



Ron Jong, Vitens

Janneke Duiven, Vitens

Gea Terhorst, TU Delft, thans Logsticon Water Treatment

Koos Baas, Aquacare Europe

Implementatie onderzoek naar fosfaatvrije antiscalant

Aan het voedingswater van een NF/RO-membraanfiltratie wordt antiscalant gedoseerd om een hogere *recovery* te bereiken. Deze antiscalant wordt samen met de geconcentreerde afvalstroom van het proces geloosd op oppervlaktewater. Een fosfaatvrij antiscalant kan een fosfaatverwijderingsstap uitsparen. Na een intensief testprogramma nam Vitens het fosfaatvrije antiscalant 4Aqua OSM BD25 op locatie Dinxperlo in gebruik.

Bij de zuivering van grondwater tot drinkwater past Vitens op elf van haar productielocaties nanofiltratie en omgekeerde osmose toe. Meestal wordt antiscalant aan het voedingswater van de membranen gedoseerd om een hogere *recovery* te bereiken. Op negen van deze locaties wordt anaerobe membraanfiltratie toegepast met anaeroob grondwater als voeding. Om het bij membraanfiltratie geproduceerde concentraat aan de lozings-eisen te laten voldoen, wordt dit in een snelfiltratie behandeld om fosfaten (hoofdzakelijk afkomstig van de antiscalant) en ijzer te verwijderen. Op de twee locaties waar anaerobe membraanfiltratie niet mogelijk is, wordt aerobe membraanfiltratie toegepast, waarbij het voedingswater in een snelfiltratie ontdaan wordt van ijzer, mangaan en ammonium. Het ijzervrije concentraat dat nu wordt geproduceerd, voldoet alleen op het gebied van fosfaat niet aan de lozingsnorm van 1 mg/l P. Het gebruik van een fosfaatvrij antiscalant kan in dit geval uitkomst bieden en een fosfaatverwijderingsstap bij het lozingspunt van het concentraat uitsparen¹⁾.

Bij de opstart van de eerste aerobe membraanfiltratie van Vitens te Dinxperlo in 2006 was echter nog geen volledig doorontwikkelde fosfaatvrije antiscalant beschikbaar. Om de investering uit te stellen en tijd te winnen, besloot Vitens indertijd de RO-installatie in Dinxperlo op te starten met de beste fosfaatvrije antiscalant van dat moment, die uit een proefinstallatie-onderzoek was voortgekomen²⁾. De bedrijfsvoering van de RO-installatie was stabiel, met een reinigingsfrequentie van de membranen van vier maal per jaar. Hierbij werd met name biofouling verwijderd, die veroorzaakt werd door

AOE die onder andere aanwezig was in de antiscalant³⁾.

De ontwikkelingen stonden niet stil; in 2008 waren nieuwe fosfaatvrije antiscalants beschikbaar. Tijdens een uitgebreid onderzoek naar de biofoulingpotentie van deze antiscalants door Vitens te Zwolle viel 4Aqua OSM BD25 op (zie kader) door de lage biofoulingpotentie⁴⁾. Reden voor Vitens om het middel op praktische toepasbaarheid te testen met het hier omschreven testprogramma, waarbij de hoofddoelen een reductie van de reinigingsfrequentie en een reductie in totale kosten waren.

Onderzoeksvragen

Al in 2005 was een premature versie van BD25 met overeenkomstige actieve stoffen getest tijdens het vooronderzoek voor de bouw van Dinxperlo. Bij een *recovery* van 80 procent was vastgesteld dat de antiscalinge-eigenschappen voldoende waren, maar de biofoulingpotentie was op dat moment nog te hoog. Alvorens het middel in de praktijk ingezet kon worden, moesten de volgende onderzoeksvragen beantwoord worden:

- Veroorzaakt BD25 in Dinxperlo minder biofouling?
- Zijn de antiscalinge-eigenschappen voldoende?
- Welke minimale dosis is vereist in Dinxperlo?
- Is een membraan waaraan BD25 is gedoseerd, te reinigen?
- Mag concentraat met BD25 geloosd worden op oppervlaktewater?

Deze vragen moesten beantwoord worden met de membraan fouling simulator (MFS) (eerste vraag), de ScaleGuard (tweede

en derde vraag), een beoordeling van de bedrijfsvoering van de praktijkinstallatie (eerste, tweede en vierde vraag) en overleg met Waterschap Rijn en IJssel (de laatste vraag).

De meetresultaten van BD25 worden in dit artikel vergeleken met het tot 2009 toegepaste antiscalant te Dinxperlo, hier 'referentie' genaamd.

Het MFS-onderzoek

De MFS is een door KWR en Vitens ontwikkelde rechthoekige cel, waarin een strook membraan met voedings*spacer* wordt geklemd (zie foto op de vorige pagina). Het voedingswater stroomt met een vaste volumestroom langs het membraan en door de voedings*spacer*. In het water aanwezige zwevende deeltjes zullen afvangen worden door de *spacer*. Ook kan groei van afzettingen, bijvoorbeeld biofouling, plaatsvinden. Indien de *spacer* of het membraan vervuult, zal de drukval over de cel stijgen⁵⁾.

De drukval over een MFS wordt continu gelogd. Deze druktoename is een maat voor de vervuilingpotentie van het water met betreffende antiscalant. Gedurende het onderzoek kan de vervuiling van het membraan en *spacer* natuurlijk ook met het oog worden gevolgd. Naast de drukval over de cel geeft de visuele beoordeling informatie over vervuilingpotentie en groei van bijvoorbeeld bacteriën. De eerste onderzoeksvraag is beantwoord door een MFS zonder antiscalant te vergelijken met de resultaten van een MFS met het antiscalant BD25 en één met de referentie-antiscalant. Het voedingswater was RO-voedingswater van na de kaarsfilters.

Van dag 0 tot dag 35 bedroeg de antiscalant-dosis 2,5 mg/l, daarna is de dosis verhoogd naar 10 mg/l.

Resultaten

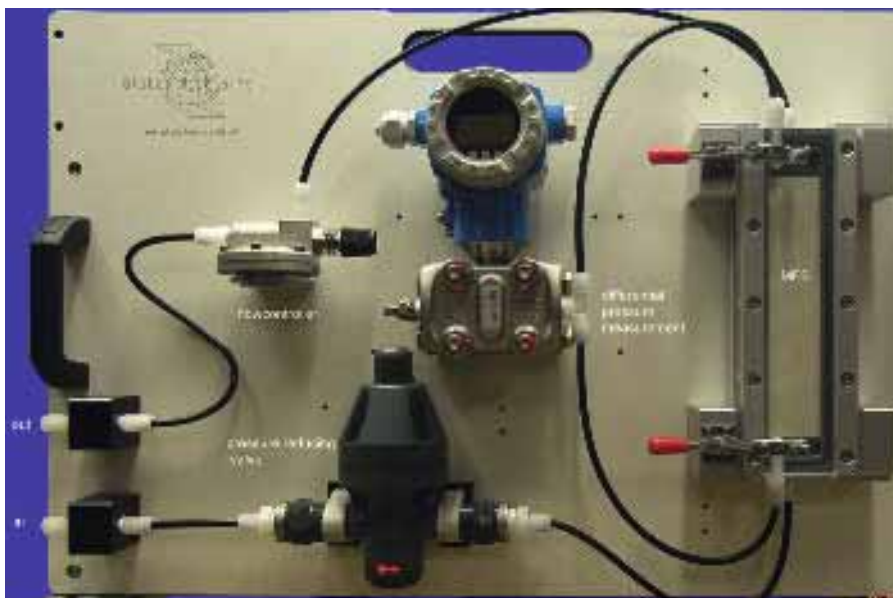
Na een inlooptijd blijft de drukval in de MFS zonder antiscalant en in de MFS met BD25 gedurende 50 dagen op een constante waarde. De drukval in de MFS met referentiedosering begint na 41 dagen significant te stijgen. Laboratoriumanalyses en visuele beoordeling wezen uit dat biofouling de oorzaak van de stijging van de drukval was.

De ScaleGuard

Een ScaleGuard is een meetinstrument waarmee vastgesteld kan worden of water gevoelig is voor *scaling*⁹⁾. Het is in principe een nauwkeurig metende en regelende kleine membraaninstallatie die het concentraat van een *full-scale* installatie als voeding heeft (zie afbeelding 1). De *recovery* in de ScaleGuard is laag (rond de zes procent), maar doordat de ScaleGuard gevoed wordt met concentraat, zal de *scaling* potentie in de ScaleGuard net iets hoger zijn dan in de praktijkinstallatie. Het oververzadigde concentraat zal dus eerder *scaling* geven in de ScaleGuard, waardoor de praktijkinstallatie vrij van afzettingen blijft. Het eerste deel van het ScaleGuard-onderzoek vond plaats in 2009. Hieruit volgde dat geen *scaling* optrad bij de door Aqua Care Europe geadviseerde dosis van 2,5 mg/l BD25. Bij het vervolgonderzoek in 2010 is de dosis aan één *stack* in stapjes verlaagd tot uiteindelijk 0,1 mg/l. Een lagere dosis is niet onderzocht, omdat in de praktijk al vast was komen te staan dat *scaling* optrad bij afwezigheid van een antiscalantdoserings.

Resultaten

Afbeelding 2 geeft de BD25-dosis weer van *stack* 3 en de genormaliseerde flux van de massa transport coëfficiënt (MTC) in de ScaleGuard tijdens het onderzoek. De dosis BD25 is gereduceerd van 2,5 naar 0,1 mg/l.



Een membraan fouling simulator (foto: Global Membrains).

De MTC daalt indien zich afzettingen op een membraan vormen. Uit de stabiele MTC blijkt dat geen *scaling* optrad. Uit onderzoek bij Wetsus bleek dat de inductietijd van 4Aqua BD25 afneemt bij een lagere concentratie⁷⁾. In verband met de lange verblijftijd van het concentraat te Dinxperlo in de concentraatleiding van vijf kilometer, is gekozen voor een praktische dosis van 1,25 mg/l BD25.

De praktijkinstallatie

De membraanstacks van de praktijkinstallatie zijn voorzien van meetapparatuur waarmee de massa transport coëfficiënt en de genormaliseerde drukval (NPD) berekend kunnen worden. De MTC en NPD van de BD25-*stack* kunnen nu vergeleken worden met de waarden van de referentiestack. Met de MTC en NPD voor en na een reiniging kan het effect van een chemische reiniging van een *stack* worden beoordeeld.

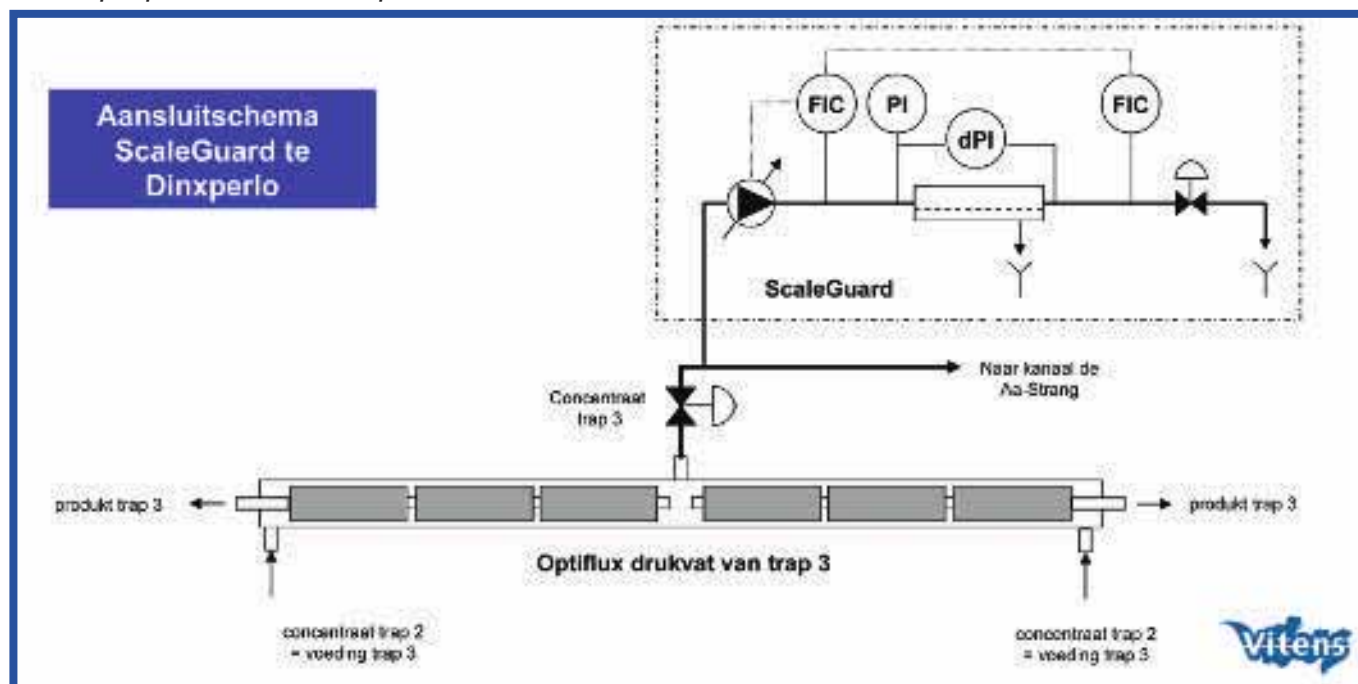
Resultaten

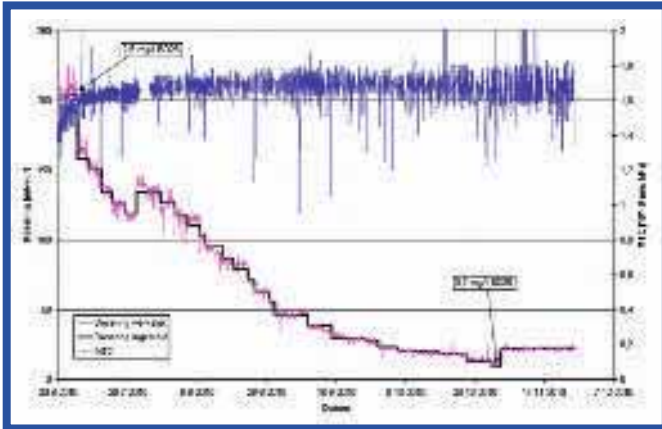
Biofouling vindt in Dinxperlo met name plaats in de eerste trap van de *stacks*. Dit uit zich in een stijging van de drukval. Uit afbeelding 3 blijkt dat de genormaliseerde drukval van de eerste trap van de referentiestack sneller stijgt dan die van de BD25-*stack*. Dit duidt op minder biofouling in de BD25-*stack*. Het effect van een reiniging was naar wens; de drukval in trap 1 van de BD25-*stack* is gedaald tot het uitgangsniveau.

Is lozing toegestaan?

Het in een brief vastgelegde oordeel van Waterschap Rijn en IJssel met betrekking tot BD25 is positief: "De waterbezwaarlijkheid van BD25 is conform de algemene beoordelingsmethodiek ingedeeld als 11B ('weinig schadelijk voor in het water levende organismen') en is gelijkwaardig aan het referentie-antiscalant. Deze verandering

Afb. 1: Meetprincipe van de ScaleGuard te Dinxperlo.





Afb. 2: Dosis BD25 aan stack 3 en de gemeten MTC in ScaleGuard.



Afb. 3: Genormaliseerde drukval in trap 1 van de stack met BD 25 en in de referentiestack.

zal derhalve niet leiden tot andere of in omvang significant nadeligere gevolgen voor het milieu dan nu is vergund in de Wvo-vergunning."

Conclusies

De biofoulingpotentie van BD25 blijkt ook in de praktijk laag te zijn. De antiscalende eigenschappen zijn naar wens. Na reinigen van de stack komen de genormaliseerde drukval en de massa transport coëfficiënt terug op uitgangsniveau. Het waterschap ziet geen bezwaren in het toepassen van BD25. Ook is een ATA verleend. Alle onderzoeksvragen zijn met goed resultaat beantwoord. In oktober 2009 doseerde Vitens 2,5 mg BD25 per liter aan alle stacks van de RO-installatie in Dinxperlo. Een jaar later is deze dosis

verlaagd tot 1,25 mg/l. De reinigingsinterval blijkt langer dan een jaar te zijn. Ondanks de hogere prijs van BD25 ten opzichte van de referentie-antiscalant bespaart de overgang naar BD25 Vitens jaarlijks 40.000 euro (aan inzet van personeel, energie- en chemicaliënkosten en stilstand van de stacks bij reiniging)⁸⁾.

LITERATUUR

- 1) Jong R. en M. Nederlof (2006). Ervaringen bij Vitens met lozing van membraanconcentraat. H₂O nr. 20, pag. 14-16.
- 2) Jong R., J. Bil, I. Steemers-Rijkse en M. Nederlof (2006). Nieuw type antiscalant voor membraanfiltratie Dinxperlo. H₂O nr. 20 pag. 33-36.
- 3) Vrouwenvelder J., S. Manolarakis, H. Veenendaal en D. van der Kooij (2000). Biofouling potential

of chemicals used for scale control in RO and NF membranes. Desalination nr. 132, pag. 1-10.

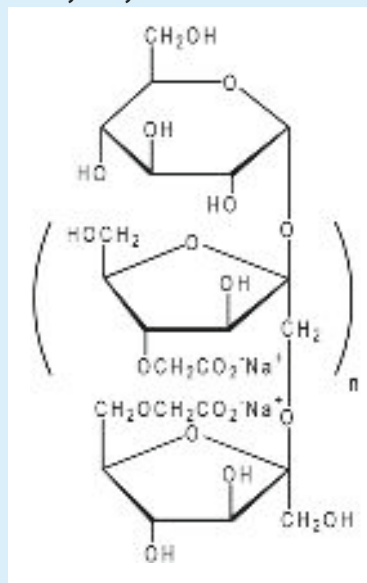
- 4) Duiven J. (2008). Concentreren een vuil spelletje, Fouling membranen pb. Engelse Werk. Afstudeerrapport Milieukunde, Van Hall Groningen.
- 5) Vrouwenvelder J., S. Bakker, M. Cauchard, R. le Grand, M. Apacandié, M. Idrissi, S. Lagrave, L. Wessels, J. van Paassen, J. Kruihof en M. van Loosdrecht (2007). The membrane fouling simulator: a suitable tool for prediction and characterisation of membrane fouling. Water Science & Technology nr. 8-9, pag. 197-205.
- 6) Van de Lisdonk C., J. van Paassen en J. Schippers (2000). Monitoring scaling in nanofiltration and reverse osmosis membrane systems. Desalination nr. 1-3, pag. 101-108.
- 7) Boels L. en G. Witkamp (2011). Carboxymethyl inuline biopolymers: A green alternative for phosphonate based antiscalants. American Chemical Society.
- 8) Terhorst G. (2010). Optimalisatie antiscalant dosering Dinxperlo. Stageverslag TU Delft.
- 9) Verraest D., J. Peters, H. van Bekkum en G. van Rosmalen (1996). Carboxymethyl inulin: a new inhibitor for calcium carbonate Precipitation. Journal of the American Oil Chemical Society, pag. 55.

Aquacare Europe begon in mei 2005 samen met Cosun aan de ontwikkeling van een volkomen nieuwe antiscalant op basis van carboxy-methyl-inuline (CMI). Cosun beschikte over de kennis van productie van inuline, die uit cichorei gewonnen wordt, en had ervaring met syntheses van deze grondstof naar CMI. Deze kennis werd gekoppeld aan de kennis van Aquacare Europe op het terrein van toepassing van membraantechnologie.

De eigenschappen van CMI als *threshold inhibitor* voor CaCO₃, CaSO₄, BaSO₄ en SrSO₄ zijn al lang bekend⁹⁾. In dit artikel uit 1996 werd onderzoek gepubliceerd naar de effecten van de substitutiegraad van het CMI. Afhankelijk van een hogere substitutiegraad (1,05) en 4 mg/l actieve stof bleek in dit onderzoek de inductietijd op te lopen tot minimaal 270 seconden. De inductietijd is de tijd die aangeeft hoelang de door het antiscalant behandelde ge-supersatureerde oplossing stabiel blijft.

De nu ontwikkelde CMI heeft een substitutiegraad van 2,5. Daarmee mocht een langere inductietijd worden verwacht en een betere calcium-inhibitie. Andere kwaliteiten van CMI zijn een zeer hoge tolerantie voor calcium, de zeer goede oplosbaarheid in water en de lage viscositeit. Eigenschappen die een goed startpunt waren voor toepassing als antiscalant 4Aqua OSM BD25 in membraaninstallaties. De bepaling van AOC in BD25 leverde hoopvolle resultaten op en bood voldoende houvast om het product verder te testen in de inmiddels doorontwikkelde membraan fouling simulator bij Wetsus. Na een representatieve test, met de standaarddosering van 25 mg/l, bleek de 4Aqua OSM BD25 na 19 dagen nog steeds vergelijkbaar met de blanco. Uitgebreid toxisch onderzoek van BD25 leverde een beter milieuprofiel op dan gangbare op organo-fosfaat gebaseerde producten. Voor toepassing van 4 Aqua OSM BD25 in drinkwaterinstallaties is begin 2009 een Kiwa ATA toegekend.

Carboxy-methyl-inuline.



De ScaleGuard in Dinxperlo (foto: Ron de Jong).

