

Verwijdering van organische microverontreinigingen met ultra-lagedruk-hyperfiltratie

'The next generation....'

Inleiding

In 1994 is door NV PWN Waterleidingbedrijf Noord-Holland (PWN) en Kiwa Onderzoek en Advies uitgebreid proefinstallatie-onderzoek uitgevoerd naar de verwijdering van organische microverontreinigingen, waaronder bestrijdingsmiddelen, door hyperfiltratie. Het onderzoek had tot doel een keuze te maken tussen enerzijds cellulose-acetaatmembranen, waarvan een lagere vervuilingsgevoeligheid verwacht werd, en anderzijds de composietmembranen, die een duidelijk lagere werk-

membranen van verschillende leveranciers onder de loep genomen. Van één leverancier waren twee membraan-elementen beschikbaar, zodat in totaal vier membraan-elementen beproefd zijn. Deze zullen in dit artikel verder worden aangeduid met ULD1, ULD2a, ULD2b en ULD3. Om de retenties voor organische microverontreinigingen vast te stellen, is een aantal testmengsels gedoseerd aan water, dat was voorbehandeld met coagulatie, sedimentatie en filtratie (WRK III) gevolgd door ultrafiltratie. De concentratie van de

Samenvatting

In 1995 zijn door een aantal membraanleveranciers ultralagedruk-hyperfiltratiemembranen op de markt gebracht. Uit de specificaties van de leveranciers blijkt dat deze membranen retenties voor zouten bezitten, die overeenkomen met 'conventionele' composiet-hyperfiltratiemembranen, terwijl de benodigde voedingsdruk om een bepaalde capaciteit te realiseren 30 tot 40% lager is. In dit artikel wordt een eerste oriënterend onderzoek beschreven naar de prestaties van deze membranen. Uit de resultaten van dit onderzoek is gebleken dat de membranen ten aanzien van hun zoutverwijdering en productiviteit goed overeenkomen met de specificaties. Ook de resultaten van de doseerproeven met organische microverontreinigingen hebben aangetoond dat de ultralagedruk-membranen uitstekend geschikt zijn voor de verwijdering van deze stoffen. Mede op basis van de resultaten van dit onderzoek is door NV PWN Waterleidingbedrijf Noord-Holland besloten, nadat al eerder was vastgesteld dat cellulose-acetaatmembranen niet geschikt zijn voor de verwijdering van bestrijdingsmiddelen, om dit type membranen in te zetten op het nieuw te bouwen productiebedrijf Heemskerk.



J. A. M. H. HOFMAN
Kiwa NV Onderzoek en Advies



E. F. BEERENDONK
Kiwa NV Onderzoek en Advies



H. C. FOLMER
NV PWN Waterleidingbedrijf
Noord-Holland

L. J. SCHULTINK
NV PWN Waterleidingbedrijf
Noord-Holland

druk dan de cellulose-acetaatmembranen vergden.

Kort nadat dit onderzoek was voltooid, zijn in 1995 nieuwe ultra-lagedruk (ULD) hyperfiltratiemembranen op de markt gebracht. Berekeningen op basis van de specificaties van deze membranen hebben aangetoond, dat het energieverbruik voor deze membranen 30 tot 40% lager is dan dat van de conventionele composietmembranen. Bovendien kan, vanwege de lagere drukklasse voor de membraaninstallatie, gebruik worden gemaakt van goedkopere materialen, waardoor de investeringskosten voor dergelijke membranen lager zijn dan die van vorige generaties membranen. Hierdoor bieden deze membranen nog betere perspectieven voor toepassing op praktijkschaal.

Van de nieuwe ultralagedruk-membranen was de retentie voor organische microverontreinigingen niet bekend. Om deze retenties van de ULD-membranen vast te stellen is oriënterend onderzoek op een kleine proefinstallatie uitgevoerd. De resultaten van dit onderzoek worden hier beschreven en vergeleken met de resultaten van het eerder uitgevoerde onderzoek met cellulose-acetaat- en conventionele composietmembranen.

componenten in het voedingswater bedroeg circa 4,5 µg/l. Deze concentraties zijn beduidend hoger dan de concentraties die in het IJsselmeer worden aangetroffen. De hoge concentraties zijn gekozen om de retenties door de membranen nauwkeurig vast te stellen.

Naast de organische microverontreinigingen zijn ook de productiviteit en de zoutretenties van de ULD-membranen vastgesteld.

Afb. 1 - De kleine proefinstallatie te Andijk.

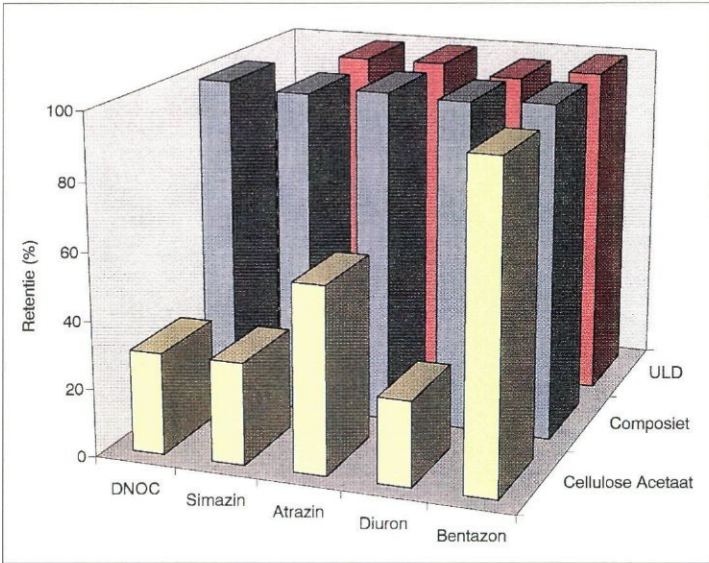


Resultaten

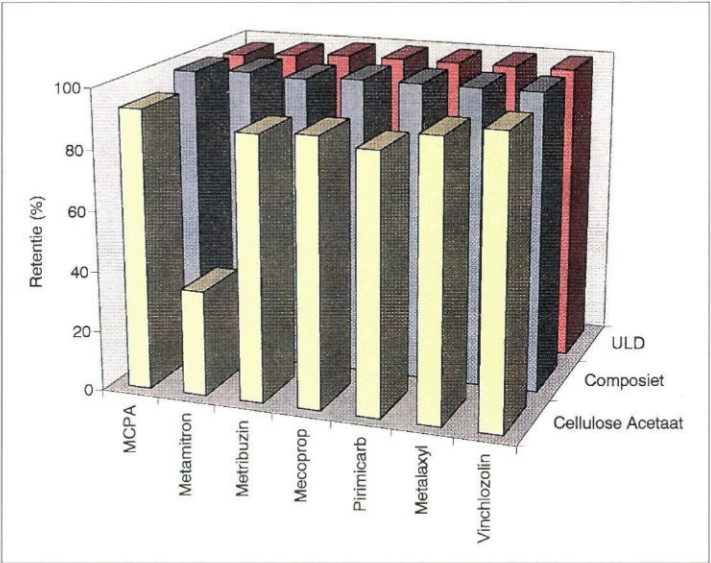
De vier geteste ULD-membranen bezitten goede retenties voor bestrijdingsmiddelen en organische microverontreinigingen. Afbeelding 2, 3 en 4 tonen de prestaties van de ULD-membranen in vergelijking met de cellulose-acetaat- en conventionele composietmembranen voor een aantal bestrijdingsmiddelen en chloorfenolen. Een totaaloverzicht van de gevonden retenties voor bestrijdingsmiddelen van de ULD-membranen is vermeld in tabel I, evenals de concentraties van deze componenten in de Rijn bij Lobith en het IJsselmeer bij Andijk. De resultaten voor de andere organische microverontreinigingen zijn vermeld in tabel II. Uit de tabellen blijkt, dat vrijwel alle componenten tot onder de analysegrens worden verwijderd. Voorts zijn ook stofoverdrachtscoëfficiënten (K_w) voor water van de vier ULD-membranen vastgesteld. De stofoverdrachtscoëfficiënt is een maat voor de productiviteit van de membranen en bepaalt de benodigde voedingsdruk om een bepaalde productflux te behalen. Een verdubbeling van de stofoverdrachtscoëfficiënt betekent

Experimenteel

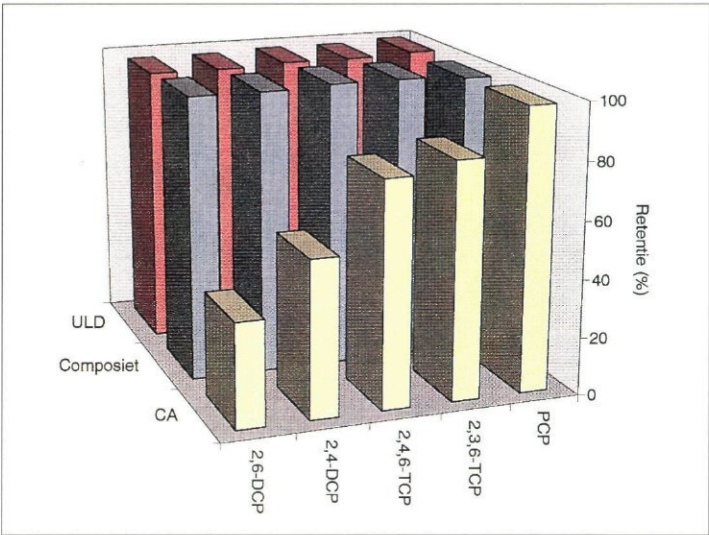
Om de prestaties van de ULD-hyperfiltratiemembranen vast te stellen zijn doseerexperimenten op een kleine proefinstallatie uitgevoerd bij PWN te Andijk (afb. 1). In het onderzoek zijn drie typen ULD-



Afb. 2 - Retenties van Mix-1 bestrijdingsmiddelen door cellulose-acetaat-, composiet- en ULD-membranen.



Afb. 3 - Retenties van Mix-2 bestrijdingsmiddelen door cellulose-acetaat-, composiet- en ULD-membranen.



Afb. 4 - Retenties van chloorfenolen door cellulose-acetaat-, composiet- en ULD-membranen.

een halvering van de voedingsdruk, en dus het energieverbruik, bij dezelfde productiecapaciteit van een installatie. De gevonden stofoverdrachtscoëfficiënten blijken globaal tussen 25 en 50% hoger te zijn dan voor conventionele composiet-hyperfiltratiemembranen en iets lager dan voor nanofiltratiemembranen. Voor de verwijdering van opgeloste zouten bezitten de ULD-membranen eveneens uitstekende eigenschappen. De gevonden retenties waren hoog en kwamen overeen met die van de conventionele composietmembranen. Tabel III geeft een overzicht van de gevonden retenties voor opgeloste zouten.

Discussie

Uit de resultaten in de afbeeldingen 2, 3 en 4 blijkt, dat de cellulose-acetaatmembranen een beduidend lagere retentie voor bestrijdingsmiddelen en andere organische

microverontreinigingen bezitten dan de composiet-membranen en de ULD-membranen. Dit wordt bevestigd door onderzoek met cellulose-acetaat en composiet-membranen van andere leveranciers en met andere organische microverontreinigingen, o.a. reuk en smaakcomponenten geosmin en 2-methylisoborneol [Hofman *et al.*, 1994; Beerendonk en Hofman, 1996]. Uit de gevonden resultaten is geconcludeerd dat cellulose-acetaatmembranen niet geschikt zijn voor de verwijdering van organische microverontreinigingen en bestrijdingsmiddelen bij de directe behandeling van oppervlaktewater. De onderzochte composiet- en ULD-membranen vertoonden daarentegen een goede retentie voor de gedoseerde stoffen.

TABEL I – Overzicht van de gemeten retenties van bestrijdingsmiddelen en hun voorkomen in het IJsselmeer en de Rijn bij Lobith. [RIWA, 1993].

Component	Maximum concentratie IJsselmeer µg/l	Maximum concentratie Rijn µg/l	Retentie ULD1 %	Retentie ULD2a %	Retentie ULD2b %	Retentie ULD3 %
Simazin	0,02 ²⁾	0,06	99	99	99	99 *
Bentazon	–	0,056	99	99 *	99	99 *
Diuron	–	0,21	99	99	99 *	96 *
DNOC	0,1	–	99	99	99	99 *
Pirimicarb	< 0,03 ²⁾	0,14	99	99	99	99
Metamitron	< 0,03 ²⁾	< 0,03 ¹⁾	99	99	99	98 *
Metribuzin	< 0,03 ²⁾	< 0,05	99	98 *	99 *	99 *
MCPA	–	0,14	99	97	97	97
Metalaxyl	–	< 0,03 ¹⁾	99	99 *	99 *	99 *
MCPP	–	0,088	98	98	98	99
Vinchlozolin	–	< 0,03 ¹⁾	99	99	99	99 *
Pentachloorfenol	0,05	0,05	99	99	99	99 *
Dimethoaat	< 0,03 ²⁾	0,03	99	99 *	99 *	99 *
Dichloorvos	–	< 0,01	99	99 *	99 *	98 *
Atrazin	0,09	0,13	99	99	99	99 *
Glyfosaat	0,10 ²⁾	–	99	99	99	99
AMPA	0,40 ²⁾	–	–	–	–	–

¹⁾ [Van Leerdam *et al.*, 1994].
²⁾ [Janssen *et al.*, 1997].
* Geringe concentratie in permeaat aangetoond.

TABEL II – Overzicht van de gemeten retenties van organische microverontreinigingen en hun voorkomen in het IJsselmeer en de Rijn bij Lobith [RIWA, 1993].

Component	Maximum concentratie IJsselmeer µg/l	Maximum concentratie Rijn µg/l	Retentie ULD1 %	Retentie ULD2a %	Retentie ULD2b %	Retentie ULD3 %
Tolueen	0,2	< 0,1	98	98	98	98
1,2-dichloorbenzeen	-	< 0,005 ¹⁾	97	97	97	97
1,2 -dichloorpropaan	-	< 0,1	97 *	97	97	97 *
Trichlooretheen	< 0,1	< 0,1	96	96	96	96
Tetrachlooretheen	< 0,1	0,1	96	96	96	96
Chloroform	< 0,1	0,2	91 *	97 *	97 *	91 *
Dichloorbroommethaan	< 0,1	< 0,1	96 *	97	97 *	96 *
Dibroomchloormethaan	< 0,1	< 0,1	97	97	97	97 *
2,6-dichloorfenol	< 0,05	< 0,05	98	98	98	99
2,4-dichloorfenol	< 0,05	0,07	98	98	98	98 *
2,4,6-trichloorfenol	< 0,02	0,03	99	99	99	99 *
2,3,6-trichloorfenol	< 0,02	< 0,02	99	99	99	99 *
Pentachloorfenol	0,05	0,05	99	99	99	99 *

¹⁾ [Van Leerdam *et al.*, 1994].
²⁾ [Janssen *et al.*, 1997].
* Geringe concentratie in permeaat aangetoond.

TABEL III – Retenties (%) van opgeloste ionen voor de drie typen ULD-hyperfiltratiemembranen.

	ULD1	ULD2a	ULD2b	ULD3
Chloride	99	98	98	97
Sulfaat	> 99	> 99	> 99	99
Waterstofcarbonaat	> 94	> 95	> 95	95
Nitraat	96	91	91	91
Natrium	99	97	93	88
Kalium	98	98	98	95
Calcium	> 99	> 99	> 99	> 99
Magnesium	> 99	> 99	> 99	> 99
Ammonium	67	69	69	57

TABEL IV – Maximaal toelaatbare concentratie in de voeding, die bij een conversie van 80% wordt verwijderd tot de norm.

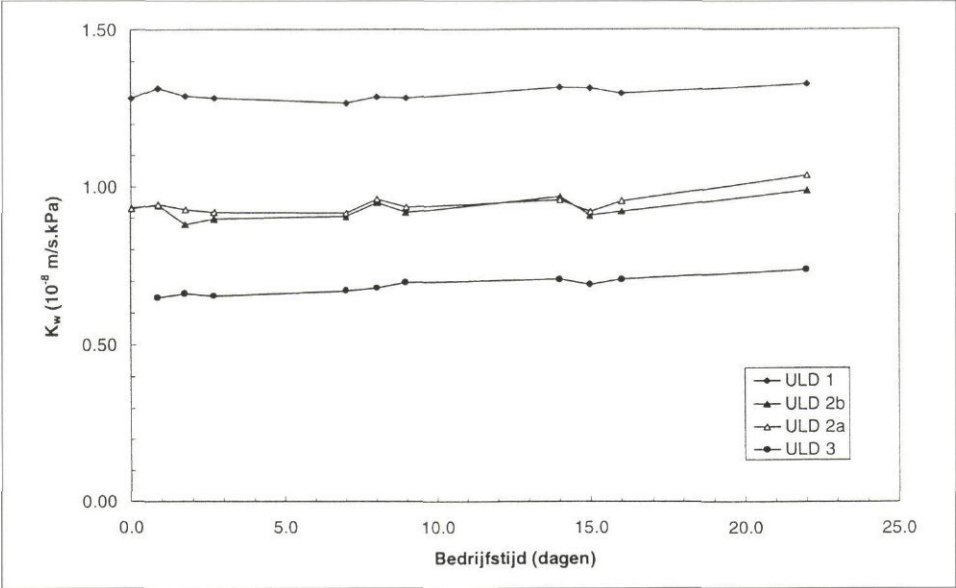
Groep componenten	Minimale Retentie Testbank (9% conversie) %	Retentie bij 80% conversie %	Maximale concentratie in voedingswater µg/l
Mix-1	96	93	1,4
Mix-2	97	94	1,7
Mix A, uitgezonderd trihalomethanen	96	93	1,4
Trihalomethanen	91	86	0,7
Mix-B, uitgezonderd chloorfenolen	99	98	5,0
Chloorfenolen	98	96	2,5

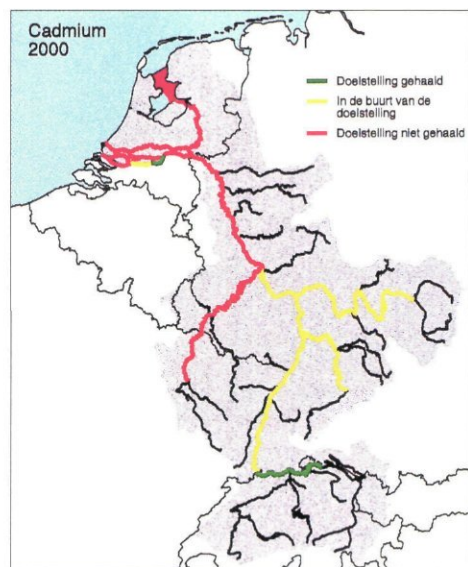
De retenties van de ULD-membranen vermeld in tabellen I en II zijn gemeten bij circa 9% conversie, d.w.z. dat 9% van het voedingswater wordt omgezet in productwater. In de praktijk zullen conversies van 80-90% worden toegepast. Het gevolg hiervan is dat de retenties voor een praktijkinstallatie lager zal zijn dan de op kleine proefinstallatie gemeten waarden. Om een indruk te krijgen van het schaeleffect is met behulp van een model [Hofman *et al.*, 1995] de retentie bij een conversie van 80% berekend. Met behulp van deze berekende retenties en de drinkwaternorm voor bestrijdingsmiddelen (0,1 µg/l) is ook berekend welke concentratie maximaal in het voedingswater voor de membranen aanwezig mag zijn zonder dat de norm in het productwater overschreden wordt. De resultaten van deze berekeningen zijn weergegeven in tabel IV. Uit een vergelijking van berekende maximaal aanvaardbare

voedingsconcentraties met de maximaal aanwezige concentraties in het voedingswater (tabel I en II) blijkt, dat in alle gevallen kan worden voldaan aan de norm voor drinkwater door het toepassen van dit type membranen. De gevonden stofoverdrachtscoëfficiënten blijken goed overeen te komen met de waarden die door de leveranciers worden opgegeven. Hiermee wordt bevestigd dat met de nieuwe membranen inderdaad de voorspelde energiewinst kan worden gerealiseerd. Afbeelding 5 geeft de resultaten weer. Toepassing van hyperfiltratie met ULD-membranen lijkt derhalve een uitermate geschikte techniek voor de verwijdering van organische microverontreinigingen, waaronder bestrijdingsmiddelen. Hierbij moet wel vermeld worden dat een goede voorzuivering, bijvoorbeeld met ultrafiltratie, noodzakelijk is om vervuiling van de membranen te voorkomen. Tenslotte zullen, als de membranen fungeren als desinfectiebarrière, zeer stringente eisen aan de integriteit gesteld moeten worden. Mede op basis van deze resultaten heeft PWN gekozen voor de toepassing van ULD-membranen op productiebedrijf Heemskerk. Omdat de membranen pas sinds kort commercieel beschikbaar zijn is slechts zeer beperkte ervaring op praktijkschaal met deze membranen beschikbaar. Vandaar dat PWN, in samenwerking met Kiwa, te Andijk onderzoek uitvoert op proefinstallatieschaal. In dit onderzoek, dat gedeeltelijk in het kader van het VEWIN-onderzoeksprogramma wordt uitgevoerd, wordt aandacht geschonken aan de vervuilingssnelheid van de membranen na

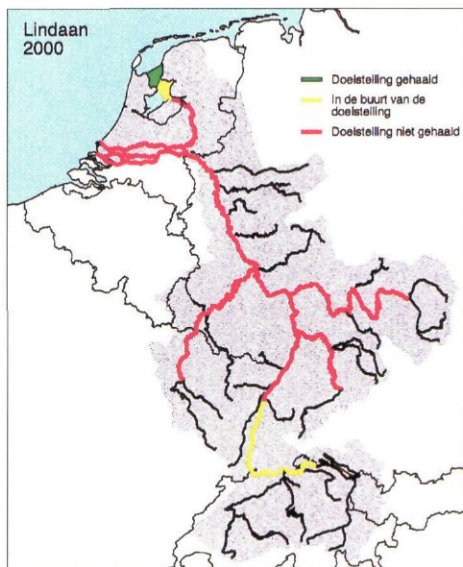
• *Vervolg op pagina 477.*

Afb. 5 - Stofoverdrachtscoëfficiënten bij 10 °C voor de vier geteste ultra-lagedruk-hyperfiltratiemembranen.





Afb. 15 - Prognose van het bereiken van de IRC kwaliteitsdoelstelling voor Cadmium in 2000 onder het lage scenario (voorgenomen beleid).



Afb. 16 - Prognose van het bereiken van de IRC kwaliteitsdoelstelling voor Lindaan in 2000 onder het lage scenario (voorgenomen beleid).

de afregeling en de evaluatie van runs van het model dan ook met die samenhang geconfronteerd wordt en voor tal van verrassingen komt te staan. Slechts door nader simulatieonderzoek kunnen deze effecten dan weer zinvol geïnterpreteerd en begrepen worden. De auteurs zijn van mening, dat aan de hand van dergelijke studies een samenhangend emissiebeleid voor meerdere stoffen met in achtneming van hun interacties geformuleerd en geëvalueerd kan worden.

Door de integratie van fysische aspecten, abiotische en biotische componenten is een verdere uitbreiding naar een eco-systeem model een logische stap. Het model vormt een basis voor uitbreidingen naar een ecologisch model, waarin interacties tussen voedselgroepen (zoöplankton, vis, benthos), de invloed van het habitat (oeverzones, paaigronden) en theoretische concepten voor rivierecosystemen, zoals het River Continuum Concept, geëvalueerd kunnen worden.

Voor het ecologische gedeelte zijn op het RIVM een aantal voedselwebmodellen ontwikkeld voor de invloed van nutriënten en biomanipulatiemaatregelen op de waterkwaliteit van stagnante wateren, *PCLake* [Janse *et al.*, 1992; Aldenberg *et al.*, 1995; Janse en Van Liere, 1995] en voor de analyse van de invloed van toxische stoffen in voedselwebben van riviersedimentatiegebieden, *CATS-2* [Traas *et al.*, 1993; Kramer *et al.*, 1994]. Onderdelen van deze modellen worden succesievelijk ingebouwd in DeltaWat, maar op zodanige wijze, dat het model modulair gebruikt kan worden: met en zonder zoöplankton, of voedselweb, en voor verschillende toxische stoffen.

Literatuur

- Aldenberg, T., Janse, J. H. and Kramer, P. R. G. (1995). *Fitting the dynamic model PCLake to a multi-lake survey through Bayesian statistics*. Ecol. Modell., 78, 83-99.
- Dijk, G. M. van en Martijn, E. C. L. (red.). *Ecologisch herstel van de Rijn, van onderzoek naar beleid (1988-1992)*. EHR rapport 50.
- IRC (1994). *Aktionsprogramm Rhein. Vergleich der Gewässergüte des Rheins mit den Zielvorgaben 1990-1993 - Zwischenbilanz* -. IKSR, dec. 1994, Koblenz.
- IRC (1995). *Aktionsprogramm Rhein. Stoffdatenblätter für die Zielvorgaben*. IKSR, dec. 1995, RIZA, Lelystad.
- Janse, J. H., Aldenberg, T. and Kramer, P. R. G. (1992). *A mathematical model of the phosphorus cycle in Lake Loosdrecht and simulation of additional measures*. Hydrobiologia, 233, 119-136.
- Janse, J. H. and Van Liere, L. (1995). *PCLake: a modelling tool for the evaluation of lake restoration scenarios*. Wat. Sci. Techn., 31, 8, 371-374.
- Knoop, J. M. (1996). *The Rhine Delta Study: Emission, Fate and Effects of Heavy Metals, Nutrients and Organic Pollutants*. Verslag van een 'International Meeting'. H₂O, (29) 1996, p. 114-115.
- Kramer, P. R. G., Traas, T. P., Aldenberg, T. and Vries, M. B. de (1994). *Modelling food web accumulation of cadmium in sedimentation areas in the Rhine Delta*. Wat. Sci. Techn., 29, 3, 137-139.
- Malle, K.-G. (1996) *Cleaning up the River Rhine*. Scientific American, Jan. 1996, 54-59.
- Ruchay, D. (1995). *Living with water: Rhine river basin management*. Wat. Sci. Techn., 31, 27-32.
- Traas, T. P., Kramer, P. R. G., Aldenberg, T. en 't Hart, M. J. (1994). *CATS-2: een model ter voorspelling van accumulatie van microverontreinigingen in sedimentatiegebieden van rivieren*. RIVM Rapport, 719102032, RIVM, Bilthoven.
- WL (1994). *Delta Study. Simulation of transport of pollutants in the river Rhine basin, the Rhine and Meuse Estuary, the North Sea Coastal Zone and Waddensea*. Vol. I: Main Report, Vol. II: Technical Report, T692, Delft Hydraulics, WL, Delft.

● ● ●

Ultra-lagedruk-hyperfiltratie

• Slot van pagina 480.

voorzuivering met ultrafiltratie, de integriteit van de membranen, de retentie voor bestrijdingsmiddelen en andere organische microverontreinigingen en de invloed van de watertemperatuur en de leeftijd van de membranen daarop.

Conclusies

Uit de resultaten van het oriënterende proefinstallatie-onderzoek is geconcludeerd, dat hyperfiltratie met ultralagedruk-hyperfiltratiemembranen in vergelijking met cellulose-acetaat- en conventionele composietmembranen een erg aantrekkelijke techniek is voor de verwijdering van bestrijdingsmiddelen bij de directe behandeling van oppervlaktewater.

De membranen bezitten hoge retenties voor zowel zouten als organische microverontreinigingen en werken daarnaast bij een aanzienlijk lagere voedingsdruk. Voor de onderzochte membranen en organische microverontreinigingen is gebleken dat concentraties tot 1 µg/l en in veel gevallen tot zelfs 5 µg/l moeiteloos kunnen worden verwijderd tot onder de drinkwaternorm. De resultaten van het onderzoek hebben mede ertoe geleid dat PWN voor het nieuwe te bouwen productiebedrijf Heemskerke heeft gekozen voor toepassing van ultralagedruk-hyperfiltratiemembranen.

Verantwoording

De resultaten van dit onderzoek zijn verkregen in het kader van een onderzoekopdracht van PWN en in het kader van het VEWIN-Meerjarenonderzoeksprogramma. De auteurs danken de laboratoria van PWN, met name R. Ghijsen, mevr. S. C. M. Jansen en R. van den Haak, en Kiwa, met name mevr. M. van Bommel, voor het analyseren van het grote aantal monsters.

Literatuur

- Beerendonk, E. F. en Hofman, J. A. M. H. (1996). *'Verwijdering van bestrijdingsmiddelen met CA membranen; proefinstallatie-onderzoek te Andijk'*. Kiwa SWI 96.154, Nieuwegein, 1996.
- Hofman, J. A. M. H., Beerendonk, E. F., Schultink, L. J., Kruithof, J. C., Hopman R. en Schippers J. C., (1994). *'Verwijdering van organische microverontreinigingen met hyperfiltratie'*. Kiwa SWO 94.267, Nieuwegein, 1994.
- Hofman, J. A. M. H., Taylor, J. S., Duranceau, S. J., Kruithof, J. C. en Schippers, J. C. (1995). *'Vereenvoudigd model voor de beschrijving van de werking van nano- en hyperfiltratie-installaties'*. H₂O, Vol. 28, No. 1, Pag. 2-6, 9, 1995.
- Janssen, H. M. J. e.a. (1997). *Kiwa SWE-rapport in voorbereiding*. Nieuwegein, 1997.
- Leerdam, J. A. van, Janssen, H. M. J. en Puijker, L. M. (1994). *'Screeningsonderzoek naar bestrijdingsmiddelen in de Rijn en Maas in 1992'*. Kiwa SWE 93.033, Nieuwegein, 1994.
- RIWA Samenwerkende Rijn en Maaswaterleiding-bedrijven, *Jaarverslag 1993 Deel A: De Rijn*, September 1994.

● ● ●