



Ministerie van Infrastructuur  
en Waterstaat

stowa

# VERKENNING INZET ZEOLIETEN IN WASMIDDELEN TEN BEHOEVE VAN HET VERWIJDEREN VAN MICROVERONTREINIGINGEN UIT AFVALWATER



RAPPORT

2022

32

VERKENNING INZET ZEOLIETEN IN WASMIDDELEN TEN BEHOEVE VAN  
HET VERWIJDEREN VAN MICROVERONTREINIGINGEN UIT AFVALWATER

**RAPPORT**

2022

**32**

ISBN 978.90.5773.971.2



[stowa@stowa.nl](mailto:stowa@stowa.nl) [www.stowa.nl](http://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](http://www.stowa.nl)

# COLOFON

UITGAVE Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer  
Postbus 2180  
3800 CD Amersfoort

AUTEURS Patricia Clevering-Loeffen (Sweco)

Met dank aan Yasmina Doekhi-Bennani voor het uitvoeren van de lab analyses bij TUDelft.

## BEGELEIDINGSCOMMISSIE

Cora Uijterlinde (STOWA)  
Mirabella Mulder (Mirabella Mulder Waste Water Management)  
Gerard Rijs (Rijkswaterstaat Water, Verkeer en Leefomgeving)  
Ruud Schemen (Waterschap De Dommel)  
Annemarie Kramer (Waterschap Rijn en IJssel)  
Manon Bechger (Waternet)  
Marlies Verhoeven (Hoogheemraadschap De Stichtse Rijnlanden)  
Coen de Jong (Witteveen + Bos)  
Roberta Hofman (KWR)  
Joost van den Bulk (Tauw)

FOTO OMSLAG iStock  
DRUK Kruyt Grafisch Adviesbureau bv  
STOWA STOWA 2022-32  
ISBN 978.90.5773.971.2

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

## **ZEOLIET VOOR VERWIJDERING VAN MICROVERONTREINIGINGEN NIET GESCHIKT VOOR GEBRUIK IN WASMIDDELEN**

Het ministerie van Infrastructuur en Waterstaat (I&W), 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 'Overige adsorptie'.

In het kader van het IMPV is de haalbaarheid beoordeeld of het mogelijk is om zeolieten in wasmiddelen niet alleen in te zetten voor het verlagen van de hardheid van het water, maar ook te laten functioneren voor het verwijderen van microverontreinigingen. Hiermee zouden zeolieten meewerken in de verwijdering van microverontreinigingen via de afvoer van het waswater naar het riool en zou de verwijdering op rwzi's eenvoudiger of goedkoper kunnen.

Uit de beoordeling blijkt dat de zeolieten in wasmiddelen andere eigenschappen hebben dan die gebruikt kunnen worden voor de verwijdering van medicijnresten. Een mogelijk 'combinatie' zeoliet liet in labonderzoek een goede verwijdering zien van sulfamethoxazool, maar een matige verwijdering van calcium. Daarom is de verwachting dat dit zeoliet geen interessante vervanging is van het nu gebruikte zeoliet in wasmiddelen.

Joost Buntsma  
Directeur STOWA

# SAMENVATTING

Voor het onderzoeksprogramma microverontreinigingen uit afvalwater van STOWA is een haalbaarheidsstudie uitgevoerd door Sweco Nederland B.V.. In dit onderzoek is antwoord gezocht op de vraag of het mogelijk is om zeolieten in wasmiddelen niet alleen in te zetten voor het verlagen van de hardheid van het water, maar ook te laten functioneren voor het verwijderen van microverontreinigingen. Hiermee zouden zeolieten meewerken in de verwijdering van microverontreinigingen via de afvoer van het waswater naar het riool en zou de verwijdering op rwzi's eenvoudiger of goedkoper kunnen.

Deze haalbaarheidsstudie heeft tot **doel** om te beoordelen of het zinvol is om een vervolgfase in te gaan voor de verwijdering van medicijnresten door middel van zeolieten in wasmiddel in de vorm van een labonderzoek. Een vervolgfase wordt zinvol geacht wanneer de nieuwe technologie beter scoort dan de referentietechnologie op een of meer van de criteria verwijderingsrendement, CO<sub>2</sub>-footprint en/of kosten.

Uit **literatuuronderzoek** blijkt:

- In wasmiddelen zitten zeolieten om het water te ontharden. Zij functioneren als kationenwisselaar om calcium uit het water te halen, zodat de oppervlakte-actieve stoffen efficiënter hun werk kunnen doen.
- Zeolieten bestaan in basis uit een aluminium kation (Al<sup>3+</sup>) en/of silicium kation (Si<sup>4+</sup>) omringd door vier zuurstof anionen (O<sup>2-</sup>). Het Si/Al gehalte varieert en daarmee ook de lading en de mate van hydrofobiciteit ('waterafstotendheid') van het zeoliet.
- De zeolieten in wasmiddelen hebben bij voorkeur een zo laag mogelijk Si/Al gehalte om zo goed mogelijk als kation-ionenwisselaar te fungeren.
- De zeolieten uit wasmiddelen hebben op de rwzi een positief effect door kationenwisseling met ammonium of een chemische binding van fosfaat.
- Voor de verwijdering van microverontreinigingen is een hoog Si/Al ratio gewenst, omdat deze zeolieten hydrofoob zijn. Adsorptie wordt bepaald door de eigenschappen van het zeoliet en de eigenschappen van de microverontreiniging.

Op basis van de literatuur blijkt dat de zeolieten in wasmiddelen niet dezelfde zijn als die geschikt/benodigd zijn voor de verwijdering van microverontreinigingen.

Uit onderzoek van TU Delft kwam een zeoliet naar voren wat in staat is om ammonium en medicijnresten te verwijderen. Dit zeoliet heeft tijdens **verkennend labonderzoek** geen hoog verwijderingsrendement laten zien voor calcium. Op basis hiervan is de verwachting dat wasmiddelenleveranciers dit zeoliet niet als alternatief voor het huidig gebruikte zeoliet in zullen zetten.

De technologie heeft Technology Readiness Level (TRL) 1. Op basis van het uitgevoerd literatuur- en labonderzoek is het niet mogelijk een concept te formuleren. Hierbij is aangenomen dat, met het bij het labonderzoek geconstateerde verwijderingsrendement voor calcium, dit zeoliet geen interessante vervanging is voor het huidig gebruikte zeoliet in wasmiddelen.

De STOWA Begeleidingscommissie heeft geoordeeld dat op basis van het haalbaarheids-  
onderzoek de technologie **geen vervolg** krijgt. Deze beslissing kan in de toekomst worden  
heroverwogen, bijvoorbeeld bij aantoonbare verbeteringen in de verwijderingsrendementen  
van geproduceerde synthetische zeolieten welke ook in staat zijn om water te ontharden.  
Hiervoor is interesse vanuit wasmiddelenleveranciers noodzakelijk.

# 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.*

# VERKENNING INZET ZEOLIETEN IN WASMIDDELEN TEN BEHOEVE VAN HET VERWIJDEREN VAN MICROVERONTREINIGINGEN UIT AFVALWATER

## INHOUD

	TEN GELEIDE	III
	SAMENVATTING	IV
	DE STOWA IN HET KORT	VI
<b>1</b>	<b>INLEIDING</b>	<b>1</b>
	1.1 Aanleiding	1
	1.2 Doelstelling	2
	1.3 Leeswijzer	2
<b>2</b>	<b>UITWERKING IDEE</b>	<b>3</b>
	2.1 Beknopt literatuuronderzoek	3
	2.1.1 Toepassing zeoliet in wasmiddelen	3
	2.1.2 Zeolieten algemeen	5
	2.1.3 Zeoliet in wasmiddelen	7
	2.1.4 Zeoliet voor verwijdering van microverontreinigingen	8
	2.2 Aanvullend onderzoek in kader van het innovatieprogramma	10
	2.3 Huidige Technology Readiness Level	11
	2.4 Dimensioneringsgrondslagen	11
<b>3</b>	<b>BEOORDELING TECHNOLOGIE EN VERVOLG</b>	<b>12</b>
BIJLAGE 1	GEBRUIKTE BRONNEN	13



# 1

## INLEIDING

### 1.1 AANLEIDING

In de jaren zestig van de twintigste eeuw bevatten wasmiddelen fosfaten. Deze fosfaten werden gebruikt om het leidingwater zachter te maken door binding met calcium- en magnesiumionen. Een voordeel was dat deze fosfaten ook een oppervlakte-actieve werking hebben. Groot nadeel was dat de fosfaten uiteindelijk via het effluent van de rwzi in het oppervlaktewater kwamen en daar een grote algenbloei veroorzaakten.

De fosfaten zijn door intensieve samenwerking van wasmiddelenproducenten, overheid en waterschappen in de jaren tachtig en negentig vervangen door zeolieten. Daarna kon groot-schalige fosfaatverwijdering op rwzi's eenvoudiger en goedkoper worden geïntroduceerd. Dit 2-sporen beleid door èn aan de voorkant fosfaat in het influent te verminderen èn op de rwzi de fosfaatverwijdering te verbeteren, is een succes gebleken.

In een gezamenlijk programma van de Nederlandse Organisatie voor Wetenschappelijk Onderzoek (NWO), Stowa en het Topconsortium voor Kennis en Innovatie (TKI) is TU Delft aan de slag met het AdOx-project. Dit is een 'next generation' adsorptie-oxidatieproces voor de verwijdering van organische microverontreinigingen uit rioolwater. In dat proces draait het om de adsorptie van 'opkomende stoffen' met zeolieten en de chemische regeneratie van verzadigde zeolieten met ozon.

De vraag is of het mogelijk is de zeolieten aanwezig in wasmiddelen ook te laten functioneren voor het verwijderen van microverontreinigingen als het waswater wordt afgevoerd naar het riool. Zijn er commercieel zeolieten beschikbaar of te ontwikkelen die zowel als waterontharder kunnen dienen en tegelijkertijd ook als verwijderaar van microverontreinigingen?

Hiermee zou nu, net als destijds voor fosfaat, een 2-sporenbeleid kunnen worden uitgerold voor de verwijdering van microverontreinigingen. Wanneer zeolieten meewerken in de verwijdering van microverontreinigingen, zou de verwijdering op rwzi's eenvoudiger of goedkoper kunnen. Dit kan dus mogelijk een aanvulling zijn op de huidige bewezen technologie en komt daarom in aanmerking voor het IPMV van het ministerie van I&W en STOWA. In dit innovatieprogramma worden diverse projectideeën eerst uitgewerkt in een haalbaarheidsstudie. Op basis van de uitkomsten van de haalbaarheidsstudie wordt beoordeeld of een vervolgfase zinvol is.

## 1.2 DOELSTELLING

De haalbaarheidsstudie heeft tot doel om te beoordelen of het zinvol is om voor de zeolieten een vervolgfase in te gaan in de vorm van labonderzoek.

Een vervolgfase is zinvol als de voorgestelde technologie een verbetering oplevert voor één of meerdere van de hieronder genoemde aspecten ten opzichte van huidige bewezen technologieën voor de verwijdering van microverontreinigingen uit afvalwater:

- CO<sub>2</sub>-footprint.
- Kosten.
- Verwijdering van microverontreinigingen o.b.v. gidsstoffen Ministerie I&W<sup>1</sup>.
- Vermindering ecotoxicologische risico's voor lozing van rwzi-effluent in het watermilieu.

## 1.3 LEESWIJZER

In hoofdstuk 2 is het idee uitgewerkt aan de hand van een beknopte literatuurstudie en verkennend labonderzoek. Op basis hiervan is in Hoofdstuk 3 een eindoordeel over de technologie gegeven en de conclusie voor het vervolg.

1 Verwijderingsrendement methode voor minimaal 7 van de 11 gidsstoffen benzotriazool, clarithromycine, carbamazepine, diclofenac, metropolol, hydrochloorthiazide, mengsel van 4- en 5-methylbenzotriazool, propranolol, sotalol, sulfamethoxazol, trimethoprim in elk 24h of 48h debiets- of tijdsproportioneel monster, waarbij rekening is gehouden met verblijftijd van het water in de rioolwaterzuivering.

# 2

## UITWERKING IDEE

### 2.1 BEKNOPT LITERATUURONDERZOEK

#### 2.1.1 TOEPASSING ZEOLIET IN WASMIDDELEN

##### 2.1.1.1 FUNCTIE EN SAMENSTELLING

Het belangrijkste doel van het wassen van textiel is het verwijderen van vuil uit hygiënische of esthetische overwegingen. Tijdens het wassen wordt het vuil van het textiel losgemaakt om vervolgens in het water in oplossing te blijven; het textiel wordt schoon en het sop vuil.

Bepalend voor hoe goed textiel gereinigd wordt, zijn:

- Soort vlekken. Er zijn verschillende soorten vlekken, waarbij de aard van de verontreiniging belangrijk is. Dit bepaalt hoe het vuil zich hecht aan textiel en hoe het moet worden verwijderd.
- Samenstelling wasmiddel. Om alle soorten vuil aan te kunnen, bevat wasmiddel een groot aantal ingrediënten.
- Procesomstandigheden tijdens wassen. Niet alleen het wasmiddel, maar ook beweging, temperatuur, tijd, waterhoeveelheid en waterkwaliteit (onder andere hardheid) tijdens het wassen is van belang voor een goede reiniging van textiel.
- Samenstelling textiel. De benodigde eigenschappen voor reiniging van textiel zijn sterk afhankelijk van het type textielvezel.

Wasmiddelen bevatten onder andere de componenten:

- Oppervlakte-actieve stoffen (OAS, of wasactieve stoffen): deze bevorderen de verwijdering van vast en vetig vuil en hebben drie belangrijke taken:
  - ze bevochtigen het wasgoed en het vuil;
  - ze verwijderen het vuil;
  - ze houden het verwijderde vuil in het water vast.
- Waterontharders.
- Zuurstofbleekmiddelen.
- Enzymen.
- Optische witmiddelen.
- Polymeren (anti-vergrauwingsmiddelen en kleurbeschermers).
- Geurstoffen.
- Hulpstoffen, anorganische zouten.

(Nederlandse Vereniging van Zeepfabrikanten, sd), (Unilever, 2005)

##### 2.1.1.2 ZEOLIET ALS WATERONTHARDER

In leidingwater zit calcium. In combinatie met de zouten die we toevoegen en hogere temperaturen, slaat dit neer als calciumcarbonaat. Deze neerslag wordt ook wel kalk(aanslag) genoemd en kan schade veroorzaken aan de wasmachine. De aanwezigheid van calcium in het water heeft een negatief effect op de werking van wasmiddelen.

Dit is terug te vinden in de verschillende doseringen voor het wasmiddel bij verschillende hardheden, waarbij bij hard water (hoge calciumconcentratie) een hogere dosering wordt voorgeschreven dan bij zacht water. Waterhardheid is de maat voor de concentratie van mineralen zoals calcium en magnesium in het water en wordt in Nederland uitgedrukt in Duitse hardheid, waarbij 1 dH staat voor 17,8 gram  $\text{CaCO}_3$  per kubieke meter water.

Aan de meeste wasmiddelen worden waterontharders toegevoegd, dit was tot begin jaren tachtig vaak in de vorm van fosfaten. In 1979 werd door de Nederlandse overheid de Fosfatennota opgesteld, waarin werd gesteld dat wasmiddelen in 1985 (poly)fosfaatvrij moesten zijn en dat fosfaten vervangen moesten worden door fosfaatvrije alternatieven. De fosfaten zorgden namelijk voor eutrofiëringsverschijnselen in het oppervlaktewater.

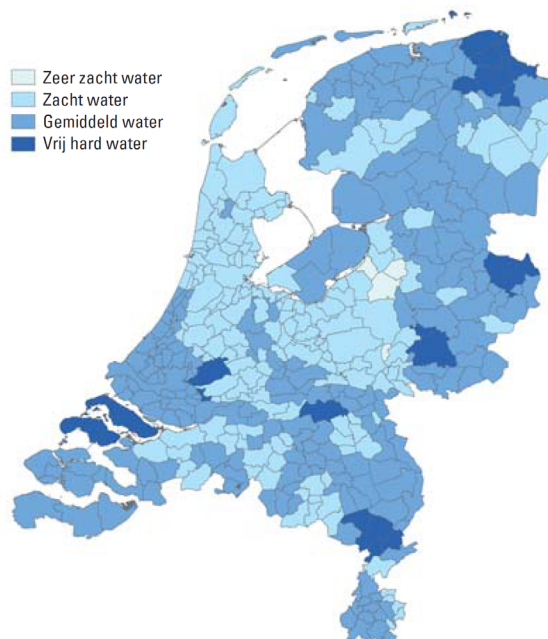
Nu worden vaak zeolieten gebruikt in wasmiddelen welke drie specifieke wasondersteunende functies vervullen:

- Ontharden van het water, waardoor wordt voorkomen dat kalkzouten zich op het textiel en de verwarmingselementen van de wasmachine afzetten;
- Ze helpen voorkomen dat de OAS neerslaan als calcium verbinding zodat deze OAS actief voor de vuilverwijdering kunnen zorgen
- Ze ondersteunen de werking van de vlekverwijderingssystemen.

(Nederlandse Vereniging van Zeepfabrikanten, sd), (Unilever, 2005)

FIGUUR 2.1

WATERHARDHEID IN NEDERLAND (VEWIN)



Zeolieten zijn onoplosbaar in water en komen bij de rioolwaterzuivering in het slib terecht en worden hierdoor, voor meer dan 95% verwijderd in de rioolwaterzuivering (Unilever, 2005), (Kloprogge, 1998). Door hechting aan het slib:

- Wordt nitrificatie verbeterd (kationenwisselaar met ammonium (zie paragraaf 2.1.2.2)) (Kloprogge, 1998).
- Kan fosfaat worden gebonden aan aluminiumsilicaten in de zuivering (chemische P verwijdering).

- Kan, in de gisting, weer vrijgekomen fosfaat (na biologische P-verwijdering) neerslaan met  $Al^{3+}$  dat in slib voornamelijk aanwezig is in zeolieten (Buunen, 2017).

Bij de, in de praktijk te verwachten hoeveelheden, zijn zeolieten niet toxisch voor waterorganismen, plant en dier en dragen niet bij aan eutrofiëring (Unilever, 2005), (Klopprogge, 1998).

## 2.1.2 ZEOLIETEN ALGEMEEN

### 2.1.2.1 SAMENSTELLING

Zeolieten zijn anorganische vaste stoffen die een netwerk van minuscule kooien en kanalen bevatten (Schoonheydt, 1997). De naam zeoliet is een samenvoeging van de twee Griekse woorden 'zeo' (= koken) en 'lithos' (= steen), en betekent vrij vertaald 'kokende steen'. De Zweedse onderzoeker Axel Frederik Cronstedt gaf in 1756 de zeolieten deze naam omdat het mineraal bij verhitten opborrelde, er stoom vrijkwam door de snelle water verdamping en het net leek alsof het kookte. (Schoonheydt, 1997) (Moshoeshoe, 2017)

Sommige zeolieten zijn van natuurlijke oorsprong, maar de meesten worden kunstmatig vervaardigd (Schoonheydt, 1997). De meeste natuurlijke zeolieten zijn gevormd na vulkanische activiteit, wanneer de hete lava in contact komt met het zout en water uit de zee (Moshoeshoe, 2017).

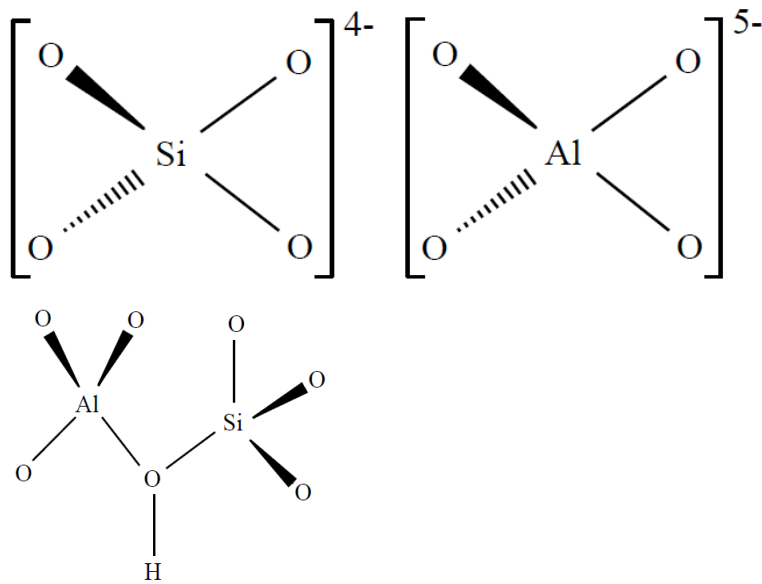
Zeolieten behoren tot de mineralen, om precies te zijn tot de aluminosilicaten (Schoonheydt, 1997). Zoals elk mineraal zijn zeolieten opgebouwd volgens een kristalrooster. Het kristalrooster van zeolieten bestaat uit een tetraëdrische moleculaire geometrie waarbij een centraal aluminium kation ( $Al^{3+}$ ) of silicium kation ( $Si^{4+}$ ) wordt omringd door vier zuurstof anionen ( $O^{2-}$ ), zie Figuur 22. Hierdoor ontstaat  $(AlO_4)^{5-}$  en  $(SiO_4)^{4-}$ , welke gezien worden als de PBU's (Primary Building Units). De negatieve lading wordt gebalanceerd met tegenionen, waaronder met name alkalimetalen of aardalkalimetalen, zoals meestal  $Na^+$ ,  $K^+$  of  $Ca^{2+}$  en ook wel  $Li^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  en  $Ba^{2+}$  (Moshoeshoe, 2017). De uitwisselbare tegenionen zijn relatief zwak gebonden, waardoor ze ook weer beschikbaar kunnen komen.

Wanneer deze primaire bouwstenen hun zuurstofatoom delen met aangrenzende tetraëders (viervlak) maken zij simpele ruimtelijke vormen (SBU's, Secondary Building Units). Dit zijn bijvoorbeeld (dubbele) ringstructuren, polyeders (veelvlakken) of meer complexere vormen. Deze vormen kunnen vervolgens weer aan elkaar bevestigd zijn in een raamwerk (CBU, Composite Building Units, zoals het FAU type in Figuur 23).

Tenslotte zijn deze raamwerken ook weer samen bevestigd in een uniek systeem van kanalen en kooien; het uiteindelijke zeoliet.

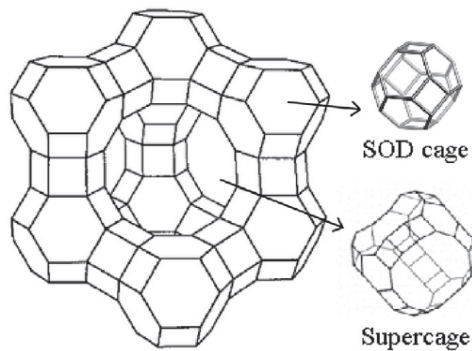
FIGUUR 2.2

TETRAËDRISCHE MOLECULAIRE GEOMETRIE VAN DE  $\text{SiO}_4$  EN  $\text{AlO}_4$  MOLECULEN (LINKS) EN HOE DE SI- EN AL-TETRAËDERS SAMEN EEN O ATOOM DELEN (RECHTS) (MOSHOESHOE, 2017)



FIGUUR 2.3

VOORBEELD VAN TWEE KOOIEN IN FAU TYPE ZEOLIET (JIAN, 2018)



In het zeolietrooster kunnen de  $\text{Al}^{3+}$  ionen, de  $\text{Si}^{4+}$  ionen vervangen met als beperking dat er nooit twee  $\text{Al}^{3+}$  ionen in naburige tetraëders kunnen voorkomen. Deze beperking is bekend als de 'Loewensteinregel'. De samenstelling van zeolieten kan sterk variëren, waarbij de Si/Al ratio kan variëren tussen minimaal 1 en oneindig. Een oneindige ratio betekent dat er geen aluminium in zit. Het is dan een zuiver silicaat. De Si/Al ratio van natuurlijke zeolieten ligt tussen de 1 en 6, synthetische zeolieten kunnen een veel hogere verhouding hebben (Verkerk, 2001).

De vervanging van  $\text{Si}^{4+}$  door  $\text{Al}^{3+}$  resulteert in extra negatieve lading in het kristal, welke wordt geneutraliseerd door positieve ionen, zoals natrium of calcium. Deze kationen nestelen zich op plaatsen tegen de wanden van de holten en kanalen. Ze laten zich gemakkelijk vervangen door andere kationen, omdat ze geen onderdeel zijn van het kristalrooster.

De eigenschappen van de zeolieten variëren met de Si/Al-ratio:

- Des te lager de Si/Al ratio, des te meer kationen uitgewisseld kunnen worden. Laag silica zeolieten met een Si/Al ratio kleiner dan 2 hebben een excellente ionenwisselaar capaciteit, waardoor deze zeolieten worden toegepast voor waterontharding (Jian, 2018). De totale capaciteit wordt groter bij een lagere Si/Al-verhouding, maar tegelijkertijd komen de sites dicht bij elkaar te liggen. Ten gevolge van elektrostatische krachten kunnen dan niet alle sites opgevuld worden. Dit verschilt per ion (Verkerk, 2001).

- Hoge Si/Al verhoudingen geven hydrofobe, waterafstotende zeolietroosters, terwijl een zeoliet waarin veel aluminium ionen zitten meer hydrofiel of water minnend is. Hydrofiel zeoliet zal water aantrekken, terwijl hydrofobe zeolieten juist moleculen aantrekken die niet in water oplossen. Dit maakt zeolieten selectieve absorbentia (Schoontheydt, 1997). Zeolieten met een Si/Al verhouding >5 zijn hydrofoob, bij lagere verhoudingen zijn ze hydrofiel. (Verkerk, 2001).

Naast de Si/Al-ratio, zijn ook de vorm en de grootte van de poriën belangrijk voor de daadwerkelijke toepassing (Schoontheydt, 1997).

### 2.1.2.2 COMMERCIEËLE TOEPASSINGEN

In commerciële toepassingen spelen de synthetische zeolieten de belangrijkste rol. Het belangrijkste hierbij is dat de zeoliet precies volgens de benodigde specificaties te maken is, denk aan juiste chemische samenstelling, deeltjesgrootte, kationenwisselingscapaciteit, absorptievermogen, reactief oppervlak, zuurgraad etc. (Kloprogge, 1998)

In alle commerciële toepassingen van zeolieten wordt er gebruik gemaakt van één of meer fysische of chemische eigenschappen. Hieronder vallen bijvoorbeeld ionenwisseling, absorptie en daaraan gekoppeld de moleculaire zeefwerking, dehydratatie en rehydratie en de aanwezigheid van een stabiel silica-aluminium netwerk. Zeolieten worden onder andere toegepast in de wasmiddelenindustrie (als waterontharder) en de petrochemische/olie industrie (als katalysator), maar ook in huis als kattenbakvulling. Op het vlak van (industriële) waterzuivering kan de kationenwisselaar gebruikt worden voor verwijdering van metalen of ammonium. (Moshoeshoe, 2017)

### 2.1.3 ZEOLIET IN WASMIDDELEN

Zeoliet is aanwezig in wasmiddelen als waterontharder. Door middel van hun ionen uitwisselingscapaciteit wisselen ze calcium en magnesium uit het water om met natrium dat losjes verbonden is met het zeoliet (Kloprogge, 1998), zie ook paragraaf 2.1.2.1.

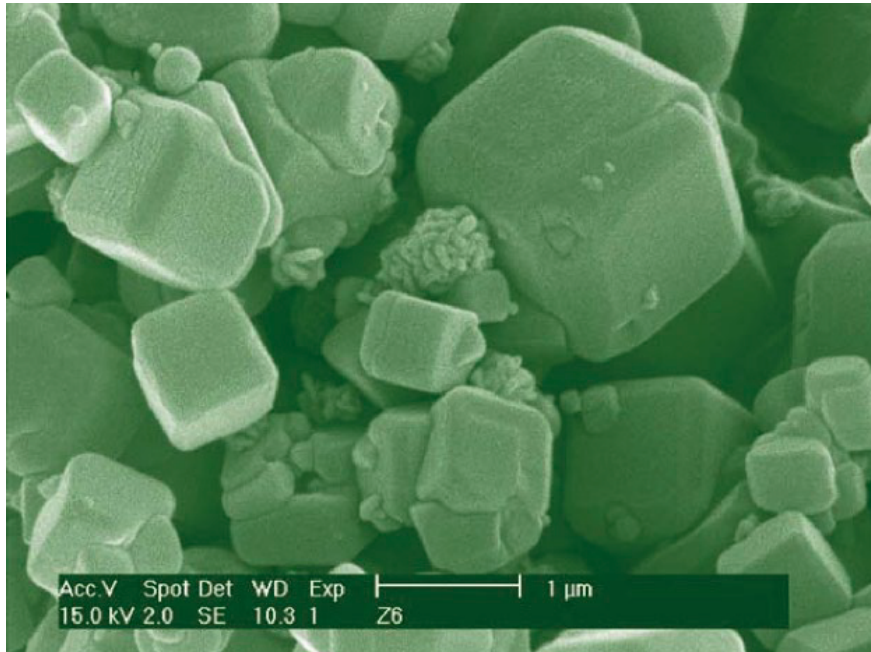
Zeolieten hebben een bescheiden functie in het wasproces zelf. Zo kunnen ze wit wasgoed beschermen bij een meegewassen gekleurd kledingstuk, omdat de textielkleurstoffen zich hechten aan het zeolietoppervlak in plaats van aan de witte was. Ook zullen colloïdale deeltjes, afkomstig van bijvoorbeeld etensresten, samen met de zeolietkristallen neerslaan, waardoor de vorming van een grauwe sluijer over het wasgoed uitblijft. (Schoontheydt, 1997)

Klein nadeel is dat de kleine mineralen als schuurmiddel werken. Om extra slijtage van de textielvezel en aan de wasmachine te beperken, gebruiken de wasmiddelenfabrikanten zeolieten met afgeronde vlakken. (Schoontheydt, 1997)

In een telefonisch interview met een zeoliet leverancier (PQcorporation), is aangegeven dat voornamelijk Zeoliet 4A in de natrium vorm wordt gebruikt. Zeoliet 4A is een zogenaamd laag Si/Al zeoliet, wat een goede kationen uitwisseling betekent (zie paragraaf 2.1.1.1). De algemene chemische formule is:  $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  (PQCorporation, 2009).

FIGUUR 2.4

DOUCIL® ZEOLIET 4A ONDER DE ELEKTRONEN MICROSCOOP, MET AFGERONDE HOEKEN OM TEXTIEL VEZELS TE BESCHERMEN (PQCORPORATION, 2009)



#### 2.1.4 ZEOLIET VOOR VERWIJDERING VAN MICROVERONTREINIGINGEN

Zeolieten met een hoge Si/Al-ratio zijn in staat microverontreinigingen te adsorberen door hun hydrofobe eigenschappen (Jian, 2018). Bij zeolieten in poedervorm is dit in meerdere onderzoeken aangetoond.

De adsorptie efficiency van microverontreinigingen in zeolieten is afhankelijk van de interacties tussen:

- Microverontreiniging en zeoliet.
- Zeoliet en water.
- Microverontreiniging en water.

Dit betekent dat structuur eigenschappen, oppervlakte hydrofobiciteit ('waterafstotendheid') en beschikbare adsorptie plaatsen van het zeoliet belangrijk zijn, als ook de karakteristieke eigenschappen van de microverontreinigingen.

Belangrijke **eigenschappen** van **zeoliet** van invloed op verwijdering microverontreinigingen:

- Structuur en raamwerk van de zeolieten:
  - De adsorptiecapaciteit van zeolieten neemt toe met het volume van de micro poriën. De kanalen en kooien in de zeoliet bepalen onder andere het oppervlakte en porievolume. De kanalen kunnen recht zijn, maar ook in sinusvorm en variërend van wijd naar smal. De structuur eigenschappen worden vooral bepaald door hun CBU, maar het wil niet zeggen dat alle zeolieten met gelijke CBU dezelfde adsorptie eigenschappen hebben.
  - De afmeting van de porie opening van zeolieten bepalen de toegankelijkheid van microverontreinigingen tijdens het adsorptieproces. De porie opening van de zeolieten bepaalt of de microverontreiniging in het zeoliet kan komen. De adsorptie is minimaal als de microverontreiniging groter is dan de porie opening van de zeolieten, waardoor deze werken als moleculaire zeef. Meerdere studies lieten zien dat microverontreini-



gingen bij voorkeur adsorberen aan zeolieten met een poriegrootte vergelijkbaar met de grootte van de microverontreinigingen, de zogenaamde 'close-fit' theorie. De gangbare uitleg is dat in dit geval de interacties tussen zeoliet en microverontreiniging sterk is.

- Oppervlakte hydrofobiciteit en Si/Al ratio:
  - Oppervlakte hydrofobiciteit is gedefinieerd als de afwezigheid van sterke sorptie van polaire stoffen, met name water. Hydrofobe moleculen willen de waterfase mijden, waardoor hydrofobe stoffen beter adsorberen aan een hydrofoob oppervlak dan hydrofiel moleculen. Dit komt door het verschil in watermolecuul interactie. Bij een hydrofoob oppervlak is de interactie wateroppervlak zeer klein en is de energiewinst bij het vervangen van water met een organisch molecuul (microverontreiniging) maximaal. Overigens adsorbeert een hydrofiel molecuul ook beter aan een hydrofoob oppervlak vergeleken met een hydrofiel oppervlak, ook dit heeft te maken met de adsorptie-energie. Adsorptie-energie is een optelsom van verschillende interacties; molecuul-water, molecuul-oppervlak, water-water en wateroppervlak. Sterk hydrofobe zeolieten kunnen hierdoor de adsorptie en diffusie van (organische) microverontreinigingen bevorderen.
  - Bij zeolieten met een gelijke raamwerktype (CBU) is de hydrofobiciteit hoger wanneer aluminium gehalte lager is en dus de Si/Al verhouding hoger. Vanaf een Si/Al verhouding hoger dan 800, neemt de hydrofobiciteit niet meer verder toe. Dit geldt voor zeolieten met een gelijk raamwerktype, bij zeolieten met een verschillend raamwerktype kan niet op basis van de Si/Al ratio bepaald worden welke meer hydrofoob is, hier speelt de structuur ook een rol in.

Belangrijke **eigenschappen** van **microverontreiniging** voor verwijdering met zeoliet:

- De afmeting en lading van de microverontreiniging zijn belangrijke factoren in de diffusiesnelheid en daarmee de adsorptiesnelheid.
- De oppervlakte lading en de ionisatievorm van de microverontreiniging is bestudeerd. Hoog Si/Al zeoliet heeft een voorkeur voor neutrale microverontreinigingen soorten. Kationische microverontreinigingen worden beter met laag Si/Al zeolieten verwijderd dan met hoog silica zeolieten (zie paragraaf 2.1.2.1). Wanneer de interactie tussen microverontreiniging en water slechter is (hydrofober), wordt deze makkelijker opgenomen door zeoliet. Dus hoe minder hydrofiel de microverontreiniging is, hoe beter deze kan adsorberen aan een hoog Si/Al zeoliet. Microverontreinigingen met een hogere Kow en logD zijn meer hydrofoob en minder goed oplosbaar in water, waardoor deze goed kunnen adsorberen aan hoog Si/Al zeoliet.

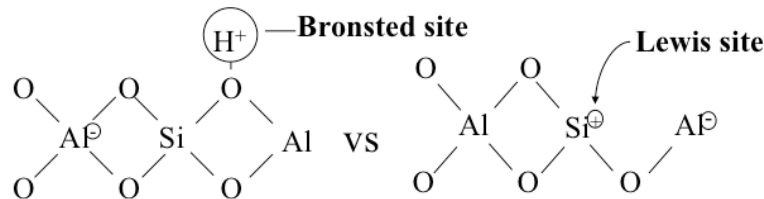
Wanneer gekeken wordt naar de typische adsorptieplaatsen die hoog Si/Al zeolieten beschikbaar heeft, zijn dit:

- Zuurstof. Microverontreinigingen met waterstof op de aromatische ring en een aminogroep hebben affiniteit met zuurstofplekken.
- Zure plaatsen (Bronsted en Lewis plaatsen, zie Figuur 25). Microverontreinigingen met nucleofiele groepen, zoals zwavel en chloride atomen kunnen reageren met deze plaatsen op het zeoliet.

De adsorptie van microverontreinigingen aan adsorbens zoals actief kool is afhankelijk van de achtergrond concentratie aan organisch materiaal. Dit organisch materiaal kan het beschikbare oppervlak innemen, waardoor de microverontreinigingen niet meer daaraan kunnen hechten. Uit onderzoek is gebleken dat achtergrond organisch materiaal minimaal effect heeft

op de adsorptie aan hoog Si/Al zeolieten, alhoewel organisch materiaal met gelijke grootte als microverontreinigingen juist wel kunnen concurreren om adsorptieplaatsen in zeoliet.

FIGUUR 2.5 BESCHIKBARE ZURE ADSORPTIE PLEKKEN (DR. SEMIH ESER)



Omdat microverontreinigingen verschillende eigenschappen hebben, is bij een mengsel van microverontreinigingen het belangrijk dat het adsorptiemateriaal (zeolieten) heterogeen moet zijn, in poriegrootte en in vorm.

Omdat zeoliet in poedervorm niet regenererbaar is, is volgens (Jian, 2018) de wens voor granulair zeoliet ontstaan. Het regenereren zou mogelijk met ozon kunnen plaatsvinden. Onderwerp van onderzoek zou zijn het effect op de structuur.

Zowel het toepassen van granulair zeoliet als regeneratie met ozon, wordt onderzocht in het Adox onderzoek aan de TU Delft.

## 2.2 AANVULLEND ONDERZOEK IN KADER VAN HET INNOVATIEPROGRAMMA

Tijdens het AdOx onderzoek werd op TU Delft bij toeval een zeoliet gevonden die zowel ammonium als microverontreinigingen kan verwijderen. Dit betekent dat de verwijdering van microverontreinigingen mogelijk gecombineerd kan worden met de KRW opgave. Mogelijk kan dit 'combinatie-zeoliet' ook calcium verwijderen en daarmee waterontharden.

Bij TU Delft is een verkennend onderzoek uitgevoerd waarbij de verwijdering van calcium en de verwijdering van sulfamethoxazool (SMX) door zowel de 'combinatie-zeoliet' als een typische wasmiddel zeoliet (4A) is vergeleken. Voor het onderzoek zijn de volgende uitgangspunten gebruikt:

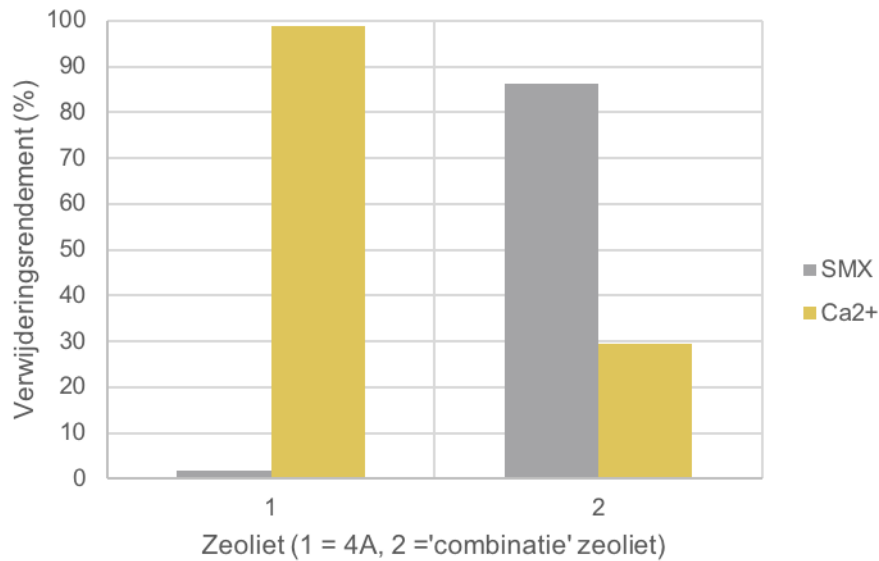
- Verwijdering  $Ca^{2+}$ :
  - $\pm 50$  mg/l  $Ca^{2+}$ , overeenkomstig met hard water;
  - 5 mg/l zeoliet toegevoegd.
- Verwijdering SMX:
  - $\pm 50$  mg/l SMX;
  - 1 mg/l zeoliet toegevoegd.

Uit Figuur 26 blijkt dat het verwijderingsrendement voor sulfamethoxazool door het zeoliet 4A kleiner is dan 2% en het rendement voor calcium ongeveer 99%. Dit sluit aan bij de verwachtingen op basis van de literatuur. Het 'combinatie' zeoliet daarentegen, verwijdert sulfamethoxazool goed met een rendement van 86%. De verwijdering van calcium is matig met bijna 30%.

Vooral gezien het verschil in verwijdering van calcium tussen beide zeolieten, wordt aangenomen dat het 'combinatie' zeoliet geen aantrekkelijke vervanging is voor het gangbare zeoliet in wasmiddelen.

Daarom is op basis van dit verkennend labonderzoek geconcludeerd dat met dit zeoliet verder onderzoek niet wordt opgepakt.

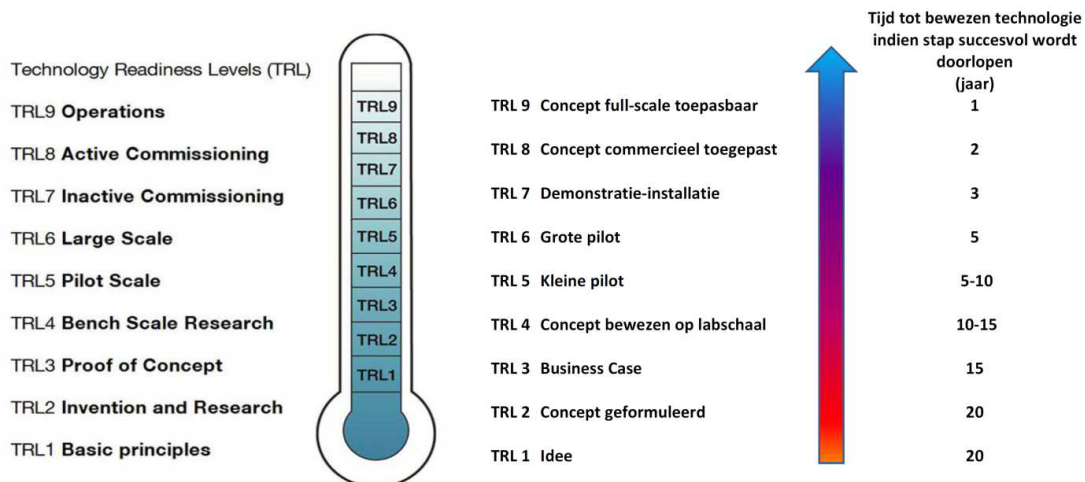
FIGUUR 2.6

VERWIJDERINGSRENDEMENTEN VOOR SULFAMETHOXAZOL (SMX) EN  $Ca^{2+}$  VOOR DE VERSCHILLENDE ZEOLIETEN

TU Delft heeft geen nadere verkenning uitgevoerd of er meer zeolieten zijn die deze combinatie functie hebben. Aangezien er zeer veel verschillende zeolieten zijn, is het niet ondenkbaar dat meerdere zeolieten een dergelijke combinatie functie hebben.

### 2.3 HUIDIGE TECHNOLOGY READINESS LEVEL

De technologie heeft Technology Readiness Level (TRL) 1. Op basis van het uitgevoerd literatuur- en labonderzoek is het niet mogelijk een concept te formuleren. Hierbij is aangenomen dat, met het verwijderingsrendement voor calcium uit het labonderzoek, dit zeoliet geen interessante vervanging is van het huidig gebruikte zeoliet. Op dit moment is er daarnaast geen externe driver voor de producent om medicijnresten te verwijderen met hun wasmiddel, vandaar dat de verwachting is dat op korte termijn geen concept geformuleerd zal worden (TRL2) en de TRL blijft hiermee op 1.



### 2.4 DIMENSIONERINGSGRONDSLAGEN

De technologie heeft een te lage TRL voor een vervolg en ook een te lage TRL om middels een concept of businesscase de dimensioneringsgrondbelangen te bepalen.

# 3

## BEOORDELING TECHNOLOGIE EN VERVOLG

Zonder dimensioneringsgrondslagen, is er op dit moment voor deze technologie geen inpassing in de Nederlandse zuiveringspraktijk in beeld. Voor het InnovatieProgramma MicroVerontreinigingen geldt als randvoorwaarde een minimaal TRL niveau van 4 (concept bewezen op labschaal), zodat deze technologie via uitvoering van pilots kan worden toegepast op demo-schaal (TRL 7) uiterlijk in 2027. Het TRL-niveau wat uit dit onderzoek naar voren komt is 1, wat betekent dat er een idee is maar dat er, vanwege het ontbreken van informatie over het produceren van geschikte zeolieten voor de combinatie waterontharding en verwijdering van microverontreinigingen, nog geen concept is ontwikkeld wat zou kunnen werken. Dit betekent ook dat er nog geen business case kan worden opgesteld.

Vanwege dit lage TRL niveau is besloten om dit onderzoek geen vervolg te geven.

Deze beslissing kan in de toekomst worden heroverwogen, bijvoorbeeld bij aantoonbare verbeteringen in de verwijderingsrendementen van geproduceerde synthetische zeolieten welke ook in staat zijn om water te ontharden. Hiervoor is interesse vanuit wasmiddelenleveranciers noodzakelijk.

## BIJLAGE 1

# GEBRUIKTE BRONNEN

Buunen, C.-L. v. (2017). *Handboek Stikstof- en Fosfaatverwijdering uit communaal afvalwater op rwzi's*. STOWA 2017-46.

Jian, S. H. (2018). *High-silica zeolites for adsorption of organic micro-pollutants in water treatment*. Water Research, 144, 145-161.

Klopprogge. (1998). *Zeolieten, deel II: sedimentaire en metamorfe voorkomens en commerciële toepassingen*. Gea, vol 31, nr 1, 1-36.

Moshoeshoe, N.-T. e. (2017). *A review of the chemistry, structure, properties and applications of zeolites*. American Journal of Materials Science 7(5):196-221.

Nederlandse Vereniging van Zeepfabrikanten. (sd). Opgehaald van [www.nvz.nl](http://www.nvz.nl)

PQCorporation. (2009). *Doucil®4A zeolite*.

Schoonheydt, W. e. (1997). *Mega poeders, Zeolieten*. Natuur & Techniek 65, 1.

Unilever. (2005). *Wasmiddelen*.

Verkerk. (2001). *Ionenwisseling voor stikstofverwijdering uit afvalwater*. STOWA 2001-19.

Vewin. (sd). *Kerngegevens drinkwater 2016*.