn weergegeven in Tabel 4.2 en Figuur 4.3. Uit de resultaten blijkt dat Fe-PAK 24% minder CO₂ uitstoot per m³ behandeld afvalwater. Op jaar-basis resulteert dat in 222 ton minder CO₂ uitstoot.

TABEL 4.2 CO₂-FOOTPRINT VOOR DE VERWIJDERING VAN MICROVERONTREINIGINGEN BIJ VERSCHILLENDE TECHNOLOGIEËN

Parameter	Eenheid	PACAS	Ozon + zandfiltratie	GAK	Fe-PAK
CO ₂ -footprint totaal	ton CO ₂ /jaar	2.198	1.953	3009	1976
Behandeld water	m ³ /jaar	7.665.000	5.365.500	5.365.500	7.665.000
CO ₂ -footprint relatief	gCO ₂ /m ³ behandeld	122	128	325	93

FIGUUR 4.3 CO₂ -FOOTPRINT VAN DE GEHELE RWZI INCLUSIEF DE VERWIJDERING VAN MICROVERONTREINIGINGEN



4.2 KOSTEN

Omdat er op basis van de huidige kennis geen goede dimensionering van de benodigde installatie voor de toepassing van Fe-PAK mogelijk is, is in deze paragraaf gekeken naar de verhouding van de verbruikskosten voor PAK in relatie tot Fe-PAK. Vervolgens is een verkenning gedaan hoe groot de ruimte is voor een investering om uiteindelijk op vergelijkbare kosten uit te komen als PACAS (€ 0,05 /m³ behandeld).

Voor de berekening van de verbruikskosten voor het productieproces van maghemiet, goethiet en ferrihydriet zijn de volgende kengetallen gebruikt:

IJzer(III)chloride	0,87	€/kg-Fe
Ijzersulfaat	0,51	€/kg-Fe
Natronloog	0,30	€/kg
IJzernitraat	0,87	€/kg-Fe*
Elektriciteit	0,1	€/kWh
Aardgas	0,814	€/Nm ³
PAK	2,00	€/kg

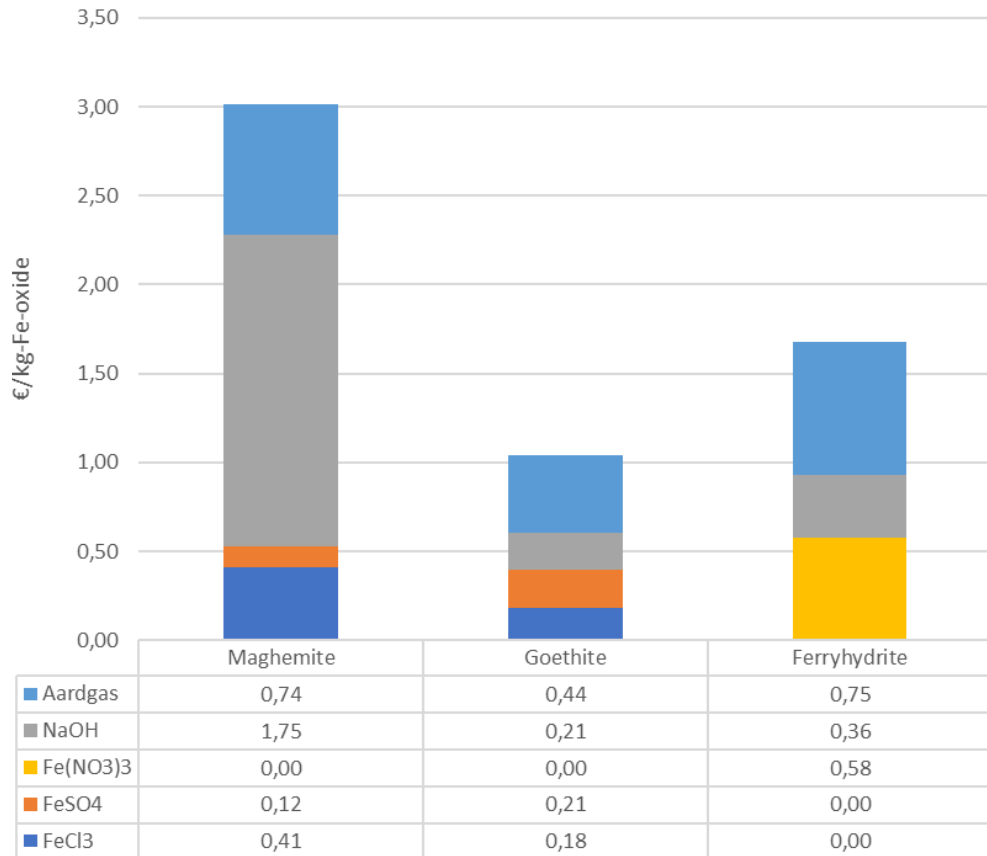
* Omdat er geen kostenkental voor ijzernitraat beschikbaar is, is dit gelijk gesteld aan de kosten voor IJzer(III)chloride.

De resultaten van de kosten analyse zijn weergegeven in Figuur 4.4. De productiekosten (op basis van verbruikskosten) voor goethiet en ferrihydriet zijn aanzienlijk lager dan de prijs voor PAK. Maghemiet is juist 1,5 zo duur dan het PAK (2 € /kg).

Wat opvalt aan de opbouw van de kosten is het aandeel dat natronloog heeft op de kosten van maghemiet. Voor goethiet en ferrihydriet heeft de opwarming van het water het grootste aandeel in de kosten. Dit geeft weer dat bij opschaling van deze labschaal productie de meeste winst valt te behalen in optimalisatie van het energie- en natronlooggebruik.

FIGUUR 4.4

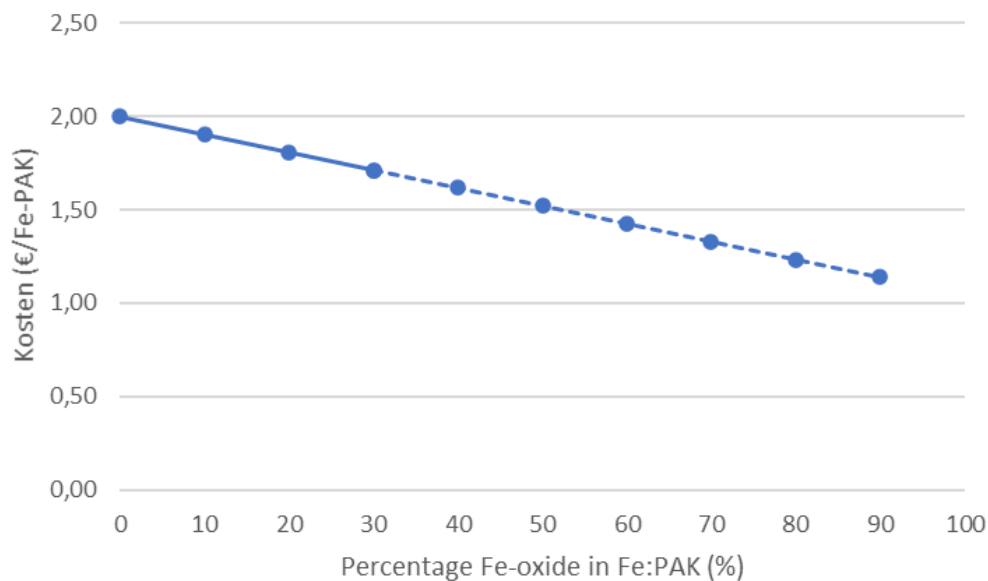
OPBOUW VERBRUIKSKOSTEN VOOR DE PRODUCTIE VAN MAGHEMITE, GOETHITE EN FERRYHYDRITE



De productie kosten voor maghemiet is met 3,01 €/kg product hoger dan de inkoop kosten van alleen PAK (2 € /kg). Goethiet en ferrhydriet zijn met respectievelijk 1,04 en 1,68 €/kg product aanzienlijk lager dan alleen PAK. Dit houdt dus in dat de kosten van PAK verlaagd wordt wanneer een deel ervan vervangen wordt door een Fe-oxide. Hoe de verhouding Fe:PAK de kosten beïnvloedt is weergegeven in Figuur 4.5. In deze figuur is goethiet weergegeven, aangezien dit het Fe-oxide is dat de beste verwijderingsresultaten resultaten heeft laten zien en de laagste productie kosten heeft. De figuur laat zien dat bij een vervanging van 30% van het PAK met goethiet de totale verbruikskosten met € 0,29 is verlaagd. Deze berekening is exclusief de benodigde investeringskosten.

FIGUUR 4.5

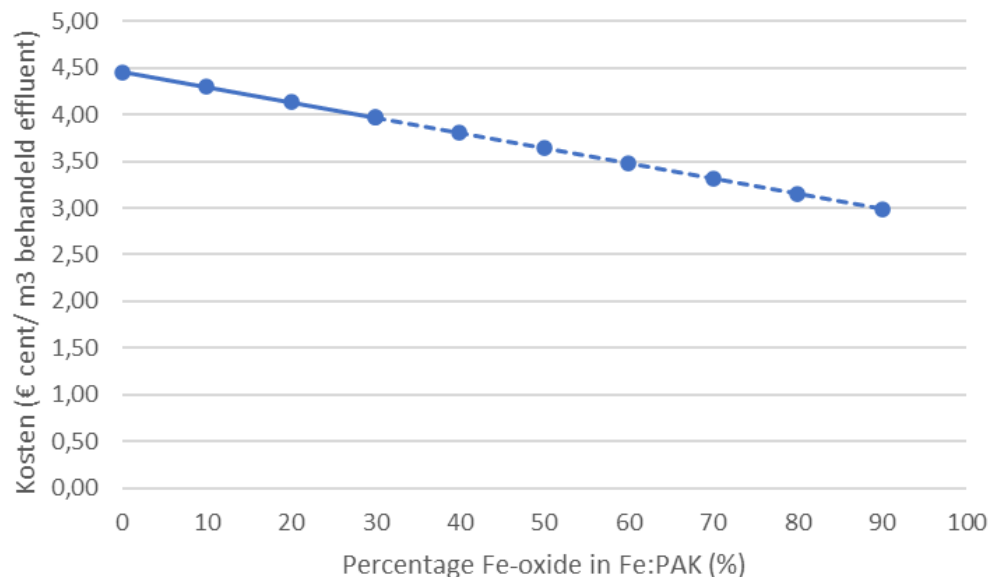
EFFECT VAN DE FE:PAK VERHOUDING BIJ GEBRUIK VAN GOETHIET OP DE VERBRUIKSKOSTEN PER KILO FE-PAK



Voor het bepalen van de ruimte voor een investering, waarbij de totale kosten vergelijkbaar zijn met PACAS (€ 0,05 /m³_{behandeld}), is gebruik gemaakt van de kostenberekening uit het STOWA rapport 'STOWA 2018-02 PACAS - Poederkooldosering In Actiefslib Voor Verwijdering Van Microverontreinigingen'. Deze kostenberekening is gemaakt voor de totale kosten per kubieke meter behandeld effluent, bij vier doseerverhoudingen en twee rwzi capaciteiten. Bij een dosering van 20 mg PAK/l zijn de kosten 4,5 eurocent voor een rwzi van 100.000 i.e. In dit rapport is tevens toegelicht dat de kosten voor aanschaf van actiefkool 75% van de jaarlijkse kosten bedraagt. Bij het gebruik van Fe-PAK kan 30% van de gebruikte PAK vervangen worden met het Fe-oxide Goethiet.

FIGUUR 4.6

EFFECT VAN DE FE:PAK VERHOUDING BIJ GEBRUIK VAN GOETHIET OP DE OPERATIONELEKOSTEN IN EUROCENT PER KUBIEKE METER BEHANDELD EFFLUENT



Het effect van de verhouding Fe:PAK op de totale kosten in eurocent per kubieke meter behandeld effluent is weergegeven in Figuur 4.6. Wanneer PACAS met 30% wordt vervangen door het ijzeroxide Goethiet worden de kosten met 0,49 eurocent per kubieke meter behandeld effluent verminderd. Op jaarbasis betekent dit een besparing van ongeveer € 37.000,00.

De besparing op grondstoffenverbruik betekent dat wanneer de kapitaalkosten en onderhoudskosten die volgen uit de aanvullende investering voor het maken van het Fe-PAK op de rwzi, lager zijn dan € 37.000,00, er een besparing is ten opzichte van PACAS. Ter vergelijking, de investering van € 800.000,00 voor PACAS voor een rwzi van 100.000 i.e. zorgt voor € 76.000,00 aan kapitaal- en onderhoudskosten. Bij een aanvullende investering van € 390.000,00 voor Fe-PAK betekent dit gelijke jaarlijkse kosten als PACAS. Op basis van expert judgement, is uitgegaan dat dit bedrag niet toereikend is voor de aanpassingen voor Fe-PAK op een rwzi (zoals Fe-doseerinstallatie, natronloogdosering, verwarming en een mengtank).

Dit betekent dat de kosten voor de toepassing van Fe-PAK op de rwzi zelf naar verwachting hoger zijn dan PACAS. Ter illustratie, wanneer de kosten stijgen met 0,01 of 0,02 €/m³_{behandeld} tot 0,06 en 0,07 €/m³_{behandeld}, is de ruimte voor de extra investering respectievelijk ongeveer 1,2 en 2 miljoen euro,

Een andere invalshoek is dat bij kant en klare levering door een leverancier, de investering op de rwzi min of meer gelijk is aan de PACAS technologie, maar dat de kosten voor het product Fe-PAK naar verwachting hoger zijn dan de kosten die nu in paragraaf 0 zijn berekend. Zolang de kosten voor het product Fe-PAK onder de prijs van PAK blijft, betekent dit dat de kosten gelijk of lager zijn dan PACAS. Wanneer de leverancier een hogere prijs rekent dan de prijs van regulier PAK, zijn de kosten hoger.

4.3 VERWIJDERINGSRENDEMENTEN GIDSSTOFFEN

Het verwijderingsrendement voor deze technologie is naar verwachting vergelijkbaar met PACAS, zie paragraaf 2.3.

4.4 EFFECT OP ECOTOXICOLOGISCHE RISICO'S EN BIJPRODUCTEN

Er zijn geen ecotoxicologische testen uitgevoerd. Het effect op de ecotoxicologie voor deze technologie is naar verwachting vergelijkbaar met PACAS.

Wellicht is het mogelijk om met het Fe-PAK ook extra P te verwijderen. Dit zal nader bevestigd moeten worden in aanvullend onderzoek.

4.5 CONCLUSIES CRITERIA

In Tabel 4.3 is de PAK +Fe toegevoegd aan de referenties en hun waarde voor de drie criteria uit Tabel 4.1. Hieruit is af te leiden dat Fe-PAK een betere CO₂ footprint en hogere of gelijke kosten heeft ten opzichte van de referentietechnologie PACAS. Uit de resultaten van het onderzoek is gebleken dat het verwijderingsrendement van Fe-PAK vergelijkbaar is met de referentietechnologie PACAS. Mogelijk is er een voordeel op P-verwijdering te behalen.

TABEL 4.3 CRITERIA EN HUN WAARDEN VOOR DE REFERENTIE TECHNOLOGIEËN

	Eenheid	PACAS	Ozon + zandfilter	GAK	Fe-PAK
1. CO2 footprint	g CO ₂ /m ³ _{behandeld}	122	128	325	93
2. Kosten	€/m ³ _{behandeld}	0,05	0,17	0,26	0,05-0,07
3. Verwijderingsrendement gidsstoffen Min I&W	%*	70-75%	80-85%	80-85%	70-75%

* Rendement is totale effluent (na extra technologie) ten opzichte van het influent van de rwzi

4.6 CONCLUSIE VERVOLGONDERZOEK

Op basis van de resultaten uit het labonderzoek en deze haalbaarheidsstudie is het Fe-PAK een technologie gebleken met potentie. De CO₂ footprint is lager, het verwijderingsrendement is vergelijkbaar en de kosten iets hoger. Daarom wordt geadviseerd het huidige verkennend labonderzoek aan te vullen met een meer kwalitatief labonderzoek.

Thema's in dit vervolgonderzoek kunnen zijn:

- Fe-PAK met lage kosten en CO₂ footprint

Uit de kostenberekening is gebleken dat het gebruik van natronloog en het verwarmen van de oplossing de grootste kostenpost is. Tevens hebben deze twee factoren ook een grote invloed op de CO₂ footprint. Het doel van dit aanvullende labonderzoek is dan ook om te achterhalen of het mogelijk is een Fe-PAK te produceren waarbij minder natronloog toegepast hoeft te worden en niet zulke hoge temperaturen nodig zijn.

- Fe en PAK doseren zonder voorbehandeling

Omdat er in de zuivering ook ijzeroxides gevormd worden en het niet duidelijk is welk werkingsprincipe dominant is, is het aan te bevelen om te kijken of het mogelijk is om Fe en PAK los te doseren in de AT. Wellicht is het mogelijk dit op labschaal na te bootsen, anders zou dit bij een demo/full scale toepassing van PACAS kunnen worden getest.

- Fe-PAK van leverancier in plaats van zelf produceren

Het produceren van Fe-PAK heeft niet de voorkeur voor waterschappen. De voorkeur gaat uit naar directe levering door een poederkoolleverancier of de toepassing waarbij Fe-verbindingen en PAK direct in de beluchting worden gedoseerd en al daar Fe-PAK vormen. Het verkennen van de interesse van poederkoolleveranciers om Fe-PAK te produceren kan onderdeel zijn van vervolgonderzoek.

- Effect van gangbare DOM-concentraties in de beluchtingstank van de rwzi

In dit onderzoek is geen correctie gedaan voor de concentratie organische stof. In de praktijk zal ook organische stof aan het PAK binden. Om het effect van de ijzeroxiden in kaart te brengen dient dit hier ook rekening mee gehouden te worden. Bijvoorbeeld door monsters uit de beluchting te gebruiken in plaats van uit het influent en niet te spiken zodat de verhouding DOM en microverontreinigingen gelijk is aan de praktijksituatie.

- Effect van natronloog en verhitting tot 70°C op PAK

Rekening houden met mogelijk effect van natronloog op PAK bij productie Fe-PAK indien de rendementen worden vergeleken met 'gewone' PAK zonder natronloogbehandeling.

- 'Bijvangst' op P-verwijdering

Is er additionele P verwijdering bij het gebruik van Fe-PAK.

- Praktisch analytisch
 - Duplo's
Er is nu een grote verscheidenheid aan Fe-PAK verbindingen en samenstellingen gemaakt en alles in enkelvoud getest. Het is aan te bevelen om met één of twee van deze verbindingen de experimenten te herhalen om vast te stellen of vergelijkbare resultaten ontstaan.
 - Alle gidsstoffen
Het meenemen van het totale pakket van de gidsstoffen is noodzakelijk.

De overkoepelende begeleidingscommissie heeft geoordeeld dat op basis van het haalbaarheidsonderzoek de technologie niet overtuigend beter presteert op de gestelde criteria dan de genoemde referentietechnieken. Daarnaast bevindt de technologie zich nog in een te lage Technologie Readiness Level om zonder een partner (zoals een leverancier) aanvullend labonderzoek in te zetten. Daarom krijgt deze haalbaarheidsstudie geen vervolg. Bij aantoonbare toekomstige verbeteringen wordt echter niet uitgesloten dat deze beslissing kan worden heroverwogen.

BIJLAGE 1

GEBRUIKTE LITERATUUR

Clevering-Loeffen, P. (2019). *Werkingsprincipe en labonderzoek PACAS en Fe-dosering*.

Gu, B., Schmitt, J., Chen, Z., Liang, L., & McCarthy, J. F. (1994). Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models. *Environmental science & technology*.

Kumar, P. (2018). *Phosphate recovery from wastewater via reversible adsorption- PhD-thesis*.

Liu, W. (2018). *Micropollutant removal of pharmaceuticals in water by powdered-activated carbon loaded with iron-oxides - PhD-thesis*.

Mulder, M. (2019). *Richtlijnen haalbaarheidsstudie innovatieprogramma microverontreinigingen uit afvalwater, versie 2*.

Oliveira, L. R. (2002). *Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water*.

Park, H.-S., Koduru, J. R., Choo, K.-H., & Lee, B. (2015). Activated carbons impregnated with iron oxide nanoparticles for enhanced removal of bisphenol A and natural organic matter. *Journal of Hazardous Materials*, 315-324.

Solis, D. (2020). *Micropollutant removal of pharmaceuticals in water by powdered-activated carbon, loaded with iron oxides*.

STOWA. (2018-02). *Poederkooldosering in actiefslib voor de verwijdering van microverontreinigingen; onderzoek naar de effectiviteit en efficiëntie op de RWZI Papendrecht*.

BIJLAGE 2

PRODUCTIE FE-PAK IN LABONDERZOEK

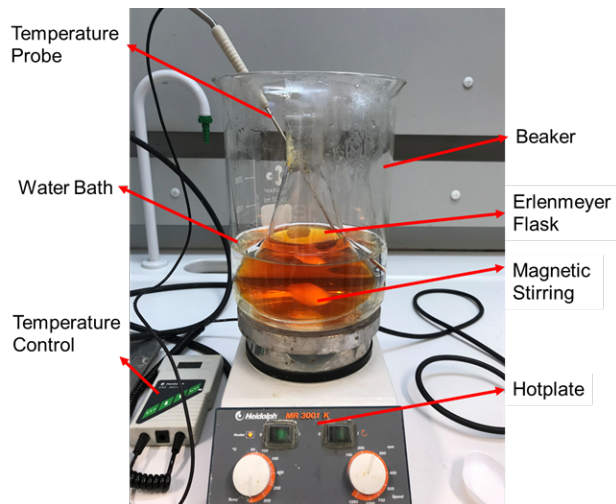
Het PAK (WP235 van Calgon Carbon, U.S.) is gewassen met gedemineraliseerd water en gedurende 3 uur gedroogd in een oven bij 105 °C.

In een erlenmeyer in een warm water bad van 70°C zijn Fe-verbindingen, natronloog en het PAK samengevoegd in de verhoudingen zoals gegeven in onderstaande tabel B.1. De contacttijd met het PAK was 1 uur. Een foto van de lab opstelling is opgenomen in figuur B.1.

TABEL B.1 GEBRUIKTE INGREDIËNTEN VOOR PRODUCTIE VAN IJZEROXIDEN

Maghemite		Goethite		Ferryhydrite	
FeCl ₃	1,37 g/g Maghemite	FeCl ₃	0,61 g/g Goethite	FeCl ₃	2,87 g/g Ferryhydrite
FeSO ₄	0,62 g/g Maghemite	FeSO ₄	1,14 g/g Goethite	FeSO ₄	1,19 g/g Ferryhydrite
NaOH	5,84 g/g Maghemite	NaOH	0,70 g/g Goethite		
Water		Water		Water	
Volume	0,5 l	Volume	0,5 l	Volume	0,5 l
temperatuur	70 °C	temperatuur	70 °C	temperatuur	70 °C

FIGUUR B.1: LAB OPSTELLING VOOR DE PRODUCTIE VAN FE-PAK (BRON: (SOLIS, 2020))



Vervolgens is de inhoud uit de erlenmeyers gecentrifugeerd bij 3600 RPM op kamertemperatuur (20°C) gedurende 20 minuten. Het product is vervolgens gewassen met gedemineraliseerd water en opnieuw gecentrifugeerd. Dit proces van centrifugeren en wassen is driemaal herhaald om ongewenste bijproducten te verwijderen. Ten slotte is het product gedroogd gedurende 5 uur bij 105 °C.

BIJLAGE 3

RESULTATEN WUR

monsternaam	Timethoorn		Mietpolder		Benzotrazool		4&5-methyl-Benzotrazool		Proparaboli		Sulfa methaxaol		Carbamezapine		Dicliclac		Totaal							
	concentratie	verwijdering	concentratie	verwijdering	concentratie	verwijdering	concentratie	verwijdering	concentratie	verwijdering	concentratie	verwijdering	concentratie	verwijdering	concentratie	verwijdering	concentratie	verwijdering						
ug/l	%	ug/l	%	ug/l	%	ug/l	%	ug/l	%	ug/l	%	ug/l	%	ug/l	%	ug/l	%	ug/l	%					
Mix 4 used	1023,18	88	1023,18	14,9	1023,18	1023,18	1023,18	1023,18	1023,18	1023,18	1023,18	1023,18	1023,18	1023,18	1023,18	1023,18	1023,18	1023,18	1023,18					
Control	474,19	53,7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
A1	672,15	34,3	-19,4	11,9	90,6	-1,4	37,98	96,5	0,2	100	64,05	93,9	6,2	14,55	98,6	-0,1	50,44	96,3	-2,6	934	88,9	-2,1		
A2	595,1	41,8	-11,9	14,6	67,1	93,4	-2,6	32,46	97	0	100	54,4	96,1	0	52,15	95,1	-2,8	63,2	90,1	-0,9	90,1	-0,9		
A3	513,26	49,8	-3,9	28,6	97,4	-2,6	44,46	95,9	-0,4	0	86,62	91,8	4,1	22,86	97,8	-0,9	53,82	94,9	-3	843	90	53,82		
B1	394,23	62,4	8,7	0	59,57	94,2	0	32,12	97,1	0,8	0	63,27	94	11,21	98,9	0,2	48,79	98,4	-2,5	599	92,9	1,9		
B2	407,66	60,2	6,5	0	62,04	92	-0,2	47,02	95,7	-0,6	0	116,39	89	1,3	22,58	97,8	-0,9	38,89	96,3	-1,6	715	91,5	0,5	
B3	396,61	61,2	7,5	39,34	96,2	-3,8	51,85	98	2,8	0	24,03	97,7	0	7,44	96,3	0,6	0	100	2,1	945	93,5	2,5		
C1	378,39	63	9,3	0	100	0	74,97	92,7	0,5	0	87,53	91,7	4	22,01	97,8	-0,9	45,63	96,7	-2,2	656	92,2	1,2		
C2	349,54	65,8	12,1	0	100	0	32,43	97	-0,7	0	88,19	91,6	3,9	8,13	99,2	0,5	20,19	98,1	0,2	562	93,3	2,3		
C3	557,4	45,5	-8,2	-3,3	70,85	93,1	35,16	96,8	0,5	0	57,73	94,5	6,8	15,02	98,5	-0,2	51,49	95,2	-2,7	822	90,2	-0,7		
Mix 4 used	1024,03	81,6	1024,03	43	1024,03	1024,03	1024,03	1024,03	1024,03	1024,03	1024,03	1024,03	1024,03	1024,03	1024,03	1024,03	1024,03	1024,03	1024,03	1024,03	1024,03	1024,03	1024,03	1024,03
Control	584,85	42,9	0	892,47	11	0	897,67	15,4	0	436,61	56,5	0	982,09	8,8	0	1284,96	9,3	0	6009	21	0	0	0	
A1	639,22	37,6	-5,3	910,35	9,2	-1,8	894,5	15,7	0,3	536,96	46,5	-10	1014,01	5,8	-3	1305,82	7,8	-1,5	6231	18,1	-2,9	-2,9		
A2	723,16	29,4	-3,3	909,81	9,3	-1,7	895,58	15,6	0,2	445,08	56,6	-0,9	982,01	8,8	0	1296,88	8,4	-0,9	6169	18,9	-2,1	-2,1		
A3	675,43	34	-8,9	873,84	12,9	1,9	851,89	19,7	4,3	542,41	45,9	-0,6	962,76	10,6	1,8	1296,28	8,5	-0,8	6108	19,7	-0,3	0,3		
B1	611,09	40,3	-2,6	904,9	9,8	-1,2	894,81	18,5	3,1	448,23	56,3	-1,2	985,28	8,5	-0,3	1296,24	10,6	1,3	5985	21,3	0,3	0,3		
B2	704,09	31,2	-11,9	903,16	9,9	-1,1	887,63	16,3	0,9	456,88	54,4	-2,1	1000,6	7,1	-1,7	1276,26	9,9	0,6	6154	19,1	-1,8	-1,8		
B3	679,69	33,6	-9,3	881,89	12,1	1,1	866,02	19,3	3,9	460,79	54,1	-2,4	983,7	8,7	-0,1	1265,16	10,7	1,4	6017	20,9	-0,1	-0,1		
C1	700,24	28,7	-4,2	907,54	9,5	-1,5	888,26	16,3	0,9	498,79	57,3	0,8	1000,2	7,1	-1,7	1291,98	9,5	0,2	6157	19,3	1,2	1,2		
C2	714	30,5	-5,8	893,36	9,8	-1,6	886,56	15,8	0,4	463,43	57,5	-0,6	924,91	9,7	0,5	1297,07	9,1	0,2	6139	19,3	1,2	1,2		
C3	682,02	32,4	8,3	896,27	13,8	2,4	867,77	19,2	3,6	445,65	59,5	-1	985,26	8,2	-0,6	1289,69	10,4	1,1	6219	20,9	-0,1	-0,1		
Mix 4 used	989,36	81,6	0	576,49	43	0	327,99	67,8	0	954,65	59,5	0	984,89	12,9	0	1296,24	41,2	0	3049	8,7	0	0		
Control	183,98	75,4	5,2	633,6	37	6	424,77	59,3	0,5	0	100	26,4	1,3	485,95	49,8	-3,3	796,22	31,7	7,5	3476	52,9	5,8		
A1	187,87	81,2	-0,4	573,96	42,9	-0,1	380,91	61,6	-5,2	0	100	17,62	2,6	4,2	430,08	56,7	-5,4	822,22	39,5	-1,7	3146	57,3	-1,4	
A2	192,94	80,7	-0,9	593,96	46,3	3,3	389,14	67,7	-0,1	0	100	746,3	28,9	3,8	424,27	57,3	-4,8	834,85	39,5	-2,7	3067	58,4	-0,3	
B1	164,88	83,5	1,9	504,82	49,8	6,8	270,57	73,4	5,6	0	100	713,15	32	6,9	331,95	66,5	4,5	795,61	41,4	0,2	2781	62,3	3,6	
B2	190,89	80,9	-0,7	591,09	41,3	-1,7	390,99	64,6	-3,2	0	100	748,68	28,7	3,6	404,97	69,2	-2,9	804,97	40,7	-0,5	3102	58	4,7	
B3	1281,9	87,4	5,8	480,7	52,2	9,2	274,53	73	5,2	0	100	730,74	30,4	5,3	355,52	64,2	2,1	774,08	43	1,8	2742	62,8	4,1	
C1	160,62	83,9	2,3	547,75	45,6	2,8	343,66	66,2	-1,6	0	100	687,89	26,8	1,7	389,96	60,8	-1,3	768,64	43,4	2,2	2979	59,5	0,9	
C2	170,89	82,9	1,3	589,11	43,4	0,4	327,37	67,8	0	0	100	756,21	27,9	2,8	373,19	62,5	4	792,43	41,7	0,5	2989	69,8	0,8	
C3	130,81	86,9	5,3	465,02	54	11	270,97	73,4	5,6	0	100	706,8	32,6	7,5	346,16	65,2	3,1	764,14	43,7	2,5	2682	63,7	5,0	

Legenda

- 10% < verwijdering lv' control < -10%
- 5% < verwijdering lv' control < -5%
- 5% < verwijdering lv' control < 5%
- 10% < verwijdering lv' control < 10%