

# Selectief verwijderen van natrium uit gietwater

## Literatuurstudie

Projectcode : PT 14815

Auteur : Dr. Ir. R.M. Wagterveld (Wetsus)

Projectcoördinator Wetsus : Dr. Ir. S.J. Metz (Wetsus)

Contact persoon productschap tuinbouw : Jan Vink en Guus Meis

Uitgevoerd voor productschap tuinbouw

## Inhoudsopgave

Samenvatting.....	3
Introductie.....	4
Ophoping van natrium .....	4
Potentiële selectieve scheidingsmethoden.....	4
Materiaal voor het selectief binden / doorlaten van natrium .....	6
Natrium selectieve membraan technologie.....	7
Potentiële waarde van de reststroom.....	8
Conclusie .....	9

## **Samenvatting**

In deze literatuurstudie worden verschillende technologieën beschreven welke geschikt zouden kunnen zijn om natrium selectief te verwijderen uit gietwater. Het selectief verwijderen van natrium heeft vele voordelen: hergebruik van waardevolle nutriënten en verminderde brijnstroom. Essentieel voor het selectief verwijderen van natrium is dat dit zout op moleculaire schaal een selectieve verbinding aangaat en hierdoor verwijderd wordt (adsorptie of extractie) of getransporteerd wordt door een membraan. Hiervoor dienen (organische) stoffen worden gebruikt die kunnen dienen als adsorptiemiddel of ingebouwd kunnen worden in een membraan.

De meest veel belovende technologie lijkt elektrolyse met natrium selectieve membranen. Elektrolyse verwijderd zeer effectief zouten uit brak water. Brak water heeft een vergelijkbare zout concentratie zoals die in gietwater in de tuinbouw. Wanneer er natrium selectieve membranen worden toegepast kan het gietwater worden hergebruikt en kan de geconcentreerde natrium stroom verder worden ingedikt.

Natrium selectieve elektrolyse membranen zijn niet commercieel verkrijgbaar en verder onderzoek bij Wetsus zal zich richten op de ontwikkeling van dergelijke membranen.

## Introductie

De glastuinbouw kampt met het knelpunt dat bepaalde stoffen kunnen ophopen in een recirculatiesysteem voor gietwater. Sommige stoffen zijn bruikbaar als meststof, andere zullen een negatieve invloed hebben op de kwaliteit van het gerecirculeerde water. Een van de stoffen die lastig te verwijderen is, is het natrium ion.

Ophoping van natrium in een recirculatiesysteem is een aspect dat op korte termijn alleen op te lossen is door het voorkomen van inbreng van natrium. Natrium is namelijk moeilijk te verwijderen uit water. Bovendien verwijderen de technieken, die nu beschikbaar zijn, ook een groot deel van de waardevolle meststoffen en zal er dus meer meststof gedoseerd moeten worden. Daarnaast ontstaat er met de huidige technieken een reststroom die onder de huidige regelgeving niet op het oppervlaktwater geloosd mag worden [1].

Om de waardevolle meststoffen in het recirculatiewater te behouden, is het van belang om het natrium ion *selectief* te verwijderen. Het verwijderen van natrium kan met behulp van een *selectief* scheidingsproces. Daarnaast is het energie-efficiënter om een kleine fractie van het zout selectief uit water te verwijderen dan om al het zout uit water te verwijderen (of het water uit het zout).

In dit literatuuronderzoek worden alle mogelijkheden beschouwd om efficiënt en selectief natrium te verwijderen uit recirculatiestromen met behoud van waardevolle meststoffen.

## Ophoping van natrium

Afhankelijk van de gekweekte cultuur is er een bovengrens aan de concentratie natrium. Sommige culturen zijn iets gevoeliger voor natrium dan andere. Voor rozen geldt bijvoorbeeld een bovengrens van 5 mM Na<sup>+</sup> en voor andere culturen 8 mM [2], hoewel ook veel lagere waarden genoemd worden (0.5-1.5 mM [3]). Het recirculatiewater heeft een elektrische geleidbaarheid rond de 3 mS cm<sup>-1</sup> [3] wat onder brak water valt.

Hoeveel natrium precies ophoopt per recirculatiestap afhankelijk van de (start)concentratie in het aanmaakwater en de opname van natrium door de wortels. In de literatuur is de ophoping voor enkele gewassen gemodelleerd [4–7]. De waarden lopen uiteen, maar voor een gemiddelde waarde gaan we hier uit van 1 mM natrium per dag.

## Potentiële selectieve scheidingsmethoden

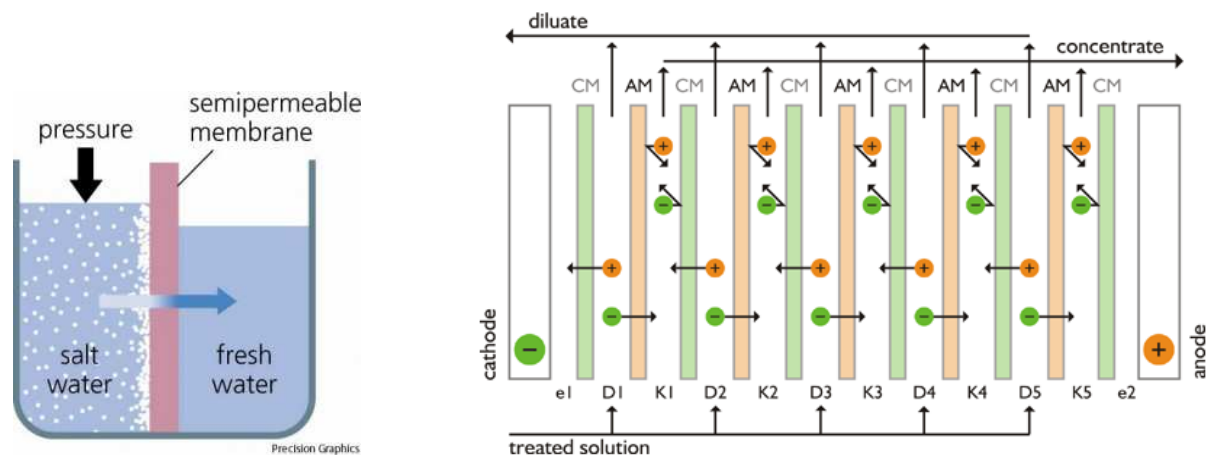
Een selectie van potentiële scheidingsmethoden voor de *huidige toepassing* is:

- Membraan technologie
- Extractie
- Adsorptie
- Kristallisatie

### *Membraan technologie*

Membraan technologie is een veelbelovende methode. Een membraan is een dun oppervlak met bepaalde selectieve eigenschap. Aan de ene zijde van dit oppervlak bevindt zich het recirculatiewater, aan de andere zijde een vloeistof die de door het membraan getransporteerde stoffen afvoert. Momenteel wordt omgekeerde osmose (Fig. 1A) wel toegepast om natrium te reduceren. Het probleem met deze methode is dat er een geconcentreerde reststroom overblijft die moeilijk te lozen is en dat scaling (bijv kalkaanslag) kan optreden. Daarnaast is deze methode niet

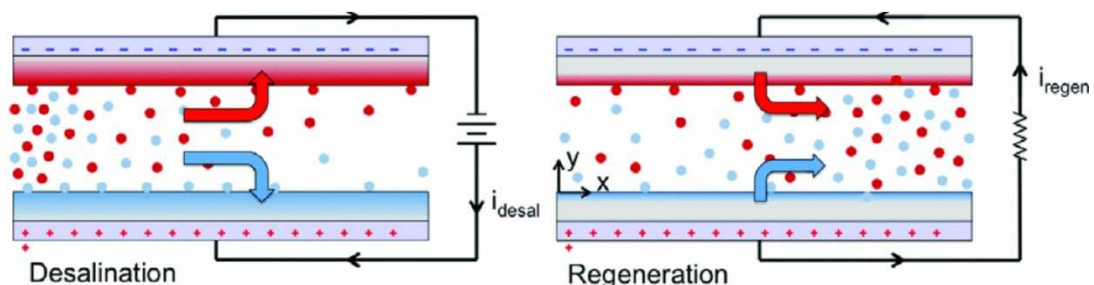
selectief. Hetzelfde geldt voor membraandestillatie, waarbij het water uit een zoute stroom wordt verdampt middels poreuze membranen.



**Figuur 1A: Omgekeerde osmose (RO).** Water wordt uit het zout gehaald door onder druk water door een membraan te persen. Het zout blijft achter en wordt op deze wijze geconcentreerd. **B) Elektrodialyse (ED).** Het zout wordt uit het water gehaald door ionen te scheiden door middel van ion selectieve membranen. De positieve ionen kunnen alleen passeren door een kation selectief membraan (CM), de negatieve ionen alleen door een anion selectief membraan (AM). Door een elektrisch veld aan te leggen bewegen de ionen uit het compartiment met de te behandelen vloeistof naar het compartiment met de geconcentreerde vloeistof.

Er bestaan echter ook selectieve membranen die alleen bepaalde stoffen doorlaten. Bijvoorbeeld kation selectieve membranen laten alleen positieve ionen door. Onderzoek naar het aanpassen van een dergelijk membraan zodat alleen het natrium ion wordt doorgelaten zou kunnen leiden tot de gewenste selectiviteit. Momenteel bestaan er geen commerciële membranen die alleen natrium selectiviteit hebben.

Voor brak water is elektrodialyse (Fig. 1B) een efficiëntere methode dan omgekeerde osmose, vooral wanneer maar een fractie van het totaal aantal zout getransporteerd hoeft te worden, zoals in dit geval. Hierbij worden ionen getransporteerd (zout uit water) onder invloed van een elektrisch veld. Een vergelijkbare methode is capacitieve de-ionisatie (Fig. 2) [8], [9]. Hierbij worden capacitieve elektrodes gebruikt om het getransporteerde zout tijdelijk op te slaan. Met behulp van een nieuw te ontwikkelen natrium selectief membraan kan de nodige selectiviteit behaald worden. Deze membranen dienen geplaatst te worden tussen de elektrode en de te behandelen vloeistof.



**Figuur 2: Capacitieve de-ionisatie (CDI).** Links laat de ontzoutingsfase zien. Door een spanning aan te leggen over de capacitieve elektrodes zullen positieve ionen opgenomen worden in de negatief geladen elektrode en de negatieve ionen in de positieve elektrode. Met behulp van een selectief membraan zou selectiviteit voor natrium worden bewerkstelligd. Rechts laat de regeneratie fase zien waarbij de ionen de cel verlaten in een geconcentreerde stroom.

### *Extractie*

Bij extractie vindt de uitwisseling plaats tussen twee vloeistoffen. Selectiviteit kan worden behaald door voor een slimme extractie vloeistof te kiezen. Ionische vloeistoffen (ionic liquids) zijn veelbelovend om selectief natrium op te nemen zonder dat de ionische vloeistof oplost in het recirculatiewater. Momenteel worden redelijke resultaten behaald met het selectief verwijderen van natrium bij Wetsus [10]. Dit kan op basis van ion exchange maar ook op basis van complete extractie. In het eerste geval neemt bijvoorbeeld natrium de plaats in van het kation van de ionische vloeistof. In het laatste geval worden zowel natrium als een anion tegelijkertijd opgenomen door de ionische vloeistof, waardoor ladingsneutraliteit gewaarborgd is. Ionische vloeistoffen kunnen relatief duur en voor een goede opnamecapaciteit kan een grote hoeveelheid noodzakelijk zijn. Regeneratie van de extractie vloeistof is dus van belang.

### *Adsorptie*

Bij adsorptie wordt een vaste stof gebruikt om, in dit geval, het natrium ion te binden. Dit kan directe adsorptie zijn maar ook ion uitwisseling (ion-exchange, zie uitleg bij extractie). Aangezien natrium goed in oplossing blijft geldt ook hier dat speciaal ontworpen stoffen noodzakelijk zijn om selectiviteit te krijgen. Voor een goede opnamecapaciteit kan een grote hoeveelheid materiaal noodzakelijk zijn. Dit zal de prijs opvoeren en regeneratie is een vereiste.

### *Kristallisatie*

Voor kristallisatie van natrium in brak water is de toevoeging van een additief noodzakelijk om een neerslagreactie te bewerkstelligen (binding van het natrium ion aan een tegen ion). Aangezien natriumzouten uitstekend oplossen in water zal men een grote hoeveelheid van dit additief moeten toevoegen wat deze methode erg ongunstig maakt. Dit resulteert tevens in een hoge concentratie van dit additief in het recirculatiewater wat een zeer nadelige invloed kan hebben op de kwaliteit van het water. Daarnaast zal een ander ion zeer waarschijnlijk neerslaan met het additief, waardoor er geen selectiviteit is.

## **Materialen voor het selectief binden / doorlaten van natrium**

Bovenstaande methoden kunnen effectief zijn als er een moleculaire interactie is tussen natrium en het scheidingsmateriaal. Er zijn verschillende materialen bekend die selectief natrium binden of doorlaten. Deze zijn in drie groepen te verdelen: organische ionoforen en kroonethers, keramische materialen en ionische vloeistoffen.

### *Organische ionoforen en kroonethers*

De organische stoffen worden voornamelijk toegepast in ion selectieve elektrodes, om de concentratie van het natrium ion te kunnen meten in een oplossing. De ionofoor monensin is bijvoorbeeld in staat om selectief een natrium ion te binden. Dit molecuul, of afgeleiden daarvan, wordt daardoor veel toegepast in ion selectieve elektroden [11]. Monensin is daarnaast een antibioticum dat veel wordt gebruikt in de zuivelindustrie om coccidiose te bestrijden. Vergelijkbaar aan een ionofoor is een kroonether verbinding. Voorbeelden van natrium selectieve moleculen zijn: bis(12-crown-4)s en afgeleiden, tri-ester monoacid afgeleiden van p-tert-butylcalix[4]arene, tetra-ester calix[4]arene en 1-methyl-1-vinyl-14-crown-5 [11–14]. Deze stoffen laten allemaal een goede selectiviteit voor natrium zien, maar de aanwezigheid van oppervlakte-actieve stoffen (surfactanten) zijn negatief voor een goede werking.

### *Keramische materialen*

Daarnaast zijn keramische kristallen bekend die een hoge conductiviteit en selectiviteit hebben voor het natrium ion. Deze materialen worden NaSICON genoemd, wat staat voor Natrium Superionic Conductors ofwel natrium super ion geleiders. Een voorbeeld van een dergelijk keramisch kristal

bestaat uit een combinatie van  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  en  $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$  [15–18], maar er zijn vele andere varianten [19]. NaSICON kristallen zijn als bulk materiaal toegepast om natrium selectief te verwijderen uit radioactief afval [15], [16] waarbij ook natrium verwijdering uit afvalwater als mogelijke toepassing wordt genoemd. Daarnaast is het mogelijk om een dunne laag van het materiaal aan te brengen [17], wat kan leiden tot een natrium selectief (elektrodialyse) membraan. Deze materialen zijn niet commercieel verkrijgbaar.

#### *Ionische vloeistoffen*

Ionische vloeistoffen kunnen dienst doen als hydrofoob oplosmiddel voor een extractant. Het is echter ook mogelijk dat de ionische vloeistof zelf extractie eigenschappen bezit. Een ionische vloeistof bestaat puur uit ionen, ook wel een vloeibaar zout genoemd. Meestal bestaan deze uit lange organische en/of anorganische structuren. Doordat een ionische vloeistof slechts uit zout bestaat, heeft het nagenoeg geen dampspanning. Er zijn  $10^{18}$  mogelijke combinaties om een ionische vloeistof te vormen en er zijn dus nagenoeg oneindig veel mogelijkheden om de juiste condities te creëren.

Extractie kan plaatsvinden door zowel het kation als anion op te nemen in de ionische vloeistof. Maar meer waarschijnlijk is een vorm van ion uitwisseling. Hierbij wordt in het geval van natrium het kation van de ionische vloeistof uitgewisseld met natrium. Dit verandert echter de samenstelling, en daardoor de werking, van het de ionische vloeistof.

### **Natrium selectieve membraan technologie**

Voor een continueproces is elektrodialyse de meest veelbelovende technologie voor de verwijdering van natrium. Hiervoor moeten natrium selectieve membranen worden ontwikkeld. Natrium selectieve membranen hebben nooit een toepassing gevonden binnen watertechnologie omdat bijvoorbeeld de productie van keuzenzout uit zeewater niet efficiënt / winstgevend genoeg was [20]. Uit het onderzoek ontstonden wel commerciële ion-selectieve membranen, namelijk de Neosepta (Astom, Tokyo Japan) membranen [21]. Deze worden nu voornamelijk toegepast in productie van zuur / base / chloor, purificatie van verontreinigingen en separator in chemische energiebronnen [22–24].

Toepassing van membraantechnologie om selectief natrium te verwijderen uit recirculatiestromen in de tuinbouw kan echter wel degelijk efficiënt zijn. Voor brak water is elektrodialyse een efficiënte methode, vooral wanneer maar een fractie van het totaal aantal zout getransporteerd hoeft te worden, zoals in dit geval.

Voor spontaan transport van natrium door het membraan is een gradiënt de drijvende kracht (bijvoorbeeld van een hoge concentratie aan de ene kant naar een lage concentratie aan de andere kant). Door gebruik te maken van een externe energiebron kan het proces worden versneld of het transport zelfs omgekeerd. In elektrodialyse en capacitieve de-ionisatie vindt het transport plaats door gebruik te maken van de lading van de ionen en is de externe bron een elektrisch veld. Dit proces wordt efficiënter als de concentratie lager wordt doordat er minder zout getransporteerd hoeft te worden. Echter bij te lage totale zout concentratie wordt de interne elektrische weerstand te hoog en zal er veel vermogen nodig zijn voor transport.

#### *Schatting energieverbruik en totale kosten*

Op basis van de schatting van de accumulatie van natrium kan er een schatting worden gemaakt van de energiekosten wanneer er gebruik wordt gemaakt van elektrodialyse. Een gemiddeld glastuinbouw bedrijf bewerkt een oppervlakte van 2 hectare [25] en heeft een maximale hoeveelheid

drainwater van 50 m<sup>3</sup> per hectare per dag [3]. We gaan uit van een accumulatie van Natrium van 1 mM per dag. Voor de energiekosten bepalen we eerst de benodigde stroom voor het verwijderen van het geaccumuleerde natrium. Deze stroom  $I$  (A) is als volgt te berekenen, uitgaande van 1 cell paar:

$$I = \frac{zFcQ}{\xi}$$

Waarbij  $z$  (-) de lading is van het ion,  $F$  (C/mol) de constante van Faraday,  $c$  (mol/m<sup>3</sup>) de te verwijderen concentratie van natrium,  $Q$  (m<sup>3</sup>/s) de capaciteit van het systeem en  $\xi$  (-) de stroom omzettingsefficiëntie (aangenomen is 90%). Dit is een over-simplificatie omdat er geen rekening wordt gehouden met transport door diffusie of convectie. Hieruit volgt dat de benodigde stroom 125 A is. Uitgaande van een typische maximale stroomdichtheid in de orde grootte van 10 mA/cm<sup>2</sup>, is er minimaal 1.25 m<sup>2</sup> per membraan nodig. De typische weerstand van een membraan is 3 Ωcm<sup>2</sup> [26]. De totale membraanweerstand komt hiermee op 0.5 mΩ voor de membranen. Uitgaande van een afstand van 1 cm tussen de membranen geeft een totale vloeistofweerstand bij 3 mS/cm van 30 mΩ. De totale weerstand  $R$  is dus in de orde grootte 31 mΩ. Het benodigde vermogen  $P$  is gelijk aan:

$$P = I^2R$$

Ofwel 485 W. Het energieverbruik is hierdoor per dag 11.6 kWh, ofwel 0.1 kWh per kubieke meter water. Bij een prijs van 20 cent per kWh komt dat op 2 eurocent per kubieke meter water behandeld. Een lagere stroomdichtheid heeft een groter membraan oppervlak tot gevolg maar ook een lagere interne weerstand (door het grotere oppervlak). Meer oppervlak reduceert dus de elektrische kosten, maar verhoogt de vaste investeringskosten.

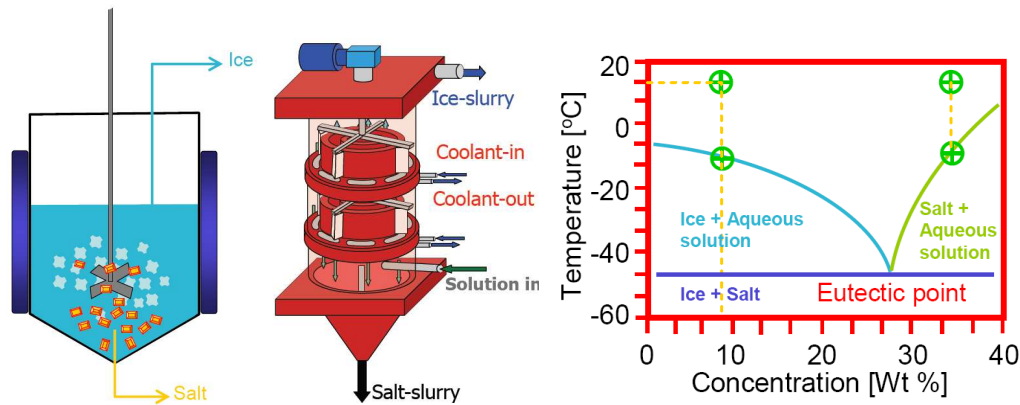
De prijs van een typisch elektrolyse membraan ligt rond de 500 €/m<sup>2</sup> [26]. Stel dat een modificatie voor selectiviteit leidt tot twee maal duurde membranen. De kosten van de membranen zijn waarschijnlijk de dominante factor. De investeringskosten voor de membranen zijn in deze berekening 2500 €. Als de totale vaste kosten twee maal zo is zijn en afschrijving is over 5 jaar, dan zijn de vaste kosten 0.05 €/m<sup>3</sup> water behandeld. De totale kosten komen dan uit op 0.07 €/m<sup>3</sup> water behandeld. Dit is significant lager dan de gestelde bovengrens van 0.50-1.00 €/m<sup>3</sup>.

Bovenstaande berekening geeft een indicatie van de kostprijs om natrium selectief te verwijderen. In de bovenstaande berekening wordt natrium geconcentreerd in een brijnstroom. De mate van concentratie van natrium en het elektriciteitsverbruik hiervoor in deze brijnstroom moet experimenteel worden bepaald. Van elektrolyse is bekend dat een zoutconcentratie in het brijn behaald kan worden van 24 gewichtprocent. Dit is veel hoger dan de zoutconcentraties van huidige omgekeerde osmose installaties. Indamping van deze brijnstroom is eenvoudiger omdat deze stroom geen scalende zouten bevat. Een andere optie zou zijn om de concentratie lager te houden zodat een stroom met bijvoorbeeld alleen natrium chloride volgens de regelgeving geloosd kan worden.

### Potentiële waarde van de reststroom

Bij iedere voorgestelde technologie is er sprake van een geconcentreerde reststroom. Deze kan niet geloosd worden onder de huidige regelgeving. Bij Wetsus wordt momenteel ook onderzoek gedaan naar een mogelijkheid om deze reststroom verder in te dikken of zelfs te voorkomen. Dit kan bijvoorbeeld met behulp van eutectic freeze crystallization (EFC) [27]. Hierbij wordt de geconcentreerde stroom afgekoeld om een zuivere scheiding te krijgen tussen zout en water. Deze technologie heeft 90% lager energieverbruik ten opzichte van verdamping van het water, en 50% vergeleken bij een geoptimaliseerd meervoudig verdampingsproces. Het restproduct is zuiver water en zuiver zout.





**Figuur 3: Eutectic freeze crystallization (EFC)** Een geconcentreerde oplossing wordt afgekoeld naar het eutectisch punt waarbij zout en ijs gezamenlijk uitkristalliseren. Doordat ijs lichter is dan water en zout zwaarder ontstaat een scheiding van zuiver zout en zuiver ijs.

We kunnen een berekening doen naar de waarde van dit zout. Een gemiddeld glastuinbouw bedrijf bewerkt een oppervlakte van 2 hectare [25] en heeft een maximale hoeveelheid drainwater van 50 m<sup>3</sup> per hectare per dag [3]. Als al het natrium verwijderd wordt in de vorm van keukenzout (NaCl) dan komt de maximale jaarlijkse productie op 2 ton zout. Wegenzout kost € 70 per ton [28], dus het restproduct heeft met € 150 per jaar weinig waarde. De opbrengst komt hiermee op 0.8 eurocent per m<sup>3</sup> behandeld water. Hoe hoger de kwaliteit, hoe hoger de opbrengst. Bijvoorbeeld 99,9% zuiver NaCl levert ongeveer € 200 per ton op [29].

In werkelijkheid zal de hoeveelheid natrium waarschijnlijk veel lager liggen. Dit is ongunstig voor de opbrengst van het restproduct, maar juist gunstig voor de verwijderingskosten. Daarnaast zou bij lagere opbrengst het restproduct wellicht ook voor eigen gebruik als strooizout kunnen worden toegepast.

## Conclusie

Voor selectief verwijderen van natrium komen membraan technologie, extractie en adsorptie in aanmerking. In alle gevallen is er een chemische component noodzakelijk om selectiviteit te behalen. Daarnaast is regeneratie een vereiste voor extractie en adsorptie en is er waarschijnlijk een grotere hoeveelheid selectief materiaal vereist voor deze twee methoden. Zonder uitvoerige analyse lijkt selectieve natrium verwijdering op basis van membraan technologie (elektrodialyse of capacitieve de-ionisatie) het meest kosten effectief. Maar ook extractie op basis van ionische vloeistoffen is wetenschappelijk erg interessant. Beide methoden zullen in de komende tijd onder de loep worden genomen bij Wetsus.

## Referenties

- [1] “Beleidskader: Goed gietwater glastuinbouw,” Ministerie van Infrastructuur en Milieu, Nov. 2012.
- [2] G. Meis, “Personal communication.” 2013.
- [3] B. van der Maas, E. van Os, N. Enthoven, C. Blok, and E. Beerlings, “Zuivering recirculatiewater in de rozenteelt, duurproef; Werkpakket 1: Voorkomen Groeiremming,” *Wageningen UR / Glastuinbouw*, 2012.
- [4] D. Massa, L. Incrocci, R. Maggini, G. Carmassi, C. A. Campiotti, and A. Pardossi, “Strategies to decrease water drainage and nitrate emission from soilless cultures of greenhouse tomato,” *Agric. Water Manag.*, vol. 97, no. 7, pp. 971–980, 2010.
- [5] D. Savvas, E. Chatzieustratiou, G. Pervolaraki, G. Gizas, and N. Sigrimis, “Modelling Na and Cl concentrations in the recycling nutrient solution of a closed-cycle pepper cultivation,” *Biosyst. Eng.*, vol. 99, no. 2, pp. 282–291, 2008.
- [6] D. Savvas, N. Mantzos, P. E. Barouchas, I. L. Tsirogiannis, C. Olympios, and H. C. Passam, “Modelling salt accumulation by a bean crop grown in a closed hydroponic system in relation to water uptake,” *Sci. Hortic.*, vol. 111, no. 4, pp. 311–318, 2007.
- [7] G. Carmassi, L. Incrocci, R. Maggini, F. Malorgio, F. Tognoni, and A. Pardossi, “Modeling salinity build-up in recirculating nutrient solution culture,” *J. Plant Nutr.*, vol. 28, pp. 431–445, 2005.
- [8] “<http://www.wetsus.nl/research/research-themes/capacitive-deionization>,” 2013.
- [9] “<http://www.voltea.com>,” 2013.
- [10] “<http://www.wetsus.nl/research/research-themes/desalination>,” 2013.
- [11] T. Shono, M. Okahara, I. Ikeda, K. Kimura, and H. Tamura, “Sodium-selective PVC membrane electrodes based on bis(12-crowns-4)s,” *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 132, pp. 99–105, 1982.
- [12] T. Grady, A. Cadogan, T. McKittrick, S. J. Harris, D. Diamond, and M. A. McKittrick, “Sodium-selective electrodes based on triester monoacid derivatives of p-tert-butylcalix[4]arene. Comparison with tetraester calix[4]arene ionophores,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 336, no. 1–3, pp. 1–12, Dec. 1996.
- [13] M. E. Poplawski, R. B. Brown, K. Lae Rho, S. Yong Yun, H. Jung Lee, G. Sig Cha, and K.-J. Paeng, “One-component room temperature vulcanizing-type silicone rubber-based sodium-selective membrane electrodes,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 355, no. 2–3, pp. 249–257, Nov. 1997.
- [14] S. Chandra and H. Lang, “A new sodium ion selective electrode based on a novel silacrown ether,” *Sensors Actuators B: Chem.*, vol. 114, no. 2, pp. 849–854, 2006.
- [15] S. H. Balagopal, R. M. Flinders, S. V. Bhavaraju, D. A. Clay, K. L. Schatten, M. S. Fountain, D. E. Kurath, and G. J. Sevigny, “Recycling Caustic from LAW Stream using NaSICON Membrane based Electrochemical Technology-9127,” 2009.
- [16] S. Balagopal, T. Landro, S. Zecevic, D. Sutija, S. Elangovan, and A. Khandkar, “Selective sodium removal from aqueous waste streams with NaSicon ceramics,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 15, no. 3, pp. 231–237, May 1999.
- [17] L. S. Plashnitsa, E. Kobayashi, Y. Noguchi, S. Okada, and J. Yamaki, “Performance of NASICON Symmetric Cell with Ionic Liquid Electrolyte,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 4, p. 536, 2010.
- [18] R. Izquierido, E. Quenneville, D. Trigylidas, F. Girard, M. Meunier, D. Ivanov, M. Paleologou, and A. Yelon, “Pulsed Laser Deposition of NASICON Thin Films for the Fabrication of Ion Selective Membranes,” *Journal of Electrochemical Society*, vol. 14, no. 12, pp. L323–L325, 1997.
- [19] N. Anantharamulu, K. K. Rao, G. Rambabu, B. V. Kumar, V. Radha, and M. Vithal, “A wide-ranging review on Nasicon type materials,” *Journal of Materials Science*, vol. 46, no. 9, pp. 2821–2837, 2011.

- [20] V. D. Grebenyuk and O. V. Grebenyuk, "Electrodialysis: From an Idea to Realization," *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 38, no. 8. pp. 806–809, 2002.
- [21] T. Sata, "Recent trends in ion exchange membrane research," *Pure Appl. Chem*, vol. 58, pp. 1613–1626, 1986.
- [22] R. Gartner, F. Wilhelm, G. Witkamp, and M. Wesseling, "Regeneration of mixed solvent by electrodialysis: selective removal of chloride and sulfate," *J. Membr. Sci.*, vol. 250, no. 1–2, pp. 113–133, 2005.
- [23] T. Sata, T. Sata, and W. Yang, "Studies on cation-exchange membranes having permselectivity between cations in electrodialysis," *J. Membr. Sci.*, vol. 206, no. 1–2, pp. 31–60, Aug. 2002.
- [24] T. Sata, M. Tanimoto, K. Kawamura, and K. Matsusaki, "Electrodialytic separation of potassium ions from sodium ions in the presence of crown ether using a cation-exchange membrane," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 278, pp. 57–60, 2000.
- [25] "CBS cijfers tuinbouw," [www.cbs.nl/nl-NL/menu/themas/landbouw/cijfers/tuinbouw/](http://www.cbs.nl/nl-NL/menu/themas/landbouw/cijfers/tuinbouw/). 2012.
- [26] "http: //www.fumatech.com/EN/Onlineshop," Oct. 2013.
- [27] "http: //www.wetsus.nl/research/research-themes/eutectic-freeze-crystallization." 2013.
- [28] "Wegenzout Magazine," vol. 1, no. 1. TTF Marketing & Communicatie, Amersfoort, Jun-2012.
- [29] "http: //www.eurosalt.nl/consumptiezout-food-25kilo.html." 2013.