



David de Ridder, Kiwa Water Research

Bas Heijman, Kiwa Water Research / TU Delft

Jan Hofman, Kiwa Water Research / Waternet

# Keramische membranen bieden nieuwe mogelijkheden in de drinkwaterproductie

**Naast polymere membranen worden nu ook keramische membranen steeds interessanter voor de drinkwaterproductie. Met deze membranen kan een flux tot 400 l/m<sup>2</sup> per uur worden behaald; vanwege hun grote mechanische sterkte en chemische resistentie zijn ze onderhoudsarm en gemakkelijk te reinigen. Bij de drinkwaterproductie worden keramische microfiltratiemembranen nu al ingezet voor directe zuivering van oppervlaktewater. In de toekomst is gebruik voor behandeling van concentraat of spoelwater mogelijk, of in een proces dat filtratie en geavanceerde oxidatie combineert. Keramische nanofiltratie kan een aantrekkelijke algemene zuiveringsstap vormen, maar daarvoor is eerst verder onderzoek nodig naar de efficiëntie van deze membranen. Ook moeten de kosten voor keramische ultra- en nanofiltratiemembranen nog verder dalen om toepassing bij drinkwaterproductie financieel aantrekkelijk te maken.**

**M**embraanfiltratie is een veelvuldig toegepast concept in de drinkwaterproductie, dat mogelijkheden biedt voor onder meer verwijdering van deeltjes of zouten en voor desinfectie. Hiervoor worden vaak polymere membranen gebruikt, maar die hebben enkele nadelen: om membraanvervuiling te kunnen beheersen, is een goede voorzuivering noodzakelijk en membraanbreuk komt regelmatig voor, omdat de mechanische sterkte van polymere beperkt is. Keramische membranen hebben deze nadelen niet en kunnen een aantrekkelijk alternatief zijn voor polymere membranen en zelfs toepassingsmogelijkheden bieden waarvoor polymere membranen ontoereikend zijn.

Keramische membranen worden geproduceerd uit anorganische materialen. Dit levert membranen op met specifieke eigenschappen: hoge mechanische sterkte (tot 90 bar breekdruk), hoge chemische resistentie (inzetbaar bij pH 1-14), hitteresistent (inzetbaar bij 100-400°C), lange levensduur van meer dan 15 jaar, hoge selectiviteit en hoge permeabiliteit.

## Voordelen in reiniging en bedrijfsvoering

Keramische membranen kunnen intensief

worden gereinigd. Hun hoge chemische resistentie laat gebruik van agressieve reinigingschemicaliën toe en hun hoge mechanische sterkte maakt ze bestand tegen spoelen met hoge druk. Bovendien kan de reiniging worden uitgevoerd met minimale waterverliezen; een recovery van 99 procent is mogelijk.

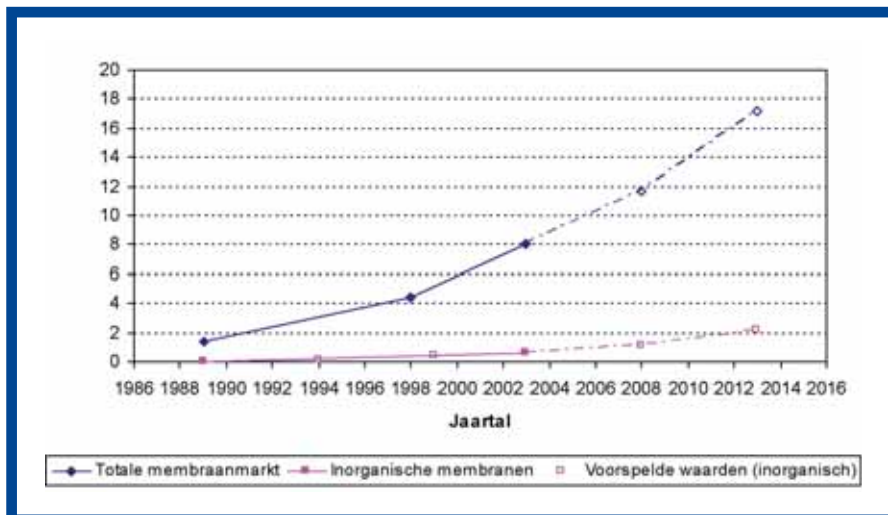
Tenslotte is bedrijfsvoering bij een hoge flux mogelijk. Bij behandeling van opper-

vlaktewater met microfiltratie is dit typisch 50-400 l/m<sup>2</sup>\*h. Vergeleken met polymere membranen, met een maximale flux rond 100 l/m<sup>2</sup>\*h, is met keramische membranen minder membraanoppervlakte nodig.

## Kosten

Marktonderzoek gebaseerd op gegevens tot 2003 laat zien dat zowel de totale membraanmarkt als de markt voor

Afb. 1: Omvang membraanmarkt 1989-2003.





De drinkwaterzuiveringsinstallatie in Oshio.

keramische membranen groeit. In 2003 ging ongeveer acht miljard dollar om in de totale membraanmarkt. Toen is een jaarlijkse groei van acht procent voorspeld<sup>8)</sup>. De markt voor keramische membranen had een omvang van 0,6 miljard dollar (zeven procent van de totale markt). De verwachting is dat deze markt met circa 14 procent groeit (zie afbeelding 1).

De belangrijkste reden dat keramische membranen nog niet op grotere schaal worden toegepast, is hun prijs. Keramische membranen kosten 700 tot 1000 euro per vierkante meter; de kosten voor polymere membranen liggen rond de 50 euro per vierkante meter. Sinds de leverancier van keramische microfiltratiemembranen zijn productie automatiseerde, is het mogelijk keramische membranen aan te bieden voor 80 tot 100 euro per vierkante meter. Dit maakt toepassing van keramische membranen voor grootschalige drinkwaterproductie concurrerend met polymere membranen. De aanschafkosten voor keramische membranen zijn weliswaar nog een factor 1,6 hoger, maar omdat een hogere flux kan worden toegepast, is minder membraanoppervlak nodig. Ook zijn de kosten voor onderhoud, vervanging en reiniging (vooral watergebruik) lager. De totale exploitatiekosten van een keramische installatie zijn vergelijkbaar met een polymere installatie<sup>5)</sup>.

### Industriële toepassingen

Keramische membranen worden toegepast voor een breed palet van kleinschalige industriële toepassingen, onder procescondities die toepassing van polymere membranen onmogelijk maken. Keramische membranen maken ook directe behandeling van waterstromen met hoge temperatuur mogelijk, zoals koelwater in de metaalindustrie. Keramische membranen zijn geschikt voor behandeling van zeer agressief afvalwater uit de textielindustrie, met een

sterk wisselende waterkwaliteit. Ook kunnen keramische membranen worden ingezet bij sterk vervuulende toepassingen, zoals behandeling van afvalwater uit de pulp- en papierindustrie of olierijk afvalwater in de scheepvaart.

### Toepassing bij drinkwaterproductie

In de drinkwaterproductie worden keramische membranen nog beperkt ingezet. Japan heeft slechts enkele tientallen productielocaties waar oppervlaktewater wordt behandeld. In Oshio (Fukui, Japan) is in december 2006's werelds grootste drinkwaterzuiveringsinstallatie waarbij keramische membranen worden toegepast, in bedrijf genomen<sup>7)</sup>. De capaciteit van deze installatie bedraagt 1.600 kubieke meter per uur en de flux is gemiddeld 69 l/m<sup>2</sup> per uur. Het geïnstalleerde membraanoppervlak is 27.000 vierkante meter. Na coagulatie en (periodiek) poederkooldosering wordt het water behandeld met keramische microfiltratie. Specifiek voor deze installatie was onder meer de eis dat ook bij hoge troebelheid van het te behandelen water een stabiele operatie moet worden bereikt. Daarnaast was het nodig de drukopbouw over het membraan te beperken die ontstaat door onvolledige vuiluitspoeling. Tijdens een testperiode van één jaar bleek dat aan beide eisen kon worden voldaan.

### Materialen

Bij de productie van keramische membranen worden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> en SiO<sub>2</sub> het meest gebruikt. Hierbij kan  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> toegepast alleen worden toegepast voor productie van membranen met poriediameters tot ~80 nm. Om kleinere poriediameters te krijgen, kan daarop een filterlaag van  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> of SiO<sub>2</sub> worden aangebracht. De materiaalkeuze heeft effect op de membraanlading. Bij een neutrale pH heeft Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> een licht positieve lading, zijn TiO<sub>2</sub> en ZrO<sub>2</sub> licht negatief geladen en is SiO<sub>2</sub> sterk negatief geladen. Aangetoond is dat

membraanlading effect heeft op zoutretentie<sup>3)</sup>. Daarnaast kan de membraanlading ook de membraanvervuiling beïnvloeden, hiernaar is nog aanvullend onderzoek nodig.

### Concepten in ontwikkeling

Van diverse mogelijkheden worden de effectiviteit en de bijbehorende membraaneigenschappen bekeken. Zo kunnen hybride polymeer/keramische membranen worden toegepast voor adsorptie van microverontreinigingen<sup>1)</sup>. Ook kan membraanvervuiling worden beperkt door een polymere laag aan te brengen die het membraanoppervlak hydrofoob maakt<sup>9)</sup>.

Door een combinatie met zeolieten is naast membraanfiltratie ook adsorptie te realiseren<sup>4)</sup>. Met diatomeeën als basismateriaal kunnen zeer poreuze membranen worden geproduceerd, waarmee een hoge flux kan worden bereikt<sup>11)</sup>.

Een andere optie die wordt onderzocht is de combinatie van filtratie met geavanceerde oxidatie door een TiO<sub>2</sub>-membraan met UV-licht te bestralen. De eerste experimenten geven echter aan dat dit proces niet effectief lijkt te zijn en dat UV-licht schade aan membranen veroorzaakt<sup>12),14)</sup>.

### Ontwikkelingen in membraanreiniging

Ook wat betreft reiniging van membranen staan de ontwikkelingen niet stil. Effectieve membraanreiniging kan bijvoorbeeld worden bereikt door terug te spoelen met aparte water- en luchtspoeling<sup>7)</sup> of door toevoeging van HCl en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>10)</sup>. Verdere optimalisatie van deze reinigingsmethoden is mogelijk.

Onderzoek naar continue reinigingsmethoden richt zich onder meer op zeer frequente (elke vijf tot tien seconden) en kortstondige waterspoelingen. Deze techniek wordt aangeduid als 'backpulse'. De eerste resultaten geven aan dat deze techniek effectief kan zijn<sup>13)</sup>. Ook ultrasone trillingen kunnen worden gebruikt voor continue deeltjesverwijdering. Deze techniek lijkt echter niet geschikt voor verwijdering van deeltjes met diameters <0,16  $\mu$ m, zoals zich ophopen bij ultrafiltratie- en nanofiltratiemembranen<sup>2)</sup>. Ook is niet bekend wat de langetermijneffecten op de membraanintegriteit zijn. Overigens zijn zowel backpulse als ultrasone trillingen, technieken die alleen geschikt zijn bij cross-flow bedrijfsvoering.

### Toekomstmogelijkheden

Keramische microfiltratiemembranen zijn effectief te reinigen en zijn hierdoor geschikt om ingezet te worden voor behandeling van relatief vervuulende stromen, bijvoorbeeld bij de behandeling van concentraat en spelwater, maar ook bij directe behandeling van oppervlaktewater zonder de conventionele voorzuiveringsstappen als flocculatie, sedimentatie en snelfiltratie. Keramische microfiltratiemembranen zijn een goed alternatief voor polymere membranen, waarbij een compacte en robuuste zuivering tegen vergelijkbare exploitatiekosten kan worden gerealiseerd<sup>5)</sup>. Dit type membranen kan al op korte termijn worden toegepast bij drinkwaterproductie. De virusverwijdering met coagulatie en



Op 24 september vond bij Kiwa Water Research een workshop plaats over keramische membranen, in het kader van het Europese project TECHNEAU. Ook IWA ondersteunde de workshop. De bijeenkomst werd bezocht door 72 deelnemers uit tien landen, voornamelijk uit Europa. Enkele hoogtepunten:

#### Humuszuren en optimale coagulatie condities

Maria Kennedy (UNESCO-IHE) liet zien dat keramische membranen voornamelijk worden vervuild door humuszuren, terwijl eerder was aangetoond dat polymere membranen voornamelijk worden vervuild door biopolymeren. Ook liet ze zien dat coagulatie voor microfiltratie andere optimale condities (pH, dosering, GT-waarden) kent dan conventionele coagulatie. Optimale filtratie-eigenschappen voor de vlokken worden dan een aanvullend criterium voor de coagulatie, naast doelen als virusverwijdering, DOC-verwijdering en het tegengaan van blijvende vervuiling.

#### Submicron poederkool

Professor Matsui van de Hokkaido University presenteerde een onderzoek naar de combinatie poederkool en keramische microfiltratie. Deze combinatie is al bekend bij polymere membranen, maar geeft daar vaak ook juist aanleiding tot vervuiling doordat de poederkool op het membraanoppervlak blijft kleven. Bij keramische membranen blijft de poederkool minder plakken, waarschijnlijk onder meer door de hoge backwashflux. Matsui gebruikte extra fijn gemalen poederkool (< 1 micron) en bereikte daarmee veel betere verwijderingsresultaten van geur-

en smaakstoffen en veel minder blijvende vervuiling van de keramische membranen.

#### Oppervlaktewaterzuivering

Veolia Water (Klaus Hagen) heeft een proefinstallatie waarmee de directe zuivering van oppervlaktewater met keramische nanofiltratie wordt uitgetest. Doelstelling is om troebelheid, hardheid, kleur, pathogenen en microverontreinigingen in één stap te verwijderen. De pilot werkt naar behoren, maar de keramische nanofiltratiemembranen zijn nog te duur voor grootschalige toepassingen (circa 1.500 euro per vierkante meter). Ook heeft Veolia een nooddrinkwatervoorziening gebaseerd op keramische microfiltratie.

#### Kosten keramische microfiltratie concurrerend

Vitens (Doeke Schippers) en IWW (Stephan Panglish) hebben afzonderlijk pilotonderzoek uitgevoerd met oppervlaktewater uit het Twentekanaal en de Duitse Ruhr. In Duitsland werd polyaluminiumchloride als vlokmiddel gebruikt en in Nederland ijzerchloride. Aangetoond werd dat hoge fluxen haalbaar zijn met alleen een eenvoudige coagulatiestap als voorbehandeling. Uit beide onderzoeken blijkt dat op dit moment keramische microfiltratie concurrerend is met polymere ultra- en microfiltratie. Panglish legt bovendien de nadruk op het belang van een hoge recovery bij de keramische membranen ten opzichte van polymere membranen. Aan de verwerking en lozing van spoelwater zijn kosten verbonden en bij een hogere recovery zijn deze kosten lager. Als deze kosten ook in de berekening wordt meegenomen is keramische

microfiltratie goedkoper dan polymere micro- of ultrafiltratie (zie afbeelding 2).

#### Spoelwaterzuivering met stabiele bedrijfsvoering

Uwe Muller (TZW) heeft pilotonderzoek verricht naar de zuivering van terugspoelwater van snelfilters. Een opvallend onderzoeksresultaat is dat bij behandeling van spoelwater een stabilere bedrijfsvoering kan worden behaald dan wanneer filterinfluent wordt behandeld. Dit wordt toegeschreven aan verschillen in vervuilmingsmechanismen. Bij spoelwater kan deeltjesafvang plaatsvinden in een koeklaag op het membraanoppervlak, die door de hoge deeltjesconcentratie snel wordt gevormd en bij spoeling ook eenvoudig is te verwijderen. Bij behandeling van filterinfluent worden de deeltjes ook in het membraan afgevangen, zodat ze lastiger te verwijderen zijn tijdens het spoelen. Verder komt hij tot de conclusie dat niet alle problemen worden opgelost door het simpelweg veranderen van het membraanmateriaal. Meer onderzoek naar de implementatie van keramische microfiltratie is volgens hem nodig om de waarde volledig te kunnen inschatten.

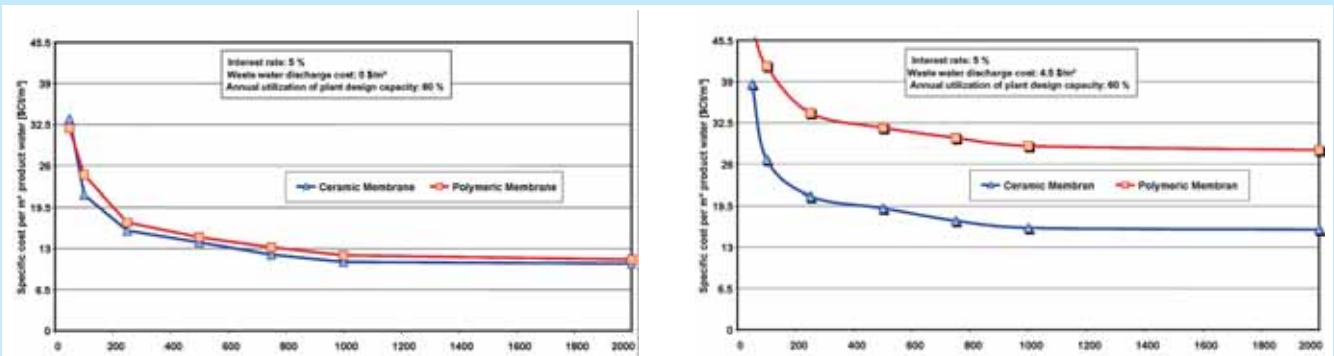
#### Optimalisatie met S:SCAN

Thomas Meyn is een promovendus van NTNU (Trondheim) en doet onderzoek naar kleur/DOC-verwijdering met coagulatie/keramische microfiltratie. Door middel van online DOC-metingen met de S:SCAN kunnen snelle resultaten worden geboekt bij de optimalisatie van de coagulatie/microfiltratie. Dosering van ijzer en aluminium en de pH zijn op deze manier geoptimaliseerd.

#### Gas-water-contactor

Henrik Raeder van SINTEF onderzoekt het WaterCatox-proces, waarbij het keramische membraan dient als gas-water-contactor. Bovendien is een katalysator op de membraanwand aangebracht. Het water wordt dus niet door de membraanwand heen geperst, maar stroomt slechts langs het membraan. Aan de permeaatkant wordt een gas (zuurstof of ozon) geperst, zodanig dat het vlak bij de scheidende laag met de katalysator komt. Verontreinigingen die op de katalysator adsorberen, worden heel efficiënt geoxideerd. De vraag is of polaire microverontreinigingen ook adsorberen en geoxideerd worden.

Afb. 2: Kostenvergelijking van IWW van keramische en polymere membranen met en zonder de kosten van spoelwaterbehandeling.



keramische microfiltratie is goed<sup>5)</sup>. Als echter een absolute barrière voor virussen is vereist, zoals bijvoorbeeld voor opwerking van het effluent van afvalwaterzuiveringsinstallaties tot drinkwater, dan kan keramische ultrafiltratie worden toegepast.

Keramische nanofiltratiemembranen vormen een interessante optie voor een algemene zuiveringsstap die verwijdering van deeltjes, hardheid, virussen en microverontreinigingen verzorgt. Met keramische nanofiltratie is het mogelijk een hogere flux te gebruiken, wat een compactere installatie mogelijk maakt dan bij polymere nanofiltratie. Membranefouling is goed te beheersen, omdat de membranen intensief kunnen worden gereinigd en een minder uitgebreide voorzuivering noodzakelijk is. Tenslotte zou keramische nanofiltratie kunnen worden gecombineerd met ozonbehandeling of geavanceerde oxidatie, om de AOC te verwijderen die tijdens dit proces wordt gevormd. Polymere membranen zijn ongeschikt voor toepassing in een zo sterk oxidatieve omgeving. Verder onderzoek naar de effectiviteit van keramische nanofiltratiemembranen en naar de bedrijfsflux die kan worden gehaald, is nog noodzakelijk. Verder is de prijs van ultra- en nanofiltratiemembranen nog te hoog voor toepassing bij productie van drinkwater.

#### LITERATUUR

- 1) Allabashi R., M. Arkas, G. Hörmann en D. Tsiourvas (2006). Removal of some organic pollutants in water employing ceramic membranes impregnated with cross-linked silylated dendritic and cyclodextrin polymers. *Water Research*, jaargang 41, nummer 2, pag. 476-486.
- 2) Chen D., L. Weavers en H. Walker (2006). Ultrasonic control of ceramic membrane fouling: Effect of particle characteristics. *Water Research*, jaargang 40, nummer 4, pag. 840-850.
- 3) Combe C., C. Guizard, P. Aimar en V. Sanchez (1997). Experimental determination of four characteristics used to predict the retention of a ceramic nanofiltration membrane. *Journal of membrane science*, jaargang 129, pag. 147-260.
- 4) Dong Y., S. Chen, X. Zhang, J. Yang, X. Liu en G. Meng (2006). Fabrication and characterization of low cost tubular mineral-based ceramic membranes for micro-filtration from natural zeolite. *Journal of membrane science*, jaargang 281, nummers 1-2, pag. 592-599.
- 5) Heijman S. en S. Bakker (2007). Ceramic microfiltration as the first treatment step in direct surface treatment. *Rapport Techneau*.
- 6) Heijman S. (2007). *Bundel van de 'Workshop on ceramic membranes' op 24 september. BTO-rapport 2007.41.*
- 7) Kanaya S., S. Fujiura, Y. Tomita en H. Yonekawa (2007). The world largest ceramic membrane drinking water treatment plant. *AWWA conference on membrane technology*, Tampa (VS).
- 8) Meinema H., R. Dirrix, H. Brinkman, R. Terpstra, J. Jekerle en P. Kösters (2005). Ceramic membranes for gas separation - recent developments and state of the art. *Interceram*, jaargang 54, pag. 86-91.
- 9) Nomura T., T. Fujii en M. Suzuki (1997). Application of the ceramic membrane with hydrophobic skin layer to separation of activated sludge. *Water science & technology*, jaargang 35, nummer 8, pag. 137-144.
- 10) Schippers D., S. Heijman en S. Bakker (2006). Oppervlaktewaterzuivering door middel van keramische membranen. *H<sub>2</sub>O nummer 14/15*, pag. 45-48.
- 11) Sui X. en X. Huang (2003). The characterization and water purification behavior of gradient ceramic membranes. *Separation and purification technology*, jaargang 32, nummers 1-3, pag. 73-79.
- 12) Tsuru T. (2001). Inorganic porous membranes for liquid phase separation. *Separation and purification methods*, jaargang 30, nummer 2, pag. 191-220.
- 13) Wenten I. (2002). Development in membrane science and its applications. *Membrane science and technology*, jaargang 24, pag. 1009-1024.
- 14) Zhang H., X. Quan, S. Chen, H. Zhao en Y. Zhao (2006). Fabrication of photocatalytic membrane and evaluation its efficiency in removal of organic pollutants from water. *Separation and purification technology*, jaargang 50, pag. 147-155.