



Albert Jansen, TNO Bouw en Ondergrond

Jan Willem Assink, TNO Bouw en Ondergrond

Jolanda van Medevoort, TNO Bouw en Ondergrond

Jan Henk Hanemaaijer; i3 Innovative Technologies

# Potenties van afvalwaterbehandeling met Memstill

**Het ontzoutingsproces op basis van membraandestillatie (Memstill, zie het voorgaande artikel) lijkt zeer kansrijk voor relatief schone waterstromen. Een mogelijke beperking van membraandestillatie is dat het membraan geleidelijk wordt bevochtigd door oppervlakreactieve stoffen, waardoor de kwaliteit van het geproduceerde water zal afnemen. De auteurs onderzochten daarom of het proces geschikt kan worden gemaakt voor gebruik in meer vuile waterstromen, zoals afvalwater.**

**M**emstill is ontwikkeld tot een techniek die over niet al te lange tijd op de markt zal komen.

Het proces is gebaseerd op membraandestillatie en oorspronkelijk bedoeld om zoet water uit zeewater te winnen<sup>1)</sup>. Uit recente economische evaluaties blijkt dat ontzouting kan plaatsvinden voor circa 0,50 euro per kubieke meter zoet water mits het proces op grote schaal wordt toegepast en de benodigde warmte tegen lage kosten beschikbaar is (bijvoorbeeld restwarmte tussen 70 en 100°C).

De ontwikkeling was sterk gericht op het gebruik van 'schoon' zeewater als voeding. Water met veel deeltjes en/of oppervlakreactieve stoffen kunnen het proces namelijk ernstig verstoren. De reden hiervoor is dat Memstill gebruik maakt van een zeer open membraan waarvan de poriën met gas gevuld zijn. De oppervlakreactieve stoffen kunnen tot een geleidelijke bevochtiging van het membraan leiden, waardoor het gaat lekken en de prestaties, vooral qua geproduceerde waterkwaliteit, sterk zullen afnemen. Verder heeft een Memstill module smalle kanalen waardoor het water moet stromen. Grotere deeltjes of vlokjes kunnen deze kanalen verstopen en/of hierin uitzakken en ophopen, en zal het daarmee uiteindelijk tot een geringer membraanoppervlak leiden dat effectief benut wordt.

Aangezien de inzetbaarheid en marktpotentie van Memstill mede afhangt van de mate waarin ook 'vervuilde' stromen behandeld kunnen worden, is onderzocht of

de nieuwe techniek kan worden toegepast op dit type waterstromen. Effluent van een rioolwaterzuiveringsinstallatie te Deventer, zuivelproducten en diverse zeepoplossingen zijn als modelstromen voor 'vuil water' gebruikt. Het rwzi-effluent bevat onder droogweerstand minder dan 5 mg/l onopgeloste stof, voornamelijk van slibvlokjes, en nog ongeveer 30 mg/l CZV. Het CZV wordt grotendeels gevormd door slecht afbreekbare organische stoffen en in beperktere mate door de extracellulaire enzymen van het slib zelf. Aangezien het effluent licht schuimend is, mag verwacht worden dat het oppervlakreactieve stoffen bevat en dus nadelig kan zijn voor het Memstill-proces.

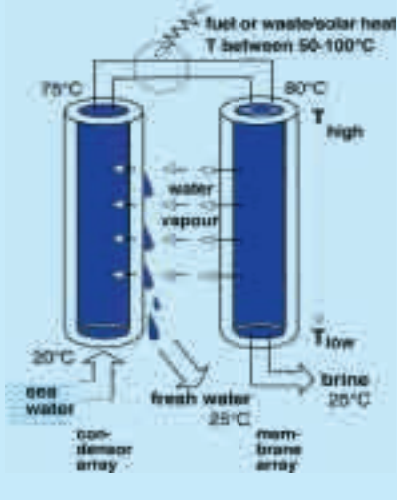
De zuivelproducten en diverse zeepoplossingen zijn als modelstof voor laboratoriumtesten gekozen, omdat deze eenduidig en - ook op grotere schaal - gemakkelijk voorhanden zijn. Zuivelproducten worden gekenmerkt door een min of meer vaste mix van melksuikers, eiwitten en colloïdale vetten. Er is gekozen voor leidingwater met vijf procent magere yoghurt en vijf procent karnemelk. De gehalten in deze oplossing zijn ongeveer 4 g/l melksuikers, 3 g/l proteïnen en 0,1 g/l vetten (lipoproteïnen en fosfolipiden). Met name de proteïnen vormen voor membraandestillatie een uitdaging, omdat bekend is dat deze stoffen zich nagenoeg irreversibel kunnen binden aan oppervlakken en zodoende voor een goede bevochtiging van het oppervlak zorgen. Door deze stoffen kan

het membraan geleidelijk aan steeds meer worden bevochtigd, waardoor op termijn 'doorslag' optreedt. Doorslag betekent dat het membraan bij een of meerdere poriën volledig is bevochtigd en op die plekken gaat lekken. Dit gebeurt het eerst bij de grootste poriën. De kwaliteit van het geproduceerde destillaat neemt al sterk af bij een klein aantal lekjes. Doorslag is uiteraard onwenselijk indien destillaat van een hoge kwaliteit wordt nagestreefd. Doorslag kan tijdens de testen gemakkelijk worden vastgesteld door een kleine hoeveelheid zout aan het water toe te voegen en de geleidbaarheid van het destillaat te meten.

## Resultaten

Uit een screening in het laboratorium bleek dat standaard membranen niet voldoende lang bestand zijn tegen bevochtiging door diverse oplossingen met 0,5% oppervlakreactieve stof. Dit bleek uit de geleidelijk toenemende geleidbaarheid van het distillaat bij drie verschillende, commercieel verkrijgbare membranen. Hieruit kan worden geconcludeerd dat geleidelijk aan steeds meer poriekanaaltjes worden bevochtigd. Er is ook een gemodificeerd membraan getest; de modificatie was gericht op het vergroten van de hydrofobiciteit van het membraanoppervlak. Dit membraan bleek tijdens de looptijd van de testen niet door te slaan. Met dit gemodificeerde membraan is op ware grootte een testopstelling gebouwd (zie foto), waarmee eerst in het laboratorium en later bij de rwzi te Deventer is getest.

Principle of Memstill-process



Het water komt de module binnen via een condensorkanaal en wordt gedurende zijn weg naar de uitgang langzaam opgewarmd door condenserend water aan de andere zijde van de condensor. Het water kan daarbij verwarmd worden tot 85°C. Hogere temperaturen kunnen de vormstabiliteit van de module aantasten, die nagenoeg volledig uit kunststoffen bestaat, terwijl een hoge temperatuur (boven 95°C) ook de noodzaak van een drukproces oplevert.

In de figuur is als voorbeeld 75°C gehanteerd. Het voorverwarmde water wordt vervolgens met warmte uit een industrieel proces, zonneboiler of een vergister enkele graden verder opgewarmd (2 tot 5°C is al voldoende), waarna het in tegenstroom weer door de Memstill-module wordt gevoerd. Het gaat dan door een membraankanaal. Het temperatuurverschil met het condensorkanaal zorgt ervoor dat het water verdampt, als damp door het membraan gaat en vervolgens op het condensoroppervlak condenseert. Het destillaat is het product en wordt zo snel mogelijk afgevoerd om te voorkomen dat deze een extra weerstand voor het warmte-transport gaat vormen. Het restant van het water blijft achter in het membraankanaal en koelt door de verdamping af tot slechts enkele graden boven de oorspronkelijke temperatuur van de ingaande waterstroom. Beide waterstromen in de module zijn feitelijk in tegenstroom met elkaar.

De opbrengst aan destillaat van één dergelijke cyclus is maximaal twaalf procent van de influentstroom, maar door warmteverliezen in de praktijk circa tien procent. Voor een hogere opbrengst dient het water het proces meerdere keren te doorlopen. Ook is het mogelijk tijdens het verdampingsproces extra warmte aan de module toe te voegen door een extra, warmteuitwisselend kanaal in de module in te bouwen. Afhankelijk van de condities kan dan een veel hogere opbrengst worden verkregen.

Afbeelding 1 laat de resultaten zien van de praktijktest met het gemodificeerde membraan. De eerste 1300 uur vond het onderzoek in het laboratorium plaats, waarbij onder andere de zuiveloplossing is gebruikt. Vervolgens is de installatie een maand niet gebruikt en vanaf uur 1970 is de installatie in gebruik genomen bij de rwzi te Deventer. De installatie was in Deventer geautomatiseerd en volcontinue in dienst, met een wekelijkse controle ter plaatse.

In de grafiek is de relatie tussen stromingssnelheid en specifieke flux duidelijk zichtbaar. Die komt overeen met gangbare theorieën voor membraandistillatie. De afname van de vloeistofsnelheid is te wijten aan een verstopping van een voorfilter (100 µm) met zevend slijb; dit filter werd gebruikt als zekerheidsfilter en was niet bedoeld om grote hoeveelheden vaste stof af te scheiden. De slijbconcentratie van het rwzi-effluent neemt tijdens een regenachtige periode sterk toe als gevolg van overstromende buffertanks, waardoor het filter vrij snel met vlokjes verstopt. Periodieke vervanging of reiniging van het voorfilter liet de vloeistofsnelheid echter weer toenemen en de flux herstellen.

Het ingenomen rwzi-effluent had een geleidbaarheid van 947 µS/cm. Uit het feit dat de geleidbaarheid van het destillaat snel afnam van 50 naar 19,5 µS/cm (gestart werd namelijk met kraanwater in het meetvat voor het destillaat) en daarna gedurende ruim 2500 uur vrijwel constant bleef, kan worden afgeleid dat het membraan geen doorslagvertoonde. Circa 98 procent van de geleidbaarheid blijkt met dit membraan te worden verwijderd. Na 2850 uur (januari 2008) is de kwaliteit van zowel het ingaande als het uitgaande water bepaald door Waterschap Groot Salland (zie voor de resultaten de tabel). Chloride blijkt voor 99,4 procent te worden verwijderd.

Hoewel de zoutverwijdering goed te noemen is, ook in vergelijking met omgekeerde osmose, is de verwijdering minder goed dan in eerdere onderzoeken met Memstill door TNO is vastgesteld. Waarschijnlijk blijft de kwaliteit

van het gemodificeerde membraanmateriaal achter bij die van de standaard membranen voor Memstill, met name door de aanwezigheid van een klein aantal microlekjes. De geleidbaarheid neemt minder sterk af dan de zoutverwijdering. Dit is het gevolg van stoffen die gemakkelijk vervluchtigen en vervolgens in het destillaat dissociëren. Ammoniak en vluchtige carbonzuren zijn hiervan belangrijke voorbeelden. Ammonium blijkt inderdaad te worden teruggevonden in het destillaat (zie de tabel).

In principe is de productwaterkwaliteit bij membraandistillatie bijzonder goed, mits het membraan geen microlekjes bevat en er weinig vluchtige stoffen aanwezig zijn. Het is dan vergelijkbaar met gedestilleerd water en zonder verdere behandeling bijvoorbeeld als ketelvoedingswater te gebruiken. Het destillaat is echter niet gegarandeerd vrij van micro-organismen (ook als er geen microlekjes zijn) en dient desgewenst een nabehandeling te krijgen, bijvoorbeeld met UV.

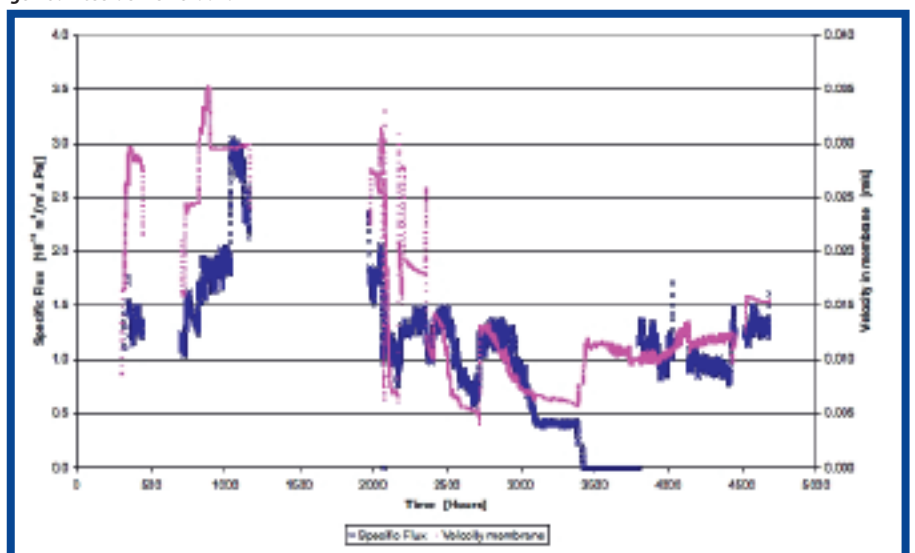
De aanwezigheid van eventuele microlekjes kan overigens eenvoudig *on-line* worden bewaakt met een geleidbaarheidsmeting.

**Gewenste verdere ontwikkeling**

Conclusie uit het onderzoek is dat de levensduur van conventionele membranen voor membraandistillatie sterk verkort wordt door de aanwezigheid van (relatief hoge concentraties) oppervlakteactieve stoffen. Membraanmodificatie kan de bevochtiging van het membraan echter langdurig uitstellen.

Als alternatief voor een membraanmodificatie kan een voorbehandeling op het ingaande water worden toegepast, gericht op de verwijdering van de oppervlakteactieve stoffen. Te denken valt daarbij aan een schuimscheidingsstap waarbij deze stoffen preferent worden verwijderd. Een combinatie van ontgassing en schuimscheiding kan voordelig zijn, omdat uit eerder onderzoek bekend is dat ontgassing de prestaties van Memstill doet verbeteren<sup>1)</sup>.

Afb. 1: Lineaire stroomsnelheid door de module en de specifieke flux, bepaald in de praktijkopstelling met het gemodificeerde membraan.





**Opstelling met een gemodificeerd membraan voor membraandestillatie van afvalwater.**

**De kwaliteit van de waterstromen (in mg/l).**

parameter	toevoer (rwzi-effluent)	destillaat
CZV	30	< 10
BOD5	< 2	< 2
ammonium	0,84	0,52
NO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>	7,3	< 0,05
orthofosfaat	0,55	< 0,01
totaalfosfaat	0,71	< 0,04
chloride	170	1

Daarnaast blijkt uit het onderzoek dat het gebruikte, gemodificeerde membraan een zeer beperkt aantal microlekjes vertoont, die mogelijk het gevolg zijn van de kleine imperfecties van het oorspronkelijke materiaal of van de modifierende behandeling zelf.

Nader onderzoek, waarvoor samenwerking met leveranciers wordt gevraagd, zou beide aspecten kunnen verhelderen en oplossingen kunnen aandragen. Daarmee kan in de toekomst de toepassing van Memstill op minder schone stromen, zoals

afvalwater, een zeer reële en kansrijke optie worden.

Het effect van zwevende stof is nog niet voldoende bekend met dit onderzoek. Het voorfilter verwijderde het zwevende slib namelijk effectief. In nader onderzoek kan ook deze potentiële beperking beter worden onderzocht, door met -qua bezinkgedrag en deeltjesgrootte- goed gedefinieerde stoffen te werken.

#### LITERATUUR

- 1) Jansen A., J. Assink, J. Hanemaaijer en J. van Medevoort (2010). Membrane distillation - producing high quality water from saline streams by deploying waste heat. Publicatie in voorbereiding voor J. Membr Sc.