



Bas Heijman, Kiwa Water Research / TU Delft
Sheng Li, TU Delft

Is een nullozing voor nanofiltratie en omgekeerde osmose haalbaar?

In theorie bestaan drie oplossingen voor het concentraatprobleem: streven naar lage recoveries en dus een groter volume reststroom met lagere concentraties aan ionen, streven naar een zo hoog mogelijke recovery met behulp van anti-scalants en/of zuurdosering of streven naar een nullozing door juist hele hoge recoveries te halen en vervolgens het restant concentraat in te dampen. In dit artikel zal de laatste oplossing worden uitgewerkt door scalende ionen voor de membraanfiltratie te verwijderen met ionenwisseling. In eerste instantie lijkt het dat daarbij het probleem van het concentraat grotendeels verplaatst wordt naar het probleem van de gebruikte regeneratievloeistof van de ionenwisselaar. Deze kan echter als grondstof ingezet worden of na bewerking hergebruikt worden als regeneratievloeistof. Bovendien kan het merendeel van de calcium verwijderd worden in een voorafgaande onthardingsstap. Doordat een groot gedeelte van de calcium vrijkomt als een vaste afvalstof, wordt de ionenwisselaar minder belast en zal ook minder frequent geregenereerd moeten worden.

Bij de eerste oplossing zijn door de lagere recoveries geen scalingsproblemen te verwachten en kunnen doseringen van antiscalants en/of zuren achterwege blijven. Door de lage recovery zijn de opgeloste stoffen uit de bron slechts beperkt opgeconcentreerd en vormen bij lozing dus geen of een kleiner probleem. Deze oplossing wordt gekozen bij de brakwaterwinning-RO gevolgd door infiltratie in de bodem.

Bij de tweede oplossing wordt meestal een recovery van rond de 80 procent gehaald.

Het concentraat is in dat geval dus een kwart van de drinkwaterproductie. Dit is een aanzienlijke hoeveelheid en alleen lozen op oppervlaktewater is dan een optie. Wel kunnen soms bepaalde ionen als sulfaat en fosfaat specifiek verwijderd worden om aan de lozingsnorm te voldoen. Lozing vormt de huidige praktijk bij nanofiltratie of omgekeerde osmose.

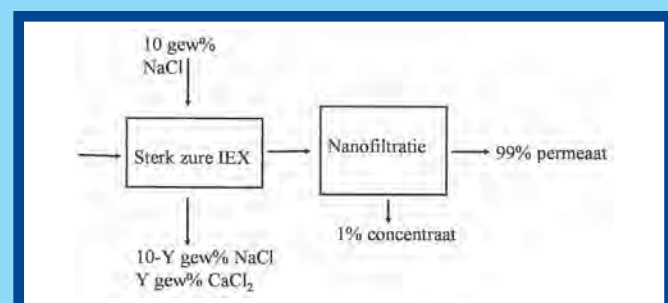
Bij de derde oplossing wordt scaling bij nanofiltratie en omgekeerde osmose voorkomen door als voorbehandeling ionenwisseling toe te passen. Daardoor kan de

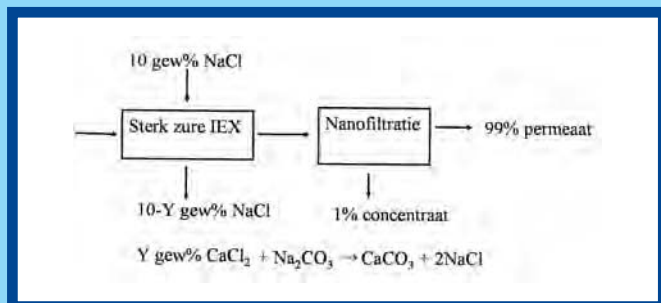


Gefluidizeerde ionenwisselaar

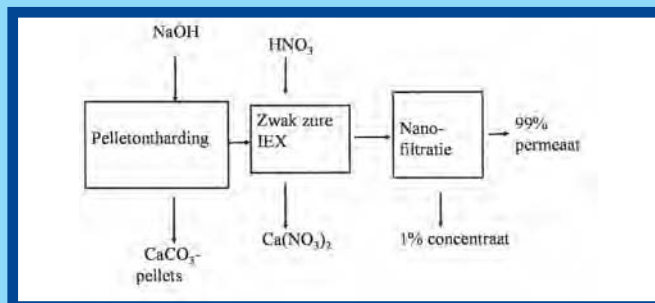
recovery veel hoger worden. Deze methode is geïntroduceerd als het IERO-principe. In ieder geval kan 97 procent recovery eenvoudig gehaald worden. Dit is op verschillende watertypen aangetoond. Als de

Scenario 1



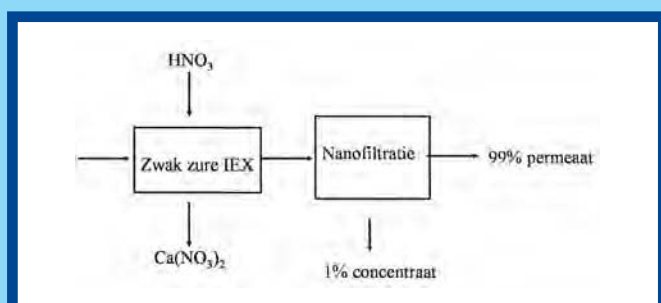


Scenario 2

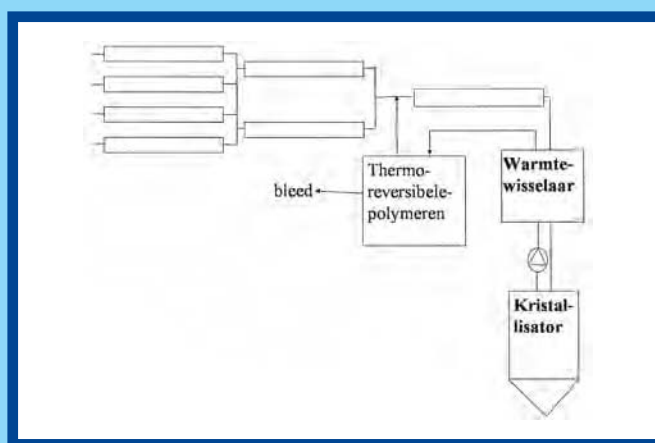


Scenario 4

Scenario 3



Scenario 5



recovery boven de 99 procent gebracht kan worden (hiervoor is nog onderzoek nodig), kan het resterende concentraat ingedampd worden. Uit het oogpunt van duurzaamheid dient het indampen te gebeuren met restwarmte.

Scenario's

In het bedrijfstakonderzoek van de drinkwaterbedrijven in Nederland worden de volgende scenario's uitgewerkt om tot een dergelijke hoge recovery te komen. De vergelijking moet eind dit jaar resulteren in een grove kostenvergelijking.

- sterk zure kationwisselaar gevolgd door nanofiltratie (scenario 1)
Dit is het IERO-concept geïntroduceerd door Van Paassen e.a. in 2002²⁾. De ionenwisselaar wordt geregenereerd met 10 gew% NaCl. Het calcium komt vrij als gebruikte regeneratievloeistof.
- sterk zure kationwisselaar gevolgd door nanofiltratie (scenario 2)
De verzadigde anionenwisselaar wordt geregenereerd met 10 gew% NaCl. De calcium in de gebruikte regeneratievloeistof wordt geprecipiteerd met Na₂CO₃. In theorie ontstaat weer de oorspronkelijke regeneratievloeistof met uitsluitend NaCl. De opzet is om deze vloeistof opnieuw te gebruiken als

regeneratievloeistof. De afvalstroom bestaat uit kalkslib;

- zwak zure anionenwisselaar gevolgd door nanofiltratie (scenario 3)
De verzadigde anionenwisselaar wordt geregenereerd met HNO₃. In theorie ontstaat een oplossing van calciumnitraat met magnesiumnitraat die mogelijk ingezet kan worden in de landbouw. Dan ontstaat geen afvalstroom;
- pelletontharding gevolgd door zwak basische anionenwisselaar en nanofiltratie (scenario 4)
Het meeste calcium komt vrij als pellets in de pelletontharding. De verzadigde anionenwisselaar wordt geregenereerd met HNO₃. In theorie ontstaat een zuivere oplossing van calciumnitraat die mogelijk ingezet kan worden in de landbouw. Deze zuiveringstrein is uitgeprobeerd in Katwijk (Duinwaterbedrijf Zuid-Holland), waarbij de bestaande pelletontharding van Katwijk fungeerde als voorzuivering;
- het gebruik van thermoreversibele polymeren om scaling te voorkomen en een hoge recovery te behalen (scenario 5)
De thermoreversibele polymeren kunnen hergebruikt worden door het concentraat af te koelen. De calciumpolymeercplexen

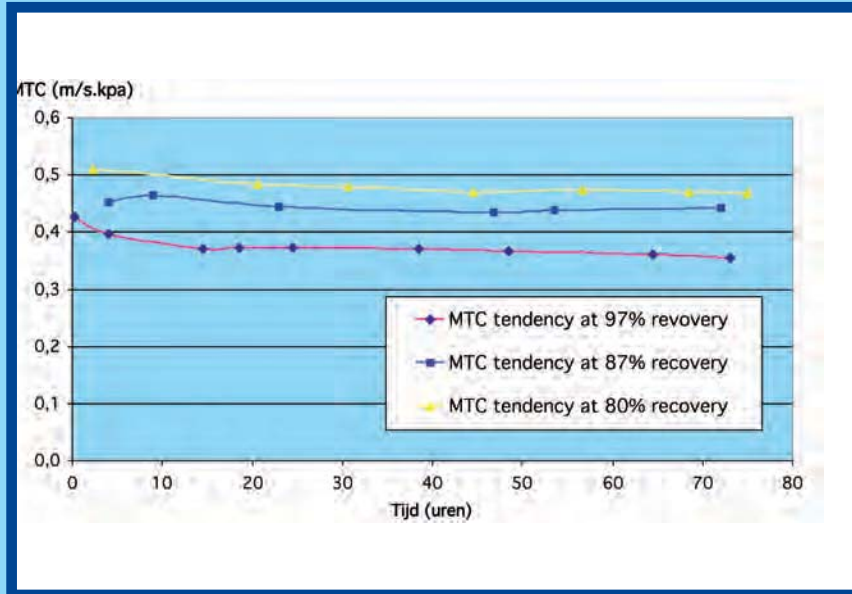
worden dan verbroken en calciumcarbonaat precipiteert. Deze techniek staat nog in de kinderschoenen en zal voor een praktische toepassing eerst verder in het laboratorium ontwikkeld moeten worden. De eerste experimenten met een bench-scale opstelling hebben echter aangetoond dat het principe wel werkt. Het is in dit stadium van het onderzoek onbekend hoe groot de 'bleed' moet zijn en welke stoffen die zich ophopen problemen gaan opleveren;

Kosten

Bij al deze scenario's worden extra kosten gemaakt ten opzichte van de conventionele nanofiltratie met 80 procent recovery gevolgd door lozing van het membraanconcentraat. Met name de toegevoegde stappen als IEX en pelletontharding dragen bij aan deze extra kosten. Daar staat tegenover dat ook geld te verdienen valt. Bij een hogere recovery wordt minder water verspild, dit water vertegenwoordigt een waarde doordat er bijvoorbeeld grondwaterbelasting voor betaald is of omdat het voorgezuiverd is. Het lozen van concentraat brengt ook kosten met zich mee. Nog een belangrijk kostenvoordeel kan gehaald worden uit de mogelijkheid om de flux te verhogen. Een hogere flux is mogelijk, omdat toch geen scaling kan optreden door het ontbreken van meerwaardig positieve



Nanofiltratie



Afb. 1: Hoge recovery's haalbaar na verwijderen scalende ionen met een kationenuisselaar

ionen. Een flux van $40 \text{ l/m}^2\cdot\text{h}$ is mogelijk²⁾. De verdubbeling van de flux betekent een halvering van het benodigde membraanoppervlak en dus ook aanzienlijk lagere investeringskosten.

Eén procent concentraat

Tot nu toe is in experimenten na vergaande verwijdering van calcium een recovery gehaald van 97 procent (zie afbeelding 1). Dat geen hogere recovery's zijn uitgetest, is vooral een kwestie van de beperkingen van de benchscale-installatie. Het streven is om een recovery van 99 procent te bereiken. De resterende één procent aan concentraat is in principe een lastige reststroom en bevat zouten, organische stof en opgeconcentreerde verontreinigingen. In het uiterste geval moet deze reststroom ingedampt worden. Dit kost ongeveer drie euro per kubieke meter. Bij 99 procent recovery komen de kosten dus op 0,03 euro per kubieke meter geproduceerd water. Bij 97 procent recovery is dat 0,09 euro. De te behalen recovery zal voornamelijk afhangen van scalende componenten die niet met de ionenuisselaar worden verwijderd. Silicaat bijvoorbeeld kan limiterend worden. Of 99 procent recovery gehaald gaat worden, is dus sterk afhankelijk van de concentratie silicaat in het voedingswater. Overigens wordt bij ontharding een deel van het silicaat

ingebouwd in het CaCO_3 -kristalrooster¹⁾. De vierde optie zou door de inbouw van silicaat in de pellets in het voordeel zijn en tot een hogere recovery kunnen leiden.

Geproduceerde afvalstromen

Om een idee te geven van de hoeveelheden van de verschillende afvalstromen wordt een rekenvoorbeeld uitgewerkt voor een installatie met een waterproductie van één miljoen kubieke meter water per jaar. De calciumconcentratie in de bron bedraagt 2 mmol/l . Deze berekeningen zijn sterk indicatief, omdat ze sterk afhankelijk zijn van bijvoorbeeld de ruwwaterkwaliteit. Uiteraard komt hierbij nog de concentraatstroom (zie hiervoor).

- scenario 1: 20.000 kubieke meter mengsel CaCl_2 (ca 1 gew%) en NaCl (ca 9 gew%). Kan eventueel samen met het concentraat verwerkt worden²⁾;
- scenario 2: 500 ton kalkslib (40 gew% ds);
- scenario 3: 20.000 kubieke meter oplossing van voornamelijk $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1,6 gew%. Deze reststroom kan nog ingedikt worden met een RO-membraan indien dit voor het transport naar de tuinbouwbedrijven nuttig is;
- scenario 4: 150 ton CaCO_3 -pellets en 5.000 kubieke meter oplossing van voornamelijk $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1,6 gew%.

Conclusie

Er zijn mogelijkheden om tot een nullozing te komen bij nanofiltratie. De kosten hiervan hangen heel sterk af van de recovery die gehaald kan worden na het verwijderen van scalende ionen. In onderzoek moet nog worden aangetoond dat 99 procent recovery haalbaar is. Silicascaling is daarbij een aandachtspunt. Het vrijkomen en verwerken van de regeneratievloeistof van de ionenuisselaar is een tweede belangrijke aandachtspunt. Tegenover de kosten van extra zuiveringsstappen staan ook baten: minder waterverliezen en minder lozingskosten. Bovendien kunnen investeringskosten voor de nanofiltratie lager uitvallen, doordat een hogere flux gehanteerd kan worden. Het bedrijfstakonderzoek wordt dit jaar afgerond met een kosten-batenanalyse voor de genoemde scenario's.

Literatuur

- 1) Chen S., T. Chang en C. Lin (2006). Silica pretreatment for a RO brackish water source with high magnesium. IWA World Water Congress, Beijing.
- 2) Paassen J., P. Wessels, W. van der Meer, M. Riemersma en J. Post (2002). 97% recovery nanofiltration: cheaper with less concentrate. Proceedings MDIW Muhlheim an der Ruhr.