



Ron Jong, Vitens

Jan-Willem Bil, Waterschap Rijn en IJssel

Irma Steemers-Rijkse, Holland Novochem

Maarten Nederlof, Vitens

Nieuw type antiscalant voor membraanfiltratie Dinxperlo

Het drinkwaterproductiebedrijf Dinxperlo van Vitens wordt momenteel uitgebreid met een membraanfiltratiestap. Het bij membraanfiltratie vrijkomende concentraat wordt geloosd op oppervlaktewater. Bij toepassing van anti-scalants op fosfaatbasis kon niet aan de lozingsnorm voor P-totaal worden voldaan. Daarom is een nieuw type antiscalant onderzocht dat nagenoeg geen fosfor bevat. Op basis van de goede en langdurige werking tijdens proefinstallatie-onderzoek, het voldoen aan Kiwa-ATA-eisen en de prijs van het product, heeft Vitens besloten NovoPure 790 toe te gaan passen in Dinxperlo.

Het ondiepe grondwater van de winning Dinxperlo kenmerkt zich door een hoge hardheid, een hoog sulfaatgehalte en de aanwezigheid van bestrijdingsmiddelen. De bestaande zuivering met als zuiveringsstappen ondergrondse ontijzering, beluchting en droogfiltratie was niet in staat om deze parameters te verlagen. Toen mecoprop in 2002 tot boven de norm van het Waterleidingbesluit steeg, is aanvullend een tijdelijke actieve koolinstallatie geplaatst, die het filtraat van de snelfilters ontdoet van bestrijdingsmiddelen. In 2004 is besloten de zuivering uit te breiden met een membraanfiltratie voor het gecombineerd verwijderen van hardheid, sulfaat en bestrijdingsmiddelen, met als doel het geproduceerde drinkwater te laten voldoen aan de streefwaarden van Vitens (zie tabel 1). Het permeaat wordt gemengd met water, dat het drinkwaterbedrijf inkoop van het water- en energiebedrijf uit Bocholt (D.).

Opzet nieuwe zuivering

In tegenstelling tot een aantal andere winningen van Vitens waar membraanfiltratie is geïnstalleerd, is het gewonnen grondwater van productiebedrijf Dinxperlo niet anaëroob. Hier wordt namelijk ondergrondse ontijzering toegepast, waarbij op vaste tijden snelfiltraat wordt geïnjecteerd in de putten. Het puttenveld van Dinxperlo bestaat uit vijf putten van 140 kubieke meter per uur, waarvan er vier gebruikt kunnen worden tijdens regulier bedrijf van de zuivering en één als injectieput.

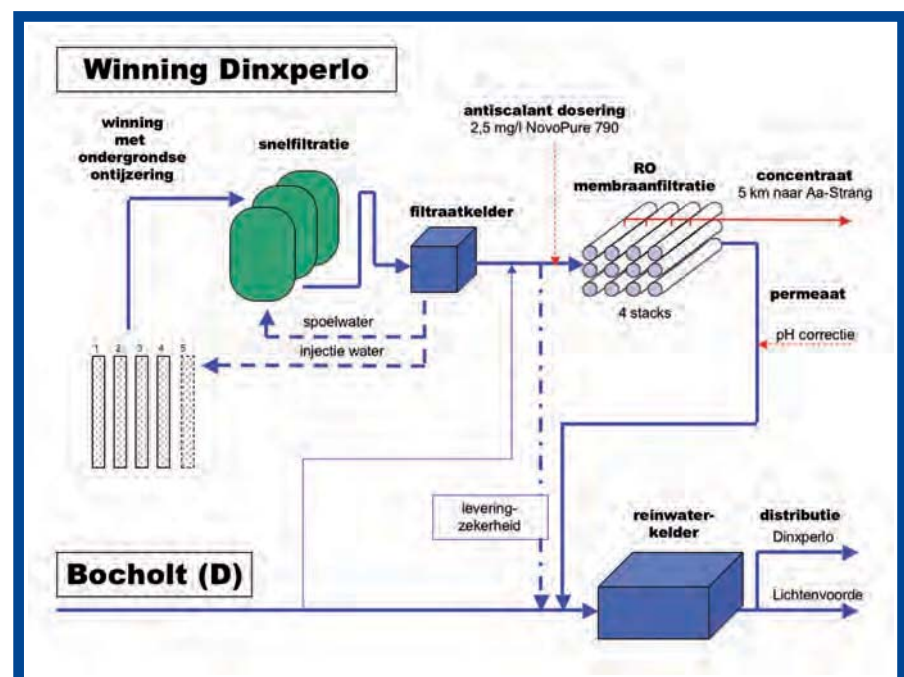
De bestaande zuivering (drie dubbellaags

snelfilters) blijft in bedrijf en wordt tijdens de nieuwbouw omgebouwd tot voorzuivering van de membraanfiltratie. Hierbij krijgt de oude reinwaterkelder de functie van filtraatkelder.

Het snelfiltraat wordt na het passeren van kaarsenfilters aangeboden aan de vier omgekeerde osmose-installaties, waarbij de maximale capaciteit van de voeding

400 kubieke meter per uur bedraagt. De permeaatproductie is dan 320 kubieke meter per uur bij een recovery van 80 procent. Het zoutarme permeaat zal vervolgens met 230 kubieke meter water uit Bocholt worden opgemengd tot de gewenste eindhardheid van 1,0 mmol/l. Na een pH-correctie met natronloog wordt het water opgeslagen in de reinwaterkelder, waaruit het gedistribueerd wordt in de leveringsgebieden Dinxperlo en

Afb. 1: Schematische weergave waterstromen Dinxperlo



Lichtenvoorde (zie afbeelding 1). In het kader van de leveringszekerheid kan bij falen van de membraanfiltratie snelfiltraat direct naar de reinwaterkelder worden gepompt.

Voorafgaand aan het ontwerp van een definitieve installatie is proefinstallatie-onderzoek uitgevoerd. Hierbij zijn diverse membranen en antiscalants onderzocht. De grootste uitdaging bij de realisatie vormde echter het vinden van een bestemming van het membraanconcentraat.

Het concentraat

Kenmerkend voor membraanfiltratie is het vrijkomen van een waterstroom waarin de verwijderde stoffen geconcentreerd aanwezig zijn. De samenstelling van het concentraat is weergegeven in tabel 1. Opvallend is dat het concentraat geen ijzer en mangaan bevat, doordat de omgekeerde osmose met snelfiltraat gevoed wordt. Het concentraat bevat hoge concentraties sulfaat en in eerste instantie ook hoge gehalten aan nitraat. Voor Vitens was lozing van het membraanconcentraat op oppervlaktewater de meeste reële oplossing van het concentraatprobleem. Vitens kwam tot deze conclusie aan de hand van de handreiking lozing membraanconcentraten van het CIW¹⁾. In een vroeg stadium is overleg geweest met Waterschap Rijn en IJssel, waarbij de plannen voor Dinxperlo en het vrijkomen van een concentraatstroom besproken zijn. Voor het lozen van membraanconcentraat op oppervlaktewater is een Wvo-vergunning vereist.

De mogelijke lozing van de concentraatstroom is met de immisietoets beoordeeld²⁾. Bij een lozing van het concentraat in de Aa-strang zouden nitraat, sulfaat en fosfaat (P-totaal) niet voldoen aan de toetsingswaarden.

Nitraat

Aan de nitraateis kan alleen worden voldaan door de nitraathoudende put niet in de reguliere bedrijfsvoering op te nemen. Deze zal alleen bij calamiteiten ingezet worden.

Sulfaat

Bij een nadere analyse blijkt sulfaat met name in de zomer een probleem te zijn, wanneer de afvoer van de Aa-strang laag is en het effect van een lozing relatief groot is. Om dit op te vangen, is een winter- en zomer-putschakeling geprogrammeerd. Zomers komen de putten met hoog sulfaatgehalte pas als laatste in bedrijf en 's winters is dit andersom.

Fosfaat

Voldoen aan de fosfaateis (< 1 mg/l P-totaal) was lastiger, doordat het grootste deel van het in het concentraat aanwezige P-totaal zou worden aangeleverd door toepassing van een fosfonaat-antiscalant (op basis van fosfonzuur). Fosfonaat-antiscalants zijn biologisch stabiel en hebben een werking die zich al jaren in de praktijk heeft bewezen. Dergelijke antiscalants worden veel bij Vitens gebruikt. In de meeste van die gevallen is het voldoen aan de P-totaalnorm echter geen aandachtspunt, doordat fosfaat in voldoende mate in de ontzijeringsfilters van de

concentraatbehandeling verwijderd wordt. Voor productiebedrijf Dinxperlo is in eerste instantie niet in een concentraatbehandeling voorzien, omdat het concentraat weinig ijzer bevat.

Toepassen van een alternatieve fosfaatarme antiscalant

Vitens is vervolgens een tweesporenonderzoek gestart naar het verlagen van het fosforgehalte in het concentraat: verwijderen van de fosfonaat antiscalant uit concentraat én het toepassen van een alternatieve fosfaatvrije antiscalant.

Verwijderen van de fosfonaat antiscalant uit concentraat

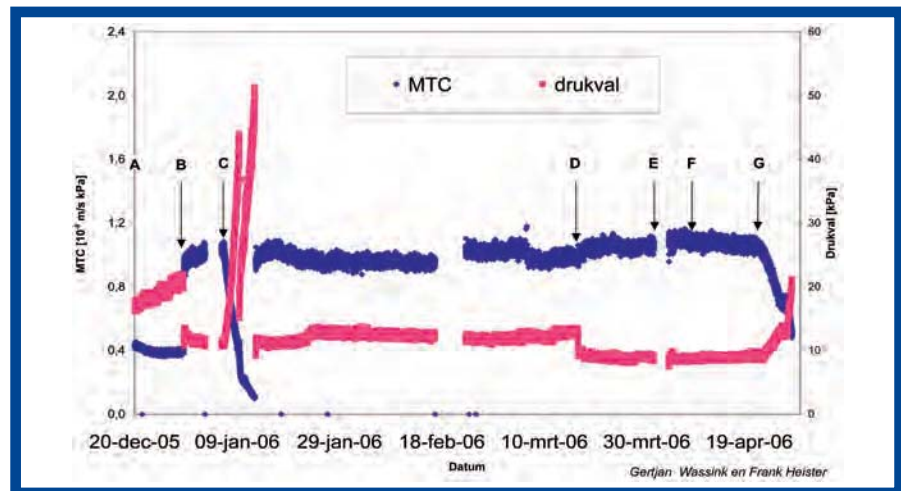
Uit een oriënterend (laboratorium)onderzoek kwam naar voren dat actieve koolfiltratie een mogelijk techniek is voor het verlagen van het gehalte P-totaal in het concentraat.

De actieve koolfiltratie dient dan wel bij het lozingspunt te worden geplaatst, zodat de vijf kilometer lange concentraatleiding vrij blijft van afzettingen (scaling). Het scenario zou dan als vorm krijgen: omgekeerde osmose met fosfonaat antiscalant en actieve koolfiltratie als concentraatbehandeling bij het lozingspunt. Behalve de extra kosten voor een concentraatbehandeling betekende dit ook (ongewenste) bouwactiviteiten in de nabijheid van het lozingspunt.

Toepassen van een alternatieve fosfaatarme antiscalant

Indien een fosfaatarme antiscalant toegepast wordt, is het ook niet nodig P-totaal uit het concentraat te verwijderen. De uitdaging was een antiscalant te vinden die én een goede werking had én bij het gebruik geen problemen met membraanvervuiling zou geven. Bovendien moest een dergelijk

Afb. 2: Genormaliseerde MTC en drukval tijdens het proefinstallatie-onderzoek.



Tabel 1. Waterkwaliteit en kwaliteitseisen.

parameter	Water leiding besluit	streef- waarde Vitens	gemiddeld ruw Dinxperlo	Bocholt	rein	concentraat
pH	7 - 9,5	7,8 - 8,3	7,2	7,7	8,1	8
DOC (mg/l)	-	-	1,7	3,2	1,3	10
EGV (mS/m)	-	-	67	67	30	335
ijzer (mg/l)	<0,1	0,05	0,06	<0,02	<0,02	
mangaan (mg/l)	<0,05	<0,01	0,41	<0,01	<0,01	
ammonium (mg/l)	<0,2	<0,05	0,08	<0,05	<0,05	
calcium (mg/l)	-	-	110	80	32	600
magnesium (mg/l)	-	-	10	10	4	45
totale hardheid (mmol/l)	1 - 2,5	1 - 1,7	3,2	2,4	1	16
sulfaat (mg/l)	-	-	114	129	50	520
SI	>-0,2	-0,2 - 0,3	-	0,2	0	1,74
corrosie-index	<1,5	<1	-	1,21	0,85	0,83
TACC 90 (mmol/l)	-	<0,6	-	0,56	0,16	7,48
bentazon	<0,1	beneden detectie- limiet	0,2	<0,1	<0,1	1,0
mecoprop	<0,1	beneden detectie- limiet	0,3	<0,05	<0,05	3,5



Proefinstallatie omgekeerde osmose te Dinxperlo

product voldoende biologisch afbreekbaar zijn en geen toxische eigenschappen hebben om het te kunnen toepassen in een drinkwaterzuivering en te kunnen lozen op oppervlaktewater. Naar aanleiding van een artikel in dit vaktijdschrift van Holland Novochem, waarin de toepassing van biologisch afbreekbare chemicaliën in koelsystemen beschreven wordt³⁾, is besloten het middel NovoPure (zie kader) bij wijze van proef toe te passen in de proefinstallatie te Dinxperlo.

Het middel is na lozing biologisch afbreekbaar. Dit brengt echter het gevaar voor biofouling in de membraaninstallatie met zich mee. Uit experimenten naar de groeipotentie, die bij Kiwa zijn uitgevoerd, bleek namelijk dat NovoPure 775 en 790 circa 4 µg AOC/mg antiscalant bevatten en een biomassaproductiepotentie (BPP) hebben van circa 0,6 ng ATP/mg antiscalant. Dit laatste is boven de door Kiwa als veilig geachte waarde van 0,1 ng ATP/mg.

Beleid Waterschap Rijn en IJssel

Op grond van artikel 1, eerste lid van de Wet verontreiniging oppervlaktewateren (Wvo), is het verboden om zonder vergunning afvalstoffen, verontreinigde of afvalstoffen, in welke vorm ook, in oppervlaktewater te brengen. De lozing van afvalwater (in dit geval het membraanconcentraat) op oppervlaktewater dient door de aanvrager gemotiveerd te worden en in detail te worden beschreven in een aanvraag Wvo-vergunning¹⁾.

Bij het gebruik van hulpstoffen is het voor een goede uitvoering van het waterkwaliteits-beleid noodzakelijk inzicht te hebben in de mate waarin de te lozen stoffen een potentieel gevaar vormen voor het aquatisch milieu. Door de CIW is in de nota 'Het beoordelen van stoffen en preparaten voor de uitvoering van het emissiebeleid van water' de algemene beoordelingsmethodiek (ABM) omschreven⁴⁾. Uit de beoordeling volgt een aanduiding waterbezwaarlijkheid en een gewenste saneringsinspanning van de aan het water toegevoegde stof.

Vervolgens zal de restlozing beoordeeld moeten worden aan de hand van de immissietoets, zoals deze is beschreven in de CIW-nota Emissie-Immissie²⁾. De immissietoets is een instrument in het kader van de Wvo-vergunningverlening dat zich richt op de beoordeling van de gevolgen van een specifieke lozing voor de waterkwaliteit na toepassing van de saneringsinspanning.

Met de immissietoets moet aan de volgende uitgangspunten worden voldaan:

- De lozing mag niet significant bijdragen aan het overschrijden van de kwaliteitsdoelstelling voor het watersysteem (water en waterbodem) waarop wordt geloosd. Een bijdrage wordt significant genoemd als deze gelijk of meer dan tien procent van het maximaal toelaatbaar risico (MTR) bijdraagt aan de concentratie van de stof in het ontvangende oppervlaktewater;
- De lozing mag binnen de mengzone niet leiden tot acuut toxische effecten voor waterorganismen. Het ernstig risiconiveau voor oppervlaktewater is hierbij als maat te gebruiken;
- De lozing mag binnen de mengzone niet leiden tot acuut toxische effecten voor sediment bewonende organismen. De interventiewaarde (en bij ontbreken hiervan het ernstig risiconiveau) voor sediment is hierbij als maat te gebruiken.

Bij een vergunningaanvraag dient de immissietoets door de aanvrager uitgevoerd te worden.

Resultaten onderzoek

Met een 4" proefinstallatie, bestaande uit een drukbuis met één membraanelement, is in Dinxperlo gedurende anderhalf jaar onderzoek verricht naar de toe te passen antiscalant. Gedurende een half jaar is 2,5 mg/l NovoPure 775 (later vervangen door NovoPure 790) gedoseerd. Het gebruikte membraan was van het type Hydranautics ESPA 4, de flux bedroeg 15,7 l/m².h (wat overeenkomt met de flux in het laatste element van de praktijkinstallatie) en de recovery 80 procent, bij een recirculatieverhouding van 10. De proef begon met een element dat tijdens een voorgaande proef ernstig vervuild was. In afbeelding 2 zijn de genormaliseerde massatransportcoëfficiënt (MTC) en drukval (van voeding naar concentraat) weergegeven.

De onderzoeksperiode kenmerkt zich door een stabiel beeld van MTC en drukval, waarbij de volgende gebeurtenissen uitgelicht worden:

- Bij de start met NP 775 op 19 december 2005 (dag 0) was het element ernstig vervuild na een voorgaande proef. De daling van de MTC zet zich niet voort en lijkt zelfs om te buigen, de drukval blijft nagenoeg constant (punt A in afbeelding 2);
- Op 29 december (dag 10) is het nog steeds vervuilde membraan gereinigd met 1,5 gewichtsprocent ascorbinezuur bij pH 2. De daarna nog waargenomen stijging van de MTC is mogelijk te danken aan het aan het middel toegeschreven vermogen om het membraan online te reinigen (B);
- Op dag 17 is de dosering van antiscalant uitgevallen en is de MTC als gevolg van scaling gedaald tot $0,1 \times 10^{-8}$ m/s.kPa. Ook nu was het membraan met ascorbinezuur goed te reinigen (C);
- Op 16 maart (dag 86) is een nieuw membraan geladen, zodat ook de stabiliteit van de retentie goed bekeken kon worden. Deze bleek stabiel te zijn (D);
- Op 31 maart (dag 101) is de spanning van de proefinstallatie uitgevallen als gevolg van een stroomstoring. Zonder spoelen heeft de installatie met geconcentreerd water gedurende circa drie dagen stilgestaan. Na opstart bleek dat deze langdurige stilstand geen enkele invloed had gehad op de MTC en drukval! (E);
- Op 6 april (dag 107) is NovoPure 775 vervangen door eenzelfde dosis NovoPure 790. De grondstoffen in dit laatste middel zijn met een hogere zuiverheid geproduceerd ten opzichte van NovoPure 775 (F);
- Tevens is op 6 april het gehalte ATP en AOC bij gebruik van NovoPure 775 gemeten. Het ATP-gehalte in de voeding voor antiscalantdosering bedroeg 4 ng/l en het AOC-gehalte 4,3 µg Ac-C/l. Het ATP-gehalte in het concentraat was 7 ng/l en het AOC-gehalte 21 µg Ac-C/l. Uit het lage ATP-gehalte in het concentraat blijkt dat nagenoeg geen biologische activiteit in het membraansysteem optrad, ondanks de aanwezigheid van AOC. De MTC en drukval gaven na een korte inlooperperiode van het membraan een stabiel beeld te zien;
- De laatste week (dag 121 t/m dag 128) van de onderzoeksperiode is de dosering verlaagd tot 1,5 mg/l. Dit gaf een daling

van de MTC en een verhoging van de drukval te zien. Een dosis van 1,5 mg/l NovoPure is in Dinxperlo bij 80 procent recovery te laag (G).

Besluit

Op basis van de aangereikte informatie heeft Waterschap Rijn en IJssel een vergunning afgegeven voor de lozing van onbehandeld concentraat met NP 790 op de Aa-strang. Op grond van het emissiebeleid water is een inspanningsverplichting opgenomen om onderzoek uit te voeren naar vermindering van het gehalte antiscalant in het

te lozen concentraat⁴). Nu de lozing van concentraat geregeld is kan Vitens eind dit jaar de membraanfiltratie in gebruik nemen, waarbij Novopure 790 als anti-scalant toegepast zal worden. Ondanks het feit dat geen membraanvervuiling is aangetoond tijdens het proefinstallatie-onderzoek, zal de membraanfiltratie in Dinxperlo intensief op membraanvervuiling (met name scaling en biofouling) gecontroleerd worden. Het alternatieve scenario met fosfonaat antiscalant en actieve kool concentraatbehandeling blijft Vitens achter de hand houden.

Literatuur

- 1) CIW (1999). Handreiking bij de lozing van membraanconcentraten.
- 2) CIW (2000). Emissie-immissie, prioritering van de bronnen en immissietoets.
- 3) Steemers-Rijkse I., E. Bijpost en B. Raske (2005). Duurzame waterbehandeling met biologisch afbreekbare chemicaliën. H₂O nr. 23, pag. 42.
- 4) CIW (2000). Het beoordelen van stoffen en preparaten voor de uitvoering van het emissiebeleid water.
- 5) Steemers-Rijkse I., R. Dilling en R. Tersteeg (2006). Duurzame waterbehandeling met biologisch afbreekbare chemicaliën. NPT procestechnologie nr. 2.



NovoPure

NovoPure van waterbehandelingspecialist Holland Novochem BV (HNC) is voortgekomen uit een gesubsidieerd onderzoeksproject dat HNC in samenwerking met Rohm and Haas heeft uitgevoerd voor koelwatersystemen. Hierbij is gekozen voor een duurzame oplossing met grondstoffen afkomstig uit de landbouw. Alle componenten zijn biologisch afbreekbaar. Bovendien is sprake van een laag fosfor- en stikstofgehalte, in tegenstelling tot de traditionele slecht afbreekbare additieven die opgebouwd zijn uit bijvoorbeeld fosfonaten of polyacrylaten. Deze stoffen zijn afgeleiden van aardgas of aardolie, accumuleren in het milieu en kunnen tot te hoge fosfaatlozingen leiden⁵). Vanuit de goede ervaringen die zijn opgedaan in koelwatersystemen, is de ontwikkeling met natuurlijke grondstoffen voortgezet door antiscalants te formuleren voor toepassing in membraansystemen. In samenwerking met Vitens resulteerde dit in het behandelingsprogramma NovoPure 790. Hiervoor is inmiddels een Kiwa-ATA-goedkeuring verkregen.