



BTO 2014.035 | Oktober 2014

BTO rapport

High recovery reverse
osmosis; samenvatting
van vijf jaar onderzoek

BTO Rapport

High recovery reverse osmosis; samenvatting van
vijf jaar onderzoek

BTO 2014.035 | Oktober 2014

Opdrachtnummer

B111675

Projectmanager

Erwin Beerendonk

Opdrachtgever

BTO

Kwaliteitsborger

Emile Cornelissen

Auteurs

Bas Hofs

Verzonden aan

Dit rapport is verspreid onder BTO-participanten.
Een jaar na publicatie is het openbaar.

Jaar van publicatie
2014

Meer informatie

T +31 (0)30 60 69 697
E bas.hofs@kwrwater.nl

PO Box 1072
3430 BB Nieuwegein
The Netherlands

T +31 (0)30 60 69 511
F +31 (0)30 60 61 165
E info@kwrwater.nl
I www.kwrwater.nl



Alle rechten voorbehouden.
Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd,
opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand,
of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze,
hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën,
opnamen, of enig andere manier, zonder voorafgaande
schriftelijke toestemming van de uitgever.

Inhoud

Inhoud	2
1 Introductie	3
1.1 Doelstelling	3
1.2 Betrokken partijen	3
1.3 Leeswijzer	4
2 Op weg naar zero liquid discharge	5
2.1 Achtergrond en visie	5
2.2 Concept	6
2.3 Zero liquid discharge	6
3 Experimenten met de pilot	7
3.1 Opzet en uitvoering	7
3.2 Resultaten: Tull en 't Waal	7
3.3 Resultaten: Linschoten	9
3.4 Resultaten: organische microverontreinigingen	10
3.5 Conclusies	11
4 Silica	13
4.1 Silica in oplossing	13
4.2 Resultaten: Verwijdering van silica	14
4.3 Resultaten: Silica en antiscalants	15
4.4 Conclusies	15
5 Behandeling van zoute reststromen	16
5.1 Opzet en uitvoering	16
5.2 Resultaten: Eutectische vrieskristallisatie	16
5.3 Ontharding van de zoute mengstroom	17
5.4 Conclusies	17
6 Conclusies	18
7 Literatuur	19

1 Introductie

1.1 Doelstelling

Met membraanfiltratie kunnen bijna alle verontreinigingen uit het water worden gehaald. Eén van de nadelen van het toepassen van membraanfiltratie is de productie van een afvalstroom, het concentraat. In het TTI-W project 'High recovery reverse osmosis' (HRRO) is in de afgelopen vijf jaar gekeken naar een mogelijke oplossing met als doel het reduceren van het concentraatvolume door membraanfiltratie. Als doelstelling was gesteld: door middel van de verwijdering van meervoudig geladen kationen uit de voeding voor membraanfiltratie een recovery¹ van 99% te halen met omgekeerde osmose (RO).

Bij een dergelijke extreem hoge recovery komt slechts 1% van het behandelde water vrij als concentraat. Dit concentraat zou dan mogelijk behandeld kunnen worden, waarbij het water en zouten worden teruggewonnen om lozing te reduceren tot nul.

Bij conventionele RO is een van de eerste verwachte problemen bij het verhogen van de recovery scaling; de neerslag van zouten bestaande uit meervoudig geladen ionen, zoals bv. calciet (CaCO_3). Bij het optreden van scaling op de membranen daalt de permeabiliteit sterk, en is het nodig deze te reinigen of vervangen. Met kationenwisseling (cation exchange - CLEX) als voorbehandeling worden de meervoudig geladen kationen omgewisseld voor enkelvoudig geladen kationen kan de recovery worden verhoogd omdat hierdoor de meeste vormen van scaling worden voorkomen. Silica (SiO_2 , in water als $\text{Si(OH)}_4(\text{aq})$ of $\text{Si(OH)}_3\text{O}^-(\text{aq})$) blijft echter over als component in het water die scaling kan veroorzaken. Daarnaast rijzen er vragen over het verlies van het water dat wordt verbruikt bij de regeneratie van de kationenwisselaar. Aangezien er gewerkt wordt bij een extreem hoge recovery, rijzen er ook vragen over het effect hiervan op de effectiviteit van de barrière die het membraan vormt tegen ongewenste stoffen.

Uit de bovenstaande overwegingen zijn de volgende drie onderzoeksvragen gedestilleerd:

- (i) Kan silica scaling bij hoge recoveries worden voorkomen?
- (ii) Wat is het effect van de hoge recoveries op de retentie van organische microverontreinigingen?
- (iii) Kan de kationenwisselaar geregenereerd worden op een manier waarbij het waterverbruik nul is?

In het projectplan is aangegeven dat voor onderzoeksvraag (ii) en (iii) de financiële middelen buiten het project worden gezocht.

1.2 Betrokken partijen

Het onderzoek is uitgevoerd in het kader van TTI-W bij KWR, TU Delft, Wetsus en Vitens. Daarnaast was de bedrijfstak betrokken en Aquacare. Het uitgevoerde onderzoek is beschreven in diverse wetenschappelijke artikelen, en in het proefschrift van Sara Salvador Cob.

Het onderzoek is primair uitgevoerd bij KWR en de TU Delft. Bij KWR zijn veel analyses uitgevoerd en is er bij aanvang van het onderzoek een pilot ontworpen en gebouwd in de werkplaats van KWR. Diverse testen, waarbij water met RO membranen bij hoge recovery (>94%) werd behandeld, zijn uitgevoerd met deze pilot. Een deel van de testen is gedaan te KWR (voordat de renovatie van WPB Tull en 't Waal was voltooid), en een deel op een productielocatie van Vitens (Linschoten). Bij de TU Delft is veel onderzoek uitgevoerd op labschaal, vooral naar het gedrag en de verwijdering van silica en naar

¹ recovery = het percentage van de voedingsstroom die als product wordt opgeleverd

concentraatbehandeling. Het project is bij Wetsus begeleid in de 'Schoon water'-thematafel (waar alle betrokken partijen in zaten), en bij Wetsus zijn ook de mooie scanning electron microscopy (SEM) plaatjes gemaakt van de vervuiling op de membranen. Aquacare leverde o.a. diverse antiscalants voor het onderzoek op lab-, en pilotschaal.

1.3 Leeswijzer

Dit rapport bevat de volgende hoofdstukken waarin de volgende onderwerpen aan bod komen:

- H2: Op weg naar zero liquid discharge – in dit hoofdstuk worden de achtergrond, visie en het concept zero liquid discharge (ZLD) behandeld.
- H3: Experimenten met de pilot – in dit hoofdstuk worden de experimenten op twee lokaties (Nieuwegein en Linschoten) besproken.
- H4: Silica – in dit hoofdstuk wordt de verwijdering van silica behandeld, en de laboratoriumschaal testen met antiscalants.
- H5: Zoute reststromen – in dit hoofdstuk wordt onderzoek naar behandeling van de zoute reststromen, het concentraat en IEX regenerant, beschreven.
- H6: Conclusies

2 Op weg naar zero liquid discharge

Dit hoofdstuk is gebaseerd op de introductie van het proefschrift '*Towards Zero Liquid Discharge in drinking water production*' van Sara Salvador Cob [1] en BTO 2012.014 Geconcentreerde zoute reststromen [2].

2.1 Achtergrond en visie

Membraanfiltratie is een bewezen techniek voor (drink)waterproductie waarmee in één behandelingsstap meerdere verontreinigingen uit het ruwe water gehaald kunnen worden. Eén van de belangrijkste nadelen van het toepassen van membraanfiltratie, in het bijzonder het toepassen van nanofiltratie (NF) of omgekeerde osmose (in het Engels 'reverse osmosis', RO), is het concentraat. In NF/RO concentraat zit in een relatief hoge concentratie een groot deel van de verontreinigingen die in het ruwe water aanwezig waren. Er zijn meerdere strategieën om het concentraat te managen; (i) lozen (al of niet na beperkte behandeling), (ii) verlaging van de recovery, en (iii) verhoging van de recovery.

Naast concentraat is er met de HRRO pilot door het gebruik van CLEX ook regenerant geproduceerd. Dit regenerant heeft een relatief hoge zoutconcentratie en kan wel op zee geloosd worden, maar niet op zoete wateren. Gezien de concentratie van de aanwezige zouten is behandeling van deze zoute reststroom noodzakelijk als er niet geloosd kan worden.

Lozen

Op dit moment wordt het concentraat bijna altijd geloosd in (voldoende groot) oppervlaktewater, vaak na een beperkte behandeling [2, 3]. De verandering in de waterkwaliteit van het ontvangende water door de lozing is meestal verwaarloosbaar (niet te meten). Lozing van het concentraat is wel een gedeeltelijke verspilling van de gedane moeite om de verontreinigingen te concentreren in een beperkt volume. Het volume en de compositie van het concentraat maken behandeling echter lastig, waardoor lozen eigenlijk de enige reële optie is.

Verlagen van de recovery: Brak grondwater

Verlaging van de recovery is een spoor dat in de afgelopen jaren, bij KWR en in samenwerking met de drinkwaterbedrijven, uitgebreid onderzocht is (zie bv. [4, 5]). In het brak grondwater concept wordt brak grondwater uit een aquifer bij een relatief lage recovery van rond de 50% behandeld met RO. Het concentraat wordt daarbij in een diepere aquifer teruggebracht in de ondergrond. De zoutconcentratie in de dieper liggende aquifer ligt in principe hoger dan in de aquifer waaruit het ruwe water wordt gehaald, en daardoor is het in principe mogelijk het concentraat in de diepere aquifer te brengen zonder dat daar de waterkwaliteit verslechterd.

Bij toepassing van deze technologie is het beleidstechnisch gezien van essentieel belang dat de bodem en waterkwaliteit niet negatief worden beïnvloed. Het beleid ten aanzien van concentraatinjectie is nog volop in ontwikkeling en het is onduidelijk in welke richting wetgeving en vergunningverlening zich zullen ontwikkelen.

Verhogen van de recovery: High recovery reverse osmosis

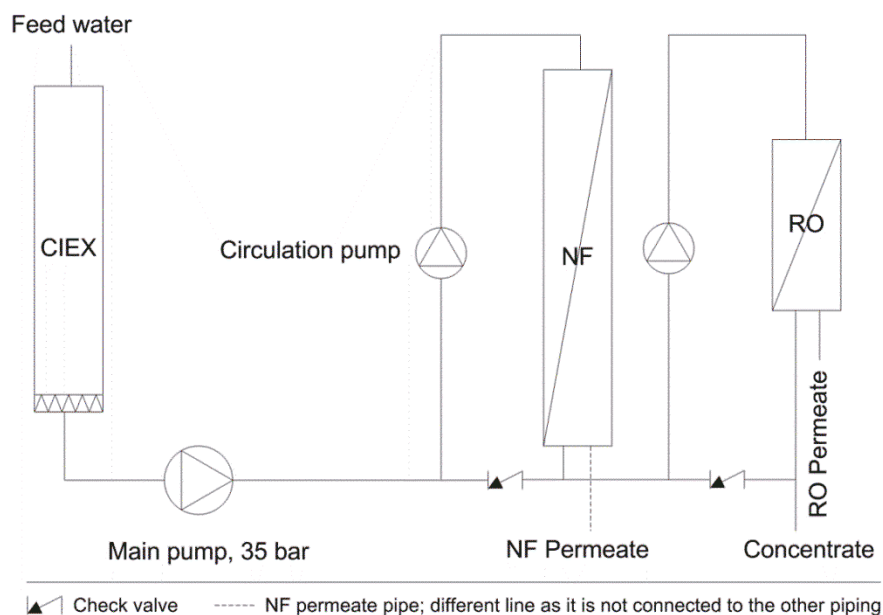
Bij het verhogen van de recovery naar >94% kan het concentraat waarschijnlijk niet meer worden geloosd op zoete wateren, vanwege de relatief hoge zoutconcentratie van het concentraat.

Het behandelen van het concentraat, het liefst op een dergelijke manier dat de verontreinigingen en het water als grondstoffen gewonnen kunnen worden, is dan preferabel (boven verbranding, opslag, etc.). Om deze optie economisch haalbaar te maken is het hoogstwaarschijnlijk nodig om de concentratie van de verontreinigingen in het concentraat te maximaliseren, oftewel het volume van het concentraat te minimaliseren.

2.2 Concept

Minimalisering van het volume concentraat wordt behaald door maximaliseren van de recovery. Dit houdt in dat scaling moet worden voorkomen, hetgeen kan worden behaald door de scalende componenten uit het water te verwijderen. In het binnen dit AIO-project geteste concept (figuur 2.1) worden scalende componenten op meerdere manieren verwijderd. Het voedingswater wordt over een kationenwisselaar (CIEX) geleid, waarmee bivalente kationen uit het water worden gehaald. Daarna wordt het water behandeld met nanofiltratie (NF). Voordeel van het toepassen van NF t.o.v. RO is dat NF membranen een deel van het aanwezige silica door laten. Dit deel van het aanwezige silica komt daardoor niet in het NF concentraat dat wordt behandeld met omgekeerde osmose (RO), en draagt dus niet bij aan scaling in de RO. Bijzondere aandacht gaat in dit project uit naar de verwijdering van silica uit het systeem.

Er worden twee zoute reststromen geproduceerd in dit concept: het regeneraat van de CIEX, en het RO concentraat. Beide stromen zijn klein in volume, grootteorde 1% van de voedingsstroom.



Figuur 2.1: Schema van de pilot

2.3 Zero liquid discharge

In het zero liquid discharge (ZLD) concept wordt er geen vloeistof geloosd. Voor het behalen van ZLD, moeten de zoute reststromen van de pilot worden behandeld. De zoutconcentraties in deze stromen zijn echter nog relatief laag, dat wil zeggen dat de stroom nog vooral (>90%) uit water bestaat. Het terugwinnen van het water is technisch mogelijk, bijvoorbeeld door het water te bevriezen, of juist te verdampen. Gezien de hoeveelheid en compositie van de aanwezige zouten is het neerslaan van de zouten ook een mogelijkheid.

3 Experimenten met de pilot

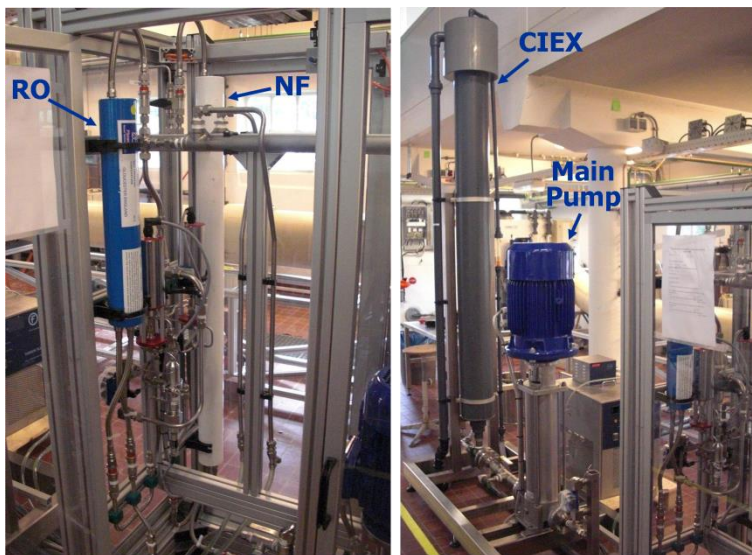
Dit hoofdstuk is gebaseerd op het proefschrift 'Towards Zero Liquid Discharge in drinking water production' [1] en de artikelen:

Salvador Cob, S.; Beaupin, C.; Hofs, B.; Harmsen, D.; Cornelissen, E.R.; Nederlof, M.M.; Zwijnenburg, A.; Genceli-Güner, E.F.; Witkamp, G.-J., 2012, *Silica and silicate precipitation as limiting factors in high-recovery reverse osmosis operations*, Journal of Membrane Science, 423-424, 1-10 [6]

Salvador Cob, S.; Beaupin, C.; Hofs, B.; Harmsen, D.; Cornelissen, E.R.; Nederlof, M.M.; Zwijnenburg, A.; Genceli Güner, F.E.; Witkamp, G.-J., 2013, *Amorphous aluminosilicate scaling characterization in a reverse osmosis membrane*, Desalination and Water Treatment, 51, 936-943 [7].

3.1 Opzet en uitvoering

De pilot die bij KWR gebouwd is, verwerkt 100-150 L drinkwater per uur. Het drinkwater wordt eerst door kaarsenfilters behandeld (voor de verwijdering van deeltjes), en gaat daarna over een CIEX (figuur 3.1). De CIEX verwijdert >99% van de in het voedingswater aanwezige Ca^{2+} en Mg^{2+} . Daarna gaat ontharde water naar een NF recirculatiestap, waarin 200 L water per uur wordt gerecirculeerd over het NF membraan. De NF heeft een recovery van 70-90%. Een klein deel van het NF recirculaat wordt naar de RO recirculatiestap geleid. In deze stap met een recovery van 70-90% wordt 250 L water per uur gerecirculeerd. Tevens wordt een kleine stroom RO concentraat (1-6 L/h) afgetapt uit de RO recirculatiestroom [6]. Met deze recirculatie representeert de pilot een worst-case scenario, o.a. omdat het RO membraan relatief lang aan de hoogste concentratie aan verontreinigingen wordt blootgesteld (zie §3.3).

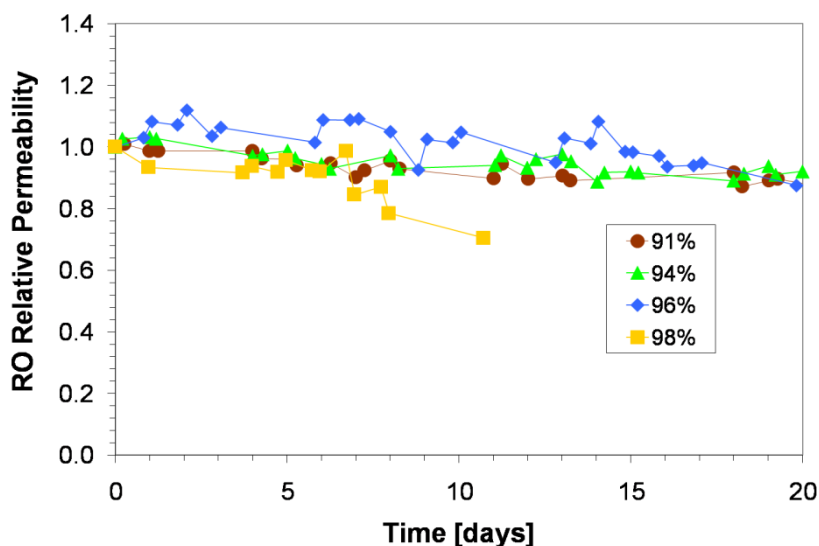


Figuur 1: Foto's van de pilotopstelling.

3.2 Resultaten: Tull en 't Waal

De eerste serie experimenten, bij recoveries van 91-98% voor het NF-RO deel van het systeem, zijn uitgevoerd met drinkwater van WPB Tull en 't Waal. Uit de experimenten blijkt dat de RO membraanpermeabiliteit bij 91, 94 en 96% ongeveer even snel afneemt in de tijd (figuur 3.2). Aan het einde van de experimenten zijn de RO membranen uit de installatie gehaald en zijn membraanautopsies uitgevoerd. De membraanautopsies met behulp van

Scanning Electron Microscopy (SEM) lieten zien dat bij hogere recoveries de vervuilingsslaag op het membraan dikker was, en dat het membraan volledig was bedekt met vervuiling (figuur 3.3) bij de hoogste recoveries (96 en 98%). Verdere analyse van de vervuilingsslaag met EDX bevestigde dat de laag bestond uit o.a. silicium, en dat het aandeel silicium oploopt met de recovery (tabel 3.1). Omdat de vervuilingsslaag relatief dun is en niet altijd overal het membraan volledig bedekt (vooral bij 91 en 94% recovery), zijn de lagen daaronder (de actieve membraanlaag en de eerste steunlaag) ook terug te vinden in de EDX analyse.

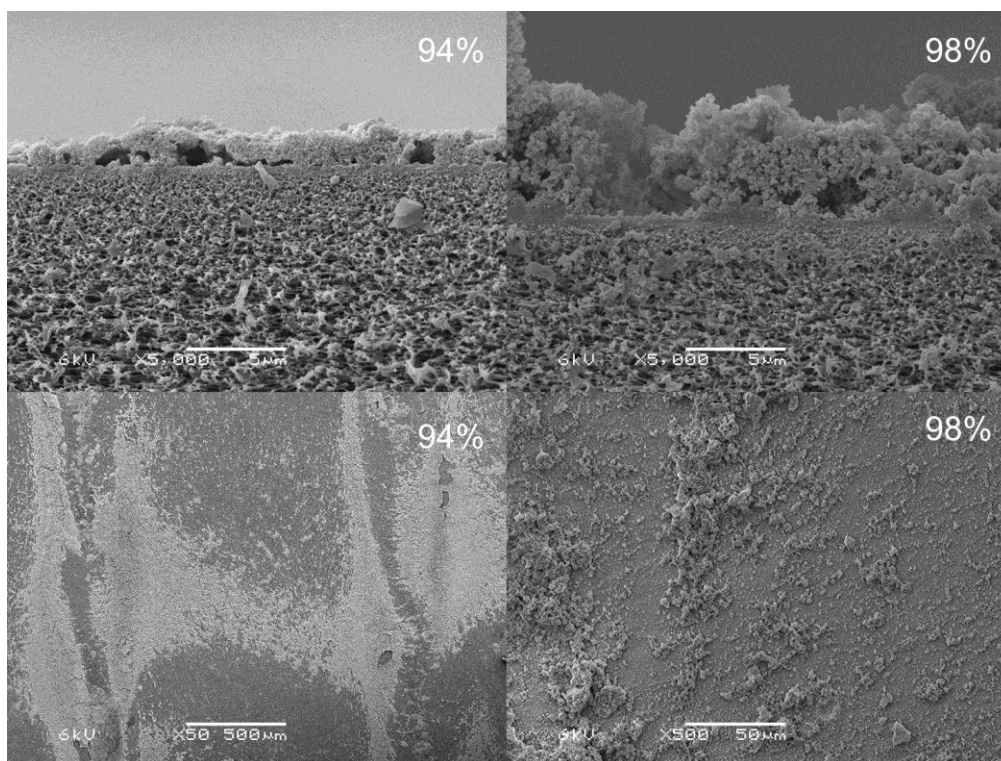


Figuur 3.2: De relatieve membraanpermeabiliteit van de RO membranen als een functie van het aantal dagen bij een bepaalde recovery, met water van Tull en 't Waal.

Verrassend genoeg vonden we ook aluminium in de vervuilingsslaag. Bij testen met de fosfaatvrije antiscalant BD25 (Aquacare) bij 98% recovery, bleek vervolgens dat er nog steeds een hoge mate van vervuiling optrad. Wel slaagde BD25 erin om ijzer uit de vervuilingsslaag te houden. Aangezien kleine deeltjes met aluminium - die voortkomen uit de op dat moment gebruikelijke dosering van polyaluminiumchloride (PACl) te Tull en 't Waal - in dit stadium in hoge mate verantwoordelijk leken voor de optredende aluminosilicaatscaling, is er besloten om de pilot te verhuizen naar een andere locatie waar geen PACl werd gedoseerd aan het water.

Tabel 3.1: EDX analyse van de RO membranen na de experimenten met water van Tull en 't Waal

Element	Elemental composition (Atom %)					
	virgin	91%	94%	96%	98%	98%+BD25
O	13.8	25	46.1	55.7	53.9	37.6
Si		7.9	13.7	16.1	21.8	18.7
C	81.4	55.7	26.6	17.8	17.5	34.7
Na		2.1	3.7	5.4	3	5.0
Al		2.4	3.4	2.4	2.3	0.9
Fe		3.9	5.2	1.4	0.7	
S	4.8	2.9	0.6	0.8	0.4	1.4
Cr			0.3	0.3		
Mg					0.3	
Ca		0.2	0.2			
O/C	0.17	0.45	1.73	3.13	3.08	
C/S	17.0	19.2	44.3	22.2	43.7	
Si/C		0.14	0.52	0.90	1.25	

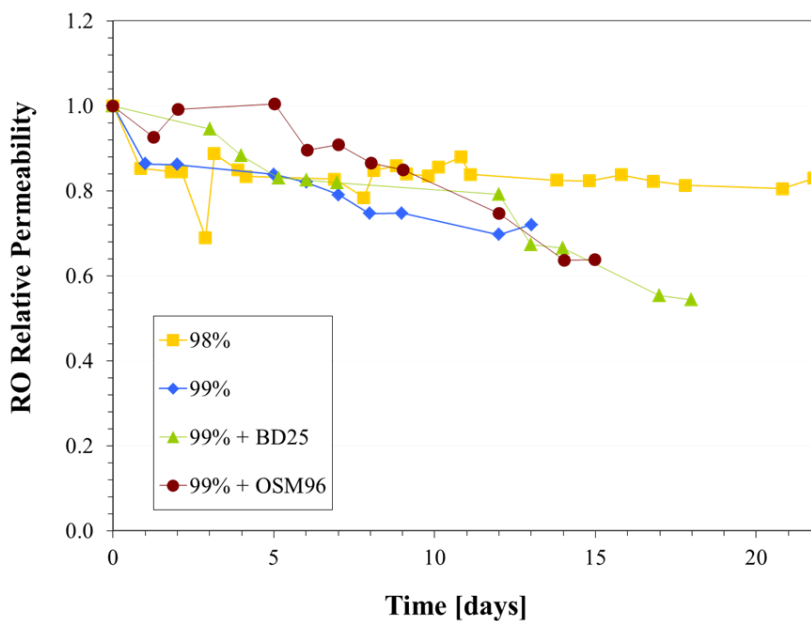


Figuur 3.3: SEM beelden van het vervuilde membraanoppervlak na de experimenten bij 94 en 98% recovery met water van Tull en 't Waal. Boven: Dwarsdoorsneden. Onder: Bovenaanzicht op de actieve laag.

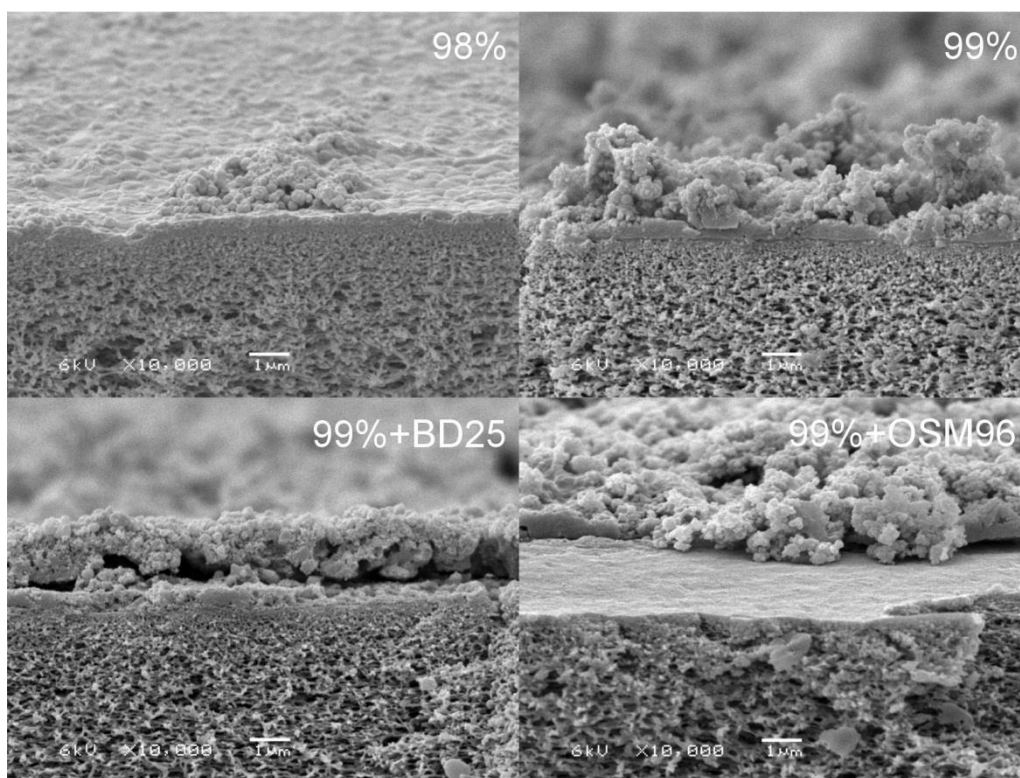
3.3 Resultaten: Linschoten

Bij WPB Linschoten was de waterkwaliteit van het drinkwater dat gebruikt is als voedingswater beter dan bij WPB Tull en 't Waal. Naast het feit dat de aluminiumconcentratie onder de detectielimiet zat ($<2 \mu\text{g/L}$), was er namelijk ook minder ijzer aanwezig in Linschoten. In Linschoten is een serie experimenten uitgevoerd met en zonder antiscalants (BD25 en OSM96) bij recoveries van 98 (zonder antiscalant) en 99% (met en zonder antiscalant, zie figuur 3.4). Hieruit bleek dat in Linschoten een hogere recovery gehaald kan worden dan met water van Tull en 't Waal, want bij een recovery van 98% in Linschoten was de daling in de membraanpermeabiliteit vergelijkbaar met die bij 91 en 94% recovery te Tull en 't Waal. Bij 99% recovery was er een snelle daling van de membraanpermeabiliteit, en werd een compacte laag vervuiling op het membraan gevormd (figuur 3.5).

De samenstelling van de vervuilingslaag is ook hier wederom bepaald met behulp van EDX (data niet gegeven). Wederom is de membraanlaag gedeeltelijk te zien in de EDX analyse. Daarnaast is duidelijk dat de vervuilingslaag bestaat uit silicium, ijzer en mogelijk een spoor aluminium (in zeer lage gehalten wel gedetecteerd). Helaas zijn de antiscalants in de gebruikte configuratie dus niet in staat om scaling te voorkomen. Dit komt onder andere vanwege de relatief lange gemiddelde verblijftijd van het water in de RO recirculatie van de pilot van ongeveer een uur. Ter vergelijking: de typische verblijftijd in een full scale plant is ongeveer 5 minuten.



Figuur 3.4: De relatieve membraanpermeabiliteit van de RO membranen als een functie van het aantal dagen bij een bepaalde recovery in aan- of afwezigheid van antiscalant (BD25 of OSM96), met water van Linschoten.

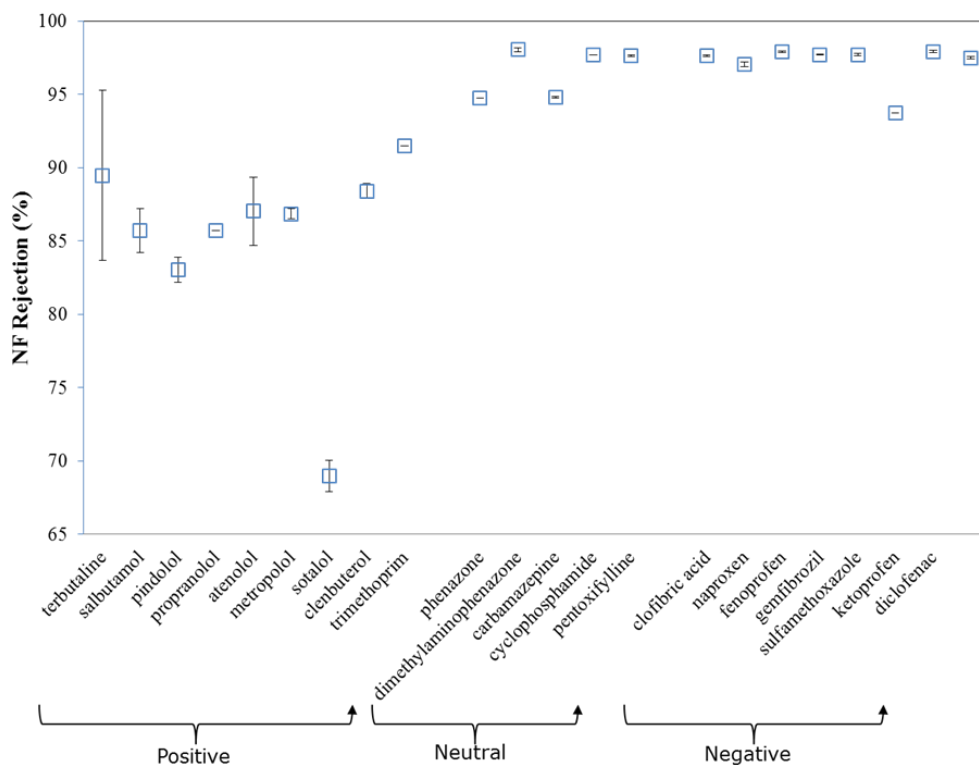


Figuur 3.5: SEM beelden van het vervuilde membraanoppervlak na de experimenten bij 98 en 99% recovery, met water van Linschoten.

3.4 Resultaten: organische microverontreinigingen

Het zoutgehalte van zowel het geproduceerde NF als RO permeaat is laag, en de hardheid is te laag voor distributie in de Nederlandse drinkwaterdistributiesystemen. Dit geeft aan dat de verwijdering van kleine moleculen zeer goed is. Toch zijn er vragen over het effect van de toegepaste hoge recoveries op de verwijdering van organische microverontreinigingen. Bij KWR zijn daarom testen gedaan om de verwijdering van organische microverontreinigingen

bij hoge recovery te bepalen. Uit de testen met een mengsel van 22 geneesmiddelen (MW 188-362 g/mol) blijkt dat in de NF recirculatiestap (85% recovery) gemiddeld ongeveer 90% (68 tot >98%) van de geneesmiddelen wordt tegengehouden t.o.v. het NF recirculaat. Aangezien het water in de NF recirculatiestap geconcentreerder is dan het voedingswater, betekent dit dat ten opzichte van het voedingswater de verwijdering lager is, ongeveer 80%. De concentratie van deze geneesmiddelen in de RO stap ligt gemiddeld bijna een factor tien hoger dan in het voedingswater. Gelukkig vormt het RO membraan ook een betere barrière dan het NF membraan. De retentie van het RO membraan (85% recovery) voor de 22 geneesmiddelen is 99 tot >99.8%. Hierdoor zijn de concentraties van geneesmiddelen in het NF-, en RO permeaat vergelijkbaar laag, maar wel hoger dan als het proces bij lagere recovery zou plaatsvinden. Aangezien het bulk van het water wordt geproduceerd door de NF stap, is de totale barrière voor NF+RO op het NF concentraat voor organische microverontreinigingen vergelijkbaar met die van de NF stap. De concentraties van de geneesmiddelen in het concentraat zijn hoog bij hoge recoveries. Bij een recovery van 99% is worden de geneesmiddelen tot een factor 100 geconcentreerd. De vraag is hoe representatief deze resultaten zijn t.o.v. van een full-scale once through HRRO installatie.



Figuur 3.6: Retentie van geneesmiddelen door NF membranen in de pilot.

3.5 Conclusies

Door het toepassen van CIEX-NF-RO wordt scaling van zouten met bivalente metaalionen voorkomen en zijn veel hogere recoveries haalbaar dan die gangbaar zijn zonder het toepassen van CIEX als voorbehandeling. Bij een recovery van 96-99% wordt aluminosilicaatscaling of ijzersilicaatscaling limiterend in CIEX-NF-RO. Het is hierbij waarschijnlijk dat kleine (kolloidale) deeltjes van ijzerhydroxiden en/of aluminiumoxiden (die in zeer kleine hoeveelheden in het water aanwezig kunnen zijn) samen met het van nature aanwezige silica, bij zeer hoge recoveries limiterend werken. Antiscalants hebben in de pilot geen effect op deze scaling, o.a. vanwege de relatief lange verblijftijd van het water in de RO recirculatie van de pilot.

Organische microverontreinigingen worden in de pilot NF en RO stappen ongeveer even goed verwijderd als door NF alleen, omdat de NF stap het grootste deel van het water produceert. De hoge recovery (85%) van de NF stap zorgt er in de pilot voor dat de gemiddelde verwijdering van organische microverontreinigingen ongeveer 10% lager is dan bij NF processen bij lagere recoveries. Daarnaast loopt de concentratie organische microverontreinigingen in het concentraat hoog op; tot een factor 100 hoger dan in het voedingswater.

4 Silica

Dit hoofdstuk is gebaseerd op het proefschrift '*Towards Zero Liquid Discharge in drinking water production*' [1] en het artikel:

Salvador Cob, S.; Hofs, B.; Maffezzoni, C.; Adamus, J.; Siegers, W.G.; Cornelissen, E.R.; Genceli-Güner, E.F.; Witkamp, G.-J., 2013, *Silica removal to prevent silica scaling in reverse osmosis membranes*, Desalination, 344, 137-143 [8].

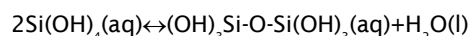
Silica is een in de natuur veel voorkomende verbinding. De aardkorst (de buitenste vaste laag van de aarde) bestaat voor ongeveer 60% uit silica. Silica, in kristallijne vorm, is het hoofdbestanddeel van bijvoorbeeld zand en graniet. In grondwater komt silica voor in opgeloste vorm, in typische concentraties van tussen de 2 en 40 mg/L (mg SiO₂ per L). Silica is na verwijdering van de meerwaardige kationen met CIEX de stof die als eerste voor scaling zorgt. Hieronder wordt het gedrag van silica in oplossing beschreven, en methoden om silica uit de oplossing te verwijderen.

4.1 Silica in oplossing

Het standaardwerk van R.K. Iler uit 1979 [9] beschrijft de chemie van silica in water in detail. De bulkstructuurformule voor silica is SiO₂(s). Meestal wordt de aanwezigheid van silica uitgedrukt in hoeveelheid SiO₂, maar soms ook in Si, of Si(OH)₄. Silica kan in meerdere vormen aanwezig zijn in water;

- als monomeer silica Si(OH)₄(aq), of in de vorm van geladen ionen zoals Si(OH)₃O⁻(aq) etc. bij hogere pH's,
- in polymeervorm,
- in kolloidale vorm, oftewel als kleine (paar tot paar honderd nm doorsnede) in het water zwevende deeltjes.

De polymere vorm van silica bestaat uit gekoppelde monomeren. Bij de (reversibele) reactie tussen twee monomeren wordt één watermolekuul gevormd:



Als er meer monomeren reageren met het bovenstaande begin van het polymeer, worden waarschijnlijk al snel ringen en kleine deeltjes gevormd, bv. een ring van vier siliciumatomen en vier zuurstofatomen. Als de structuur groot genoeg is uitgegroeid en nog steeds gedispergeerd is in bv. water, komt deze in aanmerking voor de term kolloid.

Het werkelijke onderscheid tussen monomeer, polymeer en kolloidaal silica is niet makkelijk te maken. De kleinste 'polymeren' worden vaak tot het monomere silica gerekend, omdat deze korte ketens en echt monomeer silica op dit moment niet goed van elkaar kunnen worden onderscheiden in analyses. De standaardanalyse voor de bepaling van het deel monomeer silica is de spectrofotometrische analyse na complexatie met molybdaat. Bij complexatie van silica-monomeren (Si(OH)₄(aq)) met molybdaat, verdwijnen deze monomeren uit de oplossing. Hierdoor verschuift het bestaande evenwicht tussen silica monomeren en polymeren, en komen er meer monomeren vrij omdat het polymere silica zal depolymeriseren (zie bv. [10]). Polymeren behoren tot de grootste moleculen en kunnen in principe oneindig groot zijn. Het verschil tussen polymeer silica en kolloidaal silica (beiden in water) is dus redelijk arbitrair.

Naast analyse van het monomere silica, wordt ook vaak het totale gehalte gemeten met behulp van ICP. Door middel van filtratie over verschillende filters met verschillende poriegrootte (of door metingen van bv. de deeltjesgrootteverdeling) kan een beeld worden verkregen van het aandeel silica-deeltjes.

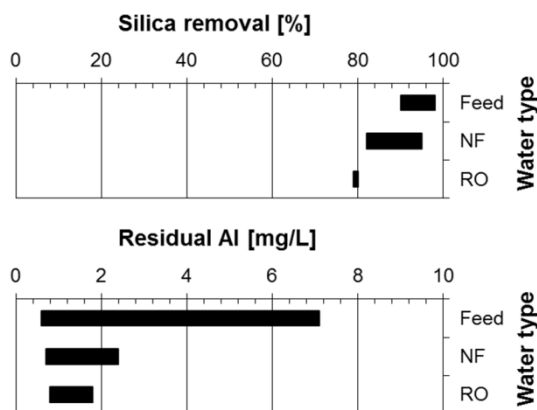
Naast een onderverdeling in grootte, is er ook een onderverdeling op basis van de moleculaire structuur van silica te maken. Kolloidaal silica kan amorf zijn (geen langere-afstand ordening tussen de atomen), of in verschillende kristalvormen aanwezig zijn (bv. kwarts).

De oplosbaarheid van deze vormen van silica in water is o.a. een functie van de pH, zoutconcentratie en type, en de vorm van silica zelf (monomeer of kolloidaal, amorf of kristallijn). Bij hogere pH neemt de lading toe en daarmee de oplosbaarheid. Dit komt onder andere omdat de stabiliteit van silica deeltjes wat afwijkt van wat op normaal gedrag lijkt. De stabiliteit van silica deeltjes voldoet aan de standaard theorieën (DLVO), maar omdat de Van der Waals krachten relatief klein zijn in vergelijking met andere (bv. TiO_2) deeltjes, spelen elektrostatische krachten en de korte afstand structurele krachten een relatief grote rol voor silica deeltjes [11].

Naast de pH speelt daarom ook de aanwezigheid van zouten een grote rol. Multivalente kationen, in het bijzonder Fe^{3+} en Al^{3+} , verlagen bijvoorbeeld de oplosbaarheid van silica sterk.

4.2 Resultaten: Verwijdering van silica

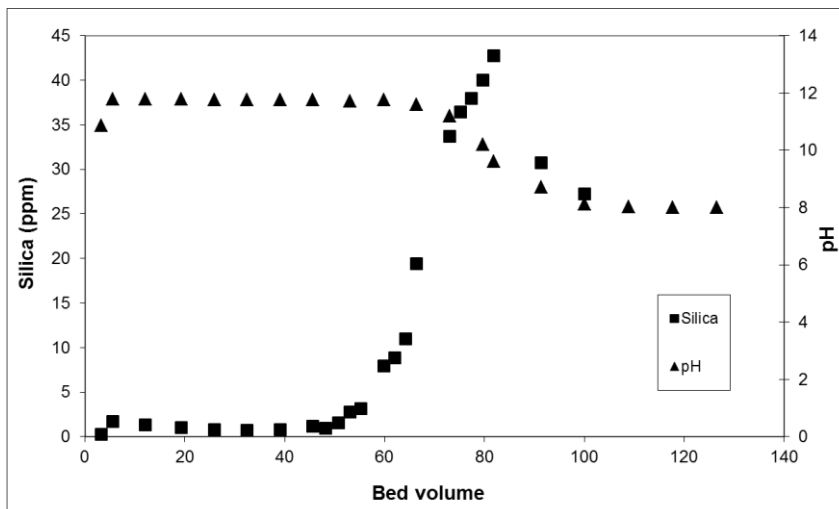
Voor het verhogen van de recovery over het RO membraan boven de limiet die gesteld wordt door silica scaling is de verwijdering van silica noodzakelijk. Het verwijderen van silica kan in principe op meerdere plaatsen plaatsvinden. Het is mogelijk om de silica te verwijderen uit het voedingswater, uit de NF recirculatiestroom in de pilot, of uit de RO recirculatiestroom. Daarnaast zijn er verschillende methoden om silica te verwijderen. Silica kan worden verwijderd door dosering van bv. Fe^{3+} of Al^{3+} , of met behulp van anionenwisseling (AEX). De verwijdering van silica uit voedingswater (drinkwater), NF recirculatie-, en RO recirculatiestroom is onderzocht door middel van dosering van silica gel en/of FeCl_3 en dosering van AlCl_3 [8]. Daarnaast is onderzocht of AEX kan worden ingezet om silica te verwijderen uit het voedingswater van de pilot.



Figuur 4.1: Silica verwijdering door AlCl_3 dosering uit de verschillende stromen van de pilot en achterblijvend aluminium.

Bij de verwijdering van silica uit MilliQ door dosering van FeCl_3 en/of silica gel blijkt in zes uur slechts ongeveer 30% van de aanwezige silica te worden verwijderd. Het toevoegen van AlCl_3 verwijderd sneller, meer silica. Dit geldt zowel voor MilliQ, drinkwater, NF recirculaat en RO recirculaat. Er blijkt echter een hoeveelheid aluminium in oplossing achter te blijven (na filtreren over een $0.22 \mu\text{m}$ filter), die voor het voedingswater en NF recirculaat toenemen met toenemende AlCl_3 dosis en de pH. Voor RO recirculaat neemt de achterblijvende hoeveelheid aluminium af met de AlCl_3 dosis, en is de achterblijvende hoeveelheid typisch lager dan voor behandeld NF en voedingswater (figuur 4.1). Bij het toepassen van membraanfiltratie op het

behandelde voedingswater of NF recirculaat zou de concentratie aluminium toenemen en zal vrijwel zeker scaling van aluminiumsilicaten optreden.



Figuur 4.2: Silica verwijdering uit drinkwater van Tull en 't Waal en effluent pH als een functie van het aantal behandelde bedvolumes.

ALEX kan silica goed verwijderen, maar slechts gedurende een beperkt aantal bedvolumes (figuur 4.2). Dit komt omdat veelvoorkomende ionen zoals bv. Cl^- een hogere affiniteit hebben voor de ALEX-hars, dan $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$. De overshoot in de silicaconcentratie boven de waarde van ongeveer 20 mg/L in het voedingswater (figuur 4.2), laat dit zien. De hoge pH van 11.8 die wordt behaald in het begin van de uitwisseling is niet gewenst omdat de membranen bij deze pH beschadigen. Deelstroom ALEX voor de verwijdering van silica is mogelijk een optie, maar dan wordt wel slechts een deel van het silica verwijderd. Bovendien blijft de pH van het mengwater mogelijk te hoog (pH 10 is acceptabel voor de membranen).

4.3 Resultaten: Silica en antiscalants

Er zijn batch-experimenten op labschaal uitgevoerd om het effect van antiscalants te onderzoeken. Helaas was er voor bijna alle geteste antiscalants geen significant verschil aan te tonen met de controle (geen additie van antiscalant). Dit komt onder andere omdat de tijdschaal waarop een antiscalant zijn werk moet doen relatief kort is; als een antiscalant erin slaagt om de vorming van scaling 10 minuten te vertragen is dat in een RO installatie voldoende. Aangezien silicascaling bij lage oververzadiging van nature een traag proces is, is het praktisch onmogelijk op deze tijdschaal een verschil waar te nemen bij de silica concentraties waar we bij recoveries van 99% in de pilot te maken hebben (maximaal 200 mg/L).

Daarnaast speelt het probleem dat de tijdschaal van deze experimenten aan de lange kant zijn (het kost 30 minuten tot 1 uur, waarop je verschillen kunt meten) vergeleken met de verwachte verblijftijd van 5 minuten in full scale installaties. De batch-experiment op labschaal zijn dus niet representatief voor full scale installaties.

4.4 Conclusies

Bij verwijdering van silica is het belangrijk aandacht te besteden aan de compositie van het water na de verwijdering. Toevoeging van bv. AlCl_3 verwijderd wel silica, maar doordat er aluminium aanwezig blijft wordt hiermee niet noodzakelijkerwijs de oververzadiging van silicaten gereduceerd. Silica kan goed worden verwijderd met ALEX, maar hier is de pH van het effluent (te) hoog.

Labschaal experimenten blijken ongeschikt om de werkzaamheid van antiscalants voor de praktijk aan te tonen, vanwege het verschil in tijdschalen.

5 Behandeling van zoute reststromen

Voor de behandeling van geconcentreerde zoute reststromen, zoals deze met de HRRO pilot geproduceerd worden zijn de ontwikkelingen en onderzoek nog volop gaande. Binnen het HRRO project zijn een tweetal mogelijkheden bekeken: het toepassen van eutectische vrieskristallisatie (EFC) op het RO concentraat en precipitatie met CaCO_3 . Daarnaast wordt in meerdere lopende onderzoeken in het kader van BTO, TTIW (Wetsus), en TKI, gekeken naar de mogelijkheden voor het concentreren en de behandeling van IEX regeneraat.

De in dit hoofdstuk beschreven resultaten zijn gebaseerd op het proefschrift '*Towards Zero Liquid Discharge in drinking water production*' [1], het artikel:

Savador Cob, S.; Genceli Güner, F.E.; Hofs, B.; Witkamp, G.-J.; *Three strategies to treat reverse osmosis brine and cation exchange spent regenerant to increase system recovery*, Desalination, 344, 36-47 [12], en

BTO 2011.103(s) Eutectische vrieskristallisatie voor de behandeling van (her)gebruikt ionenwisselaar regeneraat [13].

5.1 Opzet en uitvoering

Er zijn twee verschillende zoute reststromen die worden gegenereerd in de ZLD pilot opstelling; RO concentraat en CLEX regeneraat. Voor het behalen van het ZLD concept dient het water uit deze stromen te worden teruggewonnen. Daarvoor zijn verschillende behandelingsopties beschikbaar. Met het oog op het terugwinnen van zo veel mogelijk grondstoffen is ervoor gekozen om EFC toe te passen, omdat deze techniek zout en water in zuivere vorm kan terugwinnen. Daarnaast is ook gekeken naar het mengen van beide zoute reststromen, en de verwijdering van CaCO_3 uit deze mengstroom na toevoegen van een base.

5.2 Resultaten: Eutectische vrieskristallisatie

Het RO concentraat, bij 98% recovery met de HRRO pilot met als voedingswater Tull en 't Waal drinkwater, bestaat voornamelijk uit water, HCO_3^- en Na^+ . De totale zoutconcentratie is ongeveer 1.5 gewichtsprocent. Bij EFC dient de zoutconcentratie van de te behandelen oplossing het liefst zo dicht mogelijk bij het eutectische punt van het terug te winnen zout te zitten. Voor NaHCO_3 in water ligt dit punt bij ongeveer 6 gewichtsprocent NaHCO_3 en -2°C . Dit betekent dat het RO concentraat dat bij 98% recovery is verkregen, nog ongeveer een factor zes moet worden geconcentreerd. Dit kan in principe ook met EFC, maar is om praktische redenen gedaan met verdamping. Bij het een factor zes indikken van het RO concentraat, werd al een neerslag gevormd (een mengsel van CaCO_3 , silica en $\text{Na}_2(\text{CO}_3)(\text{HCO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$). Dit ingedikte concentraat is gefilterd, en vervolgens behandeld met EFC. Hierbij werd in eerste instantie ijs gevormd, en vervolgens bij -4°C en 6 gewichtsprocent NaHCO_3 zowel ijs als zout. Het gevormde ijs bleek (na wassen) $>99.9\%$ zuiver. Het verkregen zout is door een combinatie van XRD analyse, SEM (figuur 5.1) en kennis van het fasendiagram van het water- NaHCO_3 - CO_3^{2-} systeem geïdentificeerd als $\text{NaHCO}_3(\text{s})$. De verwachting is dat zowel het ijs als zout dermate zuiver zijn dat ze gemakkelijk (direct, of met weinig verdere behandeling) kunnen worden hergebruikt. Bij een terugwinning van 95% van het in het RO concentraat aanwezige water en 80% van het aanwezige NaHCO_3 , kan met behulp van EFC de recovery worden verhoogd van 98.0 naar 99.7%.

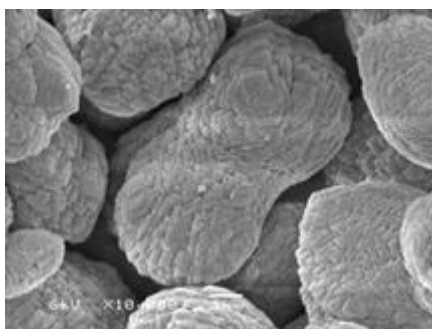
Het ingaande water van de pilot wordt behandeld met een kationenwisselaar. Hierbij komt regelmatig CLEX regeneraat vrij, wat een mengsel van zouten bevat (voornamelijk NaCl , CaCl_2 en MgCl_2). Op synthetisch CLEX regeneraat zijn in 2010 testen uitgevoerd om te kijken of met behulp van EFC zout en water kunnen worden teruggewonnen [13]. Dit bleek mogelijk, en zowel het verkregen ijs als zout (NaCl) waren zuiver (>99.9%). De verwachting is dat zowel het ijs als zout dermate zuiver zijn dat ze gemakkelijk (direct, of met weinig verdere behandeling) kunnen worden hergebruikt.



Figuur 5.1: SEM beeld van het met EFC behandeling van ingedikt RO concentraat verkregen zout. Schaalstreep geeft 5 μm weer.

5.3 Ontharding van de zoute mengstroom

Na het mengen van RO concentraat en CLEX regeneraat in de ratio 2,8:1 (de optimale ratio voor verwijdering van CaCO_3 [14], en ongeveer de ratio waarin de beide stromen door de pilot worden geproduceerd), zijn de belangrijkste aanwezige ionen Na^+ (4 g/l), Ca^{2+} (5 g/l), Cl^- en HCO_3^- . Door verhoging van de pH (naar pH 11) is CaCO_3 praktisch volledig verwijderd in een half uur. SEM (figuur 5.2) en EDX analyse laten zien dat het gevormde precipitaat calciet is. Wel is de zuiverheid (ongeveer 99%) lager dan van de zouten die worden teruggewonnen door EFC. Het achterblijvende water bevat ongeveer 0.25 M NaCl , en zou eventueel (na toevoeging van extra zout) kunnen worden gebruikt voor regeneratie van de CLEX.



Figuur 5.2: SEM beeld van de CaCO_3 kristallen verkregen door behandeling van een mengstroom van RO concentraat en CLEX regeneraat. Schaalstreep geeft 1 μm weer.

5.4 Conclusies

De zoute reststromen van het hoge recovery proces, CLEX regeneraat en RO concentraat, kunnen worden behandeld met EFC om zuiver (>99.9%) zout en water terug te winnen en de recovery van het proces verder te verhogen. Met toepassing van EFC op beide stromen is de verwachting dat het mogelijk is om een totale recovery (zouten en water) van 99.7% te halen. Mengen van de zoute reststromen en verhogen van de pH om CaCO_3 te verwijderen levert minder zuiver zout op, dan toepassing van EFC op de individuele zoute reststromen.

6 Conclusies en verdere discussie

Afhankelijk van de samenstelling van het voedingswater, wordt in pilot experimenten met CLEX-NF-RO, scaling van silica met ijzer-, en/of aluminiumdeeltjes limiterend bij een recovery van 96-99%. De kwaliteit van het ingaande water is essentieel: zeer kleine hoeveelheden ijzer-, en/of aluminiumdeeltjes worden door de NF-RO behandeling een factor 100 geconcentreerd. Het meest waarschijnlijke vervuilingsmechanisme van het RO membraan is kolloidale vervuiling door deze deeltjes, waarna het oververzadigde silica hierop aangroeit en daardoor het membraan bedekt met een dunne, relatief ondoordringbare laag.

Voor het testen van antiscalants voor silica zijn korte termijn laboratoriumschaal testen niet of nauwelijks onderscheidend, en geldt voor de testen in de pilot dat de gemiddelde verblijftijd in de RO trap (door de recirculatie) veel langer is dan in full scale plant. Daardoor wordt de vertaling naar de praktijk bemoeilijkt, en kunnen we slechts concluderen dat scaling van silica het best op praktijkschaal onderzocht kan worden.

Verwijdering van opgelost silica uit water kan door precipitatie met FeCl_3 of AlCl_3 , of door anionenwisseling (AEX). AlCl_3 werkt het best, maar heeft als probleem dat hierbij een deel van het aluminium on de oplossing achterblijft, waarschijnlijk in de vorm van kolloidale deeltjes. Hiermee wordt het achterliggende probleem niet echt verholpen, aangezien deze deeltjes mede verantwoordelijk kunnen zijn voor het optreden van scaling. Het nadeel van AEX is dat silica, dat slechts deels geladen is bij normale pH's, een zeer lage affiniteit heeft voor de hars. Hierdoor is een hoge regeneratiefrequentie nodig en de pH van het effluent hoog.

Organische microverontreinigingen (MW 188-362 g/mol) worden door NF goed verwijderd, en door RO zeer goed. Doordat de stoffen door de NF echter hoog worden opgeconcentreerd voor de RO, wordt de betere verwijdering door RO min of meer tenietgedaan. Uiteindelijk worden de concentraties van overgebleven organische microverontreinigingen in het geproduceerde water vooral bepaald door de prestaties van het NF membraan. Hierbij is de verwijdering van organische microverontreinigingen lager dan bij lagere recoveries het geval zou zijn.

Door toepassing van eutectische vrieskristallisatie op de zoute reststromen (CLEX regeneraat en RO concentraat) kunnen zuivere (>99.9%) zouten en zuiver ijs worden gewonnen, en de totale recovery waarschijnlijk verhoogd tot ongeveer 99.7%. Daarmee is de doelstelling van het project (behalen van 99% recovery) gehaald.

Technisch lijkt het concept dus haalbaar, alhoewel een aantal aspecten nog niet volledig duidelijk zijn. Vervolgonderzoek naar de effectiviteit en het potentiële nut van antiscalants voor aluminosilicaat- en silicascaling zijn nodig, waarbij de verblijftijd van het water in de pilot meer moet overeenkomen met die in de praktijk dan in de hier gepresenteerde testen. In de praktijk zijn de kosten voor dit soort systemen veelal hoger dan de kosten voor membraanfiltratie en lozing van concentraat. Daarmee is duidelijk dat dit soort systemen voorlopig alleen zal worden toegepast als lozing van het concentraat geen optie is.

7 Literatuur

- [1] S. Salvador Cob, Towards zero liquid discharge in drinking water production, in, TU Delft, 2014.
- [2] B. Hofs, E.R. Cornelissen, D. Vries, H. Huiting, M.M. Nederlof, J.W. Post, Geconcentreerde zoute reststromen in: BTO 2012.014, KWR, Nieuwegein, 2012.
- [3] M.M. Nederlof, J.A.M. van Paassen, R. Jong, Nanofiltration concentrate disposal: experiences in The Netherlands, *Desalination*, 178 (2005) 303-312.
- [4] J. Kappelhof, K. Maas, De zoethouder. Pilot Ridderkerk., in: BTO 2002.116, KWR, Nieuwegein, 2002.
- [5] K.J. Raat, J.W. Kooiman, Brak grondwater: niet mijden, maar gebruiken! Eindrapport BTO onderzoek pilots Noardburgum (Vitens) en Zevenbergen (Brabant Water), in: BTO 2011.048, KWR Watercycle Research Institute, Nieuwegein, the Netherlands, 2011.
- [6] S. Salvador Cob, C. Beaupin, B. Hofs, M.M. Nederlof, D.J.H. Harmsen, E.R. Cornelissen, A. Zwijnenburg, F.E. Genceli Güner, G.J. Witkamp, Silica and silicate precipitation as limiting factors in high-recovery reverse osmosis operations, *Journal of Membrane Science*, 423-424 (2012) 1-10.
- [7] S. Salvador Cob, C. Beaupin, B. Hofs, M.M. Nederlof, D.J.H. Harmsen, E.R. Cornelissen, A. Zwijnenburg, F.E. Genceli Güner, G.J. Witkamp, Amorphous aluminosilicate scaling characterization in a reverse osmosis membrane, *Desalination and Water Treatment*, 51 (2013) 936-943.
- [8] S. Salvador Cob, B. Hofs, C. Maffezzoni, J. Adamus, W.G. Siegers, E.R. Cornelissen, F.E. Genceli Güner, G.J. Witkamp, Silica removal to prevent silica scaling in reverse osmosis membranes, *Desalination*, 344 (2014) 137-143.
- [9] R.K. Iler, The chemistry of silica; Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry, John Wiley & Sons, Inc., 1979.
- [10] G. Okamoto, T. Okura, K. Goto, Properties of silica in water, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 12 (1957) 123-132.
- [11] H.E. Bergna, W.O. Roberts, Colloidal silica; Fundamentals and applications, CRC Press, Boca Raton, FL, 2006.
- [12] S. Salvador Cob, F.E. Genceli Güner, B. Hofs, J. van Spronsen, G.J. Witkamp, Three strategies to treat reverse osmosis brine and cation exchange spent regenerant to increase system recovery, *Desalination*, 344 (2014) 36-47.
- [13] B. Hofs, J.W. Post, Eutectische vrieskristallisatie voor de behandeling van (her)gebruikt ionenwisselaar regeneraat, in: BTO 2011.103 (s), KWR, Nieuwegein, 2011.
- [14] L.B. W. G. Siegers, J. Post, M. Riemersma, Ionenuisseling als alternatief voor korrelreactoren, regeneraat, in, Kiwa Water Research, DHV BTO 2004.066, The Netherlands, 2004, pp. 59.

