

KWR 2017.067 | Oktober 2017

Behandeling van reststromen met Eutectic Freeze Crystallisation

Marktpotentie en samenvatting pilot
onderzoek



HATENBOERWATER



Behandeling van reststromen met Eutectic Freeze Crystallisation

Marktpotentie en samenvatting pilot onderzoek

KWR 2017.067 | Oktober 2017

Opdrachtnummer

400533

Projectmanager

Erwin Beerendonk

Opdrachtgever

TKI Watertechnologie programma

Kwaliteitsborger(s)

Emile Cornelissen

Auteur(s)

Erwin Beerendonk

Verzonden aan

EFC Separations B.V., Evides Industrierwater B.V.,
Hatenboer-Water B.V.



Jaar van publicatie
2017

Meer informatie

Ing. Erwin Beerendonk
T 030 6069669
E erwin.beerendonk@kwrwater.nl

PO Box 1072
3430 BB Nieuwegein
The Netherlands

T +31 (0)30 60 69 511
F +31 (0)30 60 61 165
E info@kwrwater.nl
I www.kwrwater.nl

KWR Watercycle
Research
Institute

KWR KWR 2017.??? | Mei 2017 © KWR

Alle rechten voorbehouden.

Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.

Samenvatting

Er is een (groeierende) noodzaak om efficiënte, kosteneffectieve en duurzame opties voor verwerking van zoute afvalstromen te vinden. Een veelbelovende manier om zoute waterige reststromen te verwerken, is om ze te beschouwen als een bron van zouten en water. Deze benadering kent twee voordelen: het winnen en vervolgens hergebruiken van zout kan de kosten voor verwerking van reststromen gunstig beïnvloeden en het winnen van schoon water uit de reststroom reduceert het volume van de reststroom die moet worden afgevoerd, hetgeen leidt tot kostenvoordeel.

Eutectic Freeze Crystallisation (EFC) lijkt een veelbelovende techniek voor de verwerking en het hergebruiken van geconcentreerde zoutoplossingen. De techniek EFC is inmiddels op kleine schaal bewezen. Het te verwachten kostenniveau is daarbij aantrekkelijk ten opzichte van alternatieven, zoals verdamping gevolgd door kristallisatie. De volgende stappen in de ontwikkeling van EFC technologie zijn o.a. onderzoek onder praktijkcondities, onderzoek naar verdere opschaling in een continu-proces en bepalen van de toepassingsmogelijkheden vanuit eindgebruikersperspectief. Een aantal van deze stappen is de afgelopen 2 jaar onderzocht in een uitgebreid pilotonderzoek met toepassing van EFC om regeneraat van ionenwisseling te verwerken in de demi water plant van Evides te Botlek.

Vanuit het pilot onderzoek op DWP Botlek blijkt dat opschaling naar een pilot met een capaciteit van 50 tot 200 kg ijs/uur van de kristallisator een uitdaging was maar uiteindelijk is gelukt. Er is een pilot gebouwd en gebruikt in batch- en continu-experimenten. De pilot is enige weken continu in bedrijf geweest waaruit de volgende conclusies en aanbevelingen kunnen worden getrokken:

- Het verlies aan koude was de belangrijkste uitdaging gedurende de pilot testen. Bijvoorbeeld het smelten van ijs op het bandfilter, smelten van ijs tijdens transport naar het bandfilter en smelten van filtraat van de bandfilters door warmte van de vacuümpompen. Als gevolg van opwarming in de recycle stromen, was de temperatuur van de te behandelen stroom in de buffer veel hoger dan de temperatuur in de kristallisator. Het koude verlies kan worden voorkomen door optimalisatie van de isolatie van de vacuüm bandfilters, deze bandfilters te plaatsen in een afgesloten en gekoelde ruimte en door verblijftijden tussen verschillende processtappen te minimaliseren.
- De efficiëntie van de installatie kan worden verbeterd door gebruik te maken van nieuwere koelmachines met hogere energie efficiëntie. Daarnaast kunnen verschillende energiebesparende maatregelen leiden tot hogere efficiëntie: bijvoorbeeld het gebruik van ijs om de regeneraatstroom naar de kristallisator voor te koelen en het gebruik van ijs om de koelmachine te koelen.
- Het wassen van ijs en zoutkristallen, op kleine schaal uitgevoerd, was essentieel om de kwaliteit van de producten te verhogen. Het ijs na bandfiltratie bevatte ca 6 gewicht% NaCl zonder wassen. Door éénmalig wassen met demiwater verlaagde de NaCl concentratie naar 1%. Ervaring bij andere pilot installaties van EFC Separations laat zien dat deze concentratie nog verder omlaag kan door het toepassen van meervoudige wasstappen in serie (met het gesmolten ijswater).
- Het gekristalliseerde NaCl zout vanuit de kristallisator naar het bandfilter is al redelijk schoon met minder dan 3 gewicht% CaCl_2 en MgCl_2 , in sommige situaties van voldoende

kwaliteit voor hergebruik. De concentratie van verontreinigingen CaCl_2 en MgCl_2 kan worden verlaagd door bandfiltratie en/of het wassen met een verzadigde NaCl oplossing.

De economische haalbaarheid voor het toepassen van EFC om ionenwisselingsregeneraat te verwerken en hergebruiken is vastgesteld door een behandelingsscenario met EFC te vergelijken met een scenario op basis van "state of the art" processen (verdamping en kristallisatie). Uit de economische analyse, het verzamelen van informatie en het berekenen van Capex en Opex, blijken de kosten voor beide scenario's ongeveer gelijk te zijn. Het scenario met EFC heeft circa 10% hogere investerings- en afschrijvingskosten, bij circa 7% lagere operationele kosten dan het behandelingsscenario zonder EFC. De operationele kosten zijn iets lager omdat de kosten voor energie en afvoer van reststromen lager zijn en omdat in het scenario met EFC sprake is van een kostenvoordeel door hergebruik van zout.

Samenvattend kan worden geconcludeerd dat EFC potentieel (zowel technisch als economisch) kan worden toegepast voor de verwerking van regeneraat van ionenwisseling. Hierbij dient te worden opgemerkt dat de volgende stap naar een geautomatiseerd continu proces nog moet worden gemaakt.

Naast behandeling van de regeneraatstromen van ionenwisseling, zijn er vele andere waterige zoute afvalstromen die in potentie behandeld kunnen worden met EFC. De toenemende aandacht voor milieuvriendelijke verwerking en/of duurzaam hergebruik van afvalstromen biedt goede kansen voor de toepassing van EFC. Er zijn al diverse initiatieven en discussies omtrent het gebruik van EFC in de circulaire economie voor het behandelen van industriële afvalstromen met hoge zout gehalten uit de metaal industrie, de kaasproductie etc.

Deze activiteit is mede gefinancierd uit de Toeslag voor Topconsortia voor Kennis en Innovatie (TKI's) van het ministerie van Economische Zaken.

Inhoud

1	Inleiding	6
2	Eutectic Freeze Crystallisation (EFC)	8
3	Pilot studie Demi Water Plant Botlek	9
3.1	Experimenten DWP Botlek	9
3.2	Resultaten en conclusies DWP Botlek	9
4	Technisch economische evaluatie	11
4.1	Introductie	11
4.2	Economische haalbaarheid	12
5	Potentie en marktkansen EFC	15
5.1	Inventarisatie grootschalige water gerelateerde toepassingen van IEX	15
5.2	Andere afvalstromen	17
5.3	Conclusie	18
	References	20

1 Inleiding

Waterzuiveringsprocessen zoals nanofiltratie (NF), omgekeerde osmose (RO) en ionenwisseling (IX) produceren waterige reststromen met hoge zoutconcentraties. De afvoer of verwerking van deze reststromen is een groeiend internationaal probleem. Traditionele afvoer- of verwerkingsmethoden zijn o.a. lozen op zee of andere oppervlaktewatersystemen, lozing op riool, injectie in de bodem of opslag/verdamping in een slibvijver of droogbed. Echter, nadelen van deze oplossingen zijn dat ze soms niet mogelijk zijn, hoge transportkosten met zich meebrengen, een negatieve milieu impact hebben, gebonden zijn aan strenge (wordende) regelgeving en slecht kunnen zijn voor het imago.

Er is een (groeïende) noodzaak om efficiënte, kosten effectieve en duurzame opties voor verwerking van zoute afvalstromen te vinden. Een veelbelovende manier om zoute waterige reststromen te verwerken, is om ze te beschouwen als een bron van zouten en water (Kim 2011). Deze benadering kent twee voordelen: het winnen en vervolgens hergebruiken van zout kan de kosten voor verwerking van reststromen gunstig beïnvloeden en het winnen van schoon water uit de reststroom reduceert het volume van de reststroom die moet worden afgevoerd, hetgeen leidt tot kostenvoordeel.

Eutectic Freeze Crystallisation (EFC) lijkt een veelbelovende techniek voor de verwerking en het hergebruiken van geconcentreerde zoutoplossingen. M.b.v. EFC kunnen water en zouten vergaand worden gescheiden in ijs en geconcentreerde zoutoplossingen. Hierbij is het energieverbruik in potentie veel lager (tot 70%) dan bij conventionele verdamping en kristallisatie. Idealiter is, voor toepassing van EFC, het zoutgehalte nabij de saturatiegrens, bij lagere gehalten is een concentratiestap vereist om op een dergelijk niveau te komen. In een oriënterende studie hebben Hofs & Post (2011) in samenwerking met EFC Separations (TU Delft) aangetoond dat EFC een levensvatbare techniek is voor behandeling van regeneraat van ionenwisseling onder drinkwatercondities (ontharding cq. DOC-verwijdering). Bij (industriële) waterbehandeling wordt onder andere gebruik gemaakt van ionenwisseling voor bijvoorbeeld ontkleuring van drinkwater, maar ook voor ontharding van proceswater en de productie van gedemineraliseerd water. Bij ionenwisseling wordt gebruik gemaakt van specifieke harsbolletjes, waarbij de te verwijderen componenten worden geadsorbeerd aan de hars of waarbij de te verwijderen ionen worden uitgewisseld tegen andere (gewenste) ionen. Als de harsen zijn uitgeput worden deze geregenereerd met een overmaat pekels of met zuur en loog. Hierbij komt een zoute reststroom vrij. Het lozen van zoute reststromen wordt echter steeds moeilijker en het afvoeren en verwerken van deze stromen is een relatieve dure oplossing. Daarnaast kunnen zouten, problemen veroorzaken bij lozing en tijdens de behandeling in een biologisch zuiveringsproces.

De techniek EFC is inmiddels op kleine schaal bewezen. Het te verwachten kostenniveau is daarbij aantrekkelijk ten opzichte van alternatieven. De volgende stappen zijn onderzoek onder praktijkcondities, onderzoek naar verdere opschaling in een continu-proces en bepalen van de toepassingsmogelijkheden vanuit eindgebruikersperspectief. Deze stappen zijn onderzocht in een TKI Waternet project "Behandeling van regeneraat van ionenwisseling met EFC" en gerapporteerd in KWR 2017.011 "Treatment of Spent Cation Exchange Regenerant with Eutectic Freeze Crystallisation - Feasibility Study for Demin Water Plant Botlek".

Het doel van het TKI Watertechnologie project is het vaststellen van de haalbaarheid van EFC voor de behandeling van regeneraat van DOC-verwijdering/ontkleuring en van ontharding (met name drinkwater en water gerelateerde toepassingen in de industrie) door middel van onderzoek op semi industriële pilotschaal onder praktijkcondities bij de demiwaterinstallatie van Evides Industriewater in de Botlek.

Op DWP Botlek mag het verbruikte regeneraat worden geloosd, maar Evides Industriewater wil het gehanteerde concept van DWP Botlek ook op andere locaties toepassen. Hierbij kan de lozing van de zoute reststroom een beperking zijn.

De resultaten van het onderzoek te Botlek worden in dit rapport samengevat, inclusief de technische en economische evaluatie en een doorkijk naar de potentie van en marktkansen voor EFC voor de behandeling van andere (waterige) reststromen.

2 Eutectic Freeze Crystallisation (EFC)

Een vrij nieuwe technologie voor de behandeling van zoute reststromen is eutectische vrieskristallisatie, in het Engels Eutectic Freeze Crystallisation (EFC) genoemd. EFC lijkt een veelbelovende techniek voor de verwerking van geconcentreerde zoutoplossingen. In eerdere oriënterende studies van onder andere KWR in samenwerking met EFC Separations is aangetoond dat EFC een levensvatbare techniek is voor behandeling van regeneraat van ionenwisseling onder drinkwatercondities (ontharding c.q. DOC-verwijdering).

Bij lage temperatuur ontzouting, kan water worden “verwijderd” door gebruik te maken van fase transitie. In tegenstelling tot verdamping, waar het kookpunt gebruikt wordt als setpoint voor de verwijdering van water (damp), wordt bij EFC het eutectisch punt gebruikt als setpunt voor de vorming van ijs en zout. EFC is een scheidingstechnologie die het eutectisch punt gebruikt om anorganische en organische stoffen en water te scheiden. In de praktijk betekent dit dat de gevormde kristallen in een pure vorm kunnen worden verkregen met minimale verdere zuivering.

Als een zoute stroom wordt gekoeld in een kristallisator zal bij een bepaalde temperatuur ijs worden gevormd. Door de vorming van ijs zal de zoutconcentratie in de overblijvende vloeistof (de moederloog) toenemen en zal het vriespunt verder dalen. Als men doorgaat met koelen zal de zoutconcentratie de oplosbaarheid van het zout overschrijden en zullen gelijktijdig ijs en zoutkristallen worden gevormd bij het zogenaamde eutectische vriespunt waarbij ijs, zout en moederloog in evenwicht zijn. Door verder te koelen zal meer ijs en zout worden gevormd bij gelijkblijvende temperatuur waardoor een scheiding optreedt. Het ijs drijft naar boven en het zout bezinkt en worden beiden separaat met restmoederloog uit de kristallisator verwijderd. Het ijs en het zout worden vervolgens gefiltreerd en gewassen, terwijl de moederloog terug wordt gevoerd naar de kristallisator.

3 Pilot studie Demi Water Plant Botlek

3.1 Experimenten DWP Botlek

Vanuit Brielse Meer water, produceert DWP Botlek ongeveer 1400 m³/uur demi water. Het ruwe oppervlaktewater bevat o.a. 80 mg/l Calcium en wordt onthard middels kationenwisseling. Bij regeneratie van de kationhars wordt een 10 gewicht% NaCl oplossing gebruikt. Na regeneratie daalt de zoutconcentratie naar 2-4 gewicht% met als belangrijkste componenten: natrium, calcium, magnesium en chloride.

Tijdens het pilot onderzoek in het kader van het TKI project, is het regeneraat van de kationenwisseling behandeld met EFC om water en zout te scheiden en hergebruiken en om de reststroom te beperken. EFC kan het beste worden toegepast op een reststroom waarin de zoutconcentratie dicht bij de eutectische concentratie ligt. Voor een NaCl oplossing is dat ca 23 gewicht%, dus de regeneraatstroom zou moeten worden geconcentreerd vóór behandeling met EFC. Bij het pilot onderzoek is, als alternatief, een synthetische cocktail van NaCl, CaCl₂ en MgCl₂ gebruikt in de EFC pilot. Deze cocktail heeft verhoudingsgewijs eenzelfde samenstelling als gebruikt regeneraat dat is ingedikt met vrieskristallisatie [Ahmad e.a., 2017]. Ook zijn experimenten uitgevoerd met gebruikt regeneraat waaraan 20 gew% NaCl is toegevoegd.

Vanuit de onderkant van de kristallisator en de bovenkant van de settler komen respectievelijk de zoutslurrie en ijsslurrie die moederloog en kristallen bevatten. In deze slurries worden kristallen en vloeistof gescheiden d.m.v. filtratie met een bandfilter. Verdere verhoging van de zoutconcentratie is bereikt door wassen van de kristallen met een verzadigde NaCl oplossing.

3.2 Resultaten en conclusies DWP Botlek

Bij het pilot onderzoek op DWP Botlek zijn vele batchgewijze experimenten uitgevoerd die veel informatie hebben opgeleverd over de gewenste bedrijfsvoering van de EFC pilot. Uiteindelijk zijn er een aantal continue experimenten uitgevoerd waaruit bleek dat een stabiele bedrijfsvoering gedurende minimaal een paar dagen mogelijk is. Gedurende het laatste experiment is bijvoorbeeld circa 190 kg ijs en 0,6 kg zout gewonnen in 48 uur.

Het ijs na bandfiltratie bevatte ca 6% NaCl zonder wassen. Door éénmalig wassen met demiwater (300 ml demi per kg ijs) verlaagde de NaCl concentratie naar 1%. De verwachting is dat deze concentratie nog verder omlaag kan door het toepassen van meervoudige wasstappen in serie.

Het gekristalliseerde NaCl zout vanuit de kristallisator naar het bandfilter is al redelijk schoon met minder dan 3 gew% CaCl₂ en MgCl₂. Zeer waarschijnlijk is het NaCl aanwezig in gehydrateerde vorm als NaCl·2H₂O. Het aanwezige water kan middels bandfiltratie en wassen worden verwijderd waarbij ook CaCl₂ en MgCl₂ worden verwijderd. Deze mogelijkheden moeten nog experimenteel worden onderzocht. Een andere mogelijkheid om de zoutconcentratie te verhogen is door het zout te wassen met een verzadigde NaCl oplossing. Echter, de concentratie van de verontreinigingen is reeds voldoende laag om het zout te kunnen hergebruiken in sommige situaties.

Uit de pilotstudie te Botlek blijkt dat de koelplaten snel vervuilden door scaling bij toepassing van EFC op de regeneraatooplossing waaraan 20 gew% NaCl is toegevoegd. Door de scaling wordt de warmtewisseling in de kristallisator gehinderd. De scaling was significant lager bij gebruik van het 2^e mengsel met NaCl, CaCl₂ en MgCl₂. Als gevolg was de totale warmtewisseling in de kristallisator hoger bij gebruik van het 2e mengsel.

Gedurende continue bedrijfsvoering, daalde de temperatuur in de kristallisator, oftewel de eutectische temperatuur daalde naar lagere waarde. De oorzaak hiervoor was de accumulatie van calcium- en magnesium-ionen in de proces stroom vanwege het continu recirculeren van alle waterstromen, zonder afvoer van reststroom en toevoer van verse te behandelen waterstroom.

Het verlies aan koude was de belangrijkste uitdaging gedurende de pilot testen. Bijvoorbeeld het smelten van ijs op het bandfilter, smelten van ijs tijdens transport naar het bandfilter en smelten van filtraat van de bandfilters door warmte van de vacuümpompen. Als gevolg van warmte-introductie in de recycle stromen, was de temperatuur van de te behandelen stroom in de buffer veel hoger dan de temperatuur in de kristallisator.

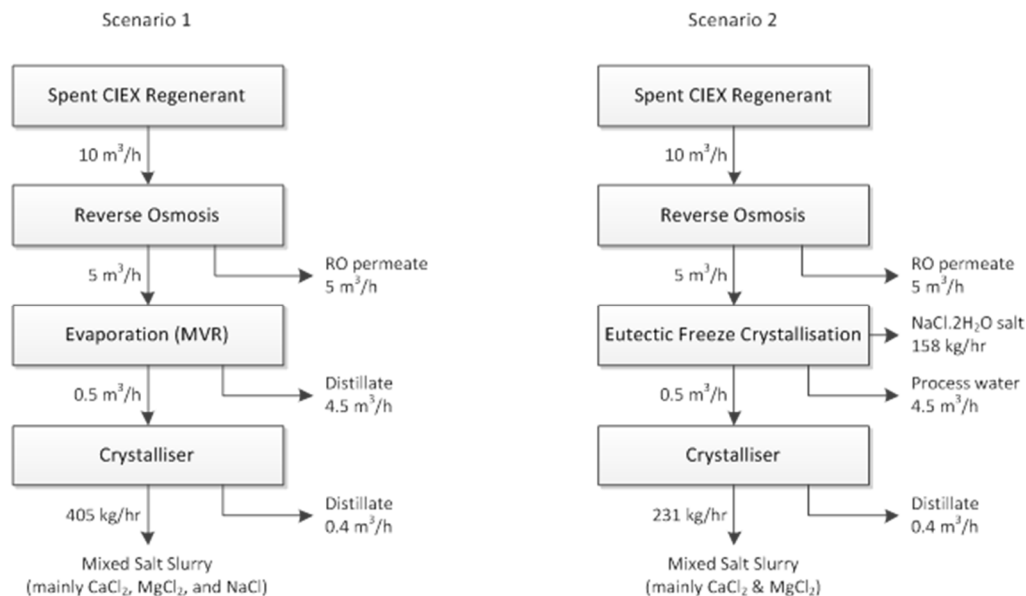
Het wassen van ijs en zoutkristallen, op kleine schaal uitgevoerd, was heel belangrijk om de kwaliteit van de producten te verhogen.

4 Technisch economische evaluatie

4.1 Introductie

In dit hoofdstuk is de economische haalbaarheid van de EFC technologie vastgesteld in vergelijking met een “state of the art” zuivering met verdamping. Voor een eerlijke vergelijking tussen de verschillende zuiveringsopties van regeneraat van ionenwisseling is uitgegaan van wettelijke eisen betreffende lozing van afvalwater met gemiddeld tot hoge zoutconcentraties (> 0,5 gewicht%) van een zuivering met kationwisseling. In dit geval mag het gebruikte regeneraat niet worden geloosd op oppervlaktewater. De zoute stroom moet worden afgevoerd, bijvoorbeeld naar een afvalstortplaats.

De economische haalbaarheid is berekend en vergeleken voor de volgende opties voor zuivering van het gebruikte regeneraat van ionenwisseling:



FIGUUR 1 SCENARIO'S VOOR ZUIVERING VAN REGENERAAT IONENWISSELING

De batchgewijze stroom van regenerant moet worden gebufferd om een constant stroom te genereren naar het RO system. Door RO wordt het regenerant een factor 2 ingedikt.

In scenario 1 wordt het concentraat van het RO system verder behandeld met Mechanical Vapour Recompression (MVR) tot aan het verzadigingspunt met thermische verdamping. De bijna verzadigde concentraatstroom van de MVR wordt vervolgens behandeld met een kristallisatie waarbij water wordt verdampt en de zouten (NaCl, CaCl₂ and MgCl₂) kristalliseren. De mix van gekristalliseerde zouten wordt verzameld en afgevoerd.

In scenario 2 wordt het concentraat van het RO systeem verder behandeld met EFC waarin water wordt verwijderd en zout (as NaCl·2H₂O) kristalliseert tijdens het koelen van de regenerant oplossing. Het NaCl wordt verzameld, gewassen en kan worden hergebruikt om regeneraatoplossing te maken. De resterende stroom vanuit de EFC reactor is dermate

geconcentreerd dat er geen MVR nodig is in scenario 2. De resterende stroom wordt verder behandeld met kristallisatie waarna een droge zoutmix over blijft die kan worden afgevoerd.

De verschillende zuiveringsprocessen en berekeningen van investeringskosten (Capex) en operationele kosten (Opex) zijn in meer detail beschreven in [Ahmad e.a., 2017].

4.2 Economische haalbaarheid

De economische haalbaarheid voor de 2 scenario's is vergeleken door de Capex en Opex te berekenen. Uit de berekeningen en gegevens blijkt dat de additionele installatie kosten voor de EFC-installatie in scenario 2 (k€ 3500) hoger zijn dan de kosten die bespaard worden doordat de verdampingsinstallatie niet nodig is (k€ 3000). Daardoor is de Capex voor scenario 2 hoger dan voor scenario 1. In Tabel 1 zijn de Capex voor scenario 1 en 2 weergegeven.

TABEL 1 CAPEX KOSTEN IN K€

Installatie kosten	Scenario 1: RO-MVR-Kristallisator	Scenario 2: RO-EFC-Kristallisator
SWRO met energie terugwinning	117	117
EFC	-	3.500
MVR	3.000	-
Krystallisator	2.000	2.000
Totaal	5.117	5.667
Total Capex *)	7.675	8.425

*) Capex = Installatie kosten * Kosten factor

Bij berekening van de Opex worden de volgende kosten meegenomen: afschrijving (periode en rente), energie, chemicaliën, koelwater, arbeid/onderhoud en afvoer van afvalstoffen (zout).

Naast genoemde kosten zijn er ook enkele baten die zijn meegenomen bij de Opex berekening: hergebruik van schoon water (RO permeaat, EFC ijs, water vanuit de verdamper) en gewonnen zout (NaCl a € 50/ton).

In Tabel 2 is de Opex voor beide scenario's samengevat.

TABEL 2 OPEX KOSTEN (IN ZWART) EN REVENUEN (IN RED) IN K€/JAAR

Proces	Opex component	Scenario 1:	Scenario 2:
		RO – MVR – Krist	RO – EFC – Krist.
Zeewater RO met ERI energie terugwinning	Afschrijving	21.8	21.8
	Energie	11.4	11.4
	Chemicaliën	1.0	1.0
	Arbeid/onderhoud	2.9	2.9
	RO permeaat	-21.9	-21.9
Eutectic Freeze Crystallisation	Afschrijving	-	613.4
	Energie	-	153.3
	Koelwater	-	26.3
	Arbeid/onderhoud	-	87.5
	Proces water	-	- 9.9
	NaCl zout	-	- 42.7
MVR	Afschrijving	525.7	-
	Energie	157.7	-
	Arbeid/onderhoud	75.0	-
	Demi water	-19.7	-
Kristallisator	Afschrijving	350.5	350.5
	Energie	21.9	21.9
	Arbeid/onderhoud	50.0	50.0
	Demi water	- 1.8	- 1.8
Zout afvoer		531.7	324.8
	Totale afschrijving	898	986
	Totale andere kosten/baten	808	603
	Totale Opex	1.706	1.588

Uit bovenstaande tabellen blijkt dat de Capex voor scenario 2 met EFC circa 10% hoger is dan het alternatieve scenario 1 zonder EFC. De oorzaak hiervoor is dat de EFC installatie circa 17% duurder is dan een MVR installatie met dezelfde capaciteit. De afschrijvingskosten van scenario 2 zijn dan ook hoger dan die voor scenario 1.

Bij scenario 2 zijn de kosten voor energie en afvoer van reststromen lager en is er daarnaast een kostenvoordeel door hergebruik van zout waardoor de Opex van scenario 2 met EFC circa 7% lager zijn dan voor scenario 1 zonder EFC. Op basis van deze vergelijking is toepassing van EFC in scenario 2, om regeneraat van ionenwisseling te behandelen, goedkoper dan scenario 1 zonder EFC.

Opgemerkt dient te worden dat MVR een al reeds geoptimaliseerde technologie is. EFC staat nog aan het begin van een leer-curve en 'cost-down' curve. Bij hogere productie volumes van EFC installaties kan een kostenbesparing verwacht worden, waarmee EFC ook qua Capex kan concurreren met MVR.

4.2.1 Gevoeligheidsanalyse

Bij de Opex zijn er twee kostencomponenten met de grootste impact:

- De Capex/afschrijving voor de MVR/kristallisator en EFC installatie. De afschrijvingskosten dragen ca 53% bij aan de totale kosten in scenario 1 zonder EFC. In scenario 2, met EFC, is dat bijna 62%.
- De kosten voor afvoeren van resterende zoutstroom zijn in scenario 1 circa 31% van de totale Opex en in scenario 2 circa 20%.

In de berekeningen is uitgegaan van k€ 3500 installatie kosten voor de EFC installatie. Deze kosten mogen oplopen tot k€ 4100 om de totale Opex van scenario 2 met EFC nog gelijkwaardig te laten zijn aan scenario 1 zonder EFC.

De kosten voor afvoer van resterende zoutstromen zijn in de berekeningen meegenomen voor € 150/ton. Omdat in scenario 2 met EFC minder zoutstroom resteert dan in scenario 1 zonder EFC, moeten de kosten voor afvoer van resterende zoutstromen afnemen tot € 65/ton om de totale Opex van scenario 1 gelijk te laten zijn aan die van scenario 2.

5 Potentie en marktkansen EFC

5.1 Inventarisatie grootschalige water gerelateerde toepassingen van IEX

In deze paragraaf worden de potentie en marktkansen voor EFC in water gerelateerde toepassingen van ionenwisseling (IEX) beschreven. Bij de inventarisatie is gekeken naar water gerelateerde toepassingen van ionenwisseling zoals ontharding en ontkleuring van industriewater en drinkwater en de productie van gedemineraliseerd water voor de industrie. Tevens is gekeken naar grootschalige toepassingen van ionenwisseling bij de ontkleuring van glucose. In de inventarisatie zijn alleen de toepassingen meegenomen met een regeneraatsroom van minimaal 10 m³/uur.

5.1.1 Water gerelateerde toepassingen

5.1.1.1 Anionwisseling

Bij de drinkwaterbedrijven vindt op een viertal locaties DOC-verwijdering/ontkleuring plaats door middel van ionenwisseling met anionhars. Het betreft een locatie van PWN en drie locaties van Vitens.

De installaties van Vitens (Spannenburg, Oldeholtpade en Sint Jansklooster) hebben echter slechts een beperkte zoute reststroom (< 1.5 m³/uur). Als de hars is uitgeput vindt de regeneratie van de hars plaats met een 8 - 10 % NaCl oplossing op een regeneratie niveau van circa 100 gram NaCl per liter hars. Het verbruikte regeneraat bevat als gevolg van de benodigde overmaat NaCl (circa 40 %) een hoge concentratie natrium en chloride, en veel organische stof.

Vitens past het HUMVI proces toe om het gebruikte regeneraat te behandelen en hergebruiken. M.b.v. nanofiltratie en diafiltratie wordt de reststroom gescheiden in water, zout en organische materiaal. Water en zout wordt volledig hergebruikt in het productie proces. Het humuszuur heeft Vitens kunnen opwaarderen tot een product dat inmiddels toegepast wordt in de agrarische sector als plant- en bodemverbeteraar.

De installatie van PWN heeft een restroom van circa 26 m³/uur. Naast natrium, chloride en organische stof bevat het gebruikte regeneraat ook sulfaat hetgeen toepassing van het HUMVI proces niet mogelijk maakt. PWN ontwikkelt momenteel een proces om het regeneraat te verwerken en/of hergebruiken.

EFC zou mogelijk kunnen worden toegepast op het regeneraat van anionwisseling. Echter, de invloed van de hoge concentratie natuurlijk organisch materiaal op het EFC proces is nog niet onderzocht. Afhankelijk van de hoogte van de concentraties sulfaat en chloride kan bij toepassing van EFC als eerste Na₂SO₄·10H₂O of NaCl·2H₂O gevormd worden.

5.1.1.2 Kationwisseling

Grootschalige ontharding van industriewater met behulp van ionenwisseling wordt toegepast op een locatie van Evides Industriewater. Op DWP Botlek wordt Brielse meer water onthard, waardoor de nageschakelde omgekeerde osmose installatie met een hoge recovery kan worden bedreven. Ook hier vindt regeneratie van de hars plaats met een 8 - 10 % NaCl oplossing, maar met een regeneratieniveau van 70 - 90 gram NaCl per liter hars. Door de benodigde overmaat NaCl (normaal circa 30-40%, bij DWP Botlek circa 60%) bevat het

verbruikte regeneraat hoge concentraties natrium, chloride, maar ook hoge concentraties calcium en magnesium. Bij testen met EFC op kleine schaal is als eerste NaCl.2H₂O gevormd.

TABEL 3 GROOTSCHALIGE INDUSTRIËLE TOEPASSINGEN VAN IEX VOOR ONTHARDING

Bedrijf	Locatie	Reststroom gem. m ³ /h	Totaal zout Gew.%	EFC zout	Eutectisch punt
Evides Industrierwater	DWP Botlek	25	1.0 – 1.5	NaCl.2H ₂ O	-21 °C, 23,3%
				MgCl ₂ .6H ₂ O	-33.6 °C, 21,6%
				CaCl ₂ .6H ₂ O	-55 °C, 29,8%

De grootschalige industriële productie van gedemineraliseerd water met behulp van alleen ionenwisseling (dus zonder membraanfiltratie) vindt in Nederland plaats op een aantal locaties. Als eerste doorstroomt het te behandelen water een filter met kation hars, waarbij alle kationen worden uitgewisseld voor waterstofionen. Vervolgens wordt de gevormde CO₂ gestript. Daarna stroomt het water door een filter met anion hars, waarbij alle anionen worden uitgewisseld voor hydroxylionen. Voor hoge kwaliteit demiwater doorstroomt het water als laatste een mengbed filter waarin zowel kation hars als anion hars zit. Als de harsen zijn uitgeput wordt de kationhars geregenereerd met een zuur (zwavelzuur of zoutzuur) en de anionhars met natronloog. De twee verbruikte regeneraatstromen worden gemengd en vervolgens geneutraliseerd. De uiteindelijke reststroom bevat alle uit het gedemineraliseerde water verwijderde ionen plus de voor regeneratie benodigde overmaat zuur en loog (circa 20-30%). Op voorhand is op basis van de samenstelling van het verbruikte regeneraat niet te voorspellen welk zout (als eerste) gevormd zal worden bij toepassing van EFC.

TABEL 4 GROOTSCHALIGE INDUSTRIËLE TOEPASSINGEN VAN IEX VOOR DEMIWAAR PRODUCTIE

Bedrijf	Locatie	Reststroom gem. m ³ /h	Totaal zout Gew.%	EFC zout
EdeA Geleen	Wafa-Noord	10 - 15	1.0 – 3.0	N.B.
Evides Industrierwater	Deco plant	25 - 35	1.0 – 3.0	N.B.
	Air Liquide	30 - 40	1.0 – 3.0	N.B.
	Yara	10 - 15	1.0 – 3.0	N.B.
	BASF	10 - 15	1.0 – 3.0	N.B.
Tata Steel	Ijmuiden	?	1.0 – 3.0	N.B.

5.1.2 Ontkleuring van Glucose

In de EU zijn er 16 ondernemingen die zetmeel uit graan produceren, waar vervolgens weer glucose uit kan worden vervaardigd. Er zijn in Nederland twee producenten van glucose:

- Cerestar Benelux gevestigd in Sas van Gent en Bergen op Zoom;
- Tate en Lyle (voorheen Amylum Nederland B.V.) in Koog aan de Zaan.

Cargill is eigenaar van Cerestar. De producenten hebben zich georganiseerd in de Vereniging van Nederlandse Glucosefabrieken. Productiegegevens zijn niet bekend. De concurrentie tussen de beide bedrijven is daarvan de oorzaak. Echter uit de Industriemonitor 2003/07 van het CBS blijkt, dat de productie van glucose en glucosestroop, met minder dan 50% fructose in droge toestand in 2002 747 miljoen kg bedroeg. De industriële verkopen hadden in dat jaar een omvang van 232 miljoen euro. Cerestar produceert op basis van tarwe en maïs, Tate en Lyle (Amylum) produceert op basis van alleen maïs.

Bij de productie van glucose wordt al in een vrij vroeg stadium van het productieproces de gevormde glucose/fructose siroop ontleurd met behulp van ionenwisseling met anion harsen. De looptijd van de filters hangt sterk af van de verkleuring van de siroop en de gewenste ontleuring. Purolite noemt in zijn documentatie looptijden van 30 tot 200 bedvolumes (BVs). Als de hars is uitgeput wordt deze als volgt geregenereerd:

- Afzoeten filter met circa 2 BV onthard water
- Opspoelen harsbed met circa 2 BV onthard water
- Inbrengen 1.5 BV 1N NaOH voor de desorptie van de kleurcomponenten
- Langzame spoeling met circa 2 BV onthard water
- Inbrengen 3 BV 0.1N HCl om de hars weer in de chloridevorm te zetten
- Langzame uitspoeling met circa 2 BV onthard water
- Snelle uitspoeling met circa 4 BV onthard water

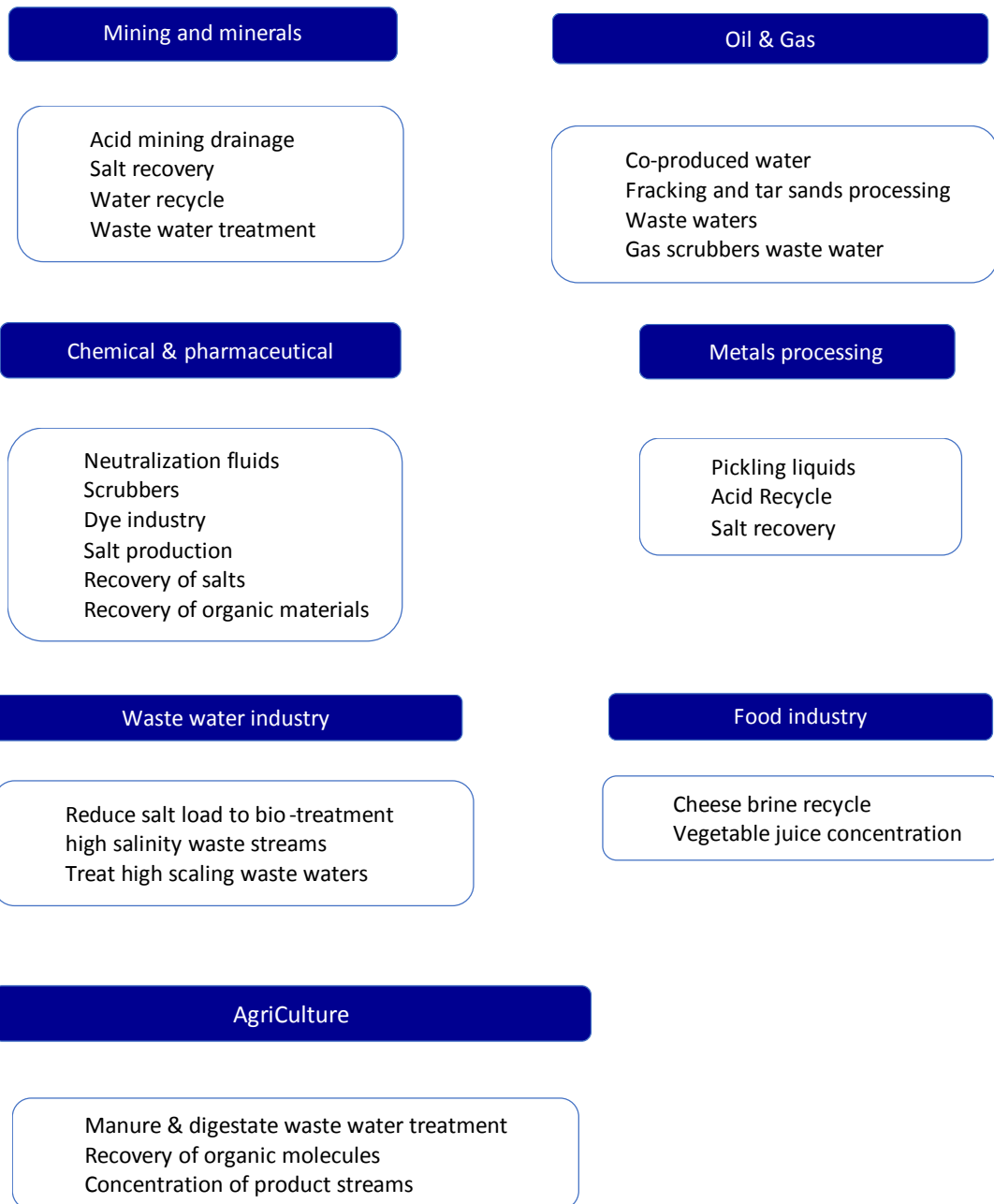
Het totale waterverbruik tijdens een volledige regeneratie is circa 16,5 BV. Het verbruikte regeneraat bevat naast de regeneratiechemicaliën alle verwijderde kleurcomponenten. Met name het spoelwater van de langzame uitspoelingen is geschikt voor toepassing van EFC gezien de beperkte hoeveelheid (7 BV) en de NaCl-concentratie.

Op basis van de genoemde productiecijfers (747 miljoen kg glucose) voor 2002 en uitgaande van een glucose concentratie van circa 50% in de te ontkleuren stroom en een looptijd van circa 100 BV's is berekend dat de hoeveelheid verbruikt regeneraat dat geschikt zou zijn voor EFC-toepassing circa 100.000 m³/jaar (12 m³/uur) bedraagt.

5.2 Andere afvalstromen

Conventionele zout recovery of processen om afvalstromen te behandelen gebruiken in veel gevallen veel energie en genereren veel afval. De toenemende aandacht voor verbetering van het milieu bij overheden en de maatschappij, zorgen ervoor dat er steeds vaker een eis of wens ontstaat om de afvalstromen zo goed mogelijk te verwerken en/of hergebruiken vanuit economisch en milieutechnisch oogpunt. EFC biedt in potentie een economisch, milieutechnisch en sociaal acceptabel alternatief voor conventionele scheidingstechnologiën. In de onderzochte casus was NaCl het terug te winnen zout met een relatief laag eutectisch punt. Bij afvalstromen met andere zouten met een eutectisch punt bij minder lage temperaturen is terugwinning economisch gunstiger omdat minder diep gekoeld hoeft te worden. Verder heeft EFC in de praktijk een voordeel t.o.v. MVR vanwege geringere problemen met scaling en corrosie. Hierdoor zijn ook minder chemicaliën nodig om apparatuur schoon te houden of te maken.

Een breed scala aan proces- en afvalstromen kan worden behandeld met EFC, waarbij zowel zout als water simultaan kunnen worden teruggewonnen bij laag energieverbruik en een geringe afvalstroom. In het schema hieronder is een aantal mogelijkheden weergegeven [Brocades, 2017].



5.3 Conclusie

EFC biedt technisch en economisch potentieel voor een oplossing voor het verwerken van regeneraat van kationwisseling, dit is met het pilot onderzoek te Botlek aangetoond en ondersteund met de berekende economische haalbaarheid. Hiervoor is ook een markt in de industriële waterbehandeling waar kationwisseling een rol speelt.

Voor de verwerking van regeneraat van anionwisseling is het potentieel voor EFC nog onduidelijk. Binnen de drinkwatersector is een commerciële oplossing (HUMVI) ontwikkeld door Vitens en RHDHV voor de verwerking van regeneraat van anionwisseling. Deze oplossing kan niet in alle andere situaties toegepast worden. In potentie is er een grote

markt voor de behandeling van regeneraat van anionwisseling, enerzijds binnen de drinkwatersector, anderzijds binnen de industriewatersector. Of EFC hiervoor een oplossing kan bieden is nog niet duidelijk, mogelijk levert de grote hoeveelheid natuurlijk organisch materiaal in de regeneraatstroom een probleem op. Datzelfde geldt voor de mogelijke toepassing van EFC op regeneraat van anionwisseling dat wordt gebruikt bij de ontkleuring van glucose. Ook daar biedt EFC een mogelijke oplossing, maar moet de technische en economische haalbaarheid nog worden vastgesteld.

Naast behandeling van de genoemde regeneraatstromen van ionenwisseling, zijn er vele andere waterige zoute afvalstromen die in potentie behandeld kunnen worden met EFC. De toenemende aandacht voor milieuvriendelijke verwerking en/of duurzaam hergebruik van afvalstromen, alsmede hergebruik van water biedt goede kansen voor de toepassing van EFC. Dit wordt ondersteund door technisch economische analyses, een voorbeeld hiervan is weergegeven in Bijlage I.

De resultaten zijn veelbelovend voor verdere opschaling en toepassing van EFC. De technologie staat aan het begin van de leer-curve en "manufacturing cost down curve". Bij toenemende schaalgrootte en bouw van installaties, zullen de kosten afnemen. Tevens heeft EFC bewezen dat het een competitieve techniek t.o.v. verdamping, zelfs bij behandeling van een reststroom met natriumchloride. Deze reststroom heeft een laag eutectisch punt, bij reststromen met bijvoorbeeld sulfaat-zouten ligt het eutectisch punt aanmerkelijk hoger waardoor veel minder energie nodig is om het eutectisch punt te bereiken. Daardoor zal toepassing van EFC op deze afvalstromen eerder economisch aantrekkelijk zijn t.o.v. verdamping.

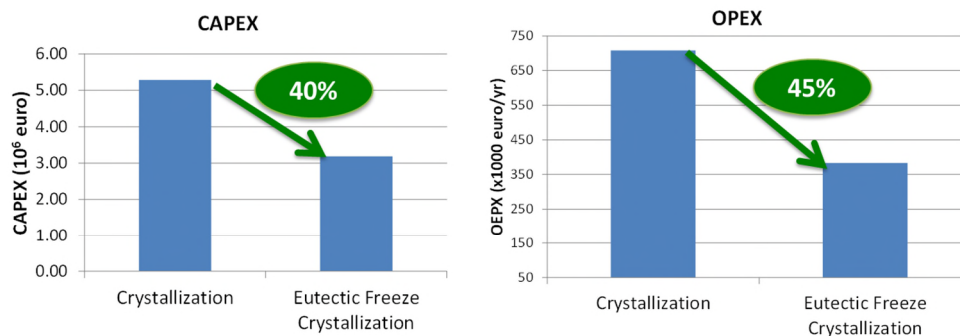
References

Ahmad, A., Huiting, H., Harmsen, H., Petrutiu, D., Toussaint, V., 2017. Treatment of Spent Cation Exchange Regenerant with Eutectic Freeze Crystallisation - Feasibility Study for Demin Water Plant Botlek. Report KWR 2017.011.

Brocades (2017). Personal communication from Ben Brocades (EFC Separations) to Erwin Beerendonk, May 11, 2017.

Bijlage I Vergelijking business case EFC en verdamping

- **Caustic Scrubber – Business case comparison by one of the world's largest engineering company**



- Caustic scrubbers are used in virtually every refinery, chemical, gas, power, steel plant etc
- Water management and recycle in these facilities becoming more and more important
- Evaporators are troublesome in operations due to corrosive issues
- Business arrangement discussion scheduled for end of May 2017