

TNO-rapport**TNO 2014 R10085****Goed Gietwater Werkpakket 3, taak 1:
concept- en toepassingsontwikkeling voor een
optimale kwaliteit gietwater (laboratorium
onderzoek)****Milieu en Leefomgeving**Laan van Westenenk 501
7334 DT Apeldoorn
Postbus 342
7300 AH Apeldoorn

www.tno.nl

T +31 88 866 22 12

F +31 88 866 22 48

infodesk@tno.nl



Datum januari 2014

Auteur(s) René Jurgens, Wilfred Appelman, Lourens Feenstra

Exemplaarnummer

Oplage

Aantal pagina's 84 (incl. bijlagen)

Aantal bijlagen 4

Opdrachtgever

Plantum
T.a.v. De heer T. Simons
Vossenburchkade 68
2805 PC Gouda

In het kader van project Innowator Goed Gietwater

Projectnaam Goed Gietwater

Projectnummer 034.23404

Alle rechten voorbehouden.

Niets uit deze uitgave mag worden vermenigvuldigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, foto-kopie, microfilm of op welke andere wijze dan ook, zonder voorafgaande toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd uitgebracht, wordt voor de rechten en verplichtingen van opdrachtgever en opdrachtnemer verwezen naar de Algemene Voorwaarden voor opdrachten aan TNO, dan wel de betreffende terzake tussen de partijen gesloten overeenkomst.

Het ter inzage geven van het TNO-rapport aan direct belang-hebbers is toegestaan.

Samenvatting

Efficiënt omgaan met water speelt voor biologische en niet-biologische opkweekbedrijven voor plantmateriaal een steeds grotere rol vanwege toenemende en strengere eisen met betrekking tot lozing van water en de emissie van nutriënten en gewasbeschermingsmiddelen naar het oppervlaktewater. Overheden en de glastuinbouwsector hebben als doelstelling om de emissies van de glastuinbouwsector in 2027 nagenoeg tot nul te reduceren.

Het doel van het Goed Gietwater project is om te komen tot een vergaande waterkringloopsluiting in de opkweeksector. Door middel van geoptimaliseerd watermanagement en behandeling van het spuiwater kunnen water en nutriënten worden teruggewonnen en kunnen emissies van nutriënten en gewasbeschermingsmiddelen naar het oppervlaktewater worden voorkomen. Hiermee worden twee doelen bereikt:

- Efficiënter gebruik van de beperkte hoeveelheid goed zoet water
- Verbetering van de oppervlaktewaterkwaliteit in tuinbouwgebieden

Het Goed Gietwater technologieconcept dient zich zowel op de verbetering van beschikbaarheid van gietwater voor de opkweekbedrijven te richten als tegelijkertijd zorg te dragen voor het verminderen van emissies. Deze doelen kunnen gelijktijdig worden bereikt door vergaande waterkringloopsluiting waarbij hergebruik van drain- en spuiwater centraal staat.

Het Goed Gietwater project sluit daarbij aan op het reeds uitgevoerde project “Glastuinbouw Waterproof: substraatteelt” wat liep in 2011 en 2012 en zich richtte op waterkringloopsluiting bij de reguliere glastuinbouwbedrijven. De in het Glastuinbouw Waterproof-project opgebouwde kennis is als startpunt gebruikt voor het project Goed Gietwater. De focus in dat project lag op sluiting van de waterkringloop middels toepassing van omgekeerde osmose en membraan destillatie en valorisatie van de concentraatstroom. Aanvullende eisen voor de opkweeksector zijn de noodzaak voor verwijdering van remmiddelen en het geschikt zijn voor biologische teelt van waterbehandeling. Bij biologische teelt kan het gebruik van dierlijke meststoffen leiden tot een verhoogde concentratie aan organische materiaal (TOC) waardoor een aanvullende TOC verwijdering nodig is om remmiddelen en gewasbeschermingsmiddelen goed te kunnen verwijderen. In het Goed Gietwaterproject is daarom aanvullend onderzoek uitgevoerd naar de verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen en remmiddelen en desinfectie ten behoeve van het verkrijgen van water dat geschikt is om als gietwater in de opkweeksector te gebruiken.

Het uitgevoerde laboratoriumonderzoek (taak 1 van werkpakket 3) omvatte laboratorium onderzoek naar de volgende technologieën: .

1. Geavanceerde oxidatie en actiefkoolfiltratie, gericht op complete verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen en remmiddelen
2. Omgekeerde osmose en membraandestillatie ten behoeve van waterterugwinning, gericht op de retentie van middelen en op het vaststellen van de prestatie op basis van behandeling van spuiwater uit de opkweeksector

3. Electrodialyse voor toepassing ten behoeve van nutriëntenterugwinning, Gericht op het vaststellen van de selectiviteit voor natrium ten opzichte van de overige nutriënten
4. Elektrocoagulatie voor het verwijderen van opgeloste organische stof (TOC).

Geconcludeerd wordt dat waterbehandelingstechnologie zal moeten worden ingezet om te zorgen voor verwijdering dat Organische Micro Verontreinigingen (OMV) en Gewasbeschermingsmiddelen (GBM} uit giet- en spuiwater, water en nutriënten worden teruggewonnen en TOC verwijderd wordt om een goede desinfectie mogelijk te maken:

Waterterugwinning: In het project Glastuinbouw Waterproof substraat is gebleken dat met omgekeerde osmose- (RO) of membraan destillatie (MD) 80-90% van het spuiwater van gangbare teeltbedrijven teruggewonnen worden in gietwaterkwaliteit. Om na te gaan of dit ook voor de opkweekbedrijven geldt, is aanvullend hierop op laboratoriumschaal onderzocht in welke mate GBM en groeiremmiddelen worden tegengehouden door beide technieken. De resultaten laten zien met RO en MD de geteste remmiddelen met meer dan 90% tegengehouden kunnen worden. Op basis hiervan komt RO in aanmerking voor een pilotschaalonderzoek.

Verwijdering OMV en GBM: Een mogelijkheid is een verbeterde waterbehandelings- c.q. ontsmettingstap waarbij gewasbeschermings- en groeiremmingsmiddelen dienen te worden verwijderd. Hiervoor komt geavanceerde oxidatie (AOP) in de vorm van UV/H₂O₂ in aanmerking. Deze techniek is geschikt gebleken voor het verwijderen van GBM uit een te lozen spuistroom. Daarnaast kan aanvullend koolfiltratie als "polishing step" worden gebruikt om alle restanten aan middelen te verwijderen. De effectiviteit van beide technieken wordt negatief wordt beïnvloed door de aanwezigheid van ander organische materiaal (TOC) in het te behandelen water. Daarom wordt voorgesteld om bij de uitvoering van een pilotonderzoek ook aandacht te besteden aan de voorafgaande verwijdering van TOC (bijv. dmv een coagulatie/filtratiestap).

TOC verwijdering: Uit de resultaten van de experimenten met EC blijkt dat aanwezige TOC redelijk tot goed is te verwijderen met elektroflocculatie. Mogelijkerwijs kan gelijktijdig ook een deel van de remmiddelen en gewasbeschermingsmiddelen worden verwijderd.

Het technologieconcept zal uiteindelijk met een pilotinstallatie worden onderzocht op praktische bruikbaarheid, aangezien het niet mogelijk is om alle aspecten van de dagelijkse praktijk in het laboratorium te testen. Een praktijkonderzoek op locatie biedt meerwaarde door inzicht te geven in de inpassing van een nieuwe technologie en door de succesvolle werking/ aandachtspunten van toepassing van de technologie te tonen. Een tweede meerwaarde is dat een pilot ook goed kan worden gebruikt voor draagvlak en acceptatie. Men ziet een installatie werken en krijgt daarmee vertrouwen in de nieuwe technologie.

Taak 2 zal zich daarom richten op het vertalen van de gevonden resultaten naar een pilotschaal onderzoek waarin de volgende onderzoekselementen centraal zullen staan:

1. Toepassing van een slim cascaderingsontwerp van de waterstromen en andere “good housekeeping” maatregelen ten behoeve van het verminderen spui.
2. Zuiveren van alleen die waterstromen waar dat nodig is om langer te recirculeren:
 1. geen behandeling (incl. cascadering): water van uitstekende kwaliteit dat wordt gebruikt op die gewassen waar dat noodzakelijk is (bijvoorbeeld biologische teelt, waarbij concentraat vervolgens kan worden bijgemengd tot gietwaterkwaliteit voor inzet bij gewassen met minder hoge eisen (geen probleem als er restanten gewasbeschermingsmiddelen of remstoffen in zitten).
 2. wel behandeling: bij waterstromen waarbij de aanwezigheid van gewasbeschermings- of groeiremmende middelen kritisch is zal het water behandeld worden met selectieve technologie voor afbraak en/of verwijdering van deze middelen.
3. Inzet van de zuiveringstechnologie op de momenten waarop wel geloosd moet worden (bepaalde perioden, aanzienlijk kleinere hoeveelheden), ten behoeve van het verwijderen van middelen voorafgaand aan lozing

Inhoudsopgave

	Samenvatting	2
1	Inleiding	7
1.1	Doelstellingen en afbakening	7
1.2	Te ontwikkelen nieuwe kennis	8
1.3	Leeswijzer	8
2	Watersystemen en waterstromen in de opweeksector	9
2.1	Inleiding	9
2.2	Huidige situatie waterstromen	9
2.3	Omvang watergift, drain en spui stroom	10
2.4	Samenstelling watergift en spui	11
2.5	Wettelijk kader	13
2.6	Beoogde situatie	15
3	Achtergrondproject Glastuinbouw Waterproof en relatie met opweeksector	20
3.1	Inleiding	20
3.2	Concepten voor waterkringloopsluiting	20
3.3	Specifieke aandachtspunten opweeksector in de beoordeling van de voorgeselecteerde technieken	24
3.4	Meest perspectiefrijke waterbehandelingstechnieken voor onderzoek binnen project Goed Gietwater	25
3.5	Onderzoeksvragen opweeksector voor geselecteerde waterbehandelingstechnieken	26
4	Laboratoriumonderzoek	27
4.1	Motivering labonderzoek	27
4.2	Waterterugwinning (RO en MD)	29
4.3	Verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen (GBM) en remmiddelen met geavanceerde oxidatie (AOP) en actief koolfiltratie	40
4.4	Nutriënten-terugwinning (Electrolyse)	49
5	Conclusie en discussie technologieconcept voor pilot	56
5.1	Eerste slag met Best Practices maatregelen	56
5.2	Cascadering	56
5.3	Verdergaande waterkringloopsluiting	57
5.4	Pilot, voorstel voor demonstratieonderzoek	60
6	Ondertekening	64
7	Referenties	65
8	Begrippen- en afkortingenlijst	66

9	Bijlagen	67
	Bijlage I: Kwaliteitscriteria voor watergift.....	68
	Bijlage II: Beschrijvingen Concepten	69
	Bijlage III: Toegevoegde en/of gewijzigde tekst en tabellen met betrekking tot de beoordeling van de technieken.....	70
	Bijlage IV: Kwaliteitscriteria voor watergift	81

1 Inleiding

Het doel van het Goed Gietwater project is om te komen tot een vergaande waterkringloopsluiting in de opkweeksector. Door middel van geoptimaliseerd watermanagement en behandeling van het spui-/afvalwater kunnen water en nutriënten worden teruggewonnen en kunnen emissies van nutriënten en gewasbeschermingsmiddelen naar het oppervlakte water worden voorkomen. Hiermee worden twee doelen bereikt:

- Efficiënter gebruik van de beperkte hoeveelheid goed zoet water
- Verbetering van de oppervlaktewaterkwaliteit in tuinbouwgebieden

In het project zijn de volgende werkpakketten voorzien:

- Werkpakket 1 Analyse bestaande eisen en kentallen van waterkwaliteitsgegevens gericht op kwaliteit gietwater (industriële onderzoek)
- Werkpakket 2 Relatie kwaliteit gietwater en groeiprestaties (industriële onderzoek);
- Werkpakket 3 Concept of Toepassingsontwikkeling ten behoeve van een optimale kwaliteit gietwater (industriële onderzoek)

1.1 Doelstellingen en afbakening

Een goede waterkwaliteit is een essentiële voorwaarde voor hergebruik van water bij (glas)tuinbouwbedrijven. Bij de gespecialiseerde opkweekbedrijven en ook tijdens de start met nieuw plantmateriaal in de reguliere teeltbedrijven zijn de eisen aan waterkwaliteit door de hoge gevoeligheid van de jonge kleine planten hoog. Om de planten gezond te houden en risico's op schade te minimaliseren worden gewasbeschermingsmiddelen gebruikt die in het oppervlaktewater terecht kunnen komen. Hetzelfde geldt voor de stoffen stikstof en fosfaat.

Het Platform Duurzame Glastuinbouw, voorheen Stuurgroep Glastuinbouw en Milieu (GlaMi), heeft als doel geformuleerd dat in 2027 een nagenoeg nullozing vanuit de glastuinbouw naar riolering, oppervlakte- en grondwater moet zijn gerealiseerd. Dit betreft lozing van nutriënten en gewasbeschermingsmiddelen. Met deze doelstelling willen de sector en de waterkwaliteitsbeheerders in gebieden met glastuinbouw voldoen aan de Europese Kaderrichtlijn Water en de Nitraatrichtlijn.

Het Platform heeft hiervoor een uitvoeringsagenda laten opstellen door de werkgroep Emissieloze Glastuinbouw (afvalwater). De prioriteiten van deze agenda worden toegekend aan oplossingen en ontwikkelingen op het gebied van "Watermanagement, bedrijfsuitrusting en technieken", omdat ingeschat wordt dat dit thema een belangrijke bijdrage kan leveren aan de realisatie van een emissieloze glastuinbouw. Ook de emissie van gewasbeschermingsmiddelen heeft prioriteit en activiteiten gericht op het verwijderen van gewasbeschermingsmiddelen, zoals de ontwikkeling van nieuwe zuiveringstechnieken wordt gewenst geacht.

Ook opkweekbedrijven (biologisch en gangbaar) zullen moeten voldoen aan de afspraken tussen overheden en sector om de emissieloze glastuinbouw in 2027 mogelijk te maken.

De opkweekbedrijven zijn daarom geïnteresseerd in welke aanpak hierbij gevolgd moet worden, welke optimalisaties er mogelijk zijn en hoe effectief deze zijn en wat de kosten bedragen van waterkringloopsluiting.

Het project Goed Gietwater richt zich door het ontwikkelen van een technologieconcept zowel op de verbetering van beschikbaarheid van gietwater voor de opkweekbedrijven en tegelijkertijd op het verminderen van emissies. Het concept bestaat uit de zuivering van afvalwater (drain) naar gietwaterkwaliteit.

De ontwikkeling zal zich richten op zowel de gangbare als ook de biologische opkweekbedrijven, met specifieke aandacht voor toelating van biologische certificatie zoals het EKO keurmerk. Daarnaast zal de technologie ook worden ingezet bij de start van de teelt in reguliere glastuinbouwbedrijven, om vanaf het begin (het zogenaamde 1e water) volledig te kunnen hergebruiken zonder risico op productieverlies.

1.2 Te ontwikkelen nieuwe kennis

Het doel van het project is het ontwikkelen van een commercieel interessante technologie voor een groeiende (internationale en biologische) markt. Voor de opkweeksector betekent dit dat groeiremmende stoffen en ongewenste residuen van gewasbeschermingsmiddelen kunnen worden afgebroken in de procesgang en dat nutriënten kunnen worden teruggewonnen uit het spuiwater. Hiermee wordt groeiremming voorkomen (groeivoordeel) en worden emissies van gewasbeschermingsmiddelen en nutriënten naar het oppervlaktewater voorkomen.

Het uiteindelijke concept moet leiden tot het bij de opkweekbedrijven kunnen sluiten van de waterkringloop, het daarmee verminderen van de waterbehoefte uit de omgeving en het terugdringen van de emissies van gewasbeschermingsmiddelen (GBM) en nutriënten naar het milieu.

Het consortium beoogt concreet om een pilot bij één van de opkweekbedrijven van de Grow Group te testen en te demonstreren. Deze pilot zal leiden tot internationale acceptatie vanwege de internationale karakter van de Grow Group met vestigingen in de verschillende werelddelen.

Dit project sluit nauw aan bij het onlangs gehonoreerde Glastuinbouw Waterproof project dat gericht is op reguliere substraatteelten van vruchtgroenten en sierteeltgewassen gedurende de totale teeltduur.

1.3 Leeswijzer

Het onderstaande rapport vormt onderdeel van werkpakket 3 van het project Goed Gietwater. Werkpakket 3 bestaat uit 2 deeltaken:

- Taak 1: Conceptueel ontwerp d.m.v. laboratorium onderzoek
- Taak 2: Conceptueel ontwerp d.m.v. pilotonderzoek

In dit rapport wordt ingegaan op taak 1 en dient als voorbereiding op het pilotonderzoek voor taak 2.

2 Watersystemen en waterstromen in de opkweeksector

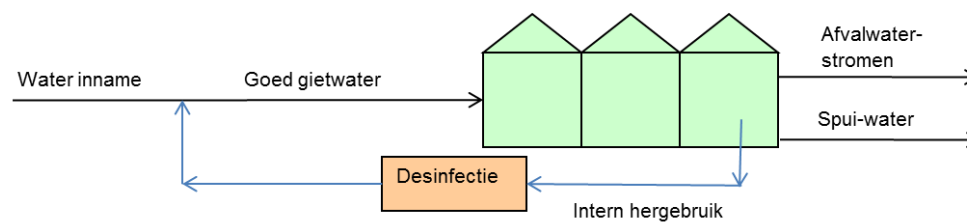
2.1 Inleiding

In dit hoofdstuk wordt de huidige situatie en de beoogde situatie voor de waterstromen in de opkweekbedrijven beschreven. Hiernaast worden de samenstelling en omvang van de waterstromen in de opkweekbedrijven beschreven en wordt deze vergeleken met de situatie bij de reguliere glastuinbedrijven. Er wordt ook beschreven waarom een aanpassing van de huidige situatie (op termijn) noodzakelijk is.

2.2 Huidige situatie waterstromen

De huidige situatie van de waterstromen in de opkweekbedrijven is schematisch weergegeven in Figuur 1.

Het geheel aan spuiwater en overige afvalwaterstromen zoals filterspoelwater en ander reinigingswater wordt in dit rapport restantwater genoemd. Het water wat resteert na de watergift wordt drainwater genoemd. Drainwater bevat alle nutriënten en elementen die niet door de gewassen zijn opgenomen.



Figuur 1: Schematische weergave waterstromen in huidige situatie

Samengevat kunnen de volgende uitspraken gedaan worden met betrekking tot de opkweekbedrijven:

• Er wordt gebruikt gemaakt van eb- en vloed systemen (*)
• Ontsmetting wordt over het algemeen gedaan met UV
• Omgang met condenswater en filterspoelwater verschilt
• Uitvoerige reiniging tussen de teelten middels schoonmaak kas (vaak met Naphochloriet) en gammastraling voor zaai-trays (ivm middelen die bij specifieke teelten wel zijn toegestaan maar niet voor andere teelten (**))

(*) Doorgaans worden betonvloeren gebruikt. Betonvloeren worden van water voorzien middels een eb en vloed systeem. In sommige gevallen is een aanvullend sproei-installatie aanwezig voor gebruik tijdens bepaalde teeltfasen op bepaalde planten.

(**) tussen wisselingen in teelt is desinfecteren en schoonmaken belangrijk.

Meer informatie over de aanpak van de opkweekbedrijven met betrekking tot waterinname, gewasbescherming en bedrijfshygiëne is te vinden in de rapportage van Werkpakket 1 [3].

2.3 Omvang watergift, drain en spui stroom

In de onderstaande tabel zijn de gebruikelijke waarden voor de belangrijkste waterstromen binnen de opkweekbedrijven weergegeven. De waarden zijn gebaseerd op de bedrijfsinventarisatie die binnen WP1 is uitgevoerd.

Tabel 1 Kenmerkende waarden voor hoofdwaterstromen binnen opkweekbedrijven (gebaseerd op een bedrijf met 1,85 ha teeltoppervlak)

Stroom	Omvang (m ³ /jaar)	Omvang (m ³ /ha/jaar)	Toelichting
Watergift	79.600	43.000	Betreft doorgaans leidingwater
Recirculatiewater	61.000	33.000	
Spui (naar riool)	3.700	2.000	

Uit de inventarisatie van de opkweekbedrijven is naar voren gekomen dat de hoeveelheid spui varieert, net als bij reguliere substraatteelt. De hoeveelheid spui varieert tussen circa 500-2000 m³/ha/jaar. Deze waarden zijn daarom als basis genomen voor de technologie-selectie.

Het volume van deze spui ligt boven de waarden voor de reguliere substraatteelt glastuinbouwbedrijven, deze kennen spuivolumes tussen 100-1000 m³/ha/jaar met uitschieters boven de 2000 m³/ha/jaar voor bedrijven met geringe regenwateropslag tijdens droge jaren. De uitschieters worden onder andere veroorzaakt door gebruik van andere, meer natriumrijke, waterbronnen.

De totale watergift (ca. 43.000 m³/ha/jr) ligt een factor 3-4 hoger dan bij de substraatteelt glastuinbouwbedrijven (10.000-16.000 m³/ha/jaar). Dit komt voort uit het gebruik van de eb en vloed systemen waar een grotere hoeveelheid water in het systeem nodig is. Opkweekbedrijven die geen gebruik maken van eb en vloed systemen kennen wel een watergift die vergelijkbaar is met die van substraatteelt (ca.10.000 m³/ha/jr).

2.4 Samenstelling watergift en spui

In de onderstaande tabel zijn gebruikelijke waarden, gemiddelde waarden voor de watergift van de opkweekbedrijven weergegeven. Ter vergelijking zijn de waarden voor de substraatteelt bijgevoegd. De vergelijking laten zien dat het ammoniumgehalte van het giftwater bij opkweekbedrijven hoger is dan dat van het water bij de reguliere substraatteelt., de overig componenten zijn beduidend lager (Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-}) of liggen beperkt lager. De hoofdbestanddelen K^+ en NO_3^- zijn voor beide type bedrijven vergelijkbaar.

Tabel 2 Kenmerkende samenstelling watergift opkweekbedrijven

Element	Eenheid	Gebruikelijk Opkweeksector	Reguliere glastuinbouw - substraatteelt
Geleidbaarheid EC	mS/cm	2,3	3
Ammonium	NH_4^+	1,25	0,5
Kalium	K^+	6,75	7,00
Natrium	Na^+	2,00	6,00
Calcium	Ca^{2+}	4,50	8,00
Magnesium	Mg	3,00	3,50
Nitraat	NO_3^-	16,75	17,00
Chloride	Cl^-	2,00	6,00
Sulfaat	SO_4^{2-}	2,50	6,00
Bicarbonaat	HCO_3^-	1,00	1,00
Fosfaat	PO_4^{2-}	1,25	0,70
Silica		0,50	N.B
IJzer	$\text{Fe}^{2+/3+}$	25,00	50,00
Mangaan	Mn^{2+}	10,00	20,00
Zink	Zn^{2+}	5,00	5,00
Boron	B^{3+}	35,00	50,00
Koper	Cu^{2+}	1,00	2,00
Molybdenium	$\text{Mo}^{4+/6+}$	0,50	N.B

In Bijlage I zijn de kwaliteitscriteria voor de watergift weergegeven.

In Tabel 3 is een gebruikelijke samenstelling van het drainwater voor de opkweekbedrijven en een vergelijking met het drainwater uit het Glastuinbouw Waterproof project weergegeven.

Tabel 3 Gemiddelde samenstelling drainwater voor opkweekbedrijven en vergelijking met de gemiddelde samenstelling van drainwater uit de reguliere substraatteelt.

Component	pH	TOC	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺
Eenheid	-	mg/L	[mmol/l]	[mmol/l]	[mmol/l]
Concentratie voor opkweekbedrijven	6,5	25	3	2,5	4
Concentratie in reguliere substraatteelt	5-7	20	5,94	0,76	3,05

Component	Mg ²⁺	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	PO ₄ ²⁻
Eenheid	[mmol/l]	[mmol/l]	[mmol/l]	[mmol/l]	[mmol/l]	[mmol/l]
Concentratie voor opkweekbedrijven	2	8,5	2,5	1,5	2	1,5
Concentratie in reguliere substraatteelt	2,28	10,32	0,85	1,85	0,98	1,11

De vergelijking laat zien dat de verschillen voor de meeste componenten vrij gering zijn. K⁺ en NO₃⁻ lijken wat lager te liggen bij het praktijkwater van de opkweekbedrijven. De concentraties van Na⁺ en Cl⁻ in het praktijkwater van de opkweekbedrijven liggen beduidend hoger. Dit wordt naar verwachting veroorzaakt door het gebruik van leidingwater wat rijker is aan natrium en chloride.

Kwaliteitseisen van het gietwater voor opkweekbedrijven zijn vastgesteld en zoveel mogelijk gekwantificeerd middels literatuurstudie en expertinterviews. Deze hebben betrekking op:

- De concentratie voedingselementen voor het gietwater
- De organische stoffen en verontreinigingen in de verschillende watertypen en waterstromen
- Voorkomen van plantenziekten
- 'weerbare middelen' en 'toxische stoffen' zoals schoonmaakmiddelen en groeiremmers

De geconstateerde leemtes in kennis hebben betrekking op:

- Drempelwaarden voor de TOC en de maximum concentratie humuszuren
- Schadedrempels voor remstoffen en ontsmettingsmiddelen
- Kwaliteitseisen voor voedingswater in biologische opkweek
- Hergebruik van voedingsoplossing bij biologische opkweek
- Toepassing en werking van weerbaarheid inducerende middelen tegen ziekten en plagen

De belangrijkste leemten zijn in WP 2 nader bekeken.

In overleg met de begeleidingscommissie van het project is een selectie van de onderwerpen die in werkpakket 1 zijn benoemd als ontbrekende kennis nader onderzocht. Het gaat daarbij om een aantal factoren die ervan verdacht worden de kwaliteit van het gietwater negatief kunnen beïnvloeden. Er is onderzocht wat de drempelwaarden zijn en of de negatieve beïnvloeding (groeiremming) tegengegaan kan worden met geavanceerde oxidatie (AOP) met waterstofperoxide met UV licht.

Tabel 4 Factoren die de kwaliteit van het gietwater negatief kunnen beïnvloeden

Factor	Groeiremming	Afbraak groeiemming met AOP
Ontsmettingsmiddel Natrium hypochloriet	Vanaf 45 mg/l	Niet bij 250 mJ/cm ²
2 organische stoffen: POW-humus en exudaat kokoschips	Nee; wel verstorend voor UV werking	Niet bij 250 mJ/cm ²
Remstof Alar	Vanaf 45 mg/l	Niet
Uitvloeimiddel	nee	45% bij 240 mJ/cm ² + 30 ppm H ₂ O ₂

Dit betekent dat de organische stoffen en het uitvloeingsmiddel geen extra aandacht behoeven maar de remstoffen wel (deels in WP3a). Van de ontsmettingsmiddelen is besloten dat ze met gebruik binnen strenge protocollen beheersbaar zijn.

2.5 Wettelijk kader

Het wettelijk kader van watersystemen in de glastuinbouw richt zich vooral op de emissies van nutriënten en gewasbeschermingsmiddelen.

Nutriënten

In Tabel 5 zijn de voorgestelde emissienormen voor nutriënten voor verschillende gewassen in de glastuinbouw opgenomen. Deze normen zijn gekoppeld aan de afbouw in emissies zoals voorgeschreven door de Kader Richtlijn Water. Er wordt verwacht dat deze normen zonder noemenswaardige aanpassingen zullen worden aangenomen.

De tabel laat zien dat de toegestane vracht aan stikstof in een aantal stappen wordt gereduceerd tot uiteindelijk een vrijwel 0 emissie in 2027. Dit laat de noodzaak zien voor waterkringloopsluiting en voor de terugwinning van de nutriënten uit het restantwater. Voor fosfaat wordt algemeen aangenomen dat met regulering van de stikstofvracht door vermindering van lozing ook de fosfaatvracht onder controle wordt gehouden. Voor fosfaat zijn geen normen afgeleid in het Activiteitenbesluit. Volgens de Werkgroep Emissienormen worden de hoeveelheden stikstof en fosfor in min of meer vaste verhoudingen toegediend en verwacht kan worden dat de geloosde vracht fosfaat evenredig met die van nitraat omlaag gaat [5].

Tabel 5 : Voorgestelde emissienormen voor gewassen in de glastuinbouw (eenheid is kg N/ha/jaar)

Categorie	Toegestane vracht aan stikstof in lozingswater (kg N/ha/jaar)			Voorlopige indeling substraatgewassen
	2012 t/m 2014	2015 t/m 2017	Vanaf 2018	
1	25	25	25	Overig groenten
2	50	33	25	Anthurium, Kuipplanten, Perkplanten
3	75	50	38	Orchidee (Cymbidium)
4	100	67	50	Tulp, Eenjarige zomerbloeiërs
5	125	83	67	Tomaat, Kruiden
6	150	100	75	Komkommer, Potplant, <i>Uitgangsmateriaal Sierteelt</i> , Overig Sierteelt
7	200	133	100	Aardbei, Aubergine, Paprika
8	250	167	125	Roos, Gerbera, <i>Uitgangsmateriaal groenten</i>
9	300	200	150	Phalaenopsis, overige potplantorchideeën

Gewasbeschermingsmiddelen (GBM)

Voor de algemene milieukwaliteit voor oppervlaktewater in Nederland gelden de ecotoxicologische normen of Maximaal Toelaatbaar Risiconiveau (MTR-waarden). De MTR-waarde van een stof is de concentratie van de stof in het milieu waarbij de soorten in het ecosysteem beschermd zijn voor effecten veroorzaakt door die stof. Met de komst van de Kaderrichtlijn Water wordt het nationale normsysteem van de MTR vervangen door een nieuw, internationaal normsysteem. Dit normsysteem hanteert twee soorten MilieuKwaliteitsNormen (MKN's, ofwel Environmental Quality Standards EQS), namelijk een jaargemiddelde norm (JG-MKN en een maximaal aanvaardbare concentratie (MAC-MKN), voor kortdurende blootstelling.

De normen die vanuit de Kaderrichtlijn Water zijn afgeleid zijn opgenomen in de Nederlandse regelgeving. Omdat er niet voor alle stoffen normen volgens de huidige EU-methodiek beschikbaar zijn, en dit type normen alleen voor oppervlaktewater wordt vastgesteld, bestaan de termen MTR en MKN op dit moment naast elkaar.

Op moment wordt er gewerkt aan de invulling van de nieuwe milieukwaliteitsnormen (JG-MKN en MAC-MKN). Van de 12 gewasbeschermingsmiddelen van het standaardwater zijn alleen MKN-waarde bekend voor imidacloprid (resp. 0,067 en 0,2 µg/l) en Kresoxim-methyl (resp. 0,63 en 0,63 µg/l). Voor dit moment kunnen we dan ook het beste ervan uitgaan dat de middelen in de spui de MTR niet mogen overschrijden. Maar dat is wel de meest strenge waarde die je kunt voorstellen (immers de nieuwe MKN-waarde (MAC-MKN) van imidacloprid en kresoxim-methyl is veel hoger dan de MTR-waarde).

In Tabel 6 zijn voor de top 10 GBM de beschikbare milieukwaliteitsnormen weergegeven (MTR, en de toekomstige MKN van de kaderrichtlijnwater)

Tabel 6 Verschillende milieukwaliteitsnormen voor de GBM in standaardwater

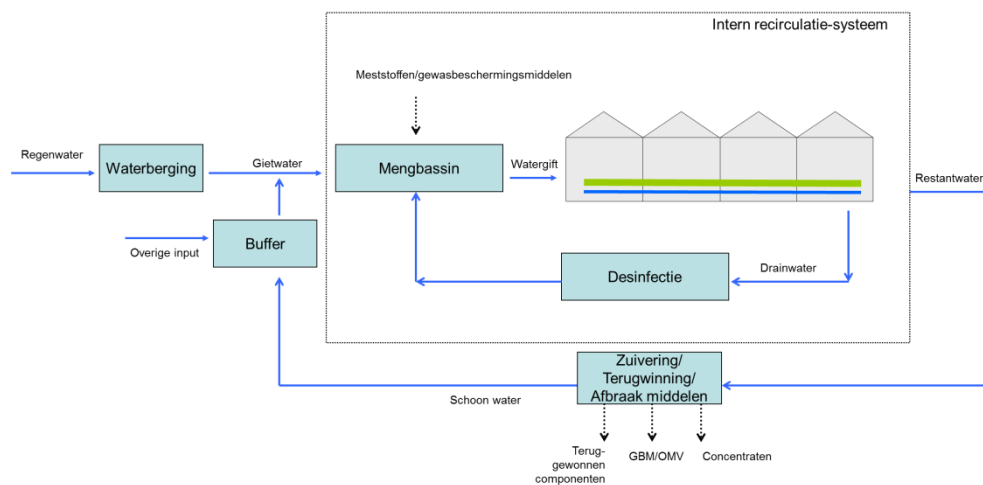
Middel	MTR	MAC-MKN	JG-MKN
	µg/l		
Pymetrozine	0,5		
Carbendazim	0,50		
Imidacloprid	0,013	0,2	0,067
Thiacloprid	0,025		
Pirimicarb	0,09		
Methiocarb	0,016		
Azoxystrobin	0,056		
Boscalid	0,55		
Methoxyfenozide	0,18		
Iprodione	0,5		
Kresoxim-methyl	0,015	0,63	0,63
Toclofos-methyl	0,8		

2.6 Beoogde situatie

In de beoogde situatie wordt zo veel mogelijk van het restantwater gezuiverd en zo geschikt gemaakt voor hergebruik als gietwater om op deze wijze waterkringloopsluiting mogelijk te maken. Hiermee worden emissies naar het watermilieu beperkt/voorkomen. Gezien de kwetsbaarheid van de gewassen in de opkweekbedrijven is gedesinfecteerd en schoon gietwater de belangrijkste voorwaarde. Verder geldt dat bij wisseling qua teeltsoort (sierteelt <-> groenteteelt) alle middelen volledig dienen te worden afgebroken.

In Figuur 2 is schematische de beoogde situatie weergegeven voor het verkrijgen van goed gietwater uit de verscheidene afvalwaterstromen van de opkweekbedrijven. De afvalwaterstromen omvatten ook het condenswater. Dit water bevat vaak gewasbeschermingsmiddelen die aanwezig waren in de lucht (vaak van elders afkomstig). Door deze waterstroom ook te behandelen wordt de kans van “besmetting” door middelen van elders voorkomen.

De beoogde situatie is weergegeven in Figuur 2. De inzet van technieken bij de opkweekbedrijven zal afhankelijk van de bedrijfssituatie variëren.



Figuur 2: Schematische weergave van de beoogde situatie

2.6.1 Benodigde zuiveringsinspanning

In Tabel 7 is de gift aan nutriënten via het gietwater en de vracht aan nutriënten in het drainwater en restantwater weergegeven. Op basis van de debieten van beide waterstromen is bepaald welke vracht aan nutriënten het gietwater en de spui bevatten. Hiermee kan bepaald worden in welke mate terugwinning van nutriënten uit het restantwater bij kan dragen aan de benodigde nutriënten gift.

De getallen zijn gebaseerd op een spui van 2.000 m³/ha/jaar en op een gietwater gift van 43.000 m³/ha/jaar. Voor het fosfaatgehalte van het drainwater/restantwater is 1 mmol/l aangehouden.

Tabel 7 Benodigde verwijdering of terugwinning van nutriënten op basis van watergift en spui samenstelling

Parameter	Totaal gift		Terugvoer via drainwater	aanvulling benodigd na terugvoeren van drainwater
	kg/ha/jr	mmol/l		
K ⁺	11.300	6,8	4.100	7.200
Na ⁺	2.000	2,0	2.000	-
Ca ²⁺	7.800	4,5	5.600	2.200
Mg ²⁺	3.100	3,0	1.700	1.400
NO ₃ ⁻	44.700	16,8	18.500	26.200
Cl ⁻	3.000	2,0	3.100	-100
SO ₄ ²⁻	10.300	1,5	5.100	5.200
HCO ₃ ⁻	1.400	1,0	2.200	-800
PO ₄ ²⁻	1.700	1,3	1.100	600

Parameter	Nutriënten in restantwater		Verhouding nutriënten in restantwater/gift aan nutriënten	Benodigde verwijdering of terugwinning
	kg/ha/jr	mmol/l		
K ⁺	230	3,0	3%	terugwinning
Na ⁺	110	2,5	-	verwijdering (overmaat aanwezig)
Ca ²⁺	320	4,0	15%	terugwinning
Mg ²⁺	100	2,0	7%	terugwinning
NO ₃ ⁻	1.050	8,5	4%	terugwinning
Cl ⁻	180	2,5	-	verwijdering (overmaat aanwezig)
SO ₄ ²⁻	290	1,5	5%	terugwinning
HCO ₃ ⁻	130	2,0	-	verwijdering (overmaat aanwezig)
PO ₄ ²⁻	60	1,0	11%	terugwinning

Opmerking: negatieve waarden voor vracht en verhouding laten zien dat er accumulatie zal optreden bij recirculatie waardoor verwijdering nodig zal zijn, dit geldt met name voor Na, Cl.

Tabel 7 laat zien dat de componenten K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} en P interessant zijn om terug te winnen uit het spuiwater. Deze componenten kunnen dan vervolgens gebruikt worden voor het aanmaken van de watergift.

Natrium en chloride dienen uit het restantwater verwijderd te worden aangezien dit in een te hoge mate aanwezig is. HCO_3^- moet mogelijk ook verwijderd worden.

2.6.2 Overige te verwijderen componenten

In Tabel 8 is het overzicht van aandachtspunten met betrekking tot de kwaliteit van het gietwater dat in WP1 is opgesteld weergegeven. Dit laat zien welke componenten naast de hierboven genoemde nutriënten moeten worden verwijderd/afgebroken. Dit gaat onder andere om gewasbeschermingsmiddelen, bacteriën, virussen en metalen.

In WP1 is ook gekeken naar de overige eisen waaraan goed gietwater moet voldoen. Deze eisen en aandachtspunten zijn hieronder weergegeven.

Tabel 8 Aandachtspunten kwaliteit gietwater

kwaliteitseisen	t.a.v.	ondergrens	bovengrens	schade hoog	schade laag	Benodigde behandeling
voeding	pH, EC, (hardheid)	pH 4	pH 7; buffer >25 mmol HCl/kg substraat	>= pH8 en <=pH4		nvt
	elementen	zie tabel voedingschema reguliere teelt				
bronwater/ osmosewater	Na		< 0.1 mmol			nvt
recirculatie- water	TOC		20 mg/l	140 mg/l		Reductie nodig
	BOD		20 mg/l	140 mg/l		nvt
	pH, EC, hardheid	pH 4	pH 7			Geen, pH ligt binnen bereik
	nitriet		5 mmol/l		10 mmol/l	Niet vastgesteld
	humuszuren, fulvozuren, organische zuren	100-400 mg/l	1 g/l			Gelinkt aan TOC
recirculatie- water	schimmels	0	10 ⁸ cfu/ml			Desinfectie
			cfu* schimmels <50 (D:<10); bact. <1000			Desinfectie
	virussen	0-tolerantie				Desinfectie
	aaltjes/anders	cfu 0				Desinfectie
compost	voeding		max. 20% volume in mengsel; K en P-conc. Limiterend	OUR: > 40 mg O ₂ /g d.s./uur		nvt
	humane ziekten	grens = 0				Desinfectie
	groeiremmers uit remmiddelen van eigen gebruik		0-tolerantie bij groente-opkweek			Afscheiding/afbraak

Verdere aandachtspunten zijn:

- Algengroei (explosieve groei onder gunstige omstandigheden);
- Nitriet toename bij gebruik UV;

- Remmende werking gewasbeschermingsmiddelen;
- Mogelijk toxische werking schoonmaakmiddelen;
- Mogelijke aanwezigheid middelen en pathogenen in condenswater;
- Aanwezigheid Na in meststoffen (*)

(*) Het Natriumgehalte in meststoffen bedraagt gemiddeld 20 mmol/l (tot max 60 mmol in natriumrijke meststoffen), dit leidt tot bij een gemiddelde dosering van 5 kg of l per m³ tot een Na-concentratie in het gietwater van 0,1 mmol/l en een maximum van 0,3 mmol/l. In het certificatieschema Criteria voor duurzame glastuinbouwproducten, met normen voor Milieukeur voor glasgroenten en sierteeltproducten (teeltbedrijven), wordt m.b.t. het gebruik van meststoffen opgemerkt dat er bij voorkeur gebruik wordt gemaakt van extra zuivere meststoffen (max. 0,15 mmol Na/l) t.a.v. ballastzouten en vooral van natrium (via meststoffenleverancier). Opmerking: De 0,15 mmol Na/l duidt op het resulterende gehalte van natrium in het gietwater.

De bovenstaande waarden laten zien dat met name het reduceren van het TOC gehalte, het verwijderen van middelen en desinfectie belangrijke aandachtspunten zijn.

3 Achtergrondproject Glastuinbouw Waterproof en relatie met opkweeksector

3.1 Inleiding

In de onderstaande paragrafen worden beknopte samenvattingen gegeven van de bevindingen en uitkomsten van het Glastuinbouw Waterproof project voor het onderwerp waterkringloopsluiting. Aansluitend wordt aangegeven welke onderzoeksvragen resteren die specifiek van belang zijn voor het project Goed Gietwater.

3.2 Concepten voor waterkringloopsluiting

In het binnen het Glastuinbouw Waterproof project uitgevoerde haalbaarheidsonderzoek zijn aan de hand van de samenstelling en omvang van de waterstromen drie concepten geformuleerd om waterkringloopsluiting op bedrijfsniveau te bereiken, zijnde:

- Vergaande ontzouting van het ingenomen water ter preventie van accumulatie van natrium
- Waterterugwinning en hergebruik uit afvalwaterstromen
- Nutriëntenterugwinning en waterterugwinning uit afvalwaterstromen

In de Tabel 9 zijn de voor- en nadelen van de concepten voor waterkringloopsluiting weergegeven:

Tabel 9 Voor- en nadelen van concepten voor waterkringsluiting binnen opkweekbedrijven

Concept	Voordelen	Nadelen
1) Waterterugwinning	Nagenoeg 100% afscheiding van componenten Constance samenstelling geproduceerde water (ongevoelig voor samenstelling voeding)	Neerslag van nutriënten en vervuiling kunnen optreden
2) Nutriëntenterugwinning + waterterugwinning	Neerslag van nutriënten tijdens waterterugwinning kan voorkomen worden Samenstelling concentraat kan worden veranderd waardoor mogelijke interessante afzetmogelijkheden in beeld komen Besparing in kosten inkoop nutriënten door beperken/voorkomen emissies van nutriënten (*)	Extra kosten voor inzet technologie
3) Selectieve ontzouting + verwijdering GBM/OMV	Concept 3B: nutriëntenterugwinning ontvangt een GBM en OMV vrije voeding, enkel scheiding van zouten en nutriënten benodigd	Concept 3A: GBM en OMV kunnen negatieve invloed hebben op werking ontzouting en mogelijk in het concentraat terechtkomen Beide concepten: oplossing nodig voor valoriseren zoutrijke reststroom (**)

(*) Naar schatting gaat via het restantwater 3-5% van de nutriënten verloren (tov de intiele hoeveelheid in de watergift; uitgaande van een watergift 43.000 m³/ha/jaar en een spuistroom van 2.000 m³/ha/jaar.

(**) Uit het literatuuronderzoek naar valorisatie die uitgevoerd is binnen het Glastuinbouw Waterproof project kwam naar voren dat valorisatie van deze stroom lastig zal zijn, met name vanuit het oogpunt van kosten en technische haalbaarheid.

In de onderstaande tabel is een overzicht van vergelijkbare relevante concepten voor waterkringloopsluiting voor de opkweeksector die in het project Goed Gietwater worden onderzocht weergegeven.

Tabel 10 Overzicht van concepten binnen Goed Gietwater en vergelijking met concepten binnen Glastuinbouw Waterproof project

Concept	Concept uitgewerkt in project Glastuinbouw Waterproof – substraatteelt?	Concept in Goed Gietwater?	Opmerkingen
Vergaande ontzouting van het ingenomen water ter preventie van accumulatie van natrium	Ja	Nee	Ontzouting van ingenomen water wordt reeds breed toegepast (met name voor ontzouting grondwater). Echter biedt dit concept geen oplossing voor het verwijderen van zouten die via andere bronnen dan het gietwater in het water terecht komen.
Waterterugwinning en hergebruik uit afvalwaterstromen	Ja	Ja	
Nutriëntenterugwinning en waterterugwinning uit afvalwaterstromen	Ja	Ja	
Ontzouting van het restant water gecombineerd met verwijdering van organische verontreinigingen	Nee	Ja	Toevoeging (met oog op verwijdering van middelen tijdens teeltwissels)

In het Glastuinbouw Waterproof-project is een uitvoerige inventarisatie, voorselectie en beoordeling van de beschikbare technieken voor de deelfuncties in de concepten gemaakt. Hierbij zijn factsheets opgesteld die de prestatie van de technieken met betrekking tot verschillende aspecten beschrijven. Op basis van vooraf gestelde criteria zijn deze factsheets en de informatie uit de literatuur in het Glastuinbouw Waterproof-project gebruikt om een eerste selectie te maken uit het totale aanbod van technieken. De gebruikte criteria waren: [1]

- Termijn van inzetbaarheid binnen de glastuinbouw (< 5 jaar)
- Verwacht ruimtebeslag voor de techniek
- Geschiktheid voor kleine schaal (benodigd voor toepassing per glastuinbouwbedrijf)
- Herbruikbaarheid van producten uit het zuiveringsproces binnen glastuinbouwbedrijf
- Robuustheid van de techniek

Voor het onderliggende project is de voorselectie uit het Glastuinbouw Waterproof project als uitgangspunt gebruikt. Een beoordeling van deze voorselectie liet zien dat er geen nieuwe inzichten zijn die vereisen dat de voorselectie wordt aangepast. De voor selectie, weergegeven in de onderstaande tabel, is daarom zonder wijzigingen voor het onderliggende project gebruikt.

De toelichting op de voorselectie en de informatie met betrekking tot de genoemde technieken is te vinden in [1]

Tabel 11 Overzicht van in het Glastuinbouw Waterproof-project voorgeselecteerde technieken per deelfunctie

Doeleinde	Type techniek	Uitvoeringsvorm
Ontzouting	Membraan filtratie	Omgekeerde osmose
	Membraandestillatie	Membraandestillatie
	Electro-chemisch	Ionen-wisseling
		Electrodialyse
	Electro-magnetische scheiding	Capacitieve deionisatie
	Verdamping	Mechanische damp recompressie
Waterterugwinning	Membraan filtratie	Omgekeerde osmose
	Membraandestillatie	Membraandestillatie
	Verdamping	Mechanische damp recompressie
Nutriëntenterugwinning	Electro-chemisch	Ionen-wisseling
		Electrodialyse
	Membraanfiltratie	Nanofiltratie
Verwijdering/afbraak gewasbeschermingsmiddelen en andere organische vervuilingen	Oxidatie	Geavanceerde oxidatie processen (AOP) (o.a UV/H ₂ O ₂ of UV/O ₃)
	Membraan-filtratie	Nanofiltratie, voorwaartse osmose, omgekeerde osmose
	Membraan-destillatie	Membraandestillatie

3.3 Specifieke aandachtspunten opweeksector in de beoordeling van de voorgeselecteerde technieken

Naar aanleiding van het verschil in benodigde zuiveringsinspanning en op basis van de resultaten van het experimenteel en pilot onderzoek binnen het Glastuinbouw Waterproof project is de beoordeling van de voorgeselecteerde technieken op een aantal punten aangepast.

In de onderstaande tabel zijn deze aanpassingen in de beoordeling van de technieken voor de concepten van Goed Gietwater ten opzichte van de beoordeling in [1] aangegeven:

Concept	Aspect	Aanpassingen
Ontzouting	Retentie van gewasbeschermingsmiddelen en andere (organische) vervuilingen	Toegevoegd met oog op combinatie met technieken voor GBM/OMV verwijdering/afbraak (concept 2)
	Recovery water	Gecombineerd bij Glastuinbouw Waterproof, nu losgetrokken ter verduidelijking
	Retentie zout (Na, Cl)	
	Selectiviteit	Toegevoegd met oog op selectief verwijderen Na en eventueel Cl
Selectieve ontzouting + verwijdering/afbraak OMV en GBM	Voorgeselecteerde technieken	Actief kool filtratie is toegevoegd op basis van positieve resultaten mbt GBM verwijdering binnen een ander project (**)

(*) apparatuur voor desinfectie (middels UV/verhitting) van restantwater is meestal aanwezig binnen veel glastuinbouwbedrijven en wordt als beschikbare techniek beschouwd. Deze technieken zullen daarom niet verder beoordeeld worden. Eventuele voor- en/of nabehandeling wordt als een integraal onderdeel van de zuiveringstechniek beschouwd en is daarom niet apart beoordeeld.

(**) In het Glastuinbouw Waterproof-project is deze techniek niet geselecteerd op basis van literatuurbronnen die aangaven dat adsorptie van polaire componenten nagenoeg niet optrad. Echter heeft vervolgonderzoek laten zien dat actief koolfiltratie wel in staat is om de meeste van de voor de glastuinbouw relevante gewasbeschermingsmiddelen te verwijderen. Om deze reden is deze techniek toegevoegd aan de lijst van technieken voor beschouwing binnen WP3.

In bijlage III is een overzicht opgenomen van de, ten opzichte van het Glastuinbouw Waterproof project, toegevoegde en/of gewijzigde tekst en tabellen met betrekking tot de beoordeling van de technologieën voor inzet binnen de concepten.

3.4 Meest perspectiefrijke waterbehandelingstechnieken voor onderzoek binnen project Goed Gietwater

Op basis van de voor het project Goed Gietwater aangepaste beoordelingswijze is bepaald welke technieken het beste perspectief bieden voor de verschillende deelfuncties binnen de concepten. In de onderstaande tabel zijn de geselecteerde technieken weergegeven:

Waterbehandelingsstap	Meest perspectiefvolle technieken
Ontzouting restantwater	Electrodialyse
Waterterugwinning	Omgekeerde osmose, membraandestillatie
Nutriëntenterugwinning	Electrodialyse
Verwijdering OMV en GBM	Geavanceerde oxidatieprocessen (UV/H ₂ O ₂), Actiefkoolfiltratie

3.5 Onderzoeksvragen opkweeksector voor geselecteerde waterbehandelingstechnieken

Hieronder zijn de onderzoeksvragen voor de genoemde technieken met oog op inzet binnen de opkweekbedrijven weergegeven. Deels gaat het hier om vragen uit het Glastuinbouw Waterproof onderzoek waarvoor nog meer input gewenst is, daarnaast zijn ook vragen toegevoegd die voortkomen uit de benodigde zuiveringsinspanning voor de opkweekbedrijven.

RO + MD	<ul style="list-style-type: none"> • Welke middelen (GBM, plantversterkers etc) kunnen met RO/MD worden tegengehouden? • Welke effect hebben de gewasbeschermingsmiddelen op de prestatie van de RO/MD membranen? • Kennen RO/MD een zelfde recovery en retentie bij behandeling van opkweek spuiwater als voor het reguliere glastuinbouw spui water? • Is extra voor/nabehandeling nodig om aan de hogere kwaliteitseisen voor opkweekbedrijven te voldoen?
ED	<ul style="list-style-type: none"> • Welke selectiviteit met betrekking tot afscheiding van natrium en chloride kan bereikt worden met monovalente membranen? (binnen Glastuinbouw Waterproof zijn kation (positief geladen deeltjes) en anion (negatief geladen deeltjes) specifieke membranen getest) • Welke prestatie kennen beide technieken bij toepassing op praktijkwater? • Kan de prestatie van de technieken worden gemodelleerd om zo uitspraken voor verschillende samenstellingen te kunnen doen? • Welke onderhoudsgevoeligheid kennen de technieken?
AOP en actief kool filtratie	<ul style="list-style-type: none"> • Welk energieverbruik kent AOP in de praktijk en hoe kan deze zo veel mogelijk beperkt worden? • Welke kinetiek kennen beide technieken en hoe ontwikkelt deze zich tijdens het proces? (= ontwikkeling in reactie snelheid van adsorptie/afbraak) • Welke retentie van GBM en OVM kan bereikt worden? • In welke mate worden nuttige componenten, zoals nutriënten, ook afgevangen door deze technieken? • Is voorbehandeling met NF of andere technieken benodigd en zo ja, welke? • Welke robuustheid kennen de beide technieken? Hoe goed zijn zij bestand tegen incidentele pieken in de samenstelling van het afvalwater? • Welke kosten zijn verbonden aan de inzet van AOP en actiefkoolfiltratie bij opkweekbedrijven?

4 Laboratoriumonderzoek

4.1 Motivering labonderzoek

Het project Goed Gietwater laat zien dat er veel overeenkomsten zijn in onderwerpen en knelpunten met betrekking tot water in de opkweeksector en de reguliere glastuinbouw. Belangrijke verschillen tussen het project Goed Gietwater en het project Glastuinbouw Waterproof liggen in het afbreken/verwijderen van gewasbeschermingsmiddelen en andere hulpstoffen (o.a. remmiddelen) en in de gevraagde bacteriologische kwaliteit (desinfectie) van het gietwater. Verder onderzoek naar de meest perspectiefrijke technieken AOP en actiefkoolfiltratie wordt daarom voorgesteld om te bepalen hoe een 100% verwijdering van de gewasbeschermingsmiddelen kan worden bereikt.

AOP en actiefkoolfiltratie bieden beiden in potentie de mogelijkheid om selectief de ongewenste componenten te verwijderen. Zij vormen echter geen absolute barrière en het is daarom mogelijk dat bepaalde componenten niet volledig verwijderd of afgebroken kunnen worden. Daarom wordt voorgesteld om ook de technieken voor waterterugwinning (RO en MD) verder te onderzoeken. Hierbij zal het onderzoek zich met name richten op de retentie van GBM/OMV en op het beantwoorden van de nieuwe onderzoeksvragen die voortkwamen uit het Glastuinbouw Waterproof project.

Selectieve ontzouting wordt toegepast in combinatie met AOP/actief koolfiltratie in concept 3 om zo naast de middelen ook het natrium (en eventueel chloride) te verwijderen. Hiervoor biedt elektrolyse (ED) een goed perspectief. Hierbij is met name de selectiviteit van ED een belangrijk aandachtspunt.

Tijdens het Glastuinbouw Waterproof project is gebleken dat voorbehandeling middels nanofiltratie (NF) geen oplossing bood voor de vervuilingproblematiek aangezien de fluxafname zich verplaatste van RO naar de voorgeschakelde NF (bij MD speelde vervuiling vrijwel geen rol). Voorschakeling van ultrafiltratie (UF) liet zien dat de UF niet in staat is om de vervuiling bij RO te voorkomen. Dit wijst er op dat de vervuiling veroorzaakt wordt door laag-moleculaire (mogelijk opgeloste) stoffen.

Het voordeel van NF is een hoog selectieve terugwinning van de twee- waardige nutriënten die geschikt zijn voor afzet of hergebruik. Doordat met hergebruik bespaard kan worden op de inkoop van nutriënten worden hiermee de kosten voor de NF gedrukt. Aangezien de werking van NF reeds vastgesteld is binnen het Glastuinbouwproject wordt voorgesteld om hier geen verder onderzoek aan te wijden.

Tabel 12 Overzicht te onderzoeken technieken per waterbehandelingsstap

Waterbehandelingsstap	Meest perspectiefvolle techniek
Verwijdering OMV en GBM	Geavanceerde oxidatieprocessen (UV/H ₂ O ₂), Actiefkoolfiltratie (met en zonder NF)
Waterterugwinning	Omgekeerde osmose, membraandestillatie
Nutriënten-terugwinning / Ontzouting restantwater	Electrodialyse
Verwijdering van organisch materiaal (TOC)	Elektrocoagulatie

Aan het einde van het onderzoek kunnen de resultaten van de verschillende technieken afgewogen worden om tot een definitieve keuze te komen welke techniek of combinatie van meerdere technieken het meest interessant is voor demonstratie op grotere schaal.

In de onderstaande paragrafen worden per type techniek de resultaten van het laboratoriumonderzoek gepresenteerd en besproken.

4.2 Waterterugwinning (RO en MD)

In het Glastuinbouw Waterproof project is onderzoek uitgevoerd met omgekeerde osmose en membraandestillatie. Beide technieken zijn hierbij getest op laboratorium en op pilotschaal. Uit dit onderzoek zijn een aantal aanvullende/nieuwe kennisvragen naar voren gekomen. Het laboratoriumonderzoek met RO en MD binnen Goed Gietwater heeft zich gericht op het beantwoorden van deze kennisvragen.

- Welke middelen (GBM, remmiddelen) kunnen met RO/MD worden tegengehouden?
- Welk effect hebben de gewasbeschermingsmiddelen op de prestatie van de RO en MD membranen?
- Kennen RO/MD een zelfde recovery en retentie bij behandeling van opkweek spuiwater als voor het reguliere glastuinbouw spui water?
- Is extra voor/nabehandeling nodig om aan de hogere kwaliteitseisen voor opkweekbedrijven te voldoen?

In dit hoofdstuk/deze paragraaf worden de resultaten van het lab-schaal onderzoek met RO en MD beschreven. Hierbij wordt voor beide technieken ingegaan op de prestatie op basis van praktijkwater van de Grow Group. Hierbij wordt ook het effect van toevoegen van extra gewasbeschermingsmiddelen meegenomen en wordt een vergelijking gemaakt met de prestaties die gevonden werden tijdens het Glastuinbouw Waterproof project.

De retentie van gewasbeschermingsmiddelen en remmiddelen worden voor RO en MD gezamenlijk besproken.

Het hoofdstuk wordt afgesloten met een vergelijking tussen de beide technieken.

4.2.1 Gebruikte membranen

Tijdens het laboratoriumonderzoek is gebruik gemaakt van dezelfde RO membranen als voor het project Glastuinbouw Waterproof. Dit betreft de DOW Filmtec XLE (lage energie, hoge flux) en BW30 (hoge retentie) membranen.

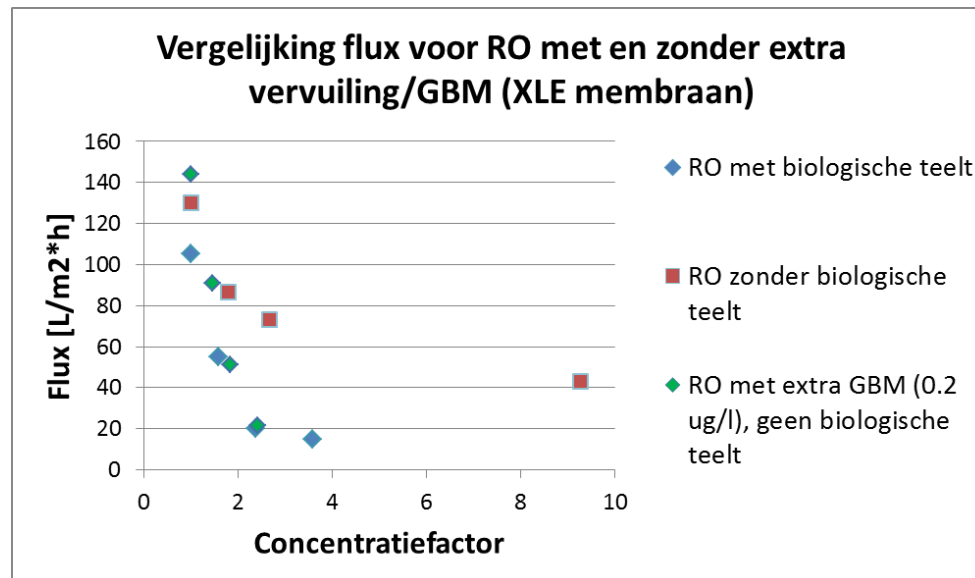
Voor MD zijn twee typen membranen getest. Aangezien de informatie over deze membranen bedrijfsgevoelig is worden deze membranen niet bij naam genoemd. Het eerste type is gelijk aan het type dat tijdens het laboratoriumonderzoek van Glastuinbouw Waterproof is getest, maar waarvoor geen pilot-modules konden worden verkregen. Het tweede type betreft het type wat getest is tijdens de MD pilot van Glastuinbouw Waterproof. Type 1 is geselecteerd omdat reeds eerder is gebruikt en dus vergelijking met eerdere data mogelijk maakt. Type 2 is geselecteerd vanwege de toepasbaarheid voor pilotonderzoek en de reeds opgedane ervaring tijdens de pilot van Glastuinbouw Waterproof.

4.2.2 Resultaten omgekeerde osmose

In deze paragraaf worden de resultaten beschreven van de uitgevoerde experimenten met RO met het praktijkwater van de Grow Group. Er zijn verschillende batches water getest. De eerst geteste batch bestond uit een mengsel van water uit de reguliere en biologische teelt. De overige batches bestonden enkel uit water uit de reguliere teelt.

Tijdens de proeven is gekeken naar de ontwikkeling in flux (=wateropbrengst per m² membraanoppervlak) en het tegenhoudend vermogen van de RO membranen, ook wel retentie genoemd.

Tijdens het Glastuinbouw Waterproof project is een eerste start gemaakt met onderzoek naar het effect van gewasbeschermingsmiddelen op de prestatie van de RO en MD membranen. Vanwege de beperkte hoeveelheid resultaten was verder onderzoek binnen Goed Gietwater gewenst. Om het effect van gewasbeschermingsmiddelen op de prestatie van de membranen vast te stellen zijn onder andere proeven uitgevoerd met praktijkwater met extra gewasbeschermingsmiddelen. Tijdens de proeven is een toevoeging van 0.2 µg/l gebruikt. Dit komt overeen met een toename van 15-45% voor de 12 gebruikte gewasbeschermingsmiddelen ten opzichte van de normale waarde in het praktijkwater. In Figuur 3 zijn de resultaten voor de proeven met praktijkwater voor het XLE RO membraan weergegeven.

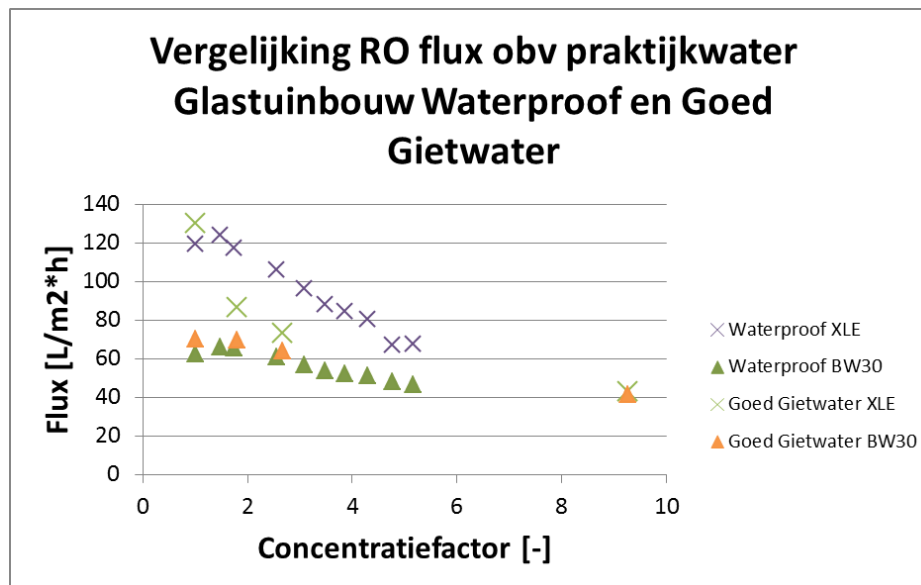


Figuur 3: Effect water uit biologische teelt op prestatie XLE membraan (30 bar, 20 °C)

Figuur 3 laat zien dat RO in alle gevallen een afname in flux laat zien tijdens het concentreren van het praktijkwater van de Grow Group. Uit de resultaten blijkt dat het water van de biologische teelt voor vervuiling van het RO membraan zorgt. Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt door organische deeltjes uit de, in de biologische teelt toegepaste, varkensmest. Deze hypothese wordt ondersteund door de fors hogere TOC waarde. Deze ligt op circa 185 mg/l terwijl een TOC waarde van 20 mg/l standaard is binnen de sector.

Het vervuilende effect van de extra TOC is vergelijkbaar met het effect van de toevoeging van 0.2 µg/l gewasbeschermingsmiddelen. Dezelfde trend werd voor de BW30 membranen gevonden. De gevonden effecten van TOC en GBM komen overeen met de resultaten zoals gevonden tijdens het Glastuinbouw Waterproof project.

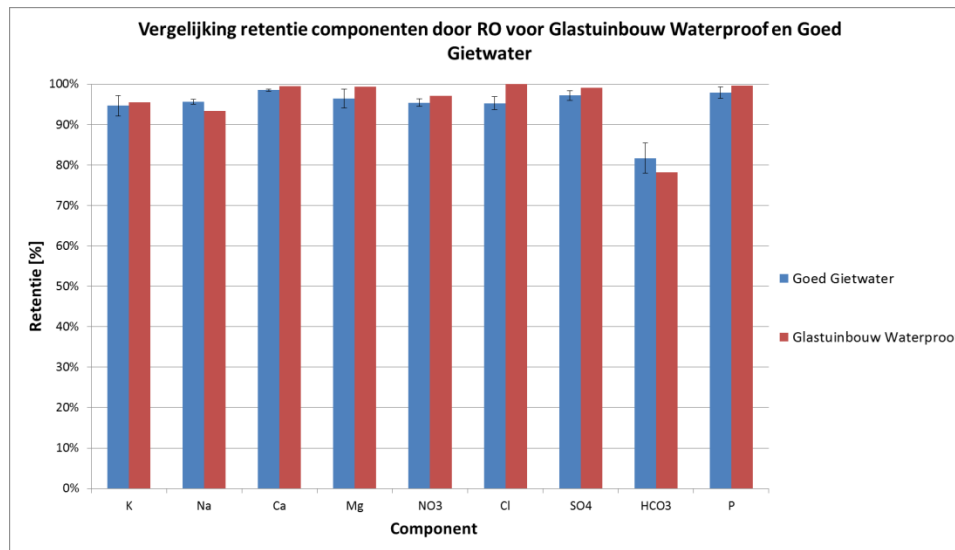
Figuur 4 laat een vergelijking zien tussen de prestatie van RO op basis van het praktijkwater van Glastuinbouw Waterproof en het praktijkwater van Goed Gietwater. Het praktijkwater van Goed Gietwater betreft hier praktijkwater zonder water uit de biologische teelt en zonder extra beschermingsmiddelen. Hiervoor is gekozen omdat dit het meest overeenkomt met het gemiddelde spuiwater binnen de sector.



Figuur 4: Gemeten flux obv praktijkwater reguliere substraatteelt en opkweeksector (zonder extra GBM of water van biologische teelt (hoge TOC)) (30 bar, 20 °C)

Figuur 4 laat zien dat de afname in flux voor de membranen in beide gevallen een gelijke trend laten zien. De XLE membranen laten bij de lagere concentratiefactoren een verschillend verloop zien, dit verschil neemt vervolgens af bij verdere concentrering.

Figuur 5 laat de gemiddelde retenties zien voor de verschillende proeven met praktijkwater voor beide projecten.



Figuur 5: gemiddelde retenties voor praktijkwater reguliere substraatteelt en opkweeksector (met/zonder extra gewasbeschermingsmiddelen en met/zonder water uit biologisch teelt) (30 bar, 20 °C)

De resultaten laten zien dat de extra gewasbeschermingsmiddelen en de verschillen tussen de batches water (wel/geen) biologische teelt geen significant effect hebben op de retentie van de componenten door RO aangezien de standaard deviatie erg klein is (zichtbaar als foutbalken in de grafieken). Deze resultaten gelden voor de XLE en de BW30 membranen.

De retenties liggen boven 90% voor alle componenten, behalve HCO_3 . De retentie voor HCO_3 ligt lager vanwege de evenwichtsreactie tussen HCO_3 - CO_2 evenwicht. Hierdoor wordt een deel van het HCO_3 omgezet naar CO_2 wat zich vrij door het membraan kan bewegen.

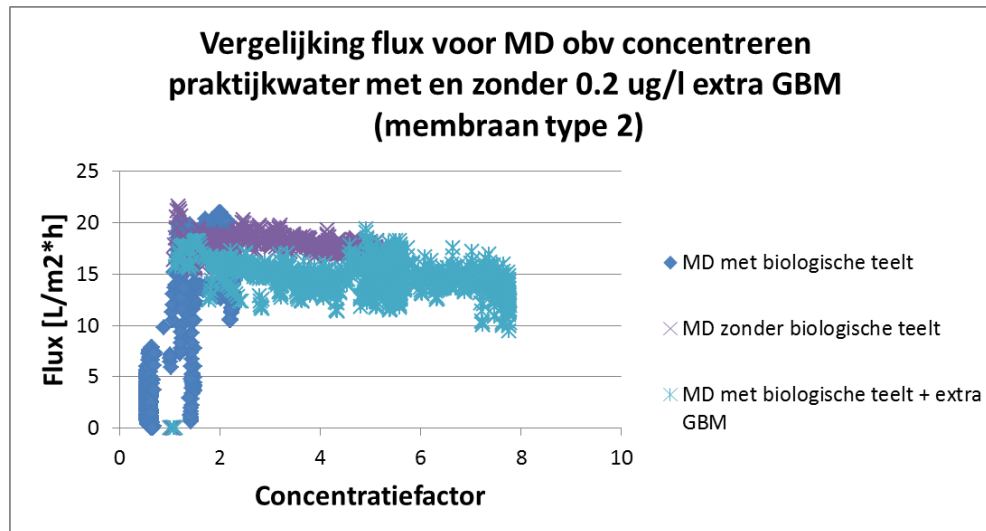
Er is ook te zien dat de retenties voor beide projecten vergelijkbaar zijn. Dit is te verklaren door de vergelijkbare samenstelling van het water met betrekking tot nutriënten, TOC en gewasbeschermingsmiddelen.

Om het effect van de gewasbeschermingsmiddelen vast te stellen zijn ook proeven uitgevoerd met het standaardwater van de WUR, wat enkel nutriënten en sporelementen bevat. Deze proeven lieten dezelfde resultaten zien qua retenties. De fluxafname is minder sterk aangezien het standaardwater geen vervuiling bevat.

4.2.3 Resultaten membraandestillatie

In deze paragraaf worden de resultaten beschreven van de experimenten met MD met het praktijkwater van de Grow Group. Hiervoor zijn dezelfde batches water gebruikt als voor de RO proeven.

In Figuur 6 zijn de resultaten voor de proeven met praktijkwater voor het MD membraan (type 2) weergegeven.



Figuur 6: Vergelijking flux voor MD bij concentreren van praktijkwater met en zonder extra GBM voor membraan type 2. (voedingstemperatuur 70 °C, $\Delta T = 8-10$ °C, atmosferisch)

De gemiddelde waarden voor de flux als functies van de concentratiefactor uit Figuur 6 zijn te verduidelijken ook weergegeven in Tabel 13.

Tabel 13: Flux verloop MD bij concentreren praktijkwater Goed Gietwater obv membraan type 2 (met en zonder 0,2 $\mu\text{g/l}$ extra gewasbeschermingsmiddelen) (toelichting bij Figuur 20)

Proef	Initiele Flux	Maximale concentratiefactor tijdens proef	Flux bij max. CF	Temperatuur voeding	Temperatuursverschil
MD met water uit biologische teelt	19	2 (*)	16,5	65-75 °C	5-15 °C
MD zonder water uit biologische teelt	17,5	5,5 (**)	17	70 °C	10 °C
MD met biologische teelt + 0.2 $\mu\text{g/l}$ extra GBM	17	8	14.5	70 °C	10 °C (afnemend tussen CF 7 en 8) (***)

(*) Als gevolg van een storing tijdens de proef. Tot de storing was de flux constant.

(**) Proef is eerder gestopt in verband met weekend.

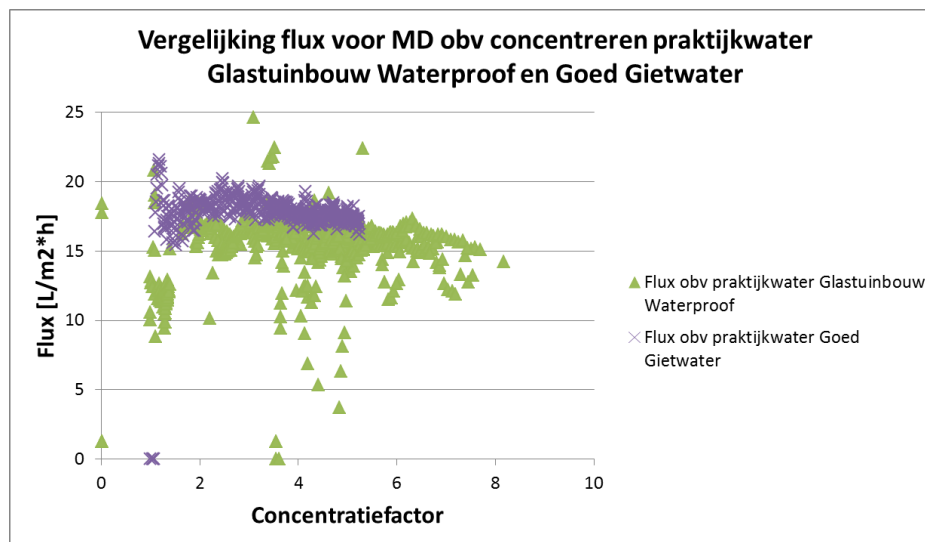
(***) Lichte verstoring in temperatuurregeling na draaien overnacht

De resultaten laten zien dat de flux bij de MD proeven zonder water uit de biologische teelt stabiel is ondanks de vervuiling in het praktijkwater. Bij de proeven met biologische teelt laat de flux een afname zien.

Echter zijn hier ook de temperaturen in de opstelling niet geheel constant gebleven tijdens de proeven als gevolg van een aantal lichte storingen. Aan de hand van eerder uitgevoerde proeven naar de relatie tussen temperatuur en flux is vastgesteld dat de waargenomen afname in flux waarschijnlijk veroorzaakt wordt door de afname in temperatuur en temperatuurverschil. De afname in temperatuur en temperatuurverschil zorgen namelijk voor een afname in de drijvende kracht voor het proces. Deze hypothese wordt ondersteund door het feit dat de flux steeds constant is wanneer de voedingstemperatuur en temperatuurverschil constant zijn.

Er kan daarom geconcludeerd worden dat de korte termijn vervuiling en extra GBM geen effect hebben op de prestatie van het MD membraan. Dezelfde trend is ook gevonden voor het type 1 membraan.

Figuur 6 laat een vergelijking zien tussen de prestatie van MD op basis van het praktijkwater van Glastuinbouw Waterproof en het praktijkwater van Goed Gietwater. Het praktijkwater van Goed Gietwater betreft hier praktijkwater zonder water uit de biologische teelt en zonder de 0,2 µg/l extra beschermingsmiddelen. Hiervoor is gekozen omdat dit het meest overeenkomt met het gemiddelde spuiwater binnen de sector.



Figuur 7: Vergelijking flux verloop voor MD bij het concentreren van praktijkwater (geen water uit biologische teelt en zonder 0,2 µg/l extra gewasbeschermingsmiddelen) (voedingstemperatuur 70 °C, $\Delta T = 8-10$ °C, atmosferisch)

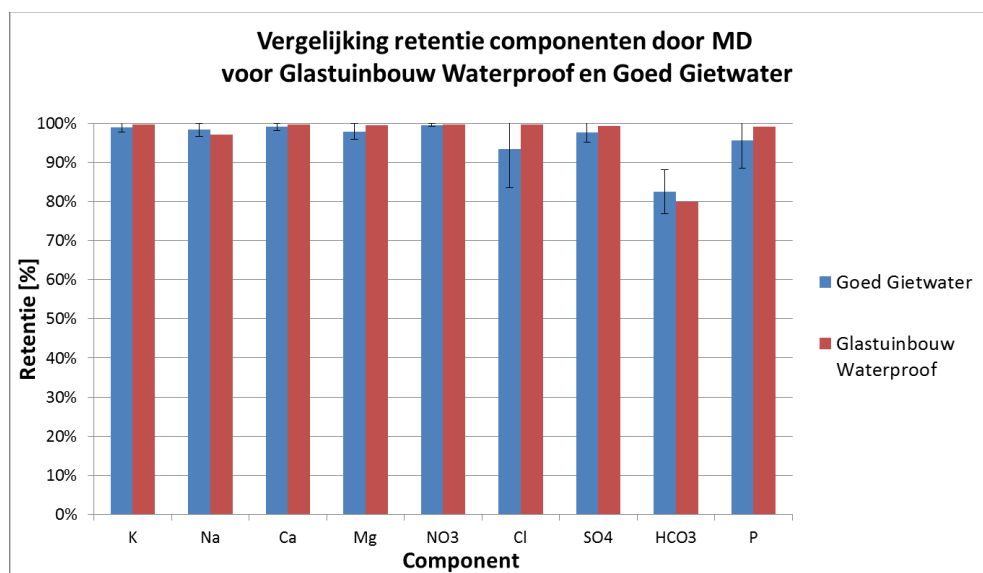
De gemiddelde waarden voor de flux als functies van de concentratiefactor uit Figuur 7 zijn weergegeven in Tabel 14.

Tabel 14: Flux verloop voor MD bij concentreren praktijkwater (toelichting bij Figuur 21)

Project	Initiële Flux	Max. CF tijdens proef	Flux bij max. CF	Temperatuur voeding	Temperatuursverschil
Glastuinbouw Waterproof	16	8	16	70 °C	8
Goed Gietwater	17,5	5,5 (*)	17	70 °C	10 °C

(*) Proef is eerder gestopt in verband met beschikbaarheid opstelling.

De resultaten laten zien dat de flux in beide geval (vrijwel) constant is en dat een hoge concentratiefactor kan worden behaald. Op basis van de proef met water uit de biologische teelt en 0,2 µg/l kan worden geconcludeerd dat een concentratiefactor van 8 of hoger met MD kan worden behaald op basis van praktijkwater uit de opkweeksector.



Figuur 8: Vergelijking retentie componenten door MD voor Goed Gietwater en Glastuinbouw Waterproof (voedingstemperatuur 70 °C, $\Delta T = 8-10$ °C, atmosferisch)

De resultaten laten duidelijk zien dat de extra gewasbeschermingsmiddelen en de verschillen tussen de batches water (wel/geen) biologische teelt geen significant effect hebben op de retentie van de componenten door MD aangezien de standaard deviatie erg klein is (zichtbaar als foutbalken in de grafieken). Deze resultaten gelden voor de beide typen MD membranen.

De retenties liggen boven 90% voor alle componenten, behalve HCO_3 . De retentie voor HCO_3 ligt lager vanwege de evenwichtsreactie tussen HCO_3 - CO_2 evenwicht. Hierdoor wordt een deel van het HCO_3 omgezet naar CO_2 wat zich vrij door het membraan kan bewegen.

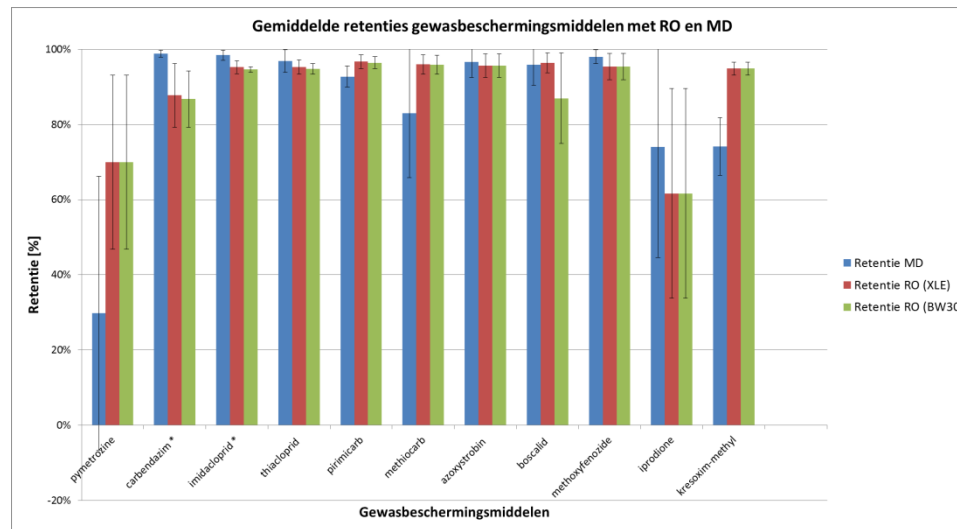
Er is ook te zien dat de retenties voor beide projecten vergelijkbaar zijn. Dit is te verklaren door de vergelijkbare samenstelling van het water met betrekking tot nutriënten, TOC en gewasbeschermingsmiddelen.

Om het effect van enkel de gewasbeschermingsmiddelen vast te stellen zijn ook proeven uitgevoerd met het standaardwater van de WUR, wat enkel nutriënten en sporelementen bevat. Deze proeven lieten dezelfde resultaten zien qua retenties.

4.2.4 Retentie gewasbeschermingsmiddelen en remmiddelen door RO en MD

In Figuur 9 worden de gemiddelde retenties voor de 12 geteste gewasbeschermingsmiddelen weergegeven voor de proeven binnen Goed Gietwater.

Dit betreft de 12 middelen die door de WUR als standaardpakket GBM voor toevoeging aan het standaardwater worden gebruikt. Deze middelen worden allen regelmatig toegepast in de glastuinbouw.



Figuur 9: Vergelijking gemiddelde retenties van gewasbeschermingsmiddelen voor RO en MD (RO: 30 bar, 20 °C; MD: voedingstemperatuur 70 °C, $\Delta T = 8-10$ °C, atmosferisch)

De gemiddelde waarden voor de retentie van de gewasbeschermingsmiddelen en de standaard deviaties uit Figuur 9 zijn ook weergegeven in Tabel 15.

Tabel 15: Gemiddelde retenties + standaard deviatie voor gewasbeschermingsmiddelen

Gewasbeschermings-middel ($\mu\text{g/liter}$)	Pymetro-zine	Carbendazim *	Imida-cloprid *	Thiacloprid	Pirimicarb
Retentie MD	30% ($\pm 36\%$)	99% ($\pm 1\%$)	98% ($\pm 1\%$)	97% ($\pm 3\%$)	93% ($\pm 3\%$)
Retentie RO	70% ($\pm 23\%$)	87% ($\pm 7\%$)	95% ($\pm 1\%$)	95% ($\pm 1\%$)	96% ($\pm 2\%$)

Gewasbeschermings-middel ($\mu\text{g/liter}$)	Methio-carb	Azoxy-strobin	Boscalid	Methoxy-fenozide	Iprodione	Kresoxim-methyl
Retentie MD	83% ($\pm 17\%$)	97% ($\pm 4\%$)	96% ($\pm 5\%$)	98% ($\pm 2\%$)	74% ($\pm 29\%$)	74% ($\pm 8\%$)
Retentie RO	96% ($\pm 3\%$)	96% ($\pm 3\%$)	87% ($\pm 12\%$)	95% ($\pm 3\%$)	62% ($\pm 28\%$)	95% ($\pm 2\%$)

De resultaten zien laten dat RO en MD beiden veel middelen voor meer dan 80% tegenhouden.

Echter zijn er voor beide technieken ook een aantal middelen die minder goed tegengehouden worden en/of een significante variatie kennen in de meetwaardes. De retenties voor iprodione en pymetrozine zijn voor beide technieken te laag. De precieze oorzaak hiervoor is nog niet bekend. RO en MD zullen beiden dus niet toereikend zijn om alle middelen vergaand (>80%) te verwijderen. Er zal in alle gevallen een backup technologie nodig zijn om met zekerheid alle middelen te kunnen verwijderen.

Tijdens de Glastuinbouw Waterproof pilot zijn ook een beperkt aantal analyses uitgevoerd met betrekking tot gewasbeschermingsmiddelen. Echter werden hier door de tuinder veelal andere middelen gebruikt waardoor het aantal middelen wat in beide projecten bestudeerd is beperkt is. Door het beperkte aantal metingen en de andere middelen kan geen gedegen vergelijking gemaakt worden tussen de Goed Gietwater resultaten en de resultaten van Glastuinbouw Waterproof. In algemene zin kan wel worden vastgesteld dat ook bij de Glastuinbouw Waterproof pilot een aantal middelen een lagere retentie en/of variatie lieten zien.

In Tabel 16 zijn de retenties voor de geteste remmiddelen weergegeven voor RO en MD. Deze remmiddelen zijn gekozen met oog op de frequente toepassing binnen de sector.

Tabel 16: Vergelijking retentie voor de geselecteerde remmiddelen

Remmiddel (microgram/liter)	Retentie MD (gemiddeld)	Retentie RO (gemiddeld)
Daminozide (Alar)	>97%	>90%
Paclobutrazole (Bonzi)	>95%	90%
Chloormequat (Cycocel)	>99%	>94%

Deze resultaten laten zien dat beide technieken een hoge retentie (>90%) kennen voor de remmiddelen.

Voor de resultaten van MD geldt dat deze bepaald zijn tijdens proeven met een duur van circa 2 dagen. Het is mogelijk dat bij langere duur operatie (meerdere dagen/enkele weken) de remmiddelen en gewasbeschermingsmiddelen zich hechten aan het membraan en vervolgens via adsorptie-desorptie (hechten/loskomen) zich door het membraan bewegen. Hierdoor kan de retentie in de tijd afnemen.

4.2.5 Vergelijking RO en MD

Tabel 17 geeft een vergelijking weer van de prestatie van RO en MD.

Tabel 17: Vergelijking prestatie RO en MD (RO: 30 bar, 20 °C; MD: voedingstemperatuur 70 °C, $\Delta T = 8-10$ °C, atmosferisch)

Aspect	Omschrijving	RO (XLE)	MD
Flux (*)	Praktijkwater niet-biologische teelt	130 -> 40 (na 9x concentreren)	17,5 -> 17 (**)
	Praktijkwater biologische teelt (verhoogde TOC)	105 -> 20 (na 3,5 x concentreren)	19 (constant) (**)
	Praktijkwater niet biologische teelt + extra GBM (0,2 µg/l)	140 -> 20 (na 2x concentreren)	17 (constant)
	Praktijkwater biologische teelt + extra GBM (0,2 µg/l)	[Niet bepaald] (***)	17 (constant) (**)
Retentie nutriënten		>95% HCO ₃ kent lagere retentie (****)	>99% Cl, P en HCO ₃ lager (****)
Retentie gewasbeschermingsmiddelen		7 middelen boven 90% Lagere gemiddelde retentie: Pymetrozine (70%), Carbendazim (87%), Boscalid (87%), Iprodione (62%)	7 middelen boven 90% Lagere gemiddelde retentie: Methiocarb (83%) Iprodione (74%), kresoxim-methyl (74%) pymetrozine (30%)
Retentie remmiddelen		>90%	>95%

(*) RO en MD verschillen qua werkingsprincipe. De flux bij MD is lager maar gebaseerd op het gebruik van restwarmte. De hogere flux van RO wordt bereikt door gebruik van elektrische energie. Een economische evaluatie is nodig om de technieken goed te kunnen vergelijken.

(**) Na correctie voor schommelingen in voedingstemperatuur en temperatuursverschil tijdens een aantal van de proeven. Bij de MD proef met water uit de biologische teelt waren de voedingstemperatuur en temperatuurverschil hoger wat resulteert in een grotere drijvende kracht en daarmee een hogere flux.

(***) Eerste ontvangen batch bevatte ook water uit biologische teelt, voor vervolgbatches was dit water niet beschikbaar.

(****) HCO₃ retentie ligt lager vanwege het evenwicht tussen HCO₃ en CO₂. De CO₂ kan zich vrij door de membranen bewegen en wordt dus niet tegengehouden.

4.3 Verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen (GBM) en remmiddelen met geavanceerde oxidatie (AOP) en actief koolfiltratie

4.3.1 Inleiding

TNO heeft in het kader van een kennisinvesteringsproject in samenwerking met de Tuinbouw Ontwikkelingsmaatschappij Brabant (TOM) op laboratoriumschaal onderzoek uitgevoerd naar de verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen uit afvalwater van reguliere glastuinbouw bedrijven [2]. Parallel aan dit onderzoek zijn in het kader van het onderhavige project Goed Gietwater aanvullende experimenten uitgevoerd naar de verwijdering van remmiddelen door AOP en koolfiltratie en naar de invloed van het in het afvalwater aanwezige TOC op de verwijdering van GBM.

Het kennisinvesteringsproject in samenwerking met TOM heeft een selectie opgeleverd van het meest geschikte type actieve kool, Jacobi Colorsorb G9. Deze kool is gebruikt bij de experimenten voor het project Goed Gietwater.

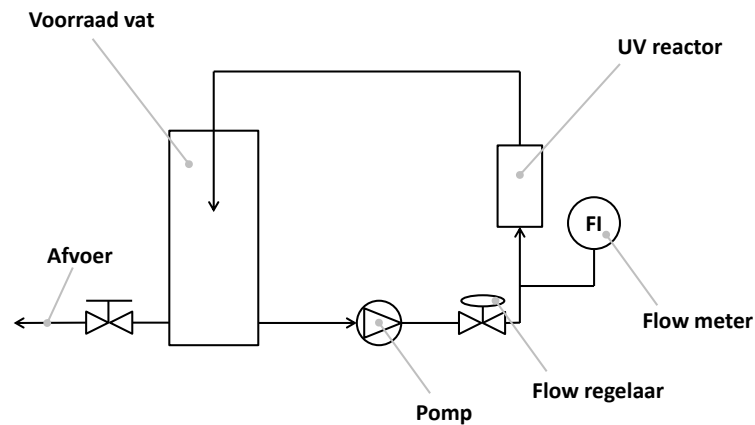
In dit hoofdstuk worden de resultaten van het kennisinvesteringsproject samengevat en worden de resultaten van de aanvullende experimenten besproken.

4.3.2 Samenvatting project Verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen (GBM) uit spuiwater van de glastuinbouw

Geavanceerde oxidatie (AOP)

Twee zuiveringstechnieken, te weten UV/H₂O₂ en actief koolfiltratie, zijn onderzocht op hun geschiktheid voor de verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen uit een spuiwaterstroom van de glastuinbouw. Voor koolfiltratie is met name onderzocht of de door TNO gepatenteerde tegenstroomtechnologie bewegend bed adsorptie (BBA) een geschikte uitvoeringsvorm is voor deze toepassing. Hiertoe zijn schudproeven uitgevoerd op kleine schaal om onder gecontroleerde condities adsorptie te bestuderen. Er zijn hiertoe zowel beladings- als kinetiekexperimenten uitgevoerd. Daarnaast is een adsorptiemodel voor BBA gebruikt om met behulp van de verkregen onderzoeksresultaten simulatieberekeningen te doen voor een BBA-kolom en om het effect van meestroom versus tegenstroom te laten simuleren.

Met betrekking tot UV/H₂O₂ zijn experimenten met een professionele LD-UV opstelling uitgevoerd (voorzien van sensor-uitlesing voor de lampintensiteit) met een additionele H₂O₂-dosering in het vat (zie onderstaande figuur).



Figuur 10: Processchema experimentele opstelling gebruikt voor de experimenten met UV/ H₂O₂



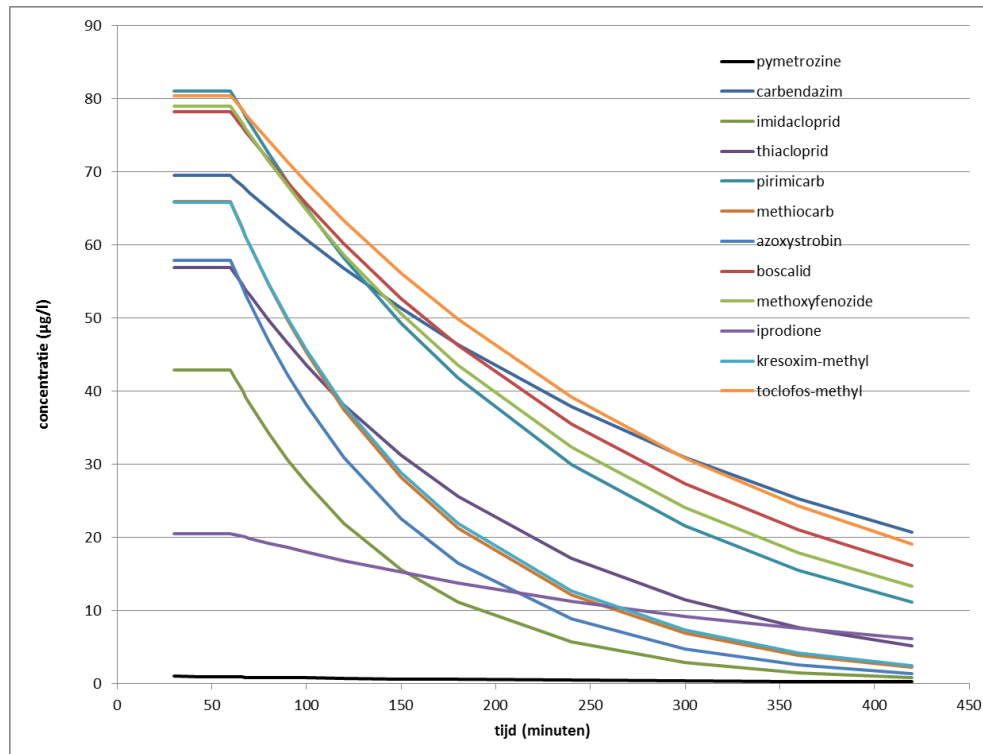
Figuur 11: Experimentele opstelling gebruikt voor de experimenten met UV/H₂O₂

De diverse experimenten zijn uitgevoerd met zgn. standaardwater, waarvan de receptuur is aangeleverd door Wageningen UR Glastuinbouw. Dit water kan beschouwd worden als de gemiddelde samenstelling van spuiwater uit de groente- en sierteelt en bevat 12 geselecteerde gewasbeschermingsmiddelen (GBM)¹.

¹ In standaardwater wordt van elke stof een concentratie van 1 µg/l toegepast. Voor het huidige onderzoek is vanwege chemische-analytische redenen een hogere beginconcentratie van 50 µg/l gebruikt.

Behalve de 12 GBM bevat dit water ook nutriënten, sporelementen en TOC. Daarnaast zijn ook experimenten met organisch vrij water uitgevoerd (RO-water).

In onderstaande figuur is de afname te zien van de 12 GBM in RO-water in de pilot UV/H₂O₂-reactor (20 mg/l H₂O₂). Dit zijn de gefitte curves. Hieruit is een eerste inzicht te krijgen van de (onderlinge) omzettingssnelheid van de verschillende GBM.



Figuur 12: Omzetting van 12 GBM tijdens een UV/H₂O₂ pilot experiment (H₂O₂-concentratie = 20 mg/l)².

Onderstaand zijn de belangrijkste conclusies van de AOP-experimenten gegeven:

- Het is voor alle twaalf de onderzochte GBM mogelijk om 90% of meer omzetting te verkrijgen door middel van behandeling met UV of UV/H₂O₂.
- Imidacloprid wordt het snelst omgezet met behulp van UV alleen. Verbliftijden in de UV-reactor voor 90% omzetting varieerden van 1 minuut (imidacloprid) tot 17 minuten (carbendazim).
- Alle twaalf middelen worden sneller afgebroken wanneer H₂O₂ wordt gedoseerd. In het pilot experiment met 100 mg/l H₂O₂ dosering werd kresoxim-methyl het snelst omgezet. Verbliftijden in de UV-reactor voor 90% omzetting varieerden hier van 0,3 minuut (kresoxim-methyl) tot circa 1,5 minuut (toclofos-methyl).
- Gebruik van RO-water als oplosmiddel voor de GBM in plaats van standaard water geeft een 2 tot 8 maal snellere omzetting door UV/H₂O₂ (H₂O₂-concentratie 20 mg/l) afhankelijk van het type GBM. Storende stoffen in het

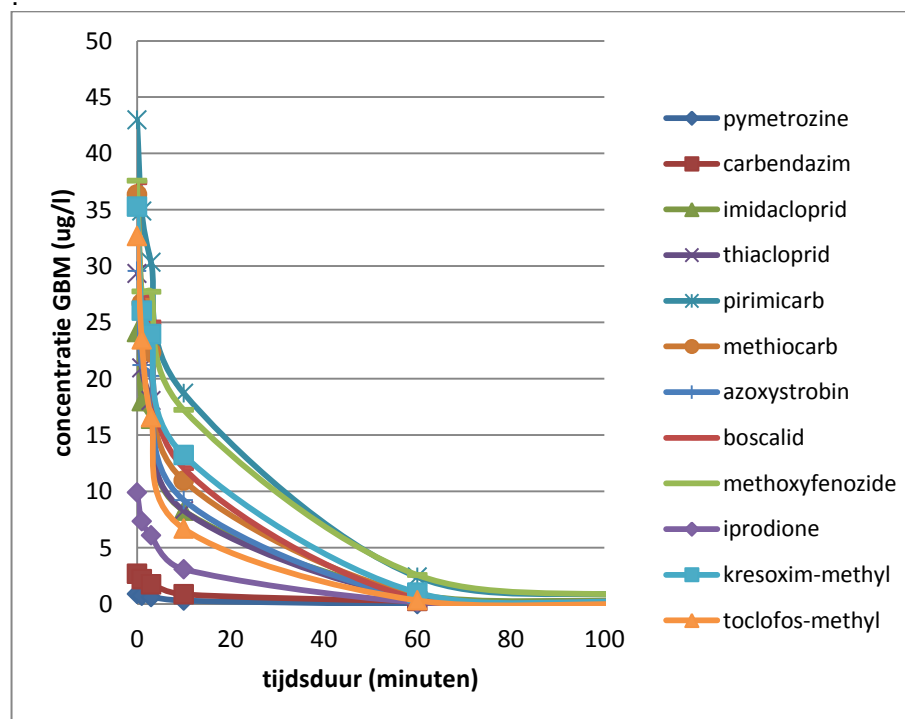
² Aangezien de GBM het grootste deel van de tijd in het voorraadvat (280 liter) aanwezig zijn en slechts een klein deel van de tijd daadwerkelijk in de UV-reactor (2,15 liter), kan de tijd in onderstaande figuur met een factor 130 worden verkort als de GBM de volledige tijd in de UV-reactor aanwezig zijn.

standaardwater (TOC, zouten, ijzercomplexen) verlagen de effectiviteit van UV/H₂O₂.

- Het energieverbruik voor 90% omzetting van de GBM (E_{EO}) vastgesteld op basis van het lampvermogen, varieerde in het pilotexperiment met een dosering van 20 mg/l H₂O₂ (recirculatie-debiet 2400 l/uur) tussen 1 en 4 kWh/m³. Zonder H₂O₂-dosering was dit hoger en bij een dosering van 100 mg/l was dit lager.
- Voor een 90% omzetting van het totaal aan GBM in het mengsel met standaardwater was in het pilot experiment met 20 mg/l H₂O₂ (Q = 2400 l/uur) een UV-dosis nodig van circa 1200 mJ/cm². In het vergelijkbare experiment met RO-water was dit circa 540 mJ/cm² bij 90% omzetting. De aanwezige TOC is voor de oxidatie van de in veel lagere concentratie aanwezige GBM een concurrent. De TOC verwijdering varieerde tijdens de behandeling met UV/H₂O₂ van ca. 0 tot ca. 30%, afhankelijk van de peroxidedosering.

Koolfiltratie

Uit de resultaten van beladingsexperimenten (schudproeven) met actief kool blijkt dat een dosering van 10 mg/l kool voldoende lijkt om de meeste GBM te adsorberen in 24 uur uit een mengsel van 12 GBM (standaardwater) met elk een beginconcentratie van circa 50 µg/l. Uit de uitgevoerde kinetiekexperimenten blijkt dat om alle GBM in standaardwater, dat 20 mg TOC bevat, te adsorberen binnen een kort tijdsbestek (< 30 minuten) een hogere kooldosering is vereist. In onderstaande figuur is het verloop van de GBM concentratie te zien bij een koolhoeveelheid van 30 mg/l.



Verloop van de GBM concentratie (in het standaardwatermengsel van 12 GBM) vs. de contacttijd met een zeeffractie van actieve kool ($25 < d < 45 \mu\text{m}$). De startconcentratie van elk van de GBM was steeds 50 µg/l en de hoeveelheid kool 30 mg/l.

Voor kooladsorptie kunnen de volgende conclusies worden getrokken:

- Alle onderzochte 12 GBM's kunnen worden verwijderd uit de spuiwaterstroom. De invloed van de kooldosering is van groot belang: met 100 mg/l kool worden alle GBM binnen 5 (90% verwijdering) tot 10 minuten (99% verwijdering) verwijderd, bij 30 mg/l is minimaal een uur nodig om circa 90% te verwijderen.
- Pirimicarb, methoxyfenozide en waarschijnlijk ook imidacloprid behoren tot de GBM die het moeilijkst worden verwijderd door adsorptie aan actief kool.
- Binnen de range van noodzakelijke kooldoseringen voor de verwijdering van GBM, wordt tot ca. 20% van de TOC geadsorbeerd. De adsorptie hiervan gedraagt zich niet volgens een Freundlich-isotherm.
- De selectiviteit van actieve kool voor GBM t.o.v. TOC is relatief hoog. Blijkbaar worden de GBM op andere adsorptiesites geadsorbeerd dan de TOC.
- De aanwezigheid van TOC heeft doordat het ook adsorbeert een negatieve invloed op de adsorptiesnelheid van GBM. Deze kan wel een factor 100 dalen. Daardoor is een langere contacttijd nodig om het adsorptie-evenwicht te bereiken.

Uit de onderzoeksresultaten blijkt dat alle 12 GBM in het standaardwater zijn te verwijderen. Met beide technieken is een verwijderingsrendement van meer dan 90% technisch haalbaar. Een verschil tussen beide technieken is dat met UV/H₂O₂ afbraak- of nevenproducten worden gevormd. Er vindt vermoedelijk geen volledige oxidatie plaats. Ook wordt er bij UV/H₂O₂ oxidatie van GBM AOC³ gevormd en zal een deel van de toegevoegde H₂O₂ niet verbruikt worden. Dit nadeel heeft koolfiltratie niet. Een nadeel van koolfiltratie is echter dat deze techniek meer gevoelig is voor aanwezige TOC in de spui. Voor koolfiltratie is gevonden dat de TOC invloed relatief beperkt is op de maximale belading (isothermen) maar dat de adsorptiesnelheid van bepaalde GBM wel met een factor 100 kan dalen door porieblokkering.

Ook voor een UV/H₂O₂-proces geldt dat de aanwezigheid van TOC in het te behandelen water van invloed is op de prestaties.

Voor een praktijksituatie is het dan ook belangrijk dat de aanwezige (opgeloste) TOC in de spui, samen met andere eventuele zwevende vaste bestanddelen, voorafgaand aan het verwijderen van de GBM met UV/H₂O₂ of koolfiltratie wordt verwijderd.

De beide technieken zijn complementair wat betreft de verwijdering van de individuele GBM en in een nageschakeld koolfiltratieproces kunnen eventueel nevenproducten van de GBM, gevormd AOC en het resterende H₂O₂ worden verwijderd. Verwijdering van remmiddelen met AOP en koolfiltratie

Aanvullend op de experimenten met GBM zijn zowel met AOP als met koolfiltratie experimenten uitgevoerd naar de verwijdering van remmiddelen. Hierbij is ook onderzocht in hoeverre voorafgaand TOC kan worden verwijderd (par 5.4.4.).

AOP

³ AOC (Assimileerbaar Organisch Carbon)

Afbraak van remmiddelen met UV/H₂O₂ op pilot schaal (RO-water, H₂O₂-concentratie = 20 mg/l)

De remmiddelen daminozide (alar) en chloromequat chloride (cycocel) zijn in de pilotreactor behandeld (RO-water, H₂O₂-concentratie = 20 mg/l, Q = 2400 l/uur). De analyseresultaten zijn weergegeven in Tabel 18. De oplossing bevat alleen de twee remmiddelen en verder geen organisch stof en nutriënten.

De pH van de oplossing verandert tijdens het experiment niet en neemt slechts enkele tienden pH-eenheden toe.

Zowel de absorptantie (bij 254 nm) in de voeding als direct na de UV-lamp neemt gedurende het experiment licht af (Tabel 18). Dit betekent dat de transmissie (doorlatendheid) van de oplossing voor het UV-licht dat door de lamp wordt uitgezonden (golflengte 254 nm) iets groter wordt gedurende het experiment. De hoogst gemeten absorptantie tijdens het experiment was 0,21. Dit komt overeen met een transmissie van 0,95.

De H₂O₂-concentratie daalt vanaf de start van het experiment (t = 60 minuten) van 27 mg/l naar 20 mg/l na 420 minuten. Dit is een relatief kleine daling ten opzichte van de experimenten met GBM in standaardwater, omdat geen TOC aanwezig is, wordt het H₂O₂ minder snel verbruikt.

Tabel 18. Analysegegevens van de omzetting van Alar en Cycocel tijdens het UV/H₂O₂-experiment op pilotschaal (RO-water, H₂O₂-concentratie = 20 mg/l, Q = 2400 l/uur). Concentraties remmiddelen in µg/l; UV-lamp aan op t = 60 min.

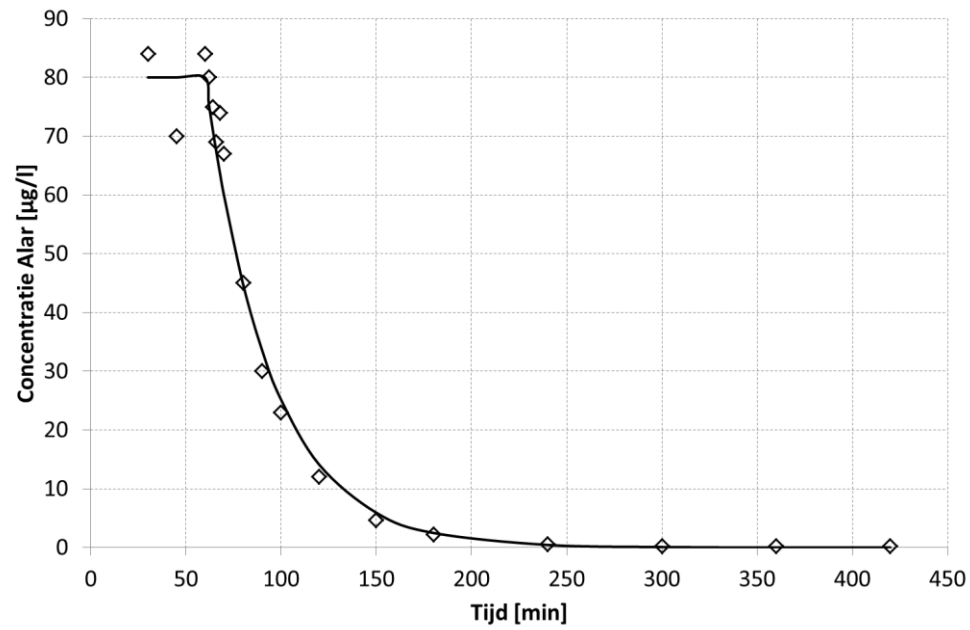
Component	Tijd (minuten)																	
	30	45	60	62	64	66	68	70	80	90	100	120	150	180	240	300	360	420
pH voeding	7,84	7,81	7,72	7,88	7,79	7,73	7,95	7,77	7,86	7,92	7,87	7,80	7,94	7,99	7,96	7,94	7,95	8,26
pH lamp	7,71	7,85	7,95	7,96	8,01	7,74	7,89	7,81	8,01	8,13	8,11	7,81	8,04	8,02	8,11	8,19	8,05	8,18
H ₂ O ₂ (mg/l) voeding	30,0	28,4	26,8	29,0	27,8	28,2	27,2	28,2	28,0	27,6	27,2	26,4	25,8	25,0	24,0	22,6	22,0	19,8
Abs voeding(-)	0,010	0,007	0,007	0,007	0,006	0,007	0,007	0,008	0,006	0,007	0,007	0,005	0,004	0,005	0,005	0,003	0,005	0,006
Abs na lamp (-)	0,017	0,015	0,015	0,016	0,019	0,015	0,021	0,016	0,009	0,009	0,005	0,006	0,005	0,003	0,007	0,004	0,004	0,002
Alar	84,0	70,0	84,0	80,0	75,0	69,0	74,0	67,0	45,0	30,0	23,0	12,0	4,60	2,20	0,58	0,29	0,24	0,20
Cycocel	99,0	97,0	93,0	96,0	94,0	80,0	86,0	88,0	86,0	95,0	94,0	89,0	89,0	72,0	85,0	84,0	81,0	74,0

OM = Onder Meetbereik (< 0,05 µg/l)

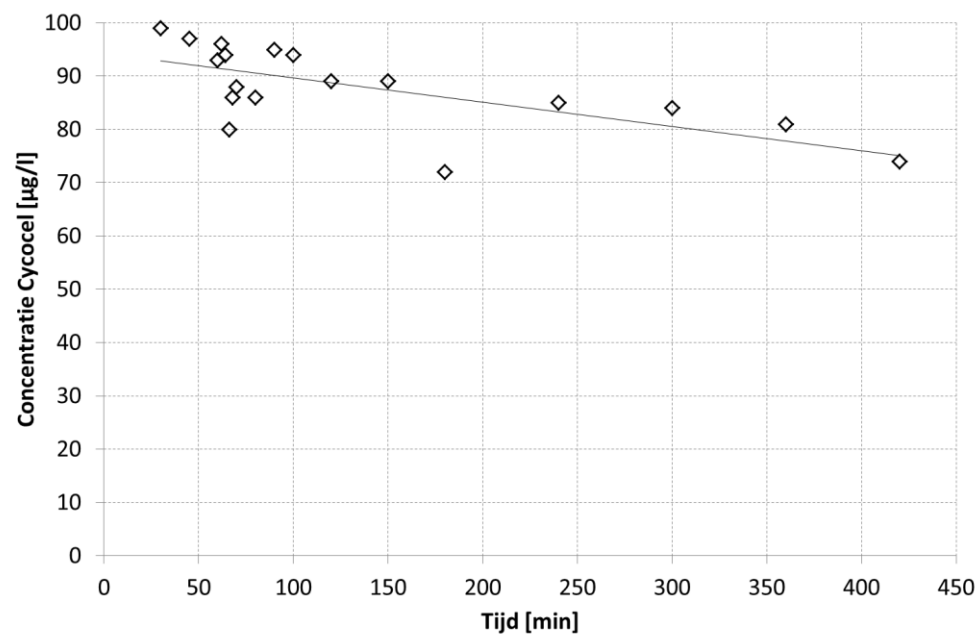
De concentratie van Alar neemt af gedurende het experiment als gevolg van fotolyse en oxidatie (Figuur 13) terwijl de concentratie Cycocel nauwelijks afneemt (Figuur 14).

De afname van Cycocel tussen toevoegen van H₂O₂ na 60 minuten en het eind van het experiment (420 minuten) is circa 17% (uitgaande van de trendlijn).

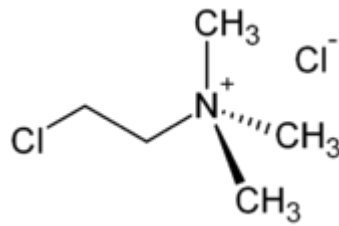
Chloormequat-chloride (Cycocel) is een zout van chloormequat met de molecuulformule $C_5H_{13}Cl_2N$ (Figuur 15). Als gevolg van zijn structuur is het nauwelijks gevoelig voor UV-straling bij 254 nm en oxidatie door OH-radicalen.



Figuur 13. Afname van de Alar-concentratie in het UV/H₂O₂-pilotexperiment (RO-water, H₂O₂-concentratie = 20 mg/l, Q = 2400 l/uur).



Figuur 14. Afname van de Cycocel-concentratie in het UV/H₂O₂-pilotexperiment (RO-water, H₂O₂-concentratie = 20 mg/l, Q = 2400 l/uur).



Figuur 15. Structuurformule van chloormequat-chloride.

In

Tabel 19 is voor Alar de reactieconstante en de tijd, het energieverbruik (E_{EO}) en de UV-dosis die benodigd is om 90% om te zetten, weergegeven. Voor Cycocel is dit niet gedaan, omdat de omzetting door UV/ H_2O_2 beperkt is en de gevonden afname geen goede voorspellende waarde heeft.

De reactieconstante voor Alar is $4,21 \text{ min}^{-1}$ met een bijbehorende tijd voor 90% omzetting van 0,55 minuten in de UV-reactor. Deze waarden zijn van dezelfde grootte als die van de twaalf GBM in RO-water onder verder dezelfde omstandigheden. Ook de E_{EO} en de UV-dosis voor 90% afbraak zijn vergelijkbaar.

Tabel 19. Eerste orde reactieconstantes, tijd, energieverbruik en UV-dosis voor 90% afbraak van de twaalf GBMs voor het UV/ H_2O_2 -experiment (RO-water, H_2O_2 -concentratie = 20 mg/l, $Q = 2400 \text{ l/uur}$) op pilotschaal.

Component	Reactie-constante (min^{-1})	90% verwijdering (min)	E_{EO} (kWh/m^3)	UV-dosis 90% verwijdering (mJ/cm^2)
Alar	4,21	0,55	0,57	742

Er kan geconcludeerd worden dat het groeiremmiddel Alar met een vergelijkbare snelheid als de twaalf GBM wordt omgezet, maar dat Cycocel nauwelijks wordt omgezet door UV/ H_2O_2 . Voor de verwijdering van dit remmiddels zal een andere technologie gebruikt moeten worden, mogelijk NF of RO.

Koolfiltratie

Aanvullend op de beide experimenten met AOP is een beladingsproef (schudproef) uitgevoerd met de remmiddelen en daminozide (alar) en chloromequat chloride (cycocel) onder dezelfde condities als waarbij de adsorptie van gewasbeschermingsmiddelen is onderzocht (zie par. 5.4.2). Uit dit experiment blijkt dat een dosering van 10 mg/l kool voldoende is om daminozide te adsorberen in 24 uur met een beginconcentratie van circa 100 $\mu\text{g/l}$. Chloromequat wordt bij deze condities niet door de kool geadsorbeerd.

In onderstaande tabel worden voor een aantal mogelijke scenario's aangegeven welke techniek of combinatie van technieken de voorkeur heeft.

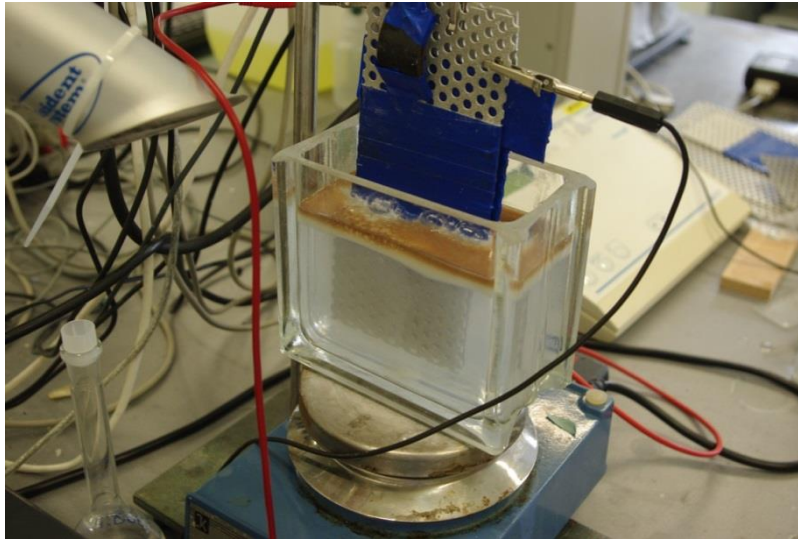
Tabel 31 Toekomstige scenario's voor toepassing van UV/H₂O₂ en koolfiltratie

Scenario	Omschrijving	Eisen	Voorkeur techniek
1	Lozing op oppervlaktewater	80-90% verwijdering van GBM	Geen
2	Lozing op oppervlaktewater	80-90% verwijdering van GBM en geen emissie van eventuele nevenproducten van GBM (-afbraak) toegestaan	Koolfiltratie
3	Lozing op oppervlaktewater	>> 90% verwijdering van GBM	Combinatie UV/H ₂ O ₂ en koolfiltratie
4	Hergebruik elders	Ontsmetten en 80-90% verwijdering van GBM	UV/H ₂ O ₂
5	Hergebruik elders	Ontsmetten en >> 90% verwijdering van GBM en nevenproducten	Combinatie UV/H ₂ O ₂ en koolfiltratie

4.3.3 Elektrocoagulatie

Er zijn enkele oriënterende batch experimenten met elektrocoagulatie (EC) uitgevoerd om na te gaan of met EC opgeloste organische stof (TOC) verwijderd kan worden. Aanwezig TOC werkt storend bij de verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen en remmiddelen door AOP en koolfiltratie. Tegelijkertijd is ook de verwijdering van de gewasbeschermingsmiddelen imidacloprid en pirimicarb en de remmiddelen daminozide en chloromequat door EC onderzocht.

Bij elektrocoagulatie (EC) wordt een elektrisch potentiaalverschil tussen twee aluminium elektrodes aangebracht, waardoor aluminiumionen in oplossing gaan. Deze ionen vormen een precipitaat met opgeloste verbindingen zoals organische stof (TOC). Mogelijk gaan ook gewasbeschermingsmiddelen en remmiddelen zich hechten aan de vlokken. Door het precipitaat/vlokken uit het water te verwijderen kan een effectieve verwijdering van TOC en eventueel andere aanwezige opgeloste verbindingen worden gerealiseerd.



Figuur 16 Batch-opstelling electrocoagulatie

Uit de resultaten van de oriënterende experimenten (zie onderstaande tabel) blijkt dat bij de gekozen procescondities (kraanwater met toevoeging van humus/illiet van standaardwater; stroomsterkte 5 mA/cm^2 , duur van de proef 90 minuten), het TOC-gehalte afneemt van 10 naar 4 mg/l (60%). Van de beide remmiddelen is alleen een afname van de concentratie geconstateerd voor daminozide (afname circa 70%). Chloromequat wordt ook met EC niet verwijderd uit het water. De verwijdering van de gewasbeschermingsmiddelen imidacloprid en pirimicarb is resp. 40 en 10%.

Tabel 32 Resultaten oriënterend experimenten met EC*)

Component	Afname concentratie in %
TOC	60
daminozide	70
chloromequat	< 10
imidacloprid	40
Pirimicarb	10

*) Kraanwater met toegevoegd TOC uit standaardwater, tijdsduur experiment 90 min., stroomdichtheid 5 mA/cm^2

Uit de resultaten van de oriënterende experimenten met EC blijkt aanwezige TOC redelijk tot goed is te verwijderen met EC. Mogelijkerwijs kan gelijktijdig ook een deel van de remmiddelen en gewasbeschermingsmiddelen worden verwijderd.

4.4 Nutriënten-terugwinning (Electrodialyse)

ED kan als technologie worden ingezet zowel voor de verwijdering/concentrerend van nitraat als voor de scheiding van eenwaardige en tweewaardige ionen. Omdat bij de nitraatconcentrerend ook chloride wordt verwijderd en natrium aanwezig blijft in de nitraatrijke stroom, lijkt deze toepassing minder geschikt te zijn. Het afscheiden van Na, K en NH_4 van de overige tweewaardige ionen, als alternatief voor NF lijkt een aantrekkelijker optie.

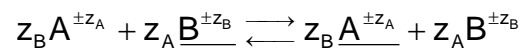
Op basis van deze literatuurverkenning is besloten om in het labonderzoek enkele oriënterende experimenten met ED uit te voeren.

Opzet en doel van de uitgevoerde experimenten

De focus van het onderzoek was om electro-dialyse membranen te karakteriseren op basis van selectiviteit (chemisch evenwicht membraan en ion mobiliteit in het membraan) en zo uitspraken te kunnen doen over de inzetbaarheid voor nutriënten-terugwinning.

Chemisch evenwicht membraan

Het chemisch evenwicht tussen ionen en een ion selectief membraan (vergelijkbaar met ionen wisselaar hars) kan worden weergegeven met onderstaande vergelijking.



Component A en B in de oplossing zijn in evenwicht met component A en B in het ion wisselend membraan. Dit evenwicht kan worden beschreven met een evenwichtsconstante K, zoals weergegeven is in de onderstaande vergelijking.

$$K_B^A = \left(\frac{a_A}{a_A} \right)^{z_B} \cdot \left(\frac{a_B}{a_B} \right)^{z_A}$$

Met behulp van de evenwichtsconstante is het mogelijk om de activiteiten van A en B in de oplossing en in het ion wisselend membraan te berekenen. Het berekenen van de activiteitscoëfficiënten (vooral in het ion wisselend membraan) is complex. Deze vergelijking is daarom vereenvoudigd door concentraties te nemen in plaats van activiteiten (de activiteitscoëfficiënt wordt dus gelijk gesteld aan één!).

$$K_B^A = \left(\frac{C_A}{C_A} \right)^{z_B} \cdot \left(\frac{C_B}{C_B} \right)^{z_A}$$

De evenwichtsconstante is vast gesteld voor vier ion wisselende membranen welke geleverd zijn door Eurodia SA, Frankrijk. Deze zijn:

- Een standaard kationwisselend membraan, CMX
- Een monovalent selectief kationwisselend membraan, CMS
- Een standaard anionwisselend membraan, AMX
- Een monovalent anionwisselend membraan, ACM

In elk geval is 400 cm² membraan oppervlak in evenwicht gebracht met een oplossing welke 0,1 M van elke component bevat. De keuze van de kationen (Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Ca²⁺ en Mg²⁺) en anionen (Cl⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻ en SO₄²⁻) zijn gebaseerd op diens aanwezigheid in (drain) water in de glastuinbouw. Voor elk ion is hetzelfde tegen-ion genomen om de vorming van complexe ionen te minimaliseren.

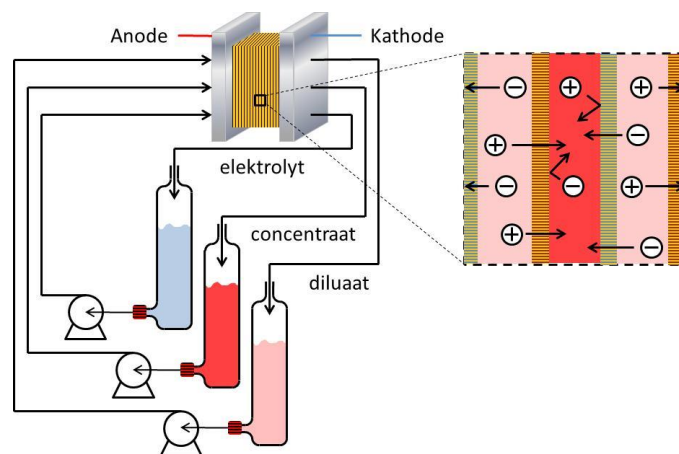
Kalium (K^+) is gekozen als tegen-ion voor de evenwichtsexperimenten met de anionwisselende membranen, nitraat (NO_3^-) is gekozen als tegen-ion voor de evenwichtsexperimenten met de kationwisselende membranen.

De volgende experimentele procedure is gevolgd:

1. Membraan spoelen met gedeïoniseerd water
2. Gedurende 4 uur in evenwicht brengen met een 200 ml oplossing welke 0,1 M van elke component bevat (in duplo uitgevoerd)
3. Gedurende 24 uur in evenwicht brengen met een 500 ml oplossing welke 0,1 M van elke componenten bevat
4. Het membraan is hierna goed gespoeld met gedeïoniseerd water
5. Regeneratie van het membraan met 100 ml 1 M KOH in het geval van het anion wisselend membraan en 100 ml 1 M HNO_3 is het geval van het kation wisselend membraan (contacttijd = 24 uur)

Elektrodialyse

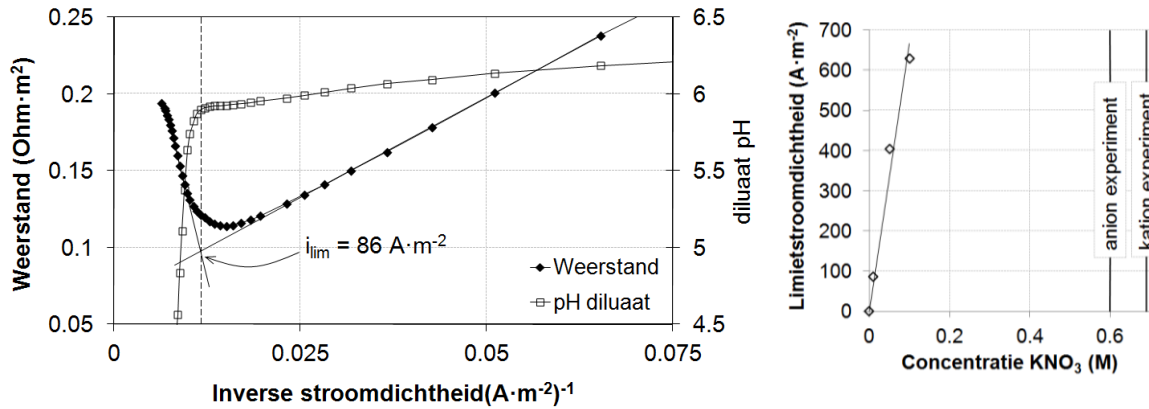
Elektrodialyse experimenten zijn uitgevoerd om na te gaan of de ionmobiliteit in het membraan invloed heeft op de overall selectiviteit. Een schematische weergave van de gebruikte opstelling is in onderstaand figuur weergegeven.



Figuur 17 schematische weergave van de gebruikte opstelling voor elektrodialyse experimenten

Voorafgaande aan de elektrodialyse experimenten is de elektrochemische cel gekarakteriseerd. De limietstroomdichtheid (het punt waarop de concentratie ionen aan het membraan gelijk is aan nul) is bepaald volgens de methode zoals beschreven door Cowen & Brown⁴. Drie concentraties, te weten 0,01 M, 0,05 M en 0,10 M KNO_3 zijn gebruikt voor deze experimenten.

⁴ D.A. Cowan, J.H. Brown, Effect of turbulence on limiting current in electrodialysis cells, Ind. Eng. Chem., 51(12) (1959), 1445-1448.



Figuur 18 Links: limietstroomdichtheid experiment met 0,01 M KNO_3 als diluaat en 0,5 M KNO_3 als concentraat en elektrolyt. Rechts: Limietstroomdichtheid uitgezet t.o.v. de gebruikte concentratie KNO_3 in het diluaat

De limietstroomdichtheid kan worden verkregen door het snijpunt van de twee asymptoten, zoals is weergegeven in figuur 3.3. Daarnaast kan de limietstroomdichtheid worden vastgesteld door de pH afname in het diluaat wat veroorzaakt door watersplitsing aan het ionwisselend membraan. De limietstroomdichtheid t.o.v. de concentratie KNO_3 in het diluaat gedraagt zich lineair (Figuur x rechts), extrapolatie tot de concentraties die zijn gebruikt voor de elektrolyse experimenten (0,6 M en 0,7 M equivalent) leidt tot een limietstroomdichtheid van 4000 – 4700 A/m^2 . Er is voor de elektrolyse experimenten een stroomdichtheid van 35 A/m^2 aangehouden om zodoende de invloed van concentratiepolarisatie te minimaliseren.

4.4.1 Resultaten

Chemisch evenwicht membraan

De evenwichtsconstanten, te zien in onderstaande tabel, zijn berekend op basis van de behaalde experimentele resultaten.

Tabel 33 ion exchange equilibrium constants for ion exchange membranes, obtained at a concentration of 0.1 M for each ion

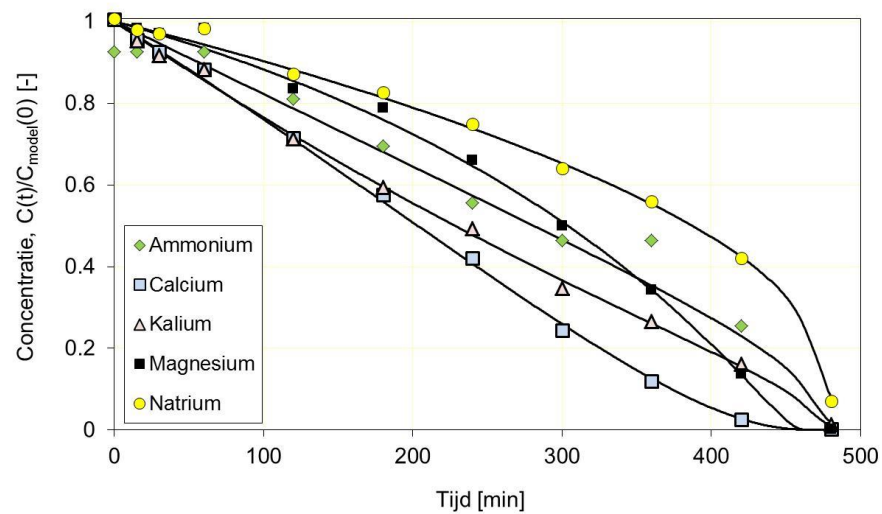
Coefficient	Membraan		Coefficient	Membraan	
	CMX	CMS		AMX	ACM
$\log K_{Na}^{Na}$	0.00	0.00	$\log K_{HPO_4}^{Cl}$	2.19	2.18
$\log K_K^{Na}$	-0.32	-0.37	$\log K_{NO_3}^{Cl}$	0.30	0.15
$\log K_{NH_4}^{Na}$	-0.32	-0.38	$\log K_{Cl}^{Cl}$	0.00	0.00
$\log K_{Mg}^{Na}$	-0.63	-0.81	$\log K_{SO_4}^{Cl}$	0.74	0.38
$\log K_{Ca}^{Na}$	-0.82	-0.83			

De evenwichtsexperimenten met de ionwisselende membranen hebben een verschil in affiniteit laten zien tussen de diverse ionen.

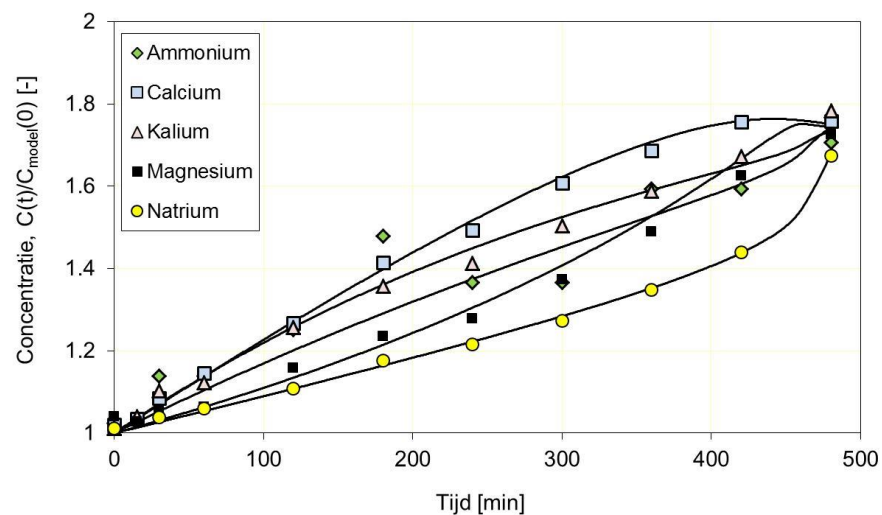
Op basis van de evenwichtsconstanten wordt de volgende volgorde van affiniteit voor het kationwisselend membraan gevonden: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ \approx \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+$. Voor het anionwisselend membraan is de volgorde van affiniteit: $\text{SO}_4^{2-} \geq \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{HPO}_4^{2-}$.

Elektrodialyse – CMX membraan

De concentratie afname van de diverse ionen in het diluaat en concentraat compartiment is te zien in de onderstaande figuren. De zwarte lijn in de figuren geven de resultaten weer van het voorlopige elektrodialyse model (dit model wordt momenteel uitgebreid / aangepast).



Figuur 19 concentratie van de diverse ionen in het diluaat compartiment gedurende het elektrodialyse experiment met AMX en CMX membranen en meerdere kationen, elk kation heeft initieel een concentratie van 0,1 M

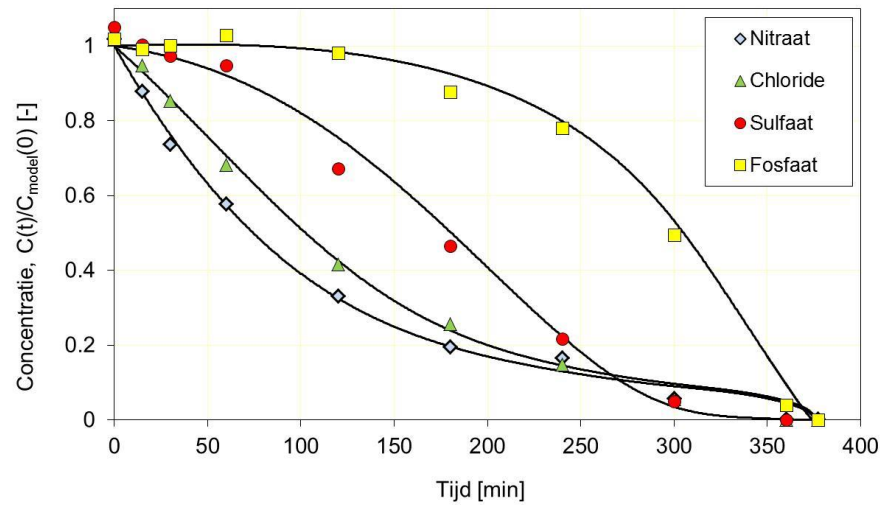


Figuur 20 concentratie van de diverse ionen in het concentraat compartiment gedurende het elektrodialyse experiment met AMX en CMX membranen en meerdere kationen, elk kation heeft initieel een concentratie van 0,1 M

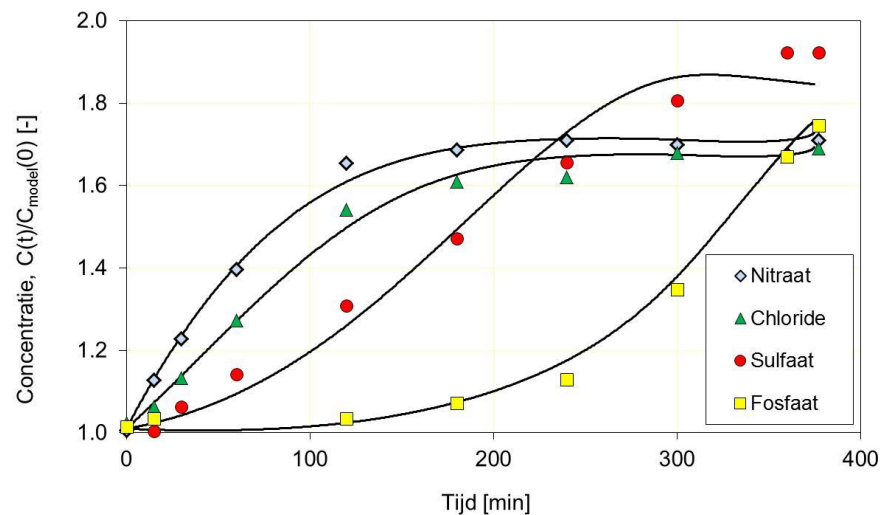
De gevonden selectiviteit voor de kationen tijdens de elektrolyse experimenten, gebruik makende van CMX membranen, is $\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} \approx \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+$. Deze selectiviteit is iets anders dan de gevonden selectiviteit welke alleen gebaseerd is op ion mobiliteit (de selectiviteit t.o.v. Mg^{2+} is nu lager). De gehydrateerde ion radius van Mg^{2+} is groter dan K^+ en NH_4^+ , wat resulteert in een lagere ion mobiliteit en dus lagere verwijdering van Mg^{2+} .

Elektrolyse – AMX membranen

De concentratie afname in het diluaat en concentraat compartiment is weergegeven in de onderstaande figuren.



Figuur 21 concentratie van de diverse ionen in het diluaat compartiment gedurende het elektrolyse experiment met AMX en CMX membranen en meerdere anionen, elk anion heeft initieel een concentratie van 0,1 M



Figuur 22 concentratie van de diverse ionen in het concentraat compartiment gedurende het elektrolyse experiment met AMX en CMX membranen en meerdere anionen, elk anion heeft initieel een concentratie van 0,1 M

De gevonden selectiviteit voor de anionen tijdens de elektrolyse experimenten, gebruik makende van AMX membranen, is $\text{Cl}^- \approx \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HPO}_4^{2-}$. Deze selectiviteit is iets anders dan de gevonden selectiviteit welke alleen gebaseerd is op ion mobiliteit (de selectiviteit t.o.v. Mg^{2+} is nu lager). De gehydrateerde ion radius van SO_4^{2-} is groter dan Cl^- en NO_3^- , wat resulteert in een lagere ion mobiliteit en dus lagere verwijdering van SO_4^{2-} .

4.4.2 Samenvatting en aanbevelingen

Ontzoutingsexperimenten gebruikmakend van elektrolyse technologie hebben verschillen laten zien in fluxen van ieder specifiek ion. Deze verschillen kunnen teruggeleid worden naar de selectiviteit van het membraan en de mobiliteit van ieder ion. Door waterige stromen gedeeltelijk te ontzouten is het mogelijk om waterstromen te verkrijgen welke verrijkt zijn met Ca^{2+} en Mg^{2+} (concentraatstroom van elektrolyse). De diluaat stroom, waarin Na^+ wordt verrijkt, kan mogelijk behandeld worden met nanofiltratie (NF) om de resterende divalente ionen te verwijderen.

5 Conclusie en discussie technologieconcept voor pilot

Het Goed Gietwater technologieconcept dient zich zowel op de verbetering van beschikbaarheid van gietwater voor de opkweekbedrijven te richten als tegelijkertijd zorg te dragen voor het verminderen van emissies. Deze doelen kunnen gelijktijdig worden bereikt door vergaande waterkringloopsluiting waarbij hergebruik van drain- en spuiwater centraal staat.

Aanvullend op het voor de reguliere glastuinbouw sector reeds uitgevoerde onderzoek van Glastuinbouw Waterproof zijn er voor de opkweeksector hierbij nog een aantal aanvullende eisen gebleken en onderzocht, zoals de noodzaak de verwijdering van remmiddelen en het geschikt zijn voor biologische teelt. Bij biologische teelt kan het gebruik van dierlijke meststoffen leiden tot een verhoogde concentratie aan organische materiaal (TOC) waardoor een aanvullende TOC verwijdering nodig is om remmiddelen en gewasbeschermingsmiddelen goed te kunnen verwijderen.

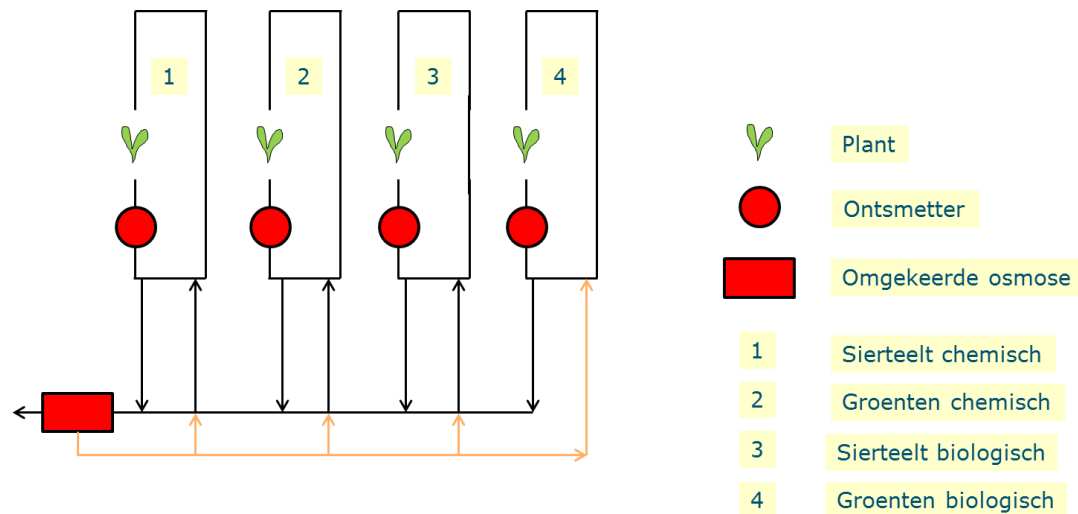
5.1 Eerste slag met Best Practices maatregelen

Zowel het Technologie Cluster project als ook het KRW-project Glastuinbouw waterproof laten zien dat een eerste slag is te bereiken door zogenaamde Best Practises maatregelen, zoals het aanleggen van voldoende grote buffers, dynamische EC-meting, lekvrij watergeefstelsel, etc. Veel van deze maatregelen zijn terug te vinden in de rapportage van het KRW-project maar ook in de blauwdruk waterstromen glastuinbouw en in de rapportage van het project Emissiemanagement van LTO Groeiservice (flyers).

In de TC wordt naast specifieke oplossingsrichtingen voor de 6 individuele bedrijven ook in generieke zin aandacht besteed aan maatregelen om de spui te verminderen. Hoewel geconstateerd is dat nutriëntenterugwinning bij opkweekbedrijven lastig is vanwege het gebruik van een veelvoud aan recepturen (veel verschillende voedingsstromen), is het denkbaar dat door de aanleg van meer buffercapaciteit voor de opslag van dit overtollig voedingswater in combinatie met het gebruik van ion-specifieke meetapparatuur en dynamische EC-meting het hergebruik van dit water alsnog mogelijk wordt (verminderde spui).

5.2 Cascadering

Een tijdens het project geopperde maatregel cq. concept die ook kan leiden tot een verminderde spui is het idee van een cascaderingsontwerp. Door intern recirculatiewater te cascaderen wordt water en voeding efficiënter gebruikt. Cascaderen is hier werken in compartimenten op basis van middelengebruik waarna het drainwater gebruikt kan worden in alle lagere cascadennummers. Zie figuur.



5.3 Verdergaande waterkringloopsluiting

De best practice maatregelen hebben grenzen met betrekking tot de hoeveelheid water die kan worden bespaard. Uiteindelijk zullen technologieën moeten worden ingezet die zorgen voor verwijdering OMV en GBM uit giet- en spuiwater, water en nutriënten worden teruggewonnen en TOC verwijderd wordt om een goede desinfectie mogelijk te maken.

Tabel 34 Overzicht benodigde waterbehandelingsstappen en geschiktheid technieken

Waterbehandelingsstap	RO/MD	AOP	Kool	ED	EC
Verwijdering OMV en GBM	X	X	X		X
Waterterugwinning	X				
Nutriënten-terugwinning / Ontzouting restantwater	X			X	
TOC verwijdering	X	X	X		X

Waterterugwinning

In het project Glastuinbouw Waterproof substraat is gebleken dat met omgekeerde osmose- (RO) of membraan destillatie (MD) 80-90% van het spuiwater van gangbare teeltbedrijven teruggewonnen worden in gietwaterkwaliteit. Om na te gaan of dit ook voor de opkweekbedrijven geldt, is aanvullend hierop op laboratoriumschaal onderzocht in welke mate GBM en groeiremmiddelen worden tegengehouden door beide technieken. Uit de onderzoeksresultaten blijkt dat RO hierop beter scoort dan MD. Op basis hiervan komt RO in aanmerking voor een test op pilotschaal bij de Grow Group. Het verkregen RO-concentraat wordt bij voorkeur opgewerkt voor extern gebruik in de glastuinbouw of daarbuiten (land-/akkerbouw, algenteelt, etc.). Opkweekbedrijven gebruiken een veelvoud van recepturen, waardoor nutriënten hergebruik een lastig onderwerp is.

In plaats van RO kan worden overwogen om ook NF te testen. Als voorschakeling aan RO of als vervanger.

De resultaten laten zien met RO en MD de drie geteste remmiddelen (Alar, Bonzi en Cycocel) met meer dan 90% tegengehouden kunnen worden. Bij MD kan naar verwachting mogelijk nog diffusie van de remmiddelen door het membraan plaatsvinden.

TOC verwijdering

Uit de resultaten van de oriënterende experimenten met EC blijkt aanwezige TOC redelijk tot goed is te verwijderen met EC. Mogelijkerwijs kan gelijktijdig ook een deel van de remmiddelen en gewasbeschermingsmiddelen worden verwijderd.

Verwijdering OMV en GBM

Een mogelijkheid is een verbeterde waterbehandelings- c.q. ontsmettingstap waarbij gewasbeschermings- en groeiremmingsmiddelen dienen te worden verwijderd. Hiervoor komt geavanceerde oxidatie (AOP) in de vorm van UV/H₂O₂ in aanmerking. Deze techniek is ook geschikt voor het verwijderen van GBM uit een te lozen spuistroom. Mogelijk dient aanvullend koelfiltratie als "polishing step" te worden gebruikt om alle restanten aan middelen en AOC te verwijderen. Het tot op heden uitgevoerd onderzoek laat zien dat de effectiviteit van beide technieken negatief wordt beïnvloed door de aanwezigheid van ander organische materiaal (TOC) in het te behandelen water. Daarom wordt voorgesteld om bij de uitvoering van een pilotonderzoek ook aandacht te besteden aan de voorafgaande verwijdering van TOC (bijv. dmv een coagulatie/filtratiestap).

Ontwatering: De proeven met RO en MD en retentie voor gewasbeschermingsmiddelen lieten zien dat beide technieken het merendeel van de middelen met >90% kunnen tegenhouden. Echter kennen beide technieken een aantal middelen die een duidelijk mindere prestatie laten zien. De oorzaak hiervoor is niet bekend. Het effect van de middelen op de retentie waarden voor beide technieken zijn beperkt. Met betrekking tot flux is bij RO een duidelijk negatief effect van de middelen waargenomen, de snelheid van flux afname lag bij toevoeging van extra GBM een factor 2-3 hoger. MD liet geen effect van de middelen op de flux zien.

De resultaten laten zien dat het praktijkwater uit de opweeksector en het praktijkwater uit de reguliere sector vergelijkbare resultaten geeft. Dit volgt uit de vergelijkbare samenstelling van deze twee spuistromen. De toegepaste voorbehandeling in de pilots van Glastuinbouw Waterproof zijn daarmee naar verwachting ook toereikend voor de opweeksector. Dit betreft filtering en UF-voorbehandeling voor RO en voorbehandeling middels grove filtering voor MD.

Er zijn geen significante verschillen vastgesteld met betrekking tot de prestatie van RO/MD tijdens de Goed Gietwater en Glastuinbouw Waterproof experimenten. Dit komt voort uit de overeenkomende samenstelling van het spuiwater.

De behandelingskosten per m³ spui en de businesscase voor toepassing van RO of MD blijven hiermee gelijk.

AOP en actief koolfiltratie: Uit de onderzoeksresultaten blijkt dat met zowel UV/H₂O₂ als met koolfiltratie alle 12 aanwezige gewasbeschermingsmiddelen in het standaardwater te verwijderen zijn. Met beide technieken is een verwijderingsrendement van meer dan 90% technisch haalbaar. Uit een GBM-analyse van de spuiwaterstroom die vrijkomt op de locatie van de TOM zal moeten blijken welke verwijderingsrendementen in de praktijk vereist zijn om te kunnen voldoen aan de milieukwaliteitseisen voor de verschillende GBM.

Voor beide technieken geldt dat de aanwezigheid van TOC in het te behandelen water van grote invloed is op de prestaties. Zo is voor UV/H₂O₂ voor een 90% verwijdering van de GBM in standaardwater met circa 10 ppm TOC een UV-dosis vereist van 1200 mJ/cm², terwijl voor dezelfde verwijdering in water zonder organisch stof (RO-water) een dosis vereist is van 540 mJ/cm². De aanwezige TOC is voor de oxidatie van de in veel lagere concentraties aanwezige GBM dus een concurrent. De TOC-verwijdering varieerde tijdens de behandeling met UV/H₂O₂ van 0% tot circa 30%, afhankelijk van de H₂O₂-dosering. Voor koolfiltratie is gevonden dat de TOC invloed relatief beperkt is op de maximale adsorptie (isothermen) maar dat de adsorptiesnelheid van bepaalde GBM wel met een factor 100 kunnen dalen door porieblokkering. In dergelijke omstandigheden biedt BBA geen voordelen t.o.v. vastbedadsorptie omdat de benodigde verblijftijden in de kolom te groot worden.

Voor de praktijksituatie is het dan ook belangrijk dat de aanwezige (opgeloste) TOC in de spuiwaterstroom, samen met andere eventuele zwevende vaste bestanddelen voorafgaand aan het verwijderen van de GBM met UV/H₂O₂ of koolfiltratie wordt verwijderd. Dit betekent concreet dat de verwijdering van GBM bij voorkeur als laatste stap in een waterbehandelingsketen plaats moet vinden (polishing stap).

Voor de verwijdering van TOC kan worden gedacht aan de toepassing van een coagulatie/filtratiestap.

Met beide technieken kunnen de in de spui aanwezige GBM dus effectief worden verwijderd. Een verschil tussen beide technieken is dat met UV/H₂O₂ afbraak- of nevenproducten worden gevormd. Er vindt vermoedelijk geen volledige oxidatie plaats. Ook wordt er AOC gevormd en zal een deel van de toegevoegde H₂O₂ niet verbruikt worden. Dit nadeel heeft koolfiltratie niet. Een nadeel van koolfiltratie is echter dat deze techniek meer gevoelig is voor aanwezige TOC in de spui.

In plaats van de toepassing van of UV/H₂O₂ of koolfiltratie kan ook gedacht worden aan de toepassing van een combinatie van beide technieken al of niet voorafgegaan door coagulatie voor TOC-verwijdering. In een eerste stap kan dan met UV/H₂O₂ een groot deel van de GBM worden verwijderd (zeg 80%) en met koolfiltratie in een tweede stap de restende GBM. In het koolfiltratieproces kan ook het restende H₂O₂, eventuele nevenproducten van de GBM en gevormd AOC worden verwijderd. De beide technieken zijn dus complementair. Dat geldt ook voor de verwijdering van de individuele GBM. De twee GBM die in UV/H₂O₂ (100 mg/l H₂O₂) het langzaamst worden omgezet (pymetrozine en toclofos-methyl) worden met koolfiltratie relatief goed afgevangen. De twee GBM die in standaardwater de laagste affiniteit hebben voor kool (pirimicarb en methoxyfenozide) worden bij UV/H₂O₂ wel relatief snel omgezet.

Hoewel met één techniek ook een hoog verwijderingsrendement kan worden gerealiseerd, ligt het voor de hand om voor situaties waarbij een verwijderingsrendement van meer dan 90% wordt vereist te kiezen voor een combinatie van de beide technieken. Bij toepassing van één techniek zijn de vereiste procescondities voor een hoge verwijdering relatief extreem, terwijl bij toepassing van twee technieken de procescondities relatief mild kunnen zijn. Bij een optimale combinatie van beide technieken behoeven de behandelingskosten dus ook niet het dubbele te bedragen van die van een enkele techniek, omdat de UV/H₂O₂-unit kan volstaan met een lagere UV-dosis en de standtijd van het koolfilter bij een combinatie van beide technieken veel langer zal zijn.

De daadwerkelijke gehalten aan GBM in de spuiroom bepalen welk verwijderingsrendement in de praktijk vereist is, tenminste als de behandelde spuiroom wordt geloosd op het oppervlaktewater.

5.4 Pilot, voorstel voor demonstratieonderzoek

Het technologieconcept zal uiteindelijk met een pilotinstallatie worden onderzocht op praktische bruikbaarheid. Een pilotinstallatie is nodig om een technologisch concept ook echt uit te testen in de praktijk. Het is niet mogelijk om alles op laboratoriumschaal te simuleren en praktijkonderzoek op locatie geeft een duidelijk beeld over de succesvolle werking / aandachtspunten van toepassing van een nieuwe technologie. Een tweede meerwaarde is dat een pilot ook goed kan worden gebruikt voor draagvlak en acceptatie. Men ziet een installatie werken en krijgt daarmee vertrouwen in de nieuwe technologie.

In onderstaande tabel worden de verschillende onderwerpen/technieken van hierboven samengevat en wordt aangegeven wat de voor- en nadelen zijn bij keuze van deze technologie/concept voor het pilotonderzoek.

Onderwerp	Status	Keuze voor pilot	
		voordelen	nadelen
Verminderde spui door beter watermanagement	Geopperd idee/maatregel	Generieke maatregelen die gehele procesvoering en productkwaliteit kunnen verbeteren en kunnen leiden tot kostenreducties.	Vergt aanpassing van huidige bedrijfsvoering (bedrijfsspecifiek) Logistiek lastig te regelen Mogelijk hoge (investerings)kosten Meer beschikbaar vloeroppervlak noodzakelijk Geen innovatieve technologie Ion-specifieke analyseapp is wel/niet beschikbaar?
Cascaderingsconcept icm RO/NF	idee	Verminderde spui	Moet inpasbaar zijn, vele verschillende

			voedingen
Waterterugwinning met RO/NF	Als pilot getest binnen KRW-project, bewezen en betrouwbaar goed gietwater. Businesscase bekend, kosten voorlopig aandachtspunt.	Deels bewezen voor beoogde toepassing Combinatie NF/RO lijkt interessant met oog op nutriëntenterugwinning	Deels bewezen voor beoogde toepassing in Glastuinbouw Waterproof. Er moet nog verder onderzoek gedaan worden naar de toepassing van het concentraat van waterterugwinning (hoe her te gebruiken, waar?)
Waterbehandeling met AOP/Koolfiltratie en voorafgaande TOC verwijdering (coagulatie/flocculatie)	Bewezen als ontsmettingstechniek en deels voor verwijdering van GBM, innovatie in verwijdering groeiremmers?	Verbeterde ontsmettingsmethode Verwijdering van GBM, remmiddelen, etc. Spuiwater wordt loosbaar	AOP in de vorm van UV/H ₂ O ₂ is reeds bestaande techniek en wordt incidenteel reeds toegepast, demonstratiewaarde hiervan is beperkt. Wel nieuw in combinatie met koolfiltratie TOC verwijdering dmv coagulatie/flocculatie.

Geconcludeerd kan worden dat werken met een Best Practices voor opkweekbedrijven direct leidt tot de vraag om nieuwe zuiveringstechnieken. Dit gaat om het indikken van uitgesplitste stromen op het bedrijf. Het lijkt daarbij dat gebruik kan worden gemaakt van dezelfde apparatuur als bij de voorbehandeling van uitgangswater (RO en NF). Bij nadere beschouwing gaat het echter om wezenlijk verschillend water waar behandeling vraagt om a) herontwerp van de bestaande apparatuur en b) nog niet bestaande combinatie van deze technieken. Deze leiden tot een verminderde spui en hierdoor tot besparing op het gebruik van water en nutriënten. Het gebruik van grotere buffers is een van de maatregelen. Zie hiervoor ook de uitkomsten van de TC.

Op basis van de bovenstaande resultaten komen we tot de volgende conclusie. Het toepassen van een waterbehandelingstechnologie zoals RO of MD op een opkweekbedrijf waarbij niet eerst gekeken is naar optimalisatie en vermindering van het watergebruik is weinig economisch interessant vanwege de grote hoeveelheid reststroom concentraat die ontstaat. De uitdaging bij opkweekbedrijven ligt met name in de combinatie van teelten en als gevolg daarvan de complexiteit van de waterstromen. Het demonstratieproject moet laten zien hoe we dit in de praktijk, in combinatie met het nemen van slimme maatregelen in de bedrijfsvoering, door toepassing van nieuwe waterbehandelingstechnologie kunnen aanpakken.

De essentie van het project daarom is om te zorgen dat er zolang mogelijk kan worden gerecirculeerd. Dit wordt bereikt door:

1. Slim cascaderingsontwerp van de waterstromen en andere maatregelen ten behoeve van het verminderen spui, zie ook de resultaten van het Technologie Cluster.
2. Zuiveren van alleen die waterstromen waar dat nodig is om langer te recirculeren:
 3. geen behandeling: water van uitstekende kwaliteit dat wordt gebruikt op die gewassen waar dat noodzakelijk is (bio bijvoorbeeld) en het concentraat kan worden bijgemengd tot gietwaterkwaliteit voor gewassen met minder hoge eisen (geen probleem als er restanten gewasbeschermingsmiddelen of remstoffen in zitten).
 4. wel behandeling: bij waterstromen waarbij de aanwezigheid van gewasbeschermings- of groeiremmende middelen kritisch is dit water te behandelen met selectieve technologie voor afbraak en/of verwijdering.
3. Ten slotte zal in bepaalde perioden wel geloosd moeten worden, maar dit gaat dan om aanzienlijk kleinere hoeveelheden. De technologie zal dan moeten worden ingezet om de aanwezige middelen te verwijderen voordat geloosd mag worden.

Het gebruiken van een RO installatie op het einde van de lijn biedt perspectief bij 1). Hiermee wordt in elk geval water hergebruikt en wordt het brein zo behandeld dat het zelf ook weer bruikbaar is. Dit in combinatie met waterbehandeling met NF, en AOP of een combinatie AOP/Koolfiltratie. Hiermee kan een verbeterde ontsmettingsmethode worden gerealiseerd, maar ook een techniek voor een efficiënte verwijdering van GBM uit een te lozen spuistroom. Storende componenten zoals TOC zullen grotendeels vooraf moeten worden verwijderd door een flocculatie / coagulatie (CF) behandeling, elektrochemisch geïnduceerd, dan wel door toevoeging van middelen hiervoor.

Om in de toekomst te kunnen voldoen aan de KRW milieueisen zullen ook opkweekbedrijven iets aan de emissie van nutriënten en GBM moeten doen. Omdat veel bedrijven al lozen op het riool ligt het voor de hand om in eerste instantie hierbij de focus op de emissie van GBM te leggen.

Het voorstel is daarom om het pilotonderzoek te richten op:

- 1) Het opstellen en realiseren van een vereenvoudigd Slim cascaderingsontwerp van de waterstromen. Dit is erop gericht snel een flinke verbetering in hergebruik te realiseren maar hoeft nog niet uitputtend te zijn om de investeringen binnen de perken te houden. Tegelijk wordt hierdoor het behandelen van de waterstromen minder duur.
- 2) Het opstellen en gebruiken van een RO eenheid om nog eens 80% van het water te hergebruiken.
- 3) De selectieve verwijdering en afbraak van gewasbeschermingsmiddelen in uiteindelijk te lozen water met voeding en GBM/groeiremmiddelen door het bedrijf waar dit onderzoek gaat plaatsvinden.
- 4) Verbeterde ontsmetting van dagdrain met AOP

De technieken:

- een optimale waterhuishouding in te richten, o.a. door cascadering
- een voor de opkweekbedrijven specifieke waterbehandelingstechnologie te ontwikkelen en te demonstreren op basis van

- voorafgaand aan gebruik van de OO; TOC verwijdering dmv flocculatie/coagulatie
 - storende componenten worden verwijderd waarbij ook verwijdering groeiremmende middelen optreedt (bijv. cycocel).
- Gebruik van de NF/OO voor indikken
- Na gebruik van de OO: AOP met hoge dosis H₂O₂/UV
 - Afbraak gewasbeschermingsmiddelen, door TOC verwijdering wordt effectief proces verwacht.
- Adsorptie actieve kool
 - Polishing step, laatste middelen worden verwijderd. Lange standtijden/kleine installatie doordat matrix schoon is van TOC

In de pilotfase zullen we aandacht besteden aan de volgende drie onderwerpen:

- AOP met UV/H₂O₂: dagdrain / spui niet-bio
- TOC verwijdering (coagulatie / disc filter): drain biologische teelt
- Opties met concentrering (RO + opslag van RO-concentraat): spui bio en niet-bio

6 Ondertekening

Naam en adres van de opdrachtgever:

Plantum
T.a.v. De heer T. Simons
Vossenburchkade 68
2805 PC Gouda

Namen auteurs:

R. Jurgens
W.A.J. Appelman
L. Feenstra
R.J.M. Bisselink
R. van Leerdam
H. Brouwer

Datum wanneer het onderzoek heeft plaatsgevonden:

Februari 2012 – januari 2014

Naam 2e lezer:

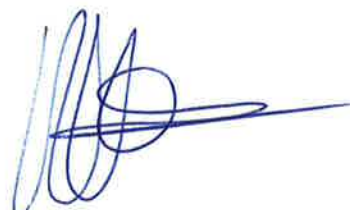
R.J.M. Creusen



Handtekening:



Ir. W. Appelman MBA
Projectleider



Monique Oldenburg
Research Manager

7 Referenties

[1] TNO en WUR Glastuinbouw; Glastuinbouw Waterproof WP5: Haalbaarheidsstudie zuiveringstechnieken restantwater substraatteelt; 2010

[2] Experimentele resultaten, TNO Cofinanciering project "Verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen uit afvalwater glastuinbouw; 2012

[3] WUR Glastuinbouw; Goed Gietwater Werkpakket 1; Analyse bestaande eisen en kentallen; Rapport GTB 1214, 2012

[4] WUR Glastuinbouw; Goed Gietwater Werkpakket 2; Kwaliteit gietwater en groeiprestaties; Rapport GTB 1215, 2013

[5] Emissieschattingen Diffuse bronnen, EmissieRegistratie, Lozing nutriënten vanuit Glastuinbouw, Versie mei 2013, <http://www.emissieregistratie.nl/ERPUBLIEK/documenten/Water/Factsheets/Nederlands/Glastuinbouw.pdf>

8 Begrippen- en afkortingenlijst

Drainwater	Restant van het gietwater dat overblijft na bewatering van de planten. Deze waterstroom bevat alle stoffen die niet opgenomen zijn door de plant. Hergebruik is mogelijk mits de concentraties van ongewenste componenten (met name natrium, chloride, groeiremmende factoren en gewasbeschermingsmiddelen) niet te hoog liggen.
Gewasbeschermingsmiddelen (GBM)	Stoffen die worden toegediend om ziekten en plagen te doden. Stoffen komen direct (via druppelen) of indirect (via spuiten) in de waterstroom. Indien de waterstroom wordt geloosd, komen restanten stoffen in het oppervlaktewater of het riool terecht.
Gietwater	Ingenomen water (afkomstig uit diverse waterbronnen zoals regenwater, grondwater, oppervlaktewater, slootwater, leidingwater) waaraan nog geen meststoffen en gewasbeschermingsmiddelen zijn toegevoegd. Deze stroom wordt later gecombineerd met het drainwater en nieuwe meststoffen om planten opnieuw water en voeding te geven.
OMV	Organische micro-verontreinigingen (omvat groei-remmende factoren, wortel-exudaten, organische micro-verontreinigingen en bio-fouling)
Restantwater	Totaal van spuiwater en bedrijfsafvalwater (filterspoelwater, waswater, teeltwisseling). Lekkage valt hier niet onder aangezien dit niet wordt opgevangen.
RSF	Rapid sand filter, of te wel snelle zandfiltratie.
Spuiwater	Drainwater dat onttrokken wordt aan het recirculatiesysteem omdat het niet meer geschikt is voor hergebruik en dat bewust naar riool of oppervlaktewater wordt gespuid.
Scaling	Neerslaan van slecht oplosbare zouten op het membraanoppervlak; dit treedt op wanneer de waterstroom oververzadigd raakt als gevolg van de onttrekking van water. De concentratie van de zouten ligt hierbij hoger dan hun oplosbaarheid waardoor ze neerslaan.
Watergift	Combinatie van het gietwater en het drainwater. Hieraan zijn voor de teelt benodigde nutriënten (meststoffen) en gewasbeschermingsmiddelen toegevoegd. Deze waterstroom wordt gebruikt voor het bewateren van de gewassen.

9 Bijlagen

Bijlage I: Kwaliteitscriteria voor watergift.....	68
Bijlage II: Beschrijvingen Concepten	69
Bijlage III: Toegevoegde en/of gewijzigde tekst en tabellen met betrekking tot de beoordeling van de technieken.....	70
Bijlage IV: Kwaliteitscriteria voor watergift	81

Bijlage I: Kwaliteitscriteria voor watergift

In is het gietwaterrecept voor de opkweekbedrijven weergegeven. Het verkregen water uit de zuivering van het restantwater zal aan deze eisen moeten voldoen om als gietwater gebruikt te kunnen worden.

Figuur 17: Gietwater recept voor opkweekbedrijven

Element	Eenheid	Laag	Normaal	Hoog
Ammonium	NH ₄ mmol/l	0,0	0,5	4,0
Kalium	K mmol/l	2,0	10,0	20,0
Natrium	Na mmol/l	0,5	2,0	8,0
Calcium	Ca mmol/l	1,0	5,0	10,0
Magnesium	Mg mmol/l	1,0	2,5	8,0
Nitraat	NO ₃ mmol/l	2,5	15,0	30,0
Chloride	Cl mmol/l	0,2	2,0	8,0
Sulphaat	SO ₄ mmol/l	1,0	4,0	8,0
Bicarbonaat	HCO ₃ mmol/l	0,0	1,0	6,0
Fosfaat	HPO ₄ mmol/l	0,2	1,0	3,0
Silica	mmol/l	0,0	0,5	5,0
	Fe µmol/l	5,0	50,0	80,0
Mangaan	Mn µmol/l	0,0	5,0	15,0
Zink	Zn µmol/l	0,0	2,0	10,0
Boron	B µmol/l	5,0	30,0	80,0
Koper	Cu µmol/l	0,0	0,5	4,0
Molybdenium	Mo µmol/l	0,0	0,5	4,0

Vergelijking van het recept van de opkweekbedrijven met de reguliere substraatteelt laat zien dat deze vergelijkbaar zijn.

Bijlage II: Beschrijvingen Concepten

Waterterugwinning

Het restantwater wordt in dit concept behandeld met een absolute techniek voor waterterugwinning. Hierbij worden alle componenten in het water volledig tegengehouden. Om volledige afbraak/verwijdering van de gewasbeschermingsmiddelen en de overige middelen onder alle condities te kunnen garanderen wordt voorzien in een backup technologie. Indien UV + H₂O₂ (AOP) wordt ingezet kan dit gecombineerd worden met de vaak reeds aanwezige UV installatie.

De meeste middelen worden tegengehouden door technieken voor waterterugwinning. Verder onderzoek is nodig om te bepalen welke middelen nog in het gezuiverde water terechtkomen en welke inspanning dus nog benodigd is voor de verwijdering hiervan.

Nutriëntenterugwinning

Nutriëntenterugwinning kan voor en na waterterugwinning worden toegepast. In beide varianten wordt een backup techniek voor de verwijdering van GBM/OMV voorzien om het nutriënten (indien nodig) te ontdoen van restanten aan middelen.

Ontzouting van het restant water gecombineerd met verwijdering van organische verontreinigingen

Het voorgaande concept (waterterugwinning en nutriëntenterugwinning) is gebaseerd op de inzet van technieken welke een (vrijwel) absolute scheiding bewerkstelligen. Hiermee kan goed gegarandeerd worden dat schoon water en nutriënten worden verkregen uit het restantwater en dat alle ongewenste componenten worden verwijderd.

Een alternatieve benadering is om technieken in te zetten die selectief componenten uit het water onttrekken. Door zich enkel op de componenten te richten in plaats van op de gehele bulk kan mogelijk de benodigde energie input en kosten voor het verkrijgen van goed gietwater worden verminderd. Dit concept is extra ten opzichte van het Glastuinbouw Waterproof project aangezien voor Goed Gietwater noodzaak voor de verwijdering van middelen hoger is.

De keuze voor de toe te passen variant wordt bepaald door de eisen die de gebruikte processen aan het inkomende water stellen. Ontzouting kan gevoelig zijn voor vervuilende componenten, vooraf verwijderen van deze componenten is dan gewenst. Andersom kan ontzouting mogelijk componenten verwijderen die storend zijn voor de werking van de GBM verwijdering (bijv. componenten die UV wegvangen bij gebruik van UV/H₂O₂ voor oxidatie van GBM).

Bijlage III: Toegevoegde en/of gewijzigde tekst en tabellen met betrekking tot de beoordeling van de technieken

Aanpassingen in tekst en tabellen beoordeling technieken voor ontzouting

Beoordelingscriteria en waarderingsmethode

Het doel in dit concept om selectief de zouten uit het restantwater te kunnen verwijderen. Dit vindt plaats voor of na behandeling van het restantwater met AOP.

Hoofddoelen voor de ontzouting zijn een zo groot mogelijke terugwinning van water en een selectieve verwijdering van de zouten. Om deze reden vindt de beoordeling van de technieken voor ontzouting van het restantwater plaats op basis van de onderstaande criteria:

Figuur 18: Aanpassingen in beoordeling ontzoutingstechnieken tov Glastuinbouw Waterproof project

Aspect	Verschillen ten opzichte van Glastuinbouw Waterproof
Recovery water	Gecombineerd bij Glastuinbouw Waterproof, nu losgetrokken ter verduidelijking
Retentie zout (Na, Cl)	
Selectiviteit	Toegevoegd met oog op selectief verwijderen Na en eventueel Cl
Kosten	Geen veranderingen
Retentie van gewasbeschermingsmiddelen en andere (organische) vervuilingen	Toegevoegd met oog op combinatie met technieken voor GBM/OMV verwijdering/afbraak (concept 2)

Het aspect voorbehandeling wordt niet gewaardeerd aangezien verwacht wordt dat geen voorbehandeling van het ingenomen water nodig is, gezien de lage concentratie aan verontreinigingen.

Water recovery

Een recovery van 90% of hoger scoort ++

Een recovery van 75-90% scoort +

Een recovery van 50-75% scoort 0

Een recovery van 25-50% scoort –

Een recovery van <25% scoort --

Retentie zouten

Een zout-retentie van 0 – 50% scoort --
Een zout-retentie van 50-75% scoort 0
Een zout-retentie van 75-99% scoort +
Een zout-retentie van 99+ (of ++) scoort ++

Selectiviteit

Geen selectiviteit scoort - -
Een beperkte selectiviteit scoort 0
Indien selectiviteit mogelijk is door een bepaalde uitvoeringsvorm scoort de techniek +
Indien de techniek in alle gevallen selectief is/kan zijn scoort deze ++

Retentie gewasbeschermingsmiddelen en andere (organische vervuilingen)

100% retentie scoort - -
0% retentie scoort ++

Tussenvallende retentie waarden worden gescoord door de technieken onderling te vergelijken. De best presenterende technologie scoort hierbij het hoogst.

Kenmerken in aanmerking komende technieken

In Tabel 20 worden van de geselecteerde technieken de belangrijkste kenmerken vermeld. Hiervoor is gekozen vanwege de aanpassingen in beoordeling ten opzichte van het Glastuinbouw Waterproof project.

Tabel 20 Kenmerken in aanmerking komende technieken voor ontzouting van gietwater

Techniek	E-verbruik (kWh/m ³)	Inschatting operatiekosten inclusief onderhoud en kapitaallasten (€/m ³) (*)	Recovery (%)	Retentie één-waardige ionen (Na, K, Cl)	Retentie GBM/OMV	Selectiviteit
Omgekeerde osmose	1-3	0,5-0,6	50-80%	99%	100%	Geen (absolute barriere)
Membraandestillatie	87-192 kWh thermisch/m ³)	0,55 -0,9 (90% recovery) (**)	10-90%	99,99%	100%	Geen (absolute barriere)
Ionen-wisseling	0,3-0,4	0,30	>95% (*)	++	0% (geen effect)	in principe mogelijk door meertraps opzet
Electrodialyse	0,1-2	0,5	95%	99%	0% (geen effect)	selectiviteit in principe mogelijk
Capacitieve de-ionisatie	zeewater (4,2-10,5) brak water (0,05-0,1)	Niet in detail bekend (***)	60-90%	++	0% (geen effect)	nog niet selectief ****
Mechanische damp-recompressie	17,6 – 19,2	2,7 – 2,9	99%	++	beperkt	Geen (absolute scheiding water en zouten + overige componenten)

(*) De kosten voor membraandestillatie (bij een recovery van 90%) en mechanische damprecompressie worden met name bepaald door de kosten voor energie. Bij ionen-wisseling liggen de kosten met name bij de chemicaliën en de harsen. Bij electrodialyse zijn de kapitaallasten dominant. Voor omgekeerde osmose geldt dat de kapitaallasten en overige operatiekosten vrijwel in evenwicht zijn. Voor capacatieve deionisatie kon nog geen inschatting gemaakt worden.

(**) op basis van inzet van restwarmte van 0,8 €/GJ

(***) Naar verwachting liggen de kosten van capacatieve de-ionisatie nu nog boven de kosten voor RO; op termijn zullen de kosten waarschijnlijk dalen als gevolg van verder ontwikkeling en schaalvergroting.

(****) Er wordt verwacht dat het mogelijk is om capacatieve de-ionisatie zich met name op mono-valente ionen te laten richten. Dit zal verwijdering van Ca, Mg, SO₄ en P voorkomen. Echter zullen naast Na en Cl ook K en NO₃ verwijderd worden. Aangezien K en NO₃ de belangrijkste nutriënten zijn in de watergift is dit een belangrijk nadeel.

Vergelijking en selectie

Uit de vergelijking blijkt dat met name ionen-wisseling en electro dialyse interessant zijn voor toepassing voor ontzouting van het restantwater (zie Figuur 19). Voor electro dialyse is de meeste kennis beschikbaar. Omgekeerde osmose, membraandestillatie en mechanische damprecompressie vallen af omdat deze geen selectiviteit kennen. MDR kent hiernaast ook grote kosten bij toepassing op kleine schaal. Capacitieve deionisatie is interessant vanuit het oogpunt van recovery en retentie maar vraagt op dit moment nog meer ontwikkeling om een goede selectiviteit te bereiken en om de kosten te verlagen.

Figuur 19: Waardering technieken voor ontzouting van gietwater

Techniek	Recovery	Retentie zouten	Retentie GBM/OMV	Selectiviteit	Kosten
Omgekeerde osmose	+	++	- -	--	+
Membraandestillatie	++	++	- -	--	0
Ionen-wisseling	++	++	++	+	++
Electrodialyse	++	++	++	+	+
Capacitieve de-ionisatie	+	++	++	0	>RO (-)
Mechanische damp-recompressie	++	++	++	--	--

Aanpassingen in tekst en tabellen technieken voor verwijdering/afbraak OMV en GBM

Uit de selectie zijn de volgende technieken voor verwijdering/afbraak van OMV en GBM naar voren gekomen: geavanceerde oxidatie-processen, nano-filtratie, voorwaartse osmose, omgekeerde osmose en membraandestillatie. Hieraan is actiefkoolfiltratie toegevoegd.

De kenmerken van deze technieken zijn vermeld in [1] en zijn in een overzicht in Figuur 20 weergegeven.

Figuur 20: Kenmerken in aanmerking komende technieken voor verwijdering/afbraak polaire en apolaire organische micro-verontreinigingen

Techniek	E-verbruik (kwh/m ³)	Voor-behandeling	Inschatting operationele kosten inclusief onderhoud en kapitaallasten (€/m ³) (*)	Selectiviteit	Verwijdering OMV en GBM (polair)	Verwijdering OMV en GBM (apolair)
Geavanceerde oxidatie-processen (AOP)	1,5	UF/RSF	0,90 (**)	Specifiek gericht op oxideren groeiremmers (effect op GBM geringer)	++ (***)	++ (***)
Nano-filtratie	1-3	UF/RSF	0,4-0,5 (50% recovery)	Verwijdering OMV en GBM door afscheiding van water (geen afbraak)	+	+
Voorwaartse osmose	0,84	UF/RSF	0,6-0,9 (50-95% recovery)		++	++
Omgekeerde osmose	1-3	UF/RSF	0,4-0,5 (50% recovery)		++	++
Membraandestillatie	87-192 kWh thermisch/m ³ (90% recovery)	RSF	0,55 -0,90 (90% recovery)	Verwijdering OMV en GBM door afscheiding van water Mogelijke gedeeltelijke afbraak OMV en/of GBM door verhoogde temperatuur	++	++
Actief kool filtratie	0,01 (pompen) 1-3 voor regeneratie	RSF	0,5-1,0	Naar verwachting hoog (****)	Niet in detail bekend (****)	80-100%

(*) De kosten van AOP worden vrijwel in gelijke mate bepaald door de kapitaallasten en de overige operatiekosten. Bij membraandestillatie (bij een recovery van 90%) worden de kosten met name bepaald door de kosten voor energie. Bij nano-filtratie, omgekeerde osmose en voorwaartse osmose zijn de kapitaallasten en de overige operatiekosten vrijwel in evenwicht.

(**) Op basis van een geheel AOP systeem (incl. H₂O₂ dosering + UV-lampen).

Indien reeds UV-ontsmetting aanwezig is enkel toevoeging van H₂O₂ dosering nodig en zullen de nog benodigde investeringskosten dalen. Wanneer ontsmetting plaats vindt middels verhitting is aankoop van het gehele AOP-systeem benodigd en kunnen meerkosten volgen in verband met het ontmantelen van de verhittingsinstallatie.

(**) Naar verwachting is AOP geschikt voor de afbraak van groeiremmende factoren. De mate van afbraak van gewasbeschermingsmiddelen is mogelijk geringer (andere noodzakelijke dosering), aanvullend onderzoek is noodzakelijk om de prestatie precies vast te stellen.

(***) Verder onderzoek is nodig om vast te stellen welk effect actief kool filtratie heeft op de nutriënten in het restantwater en op eventueel aanwezige apolaire componenten. Eerder onderzoek heeft wel laten zien dat deze techniek vrijwel alle voor de glastuinbouw relevante gewasbeschermingsmiddelen in hoge mate kan verwijderen.

Vergelijking en selectie

De geselecteerde technieken voor de verwijdering/afbraak van OMV en GBM zijn aan de hand van het waarderingssysteem en de gekozen criteria beoordeeld.

In Figuur 21 zijn de resultaten van de beoordeling weergegeven.

Figuur 21: Waardering technieken voor afbraak/verwijdering van polaire en apolaire organische microverontreinigingen

Techniek	Voor-behandeling	Selectiviteit	Prestatie	Kosten (*)
Geavanceerde oxidatie-Processen (AOP)	- (**)	+	++	0
Nano-filtratie	-	-	+	++
Voorwaartse osmose	-	-	++	0
Omgekeerde osmose	-	-	++	++
Membraandestillatie	0	0 (***)	++	0 (****)
Actief koolfiltratie	0	0	+(+)	0/+

(*) Bij de waardering van kosten moet worden opgemerkt dat de kosten van de technieken voor afbraak en verwijdering niet goed onderling vergeleken kunnen worden. Bij technieken die zorgen voor afscheiding van GBM vindt verplaatsing van het probleem plaats naar het concentraat. Deze stroom zal moeten worden opgewerkt of afgevoerd wat kosten met zich meebrengt terwijl technieken waarbij sprake is van afbraak dit niet kennen. Hierbij geldt wel dat afbraak/verwijdering van GBM uit het concentraat mogelijk efficiënter/goedkoper kan zijn vanwege de hogere concentratie die aanwezig is.

(**) Troebelheid als gevolg van gebruikt substraat of ijzerchelaat kan extra voorbehandeling vragen.

(***) Mogelijk vindt bij membraandestillatie (gedeeltelijke) afbraak plaats van de OMV/GBM als gevolg van de verhoogde temperatuur. Hierbij kunnen mogelijk vluchtige stoffen ontstaan die niet door het membraan tegengehouden worden. Experimenteel onderzoek is benodigd om vast te stellen of dit effect aanwezig is en zo ja, in welke mate dit optreedt. Afhankelijk van de mate van productie van vluchtige stoffen kan ook gekeken worden naar hoe deze productie verminderd kan worden.

(****) op basis van restwarmte met een prijs van 0,8 €/GJ.

Uit

Figuur 21 blijkt dat voor de verwijdering van OMV en GBM onderzoek naar de inzet van AOP, RO of membraandestillatie goede perspectieven biedt. Met betrekking tot AOP dient gekeken te worden naar de mate waarin gewasbeschermingsmiddelen en groeiremmende factoren afgebroken kunnen worden. Met betrekking tot RO en membraandestillatie dient gekeken te worden naar het totaal aan kosten wat gemaakt zal moeten worden voor de inzet van de techniek en de afbraak van GBM in een losse stap.

Uitkomsten laboratoriumonderzoek Glastuinbouw Waterproof

Uit het binnen het Glastuinbouw Waterproof project uitgevoerd haalbaarheidsonderzoek kwam naar voren dat waterterugwinning, eventueel gekoppeld met nutriëntenterugwinning het meest interessant was voor waterkringloopsluiting bij de reguliere substraatteelt.

De uitgevoerde inventarisatie en beoordeling van de technieken die ingezet konden worden in de concepten voor water kringloopsluiting liet zien dat de onderstaande technieken het beste perspectief lieten zien op het vlak van kosten, prestatie, inzetbaarheid en robuustheid:

Waterbehandelingsstap	Meest perspectiefvolle technieken
Vergaande ontzouting ingenomen water	Ionenwisseling, electro dialyse, omgekeerde osmose
Waterterugwinning	Omgekeerde osmose, membraandestillatie
Nutriëntenterugwinning	Ionen-wisseling, electro dialyse, NF (*)
Verwijdering OMV en GBM	Geavanceerde oxidatieprocessen, membraandestillatie, omgekeerde osmose

(*) later toegevoegd op basis van positieve resultaten binnen een ander project

Op basis van de bovenstaande uitkomsten en de beschikbare kennis, ervaring en apparatuur is er binnen het Glastuinbouw Waterproof laboratoriumonderzoek verricht naar omgekeerde osmose (RO), membraandestillatie (MD), Nanofiltratie (NF) en elektro dialyse (ED). Aangezien de noodzaak voor verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen minder speelde is binnen het Glastuinbouw Waterproof project geen laboratoriumonderzoek verricht naar de verwijdering van OMV en GBM.

Hieronder zijn de hoofdconclusies van het laboratoriumonderzoek weergegeven:

- Praktijkwater uit de rozenteelt kan met MD behandeld worden zonder een teruggang in flux tot een concentratiefactor >10x.
- Neerslag van CaSO_4 kan optreden bij concentreren bij MD als gevolg van de hogere temperatuur. De concentratie van CaSO_4 in het restantwater bepaalt hoever het water geconcentreerd kan worden voordat neerslag optreedt.
- NF voorbehandeling van praktijkwater kent een vergelijkbare afname in flux als RO zonder NF voorbehandeling. NF biedt dus geen oplossing voor vervuiling bij RO bij zuivering van praktijkwater uit de rozenteelt.
- NF is geschikt als techniek om neerslag van nutriënten te voorkomen. Synthetisch drainwater, zijnde modelwater met nutriënten maar zonder vervuilende componenten en met een hoger nutriëntengehalte dan het praktijkwater, kon zonder neerslag worden geconcentreerd. Zonder voorbehandeling liep de flux sterk terug na 5x concentreren.

- NF is in staat om circa 70% van de tweewaardige nutriënten terug te vinden terwijl circa 70% van de zouten (Na^+ , Cl^-) wordt doorgelaten. Dit maakt het NF concentraat geschikt voor hergebruik in de kas.
- MD wordt beperkt/niet beïnvloed door de vervuilende componenten in het water. RO heeft hier juist relatief veel last van en heeft (vaak) een voorbehandeling nodig.
- De fluxen voor MD liggen circa 4-5x lager dan voor RO. De economische consequenties hiervan hangen af van de kosten van de benodigde energie (restwarmte versus elektrische energie)
- Voor ED zijn de membranen en het transport van ionen door het membraan gekarakteriseerd met behulp van het synthetische drainwater. Aanvullende proeven zijn nog nodig om onderbouwde uitspraken te kunnen doen over de geschiktheid van ED voor nutriëntenterugwinning.

In paragraaf 3.5 wordt ingegaan op de onderzoeksvragen voor de genoemde technieken met oog op inzet binnen de opkweekbedrijven. Deels gaat het hier om vragen uit het Glastuinbouw Waterproof onderzoek waarvoor nog meer input gewenst is, daarnaast zijn ook vragen toegevoegd die voortkomen uit de benodigde zuiveringsinspanning voor de opkweekbedrijven.

Resultaat pilotonderzoek op locatie Glastuinbouw Waterproof

De (UF)-RO en MD pilots bleken beiden in staat om permeaat/destillaat te produceren uit het drainwater van de rozenteelt wat geschikt is voor hergebruik als irrigatiewater. Bij de UF-RO pilot was een continue dosering van zuur nodig om een constante flux te behouden. De MD pilot kon zonder problemen en met een geringe fluxafname (zure reiniging elke 2-3 weken) worden bedreven.

Tijdens het pilot onderzoek binnen het Glastuinbouw Waterproof project is kort gekeken naar de retentie van gewasbeschermingsmiddelen. De resultaten van de GBM metingen zijn weergegeven in Figuur 22.

Figuur 22: Gewasbeschermingsmiddelen retentie RO en MD pilots

Gewasbeschermings- middel (microgram/liter)	Concentratie (microgram/liter, gemiddeld)			Retentie MD (gemiddeld)	Retentie RO (gemiddeld)
	Spuiwater	Product	Concentraat		
Stroom					
Boscalid	2,87	0,28	4,22	94%	>99.5
Imidacloprid	0,04	< 0,02	0,03	> 33%	80%
Kresoxym-methyl	0,32	0,28	0,49	43%	98%
Pymetrozin	1,91	< 0,02	6,42	> 99.7%	>99.5
Ionicamid	43,7	0,89	151	99.4%	>99.5

De resultaten laten zien dat de retentie voor een aantal gewasbeschermingsmiddelen voor beide technieken ruim boven 90% ligt. Imidacloprid en Kresoxym-methyl laten, met name bij MD, een lage(re) retentie zien. Vanwege het beperkte aantal metingen is het niet mogelijk om hier een conclusie aan te verbinden. Aanvullend onderzoek is nodig om met zekerheid uitspraken te kunnen doen over de retentie van GBM's door RO en MD. Onderzoek is ook nodig om vaststellen welk effect de GBM's hebben op de RO en MD membranen (bijv. doorslag van de membranen).

Uitkomsten onderzoek naar valorisatie van de verkregen concentraten binnen het Glastuinbouw Waterproof project

Uit een beoordeling van de mogelijke toepassingen en verwerkingsscenario's op basis van relevante criteria zoals duurzaamheid, kosten, technische haalbaarheid en afzetvolume, blijkt dat het gebruik van de totale stroom als gietwater voor zouttolerantere gewassen in of buiten de eigen kas hoog scoort. Dit geldt ook voor hergebruik van de aanwezige nutriënten (na concentreren), in eigen kas of daarbuiten. Voor zouttolerante gewassen is het nadeel dat deze scenario's pas op middellange termijn realiseerbaar lijken te zijn.

Uit de bevindingen van de haalbaarheidsstudie van werkpakket 5 blijkt dat de terugwinning van nutriënten uit de huidige afvalwaterstroom of uit de toekomstige concentraatstroom het beste gerealiseerd kan worden met behulp van de technieken ionenwisseling/adsorptie, elektrolyse, nanofiltratie of capacatieve deïonisatie. Mogelijk kan door combinatie van de laatste twee methodes een scheiding in een natriumarme en natriumrijke stroom worden gerealiseerd, waarbij de meeste nutriënten aanwezig zijn in de natriumarme stroom.

Voor de meeste toepassingen c.q. afzetmogelijkheden is de aanwezigheid van GBM ongewenst. De meest geschikte techniek voor afbraak/verwijdering van GBM is geavanceerde oxidatie (AOP), bijvoorbeeld in de vorm van UV + H₂O₂-dosering.

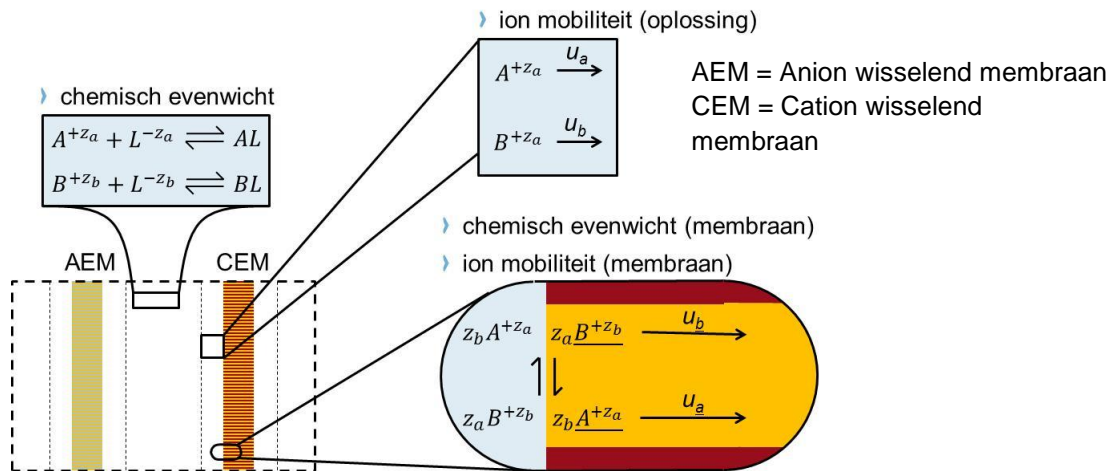
Om te laten zien wat waterkringloopsluiting in de praktijk kan betekenen, is voor zes verschillende bedrijfssituaties nagegaan welke van de drie concepten van waterkringloopsluiting van toepassing kunnen zijn, welke technologieën ingezet kunnen worden en welke afvalwater- en concentraatstromen vrijkomen. Hieruit blijkt dat de bedrijfssituatie in sterke mate bepaalt of een concept wel of niet toepasbaar is. Voor het lozen van de resterende afvalwaterstroom kan gebruik worden gemaakt van bestaande technologie.

Bijlage IV: Kwaliteitscriteria voor watergift

Electrodialyse

Electrodialyse is een alternatieve techniek voor NF om nutriënten terug te winnen uit de spuistroom. Elektrodialyse (ED) is een ontzoutingstechniek welke ionen verwijderd uit een waterige oplossing door middel van een elektrisch veld (het opleggen van een potentiaal verschil). In een elektrisch veld migreren kationen naar de kathode en anionen naar de anode. Door het plaatsen van selectieve membranen (selectief voor kationen dan wel anionen) resulteert dit in een stroom met een hogere concentratie aan ionen (concentraat) en een stroom met een lagere concentratie aan ionen (diluaat).

De verwijdering van elk type ion hangt af van zijn evenwichtsverdeling in de oplossing (speciatie), ion mobiliteit, evenwichtsverdeling van het ion met het membraan en de mobiliteit in het ionwisselend-membraan. Deze processen worden weergegeven in onderstaand figuur.



Figuur 3.1 schematische weergave van de diverse processen binnen elektrodialyse

De verschillen in fysische en chemische eigenschappen tussen de ionen resulteren in een overall selectiviteit.

Toepassingen

Huidige toepassingen zijn met name de ontzouting van brak water, zoutwinning uit zeewater en ontzouting van kaaswei. Voor de selectieve verwijdering van nitraat zijn diverse praktijkinstallaties operationeel. Het betreft hierbij met name de productie van drinkwater uit nitraathoudend grondwater.

Voorbehandeling

De ionwisselende membranen zijn gevoelig voor biofouling en scaling. Door ompolen (EDR) wordt dit deels tegengegaan. Corrosie en precipitatie van zouten wordt tegengegaan door de electroderuimtes regelmatig te spoelen met een electrolytoplossing. De aanwezigheid van vaste deeltjes met afmetingen groter dan 10 µm moeten worden verwijderd omdat ze tot verstopping van membraan poriën kunnen leiden. Ook substanties die de selectiviteit van het membraan negatief kunnen beïnvloeden, zoals grote organische anionen, colloïds, ijzeroxides en mangaanoxide, zijn minder gewenst.

Mogelijk in te zetten pre-treatment technieken zijn actief koolfiltratie, flocculatie en filtratietechnieken. Een voorbehandeling met minimaal een zandfilter lijkt gewenst.

Nitraatterugwinning

Het doel van de inzet van ED is om uit het drainwater of het concentraat hiervan, selectief nitraat te verwijderen en wel zodanig dat de nitraatrijke stroom vervolgens kan worden ingezet in de kas. De nitraatrijke stroom moet dus bij voorkeur weinig Na en Cl bevatten.

De selectiviteit van elektrolyse wordt bepaald door de concentratie, type membraan en de ion mobiliteit (Deze laatste in mindere mate want deze zijn allemaal van dezelfde orde grootte).

Door het toepassen van een monovalent anion selectief membraan wordt nitraat selectief verwijderd. Vooral de selectiviteit t.o.v. grotere ionen, zoals sulfaat (SO_4^{2-}), fosfaat (PO_4^{3-}) en in iets mindere mate bicarbonaat (HCO_3^-), is hoog. De meeste anionselectieve membranen laten de volgende affiniteit zien: $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$ [Pickhardt, 2007].

Uit resultaten van pilotplant tests blijkt dat verwijderingspercentages voor NO_3^- van 60-70% haalbaar zijn [Pickhardt, 2007].

Selectieve afscheiding van Na, K en NH₄

Electrodialyse kan ook worden ingezet voor de selectieve scheiding van eenwaardige en tweewaardige ionen. ED kan dan als een alternatieve techniek voor NF worden beschouwd. Bij gebruik van een monovalent kation selectief membraan zullen voornamelijk natrium (Na⁺), kalium (K⁺) en ammonium (NH₄⁺) van de kationen worden afgevangen. In [Van der Bruggen, 2003] wordt ingegaan op de scheiding van monovalente en divalente ionen door ED en NF. Selectieve ED membranen laten voor kationen vergelijkbare scheidingsprestaties zien als de NF membranen, met een scheidingsefficiency van ca. 60%. Voor anionen is de scheidingsefficiency van de NF-membranen hoger dan met ED.

Scheiding nitraat/chloride of natrium/kalium:

Verskillende maatregelen kunnen worden getroffen om de selectiviteit van het proces te verhogen en het mogelijk te maken om eenwaardige ionen te scheiden. Dit kan worden bereikt door:

- ↳ Het modificeren van membranen. Membranen kunnen chemisch gemodificeerd worden met functionele groepen die nitraat of kalium selectief kunnen complexeren. Dit is het geval met crown ethers voor kalium en sommige amines voor nitraat.
- ↳ De mobiliteit van de ionen te veranderen. Door diezelfde selectieve moleculen aan de ionen te koppelen in de oplossing kan de mobiliteit van kalium veel lager worden gemaakt dan die van natrium.
- ↳ Innovatieve uitvoeringen van electrodialyse. Een [voorbeeld](#) hiervan is Multistage Electrodialysis [Katsuroku Takahashi et al., 2005]. Het kan zorgen voor een goede scheiding van soortgelijke ionen door het terugpompen van de concentraat van de verschillende stappen naar de vorige stap.

Aangezien sommige van deze membranen en moleculen commercieel beschikbaar zijn, zijn deze technologieën op het lab uit te proberen. Afhankelijk van de aanwezigheid van de juiste opstelling.

Toepassing van ED voor afvalwater of concentraat in de glastuinbouw

Het drainwater bevat ca. 1300 mg/l nitraat en als bij waterterugwinning de drainstroom 5x wordt geconcentreerd, bevat het concentraat 6500 mg/l nitraat. Naast nitraat bevat het drainwater hoge concentraties aan sulfaat, calcium, kalium, magnesium, natrium, chloride en bicarbonaat. Uit de haalbaarheidsstudie van fase 1 van WP6 1 blijkt dat de meststoffen in het drainwater een waarde vertegenwoordigen van in totaal ca. 7,50 euro/m³. Het aanwezige nitraat vertegenwoordigd naar schatting een waarde van ca. 1,50 euro/m³.

Met ED kan nitraat selectief worden verwijderd uit drainwater of uit een residustroom van drainwater. Het is hierbij de bedoeling dat het concentraat van ED als mesthoudende stroom weer wordt toegepast in de kas. Nadeel is echter dat ook chloride wordt mee verwijderd. Met andere woorden het chloridegehalte van het ED-concentraat is hoger dan dat van het onbehandelde water. Natrium, sulfaat, magnesium en kalium worden niet selectief verwijderd. De gehalten in de concentraatstroom zijn vergelijkbaar met die van de onbehandelde stroom.

De aanwezigheid van natrium en een verhoogde concentratie aan chloride in het concentraat maakt het hergebruik van deze nitraatrijke stroom in de kas lastig. Dit geldt voor het drainwater maar in nog sterkere mate voor een residustroom van het drainwater. Immers in een residustroom van het drainwater zijn de gehalten aan natrium en chloride hoger dan die in het drainwater.

Door gebruik te maken van een monovalent kation selectief membraan kunnen Na, K en NH₄ gescheiden worden van de divalente kationen zoals Ca en Mg. Hierdoor is het mogelijk om met ED de drainwaterstroom of de concentraatstroom te scheiden in een natriumrijke stroom en een natriumarme stroom.

De natriumarme stroom met de hierin aanwezige nutriënten kan mogelijk opnieuw als gietwater/meststoffenstroom in de kas worden gebruikt, terwijl de natriumrijke stroom ontwaterd kan worden met een volledige ontzoutingstechniek (ingeval het drainwater betreft) of worden opgewerkt als zoute residustroom (ingeval het de concentraatstroom betreft).