Verwijdering van bestrijdingsmiddelen en andere organische microverontreinigingen met nanofiltratie



J. A. M. H. HOFMAN
KIWA Onderzoek en Advies
Nieuwegein



J. C. KRUITHOF
KIWA Onderzoek en Advies
Nieuwegein



TH. H. M. NOIJ
KIWA Onderzoek en Advies
Nieuwegein



J. C. SCHIPPERS
KIWA Onderzoek en Advies
Nieuwegein

Samenvatting

Resultaten gepubliceerd in de literatuur hebben aangetoond dat nanofiltratie een veelbelovende techniek is om bestrijdingsmiddelen en andere organische microverontreinigingen uit water te verwijderen. De retentie van deze componenten is zeer sterk afhankelijk van hun fysisch-chemische eigenschappen en het gebruikte membraanmateriaal. Daarnaast spelen de procescondities en mogelijk de samenstelling van het ruwe water een belangrijke rol.
In een oriënterend proefinstallatie-onderzoek zijn de retenties van zes bestrijdingsmiddelen (simazin, atrazin, bentazon, diuron, DNOC, dinoseb) met vier verschillende nanofiltratiemembranen vergeleken voor IJsselmeerwater. De retenties van de bestrijdingsmiddelen bleken te variëren tussen ongeveer 40% voor DNOC met het Fluid Systems 4x21PZ membraan, tot meer dan 90% voor alle bestrijdingsmiddelen met het Hydranautics PVD1 membraan. Door sterke vervuiling is de produktiviteit van de membranen sterk verminderd. De stofoverdrachtscoëfficiënt voor water is tijdens de experimentele periode van ongeveer 50 dagen met een factor 3 tot 11 afgenomen. De vervuiling van de membranen was waarschijnlijk van biologische aard.
Naast experimentele resultaten geeft dit artikel ook een korte theoretische beschouwing van de stofoverdracht door de membranen en de invloed van druk en conversie op de retentie van opgeloste stoffen. Toename van de conversie blijkt een verlaging van de retentie tot gevolg te hebben, waardoor de retenties op praktijkschaal (hoge conversie) aanzienlijk lager kunnen zijn.

Inleiding

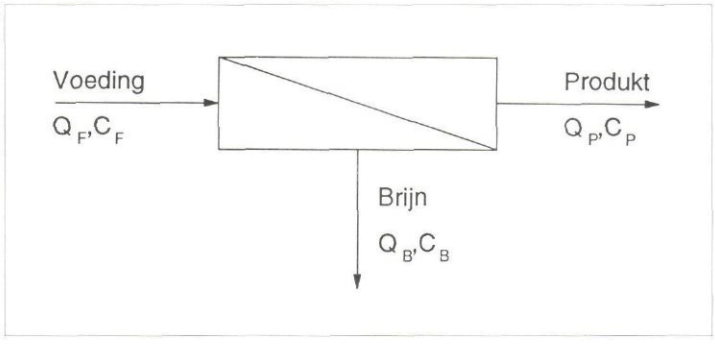
Eén van de belangrijkste problemen waar de Nederlandse waterleidingbedrijven mee geconfronteerd worden, is de aanwezigheid van bestrijdingsmiddelen en andere organische microverontreinigingen in de ruwwaterbronnen [Hopman *et al.*, 1992]. Dit geldt in het bijzonder voor de bedrijven die oppervlaktewater gebruiken als grondstof voor de produktie van drinkwater.

Voor de verwijdering van bestrijdingsmiddelen is een aantal technieken beschikbaar [Kruithof *et al.*, 1989]. Actieve kool in de vorm van poederkool of korrelkool is geschikt voor de verwijdering van niet-polaire tot matig polaire organische verbindingen. De adsorptiecapaciteit van de actieve kool is het hoogst voor niet-polaire stoffen [Hopman *et al.*, 1991]. Voor sterk polaire bestrijdingsmiddelen is de adsorptiecapaciteit beperkt, waardoor zowel dosering van poederkool als actieve-koolfiltratie, door de benodigde hoge investeringen en exploitatiekosten, onaantrekkelijk worden.
Een tweede mogelijkheid om de bestrijdingsmiddelenproblematiek aan te pakken is de omzetting door oxydatie met ozon of ozon gecombineerd met waterstofperoxyde [Meijers *et al.*, 1992]. Deze techniek is zowel voor apolaire als voor sterk polaire organische verbindingen geschikt. De bestrijdingsmiddelen worden hierbij in kleinere moleculen omgezet, die, voor zover bekend, uit oogpunt van volksgezondheid bijna altijd minder bezwaarlijk zijn. Deze kleinere moleculen zijn naar verwachting biologisch afbreekbaar. Naast de oxydatie van bestrijdingsmiddelen en andere organische microverontreinigingen, treedt ook oxydatie van natuurlijk organisch materiaal op. Hierdoor wordt de concentratie van het assimileerbaar organisch materiaal (AOC) sterk verhoogd. Een biologische filtratie met voldoende contacttijd is dan ook noodzakelijk na de toepassing van ozon of ozon en waterstofperoxyde om de vereiste biologische stabiliteit van het water te bereiken. Een belangrijk ander nadeel van oxydatieve technieken is de vorming van nevenprodukten zoals gebromeerde organische en anorganische verbindingen zoals bromaat.
Door de beperkte toepasbaarheid van actieve-koolfiltratie en de nadelen van oxydatieve technieken is een aanvullende techniek voor de verwijdering van bestrijdingsmiddelen gewenst. Uit eerder onderzoek is gebleken, dat membraanfiltratie hiervoor een goede mogelijkheid is. Een groot aantal onderzoekers heeft aangetoond dat bestrijdingsmiddelen met hyper- en nanofiltratie kunnen worden verwijderd [Abron *et al.*, 1973; Becker *et al.*, 1989; Chiang *et al.*, 1974, 1975; Duranceau *et al.*, 1992; Kinman *et al.*, McCarty *et al.*, 1979; Reinhard *et al.*, 1986]. De mate waarin deze stoffen door de membranen worden tegengehouden (retentie) wordt zeer sterk bepaald door hun fysisch-chemische eigenschappen, het membraanmateriaal [Abron *et al.*, 1973], de procescondities zoals conversie, en mogelijk de samenstelling van het ruwe water. Door het grote aantal bestrijdingsmiddelen en andere organische stoffen, die voorkomen in het oppervlaktewater, en de grote variëteit aan type membranen, is het gewenst over een modelmatige beschrijving van de werking van de membranen te beschikken. Momenteel bestaan hiervoor geen geschikte modellen, zodat vooralsnog experimenteel onderzoek noodzakelijk is.
In dit artikel worden de resultaten van het eerste in Nederland uitgevoerde oriënterende proefinstallatie-onderzoek beschreven. Gemeten zijn de retenties van zes bestrijdingsmiddelen voor vier typen nanofiltratiemembranen.

Theorie

Membraanfiltratie is een scheidingsproces waarmee verontreinigd water kan worden gescheiden in een (schone) produktstroom en een kleine geconcentreerde afvalstroom. Afbeelding 1 toont een schematische weergave van een membraanproces. Het voedingswater stroomt langs het membraan. Een deel van dit water passeert het membraan onder invloed van een aangelegde drukgradiënt, terwijl de opgeloste componenten door het membraan worden tegengehouden. Het resultaat is een scheiding in een produktstroom (permeaat) met een zeer laag gehalte aan opgeloste stoffen en een geconcentreerde afvalstroom (brijn).

De concentratie van de opgeloste componenten in het permeaat wordt



Afb. 1 - Het principe van een membraanproces.

bepaald door de flux (produktie per eenheid membraanoppervlak) van het water en de flux van de opgeloste componenten door het membraan. De grootte van deze fluxen wordt beschreven door het zogenaamde 'Homogeneous Solution Diffusion Model' (HSD-model) [Lonsdale *et al.*, 1965].

De flux van het water (J_W) vindt volgens dit model plaats door convectie en is evenredig met de netto drijvende druk:

$$J_W = K_W (\Delta P - \Delta \Pi) \quad (1)$$

Hierin is ΔP het gemiddelde drukverschil over het membraan en $\Delta \Pi$ het gemiddeld osmotische drukverschil. De stofoverdrachtscoëfficiënt (K_W) is een functie van de dikte van het membraan (δ_m), de diffusiecoëfficiënt van het water door het membraan (D_W) , de concentratie van water in het membraan (C_W), het molair volume van water (V_W), de gasconstante (R) en de absolute temperatuur (T):

$$K_W = \frac{D_W C_W V_W}{RT\delta_m} \quad (2)$$

De flux van de opgeloste componenten (J_S) vindt volgens het HSD-model plaats door diffusie door het membraan en is evenredig met het verschil van de gemiddelde concentratie aan de voedingszijde ½*($C_f + C_b$)) van het membraan en de permeaatconcentratie (C_p):

$$J_S = K_S \Delta C = K_S \left(\frac{C_f + C_b}{2} - C_p \right) \quad (3)$$

De stofoverdrachtscoëfficiënt K_S is een functie van het verdelingsevenwicht van de opgeloste component tussen het water en het membraanmateriaal (k_d), de diffusiecoëfficiënt van de component in het membraanmateriaal (D_S) en de dikte van het membraan (δ_m):

$$K_S = \frac{D_S k_d}{\delta_m} \quad (4)$$

De concentratie aan opgeloste componenten in het geproduceerde water (C_p) volgt uit deling van de flux van de opgeloste componenten en de waterflux:

$$C_P = \frac{J_S}{J_W} = \frac{K_S C_F}{K_W (\Delta P - \Delta \Pi) \left(\frac{2 - 2Y}{2 - Y} \right) + K_S} = Z C_F \quad (5)$$

Hierin is Y de conversie (de verhouding tussen het permeaatdebiet en het voedingsdebiet) en Z de van de druk en conversie afhankelijke passage van een opgeloste component door het membraan. Uit vergelijking 5 volgt dat de concentratie aan opgeloste componenten in het produkt zal dalen bij verhoging van de druk. Verhoging van de conversie van een element heeft een toename van de produktconcentratie tot gevolg. Voor een meertrapsinstallatie geldt [Taylor *et al.*, 1992]:

$$C_P = C_F \frac{\sum_{i=1}^{n} A_i K_{W,i} (\Delta P_i - \Delta \Pi_i) Z_i \prod_{j=0}^{i=1} X_j}{\sum_{i=1}^{n} A_i K_{W,i} (\Delta P_i - \Delta \Pi_i)} \quad (6)$$

Hierin is i gedefinieerd als het nummer van een trap, A_i als het membraanoppervlak in trap i en X_j als de concentreringsfactor van trap j:

$$X_j = \frac{1 - Z_j Y_j}{1 - Y_j}; \; X_0 \equiv 1 \quad (7)$$

Per definitie geldt dat $X_0 = 1$; Y_j is de conversie van trap j.
Nadere beschouwing van vergelijking 6, bijvoorbeeld door het berekenen van partiële afgeleiden naar druk en conversie, laat zien dat verhoging van de conversie bij constante druk een verlaging van de retentie tot gevolg heeft. Ook blijkt, dat een verhoging van de druk bij constante conversie in een verlaging van de retentie resulteert. Bij vertaling van proefinstallatieschaal (bedreven bij lage conversies) naar praktijkschaal, moet met deze effecten ernstig rekening worden gehouden. De retentie op praktijkschaal kan aanzienlijk lager zijn dan in eerste instantie op grond van experimenten op kleine schaal wordt verwacht. Deze effecten zullen hieronder, aan de hand van de experimentele resultaten, verder worden toegelicht (afb. 11).
De retentie van organische componenten zoals bestrijdingsmiddelen wordt bepaald door hun moleculair gewicht, sterische structuur, interacties met het membraanmateriaal en de dissociatiegraad [Matsuura *et al.*, 1971, 1972; Koyama *et al.*, 1982]. Daarnaast speelt mogelijk ook de gehele samenstelling van het water een belangrijke rol in het retentiemechanisme van de organische componenten. Vertaling van meetresultaten naar andere watersoorten moet daarom met terughoudendheid worden tegemoetgetreden.

Proefinstallatie-onderzoek

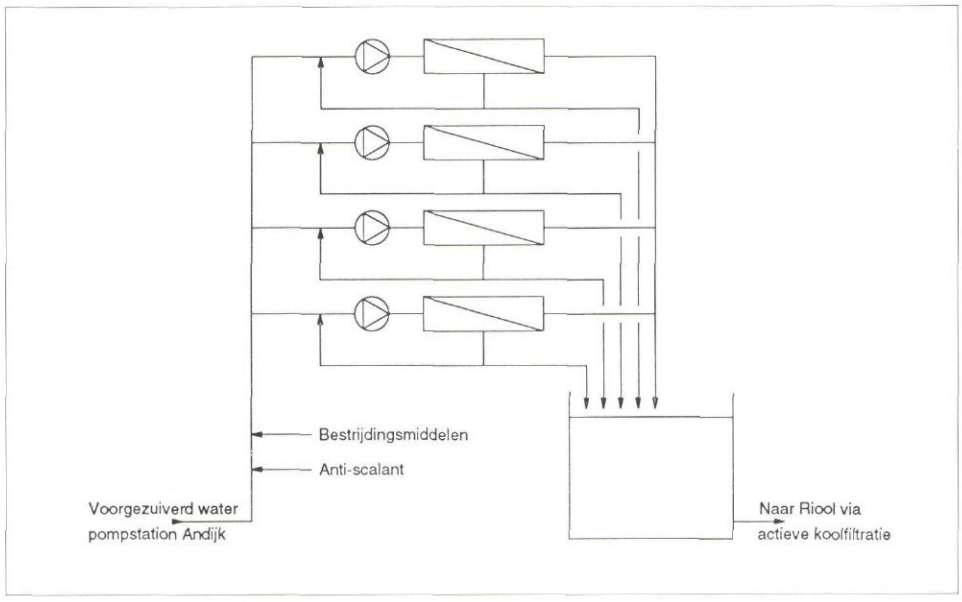
Een stroomschema van de proefinstallatie is weergegeven in afbeelding 2. De proefinstallatie (afb. 3) is opgebouwd uit vier testbanken die ieder één spiraalgewonden membraanelement bevatten. Op iedere testbank is een recirculatie van de brijn naar de voeding toegepast om een conversie van 75% te halen, terwijl het membraan op een conversie van circa 10% werkt. Voor deze opstelling is gekozen om de volumestromen, die bestrijdingsmiddelen bevatten, zo beperkt mogelijk te houden met het oog op de noodzakelijke nabehandeling voorafgaand aan lozing.

De proefinstallatie is geplaatst in de proefhal van NV PWN Waterleidingbedrijf Noord-Holland te Andijk. Het voedingswater voor de proefinstallatie is voorbehandeld IJsselmeerwater, afkomstig van pompstation Andijk. Dit water heeft de volgende behandelingen ondergaan: verblijf in een bekken, microzeving, breekpuntchloring, coagulatie/sedimentatie en snelfiltratie. Om aantasting van de membranen door chloor te voorkomen, zijn bij de proefinstallatie twee actieve-koolfilters geplaatst om restanten chloor af te breken.
Na deze koolfilters worden bestrijdingsmiddelen en een anti-scalant aan het water toegevoegd. Het produkt en de brijn worden verzameld in een tank, van waaruit het water via een koolfilter op het riool wordt geloosd.

Experimenteel

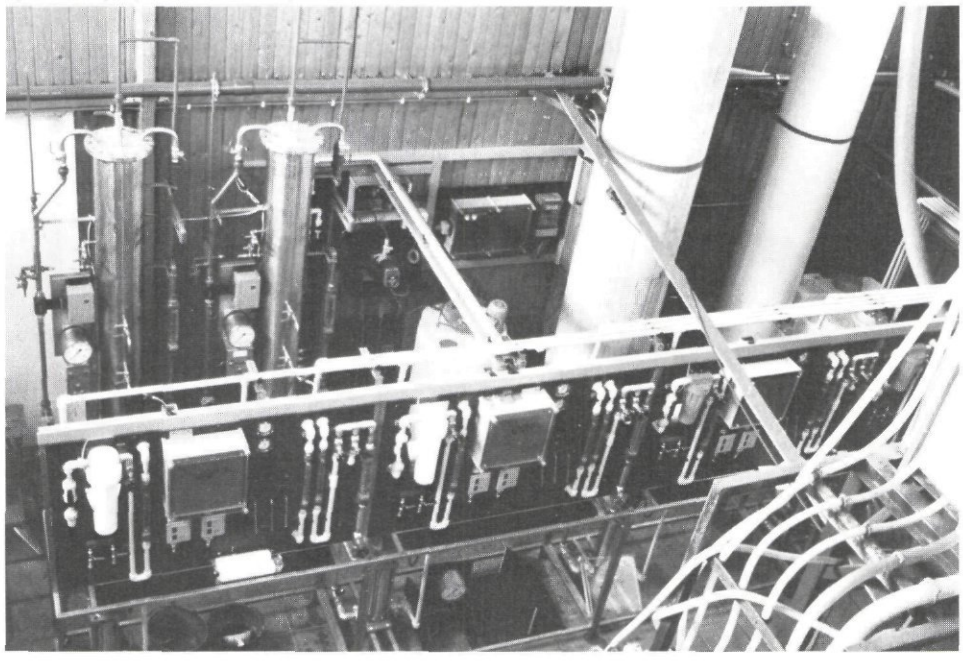
Proefinstallatie

Tijdens de inleidende experimenten zijn de volgende nanofiltratiemembranen gebruikt: Fluid Systems 4x21PZ (research membraan; niet commercieel verkrijgbaar), DOW/Filmtec NF-70, Hydranautics PVD1 en Toray SU-610. Deze membranen kenmerken zich door een lage retentie voor éénwaardige ionen, een hoge retentie



Afb. 2 - Stroomschema van de proefinstallatie.

Afb. 3 - De proefinstallatie te Andijk.



TABEL I - *Initiële procesconditities.*

Eenheid	4x21PZ	NF-70	PVD1	SU-610
Suppletie Voeding l/h	260	237	255	245
Membraan Voeding l/h	2.139	1.883	2.144	1.765
Brijn l/h	54	54	44	55
Permeaat l/h	213	185	200	193
Recirculatie l/h	1.879	1.646	1.889	1.520
Voedingsdruk bar	8,5	6,1	8,0	5,4
Membraanoppervlak m^2	6,32	7,43	7,43	7,43
Initiële flux l/m^2h	33,7	24.9	26,9	26,0
Conversie %	10,0	9,8	9,3	10,9

voor tweewaardige ionen en de relatief lage voedingsdruk. Tabel I geeft een overzicht van de initiële procescondities.

De experimenten zijn uitgevoerd met de bestrijdingsmiddelen atrazin, simazin, bentazon, diuron, DNOC en dinoseb (afb. 4). Hiervoor is gekozen door de relatief eenvoudige analyse en de hoge prioriteit voor de drinkwatervoorziening in Nederland. Daarnaast zijn deze bestrijdingsmiddelen door actieve koolfiltratie eenvoudig uit het geproduceerde (afval)water te verwijderen.
De bestrijdingsmiddelen werden opgelost in 2 liter methanol en verdund in 250 l water zodat een voorraadoplossing van 3 mg/l per bestrijdingsmiddel ontstond. De dosering van deze oplossing werd geregeld, afhankelijk van het voedingsdebiet naar de installatie, om een constante concentratie van 1 μg/l per component te handhaven.

Bestrijdingsmiddelenanalyse
Voor de analyse van de bestrijdingsmiddelen is een nieuwe techniek toegepast, die in staat was de zes bestrijdingsmiddelen in één monster te kunnen meten. De nieuwe analysemethode maakt gebruik van een on-line concentrering met behulp van een voorgeschakelde kolom, waarna het monster met vloeistofchromatografie geanalyseerd wordt. Detectie vindt plaats door meting van UV-extinctie bij 212,5 nm en 270 nm.

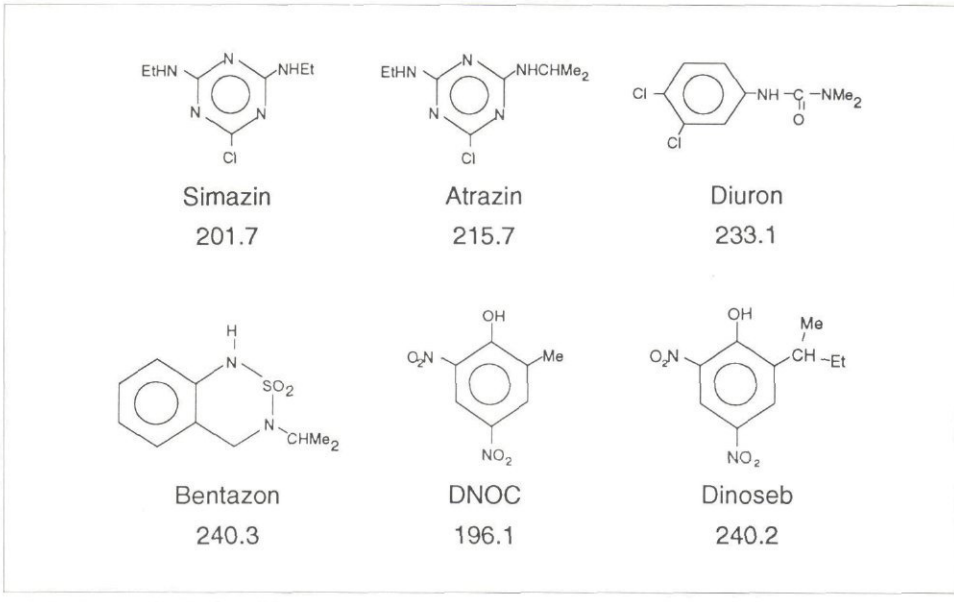
Resultaten

Bestrijdingsmiddelenretentie
Tijdens de hele bedrijfsperiode van 50 dagen zijn bestrijdingsmiddelen aan het voedingswater gedoseerd. Monsters werden genomen van het voedingswater naar het membraan (na menging van gemeenschappelijke voeding en recirculatie stroom), de brijn en het permeaat. Hieruit werden de retenties berekend met de volgende vergelijking:

$$f = 100\% \star \left(1 - \frac{C_P}{C_F}\right) \qquad (8)$$

De resultaten zijn weergegeven in de afbeeldingen 5 tot en met 10. Vergelijking van deze resultaten laat grote verschillen zien tussen de gebruikte membranen. Vooral voor DNOC zijn zeer grote verschillen in retenties waargenomen, variërend tussen zeer hoog en zeer beperkt.

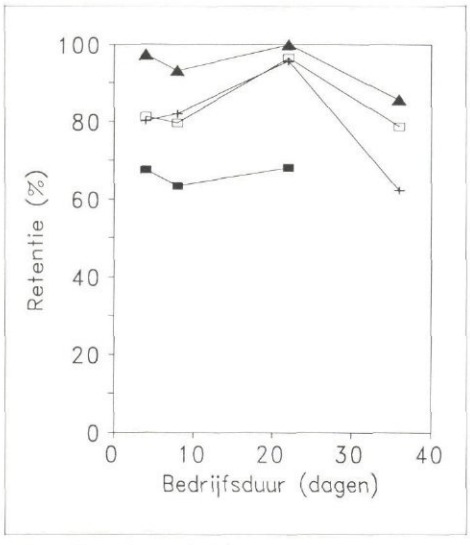
Het PVD1 membraan had voor de zes geteste bestrijdingsmiddelen gedurende de hele periode een hoge retentie (90%). Het Fluid Systems 4x21PZ membraan vertoonde lage retenties voor alle geteste bestrijdingsmiddelen behalve voor bentazon. De andere twee membranen (NF70 en SU-610) waren min of meer vergelijkbaar en hadden retenties voor de bestrijdingsmiddelen tussen het PVD1 membraan en het 4x21PZ membraan. Deze grote verschillen bevestigen de grote invloed van het membraanmateriaal op de scheidingskarakteristieken.
Het effect van de zijgroepen van de moleculen en het molecuulgewicht is te zien bij vergelijking van de retenties van



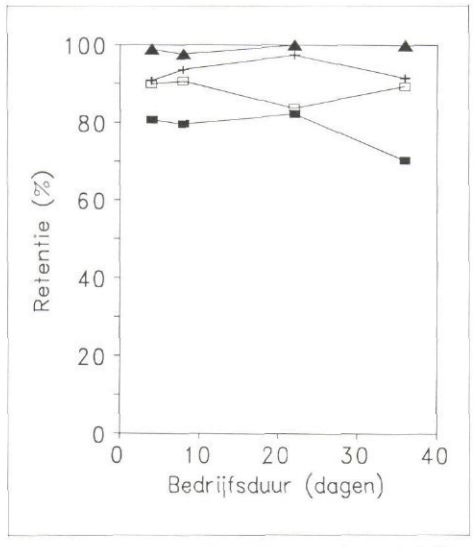
Afb. 4 - De zes gebruikte bestrijdingsmiddelen en hun molecuulgewichten.

simazin en atrazin (afb. 5 en 6). Het verschil tussen deze bestrijdingsmiddelen is de aanwezigheid van een verschillende functionele groep aan de triazine-ring (afb. 4). Voor atrazin is deze zijgroep groter, wat zich manifesteert in een hogere retentie. Hetzelfde effect is te zien bij vergelijking van de retenties van DNOC en dinoseb (afb. 7 en 8).
Vergelijking van de retenties van bentazon en dinoseb, beide met een molecuulgewicht van 240, laat de invloed van de molecuulstructuur op de retentie zien. Waarschijnlijk is de dubbele ring van bentazon groter dan de structuur van dinoseb, waardoor de retentie van bentazon hoger is.

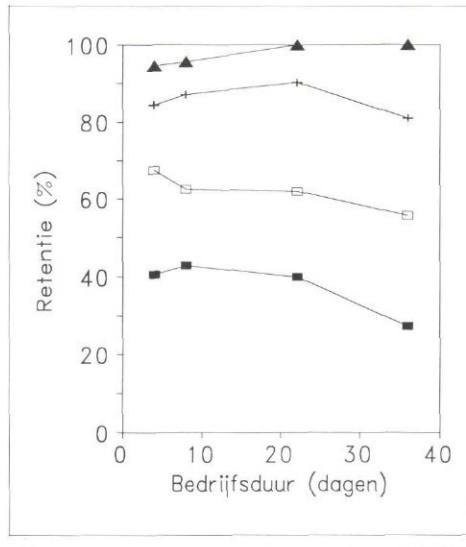
Alle gegevens zijn verkregen bij een conversie van 10%. Vertaling naar een drietrapsinstallatie met 80% conversie



Afb. 5 - Simazinretentie bij 10% conversie: ■ 4x21PZ, + NF-70, ▲ PVD1, □ SU-610.

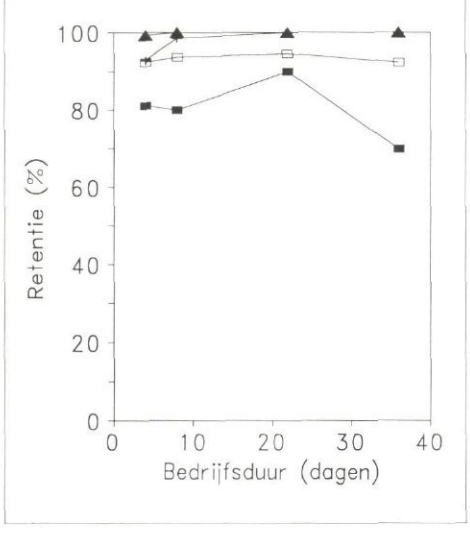


Afb. 6 - Atrazinretentie bij 10% conversie: ■ 4x21PZ, + NF-70, ▲ PV D1, □ SU-610.

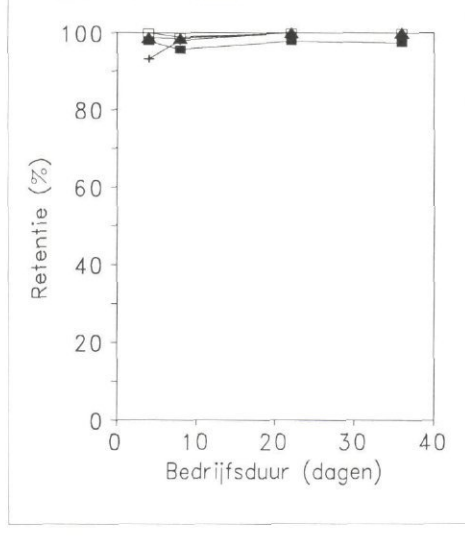


Afb. 7 - DNOC-retentie bij 10% conversie: ■ 4x21PZ, + NF-70, ▲ PVD1, □ SU-610

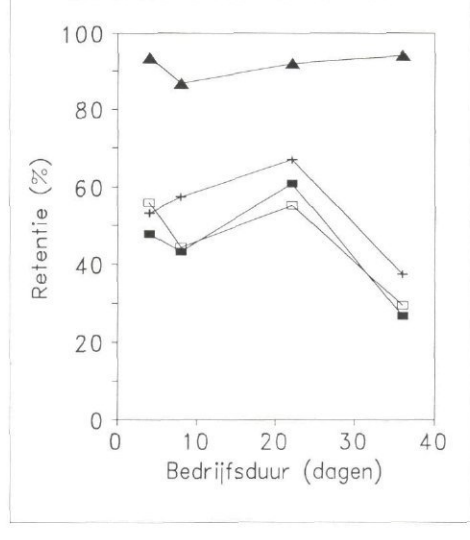
Afb. 8 - Dinosebretentie bij 10% conversie: ■ 4x21PZ, + NF-70, ▲ PVD1, □ SU-610.



Afb. 9 - Bentazonretentie bij 10% conversie: ■ 4x21PZ, + NF-70, ▲ PVD1, □ SU-610.



Afb. 10 - Diuronretentie bij 10% conversie: ■ 4x21PZ, + NF-70, ▲ PVD1, □ SU-610.



heeft een verlaging van de retentie van de installatie tot gevolg. Tabel II geeft een overzicht van de stofoverdrachtparameters voor DNOC. De waarden van K_W zijn de stofoverdrachtscoëfficiënten voor water, voordat de extreme vervuiling van de membranen was opgetreden (zie verder). De parameters Z_{DNOC}, Y en ($\Delta P - \Delta \Pi$) zijn gemeten waarden op hetzelfde tijdstip. Met behulp van vergelijking 5 zijn uit deze gegevens de waarden voor $K_{S,DNOC}$ berekend voor de vier toegepaste membranen. Met behulp van deze gegevens en vergelijking 6 is vervolgens het verloop van de retentie voor een drietraps-membraaninstallatie als functie van de conversie berekend. De resultaten van deze berekeningen worden getoond in afbeelding 11.
Zoals in deze afbeelding te zien is, daalt de retentie aanzienlijk bij verhoging van de conversie. Voor het 4x21PZ membraan bijvoorbeeld is de retentie bij een conversie van 20% nog ongeveer 30%, terwijl na verhoging van de conversie naar 85% de retentie gedaald is naar minder dan 5%. Voor het PVD1 membraan, dat een veel hogere retentie voor DNOC vertoont, is dit effect veel minder extreem.

Om de geschiktheid van nanofiltratie voor verwijdering van bestrijdingsmiddelen te testen, is het in principe noodzakelijk alle bestrijdingsmiddelen te testen op hun retentie. Gezien het grote aantal bestrijdingsmiddelen dat in grondwater, oevergrondwater en oppervlaktewater kan voorkomen, is dit een onmogelijke opgave. Hierdoor is het wenselijk een model op te stellen en te toetsen, waarmee aan de hand van een aantal modelstoffen de retentie van bestrijdingsmiddelen door verschillende membraantypen kan worden voorspeld.

Membraanvervuiling
Tijdens de eerste experimenten werd een extreme vervuiling van de membranen waargenomen. Afbeelding 12 toont de stofoverdrachtscoëfficiënten voor water voor de vier membranen berekend volgens vergelijking (1) en gecorrigeerd naar een standaard temperatuur (25 °C). Door de vervuiling namen de stofoverdrachtscoëfficiënten over een periode van 50 dagen af met een factor 3 voor het SU-610 membraan tot een factor 11 voor het NF-70 membraan. Dit betekent dat bij gelijkblijvende temperatuur de druk met dezelfde factor toeneemt om de produktie te handhaven.

Afbeelding 13 tot en met 16 tonen de toegepaste voedingsdruk en de drukvalcoëffiënten (PDC) voor de vier membranen. Tijdens de experimenten is de voedingsdruk continu verhoogd om de flux constant te houden. Voor het Fluid Systems en het DOW/Filmtec membraan bleek de druktoename zodanig te zijn, dat de maximale opvoerhoogte van de pomp bereikt werd voor de beëindiging van de proefperiode. Voor beide membranen is daarom na een periode van 30 dagen en nogmaals na een periode van 10 dagen, hiermee een lagere flux ingesteld. De drukvalcoëfficiënt wordt berekend door de werkelijke voeding-brijn drukval te corrigeren voor het voedingsdebiet:

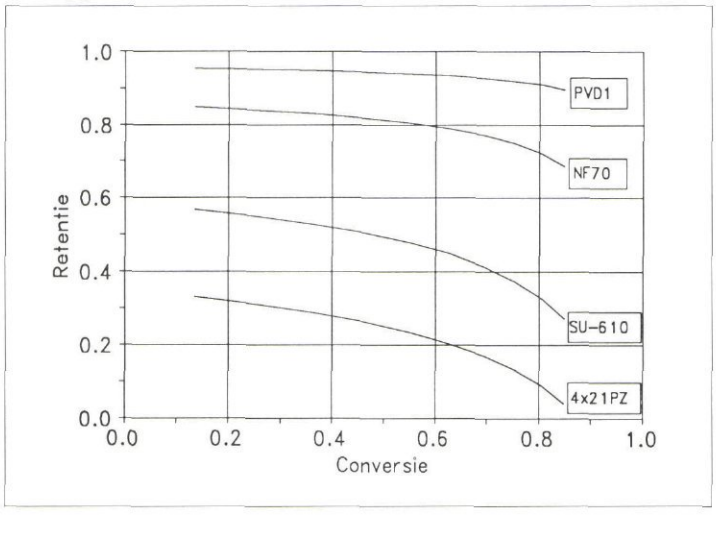
$$PDC = \frac{\Delta P}{Q_f^{1.5}} \qquad (9)$$

De PDC's geven een beeld van de mate van verstopping van het voeding-brijnkanaal van de membranen. Bij vergelijking van afbeelding 12 met afbeeldingen 13-16 valt op dat de grootste afname in stofoverdrachtscoëfficiënt correspondeert met de grootste toename van de PDC. Voor het NF-70 membraan en het 4x21PZ membraan werd een exponentiële toename van de PDC gevonden. Voor het PVD1 membraan werd dezelfde tendens gevonden, maar minder extreem.
Bij sectie van het NF-70 membraan werd een slijmlaag aangetroffen in het voeding-brijnkanaal. Deze slijmlaag en de exponentiële groei van de PDC duiden in de richting van biologische vervuiling van de membranen.
Vervuilingsproblemen van membranen vormen in veel gevallen een grote barrière voor toepassing van membraanprocessen, vooral als oppervlaktewater als ruwwaterbron wordt gebruikt. De resultaten van dit onderzoek bevestigen deze problemen. In dit specifieke geval zijn de problemen waarschijnlijk nog extra versterkt door toepassing van recirculatie van de brijn naar de voeding. Deze heeft een toename van de temperatuur, een lange verblijftijd en een ophoping van opgeloste stoffen in het recirculatiewater

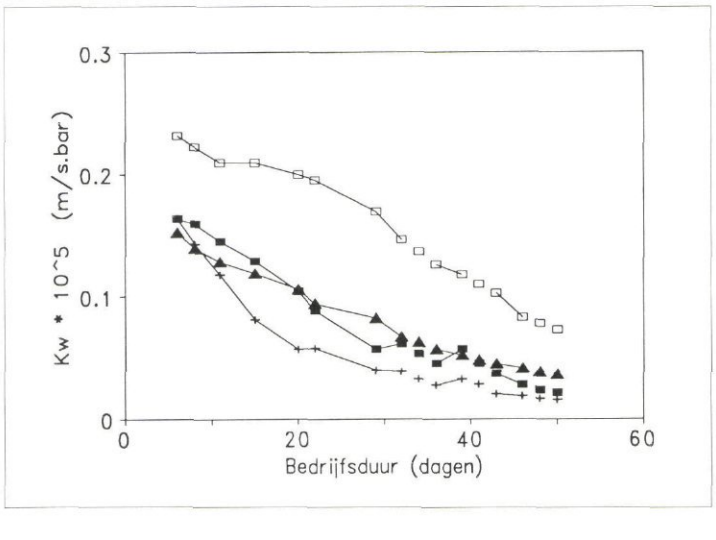
TABEL II – *Stofoverdrachtsparameters voor DNOC gemeten voordat extreme vervuiling van de membranen was opgetreden.*

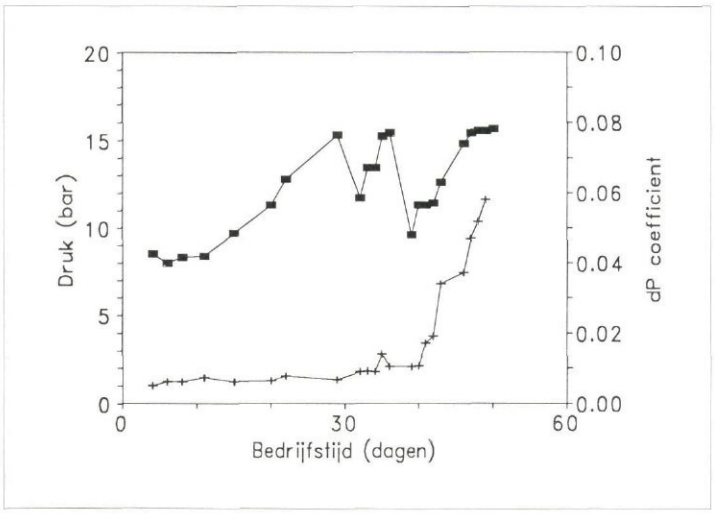
Membraan	Z_{DNOC}	Y %	ΔP-$\Delta \Pi$ bar	$10^5 * K_W$ m/s·bar	$10^5 * K_{S,DNOC}$ m/s
4x21PZ	0,57	9,4	7,2	0,16	1,45
NF70	0,13	10,0	6,7	0,14	0,13
PVD1	0,04	9,3	7,5	0,14	0,04
SU-610	0,37	11,3	5,3	0,22	0,64

Afb. 11. Het verloop van de retentie als functie van de conversie, berekend met behulp van de gegevens uit tabel II.

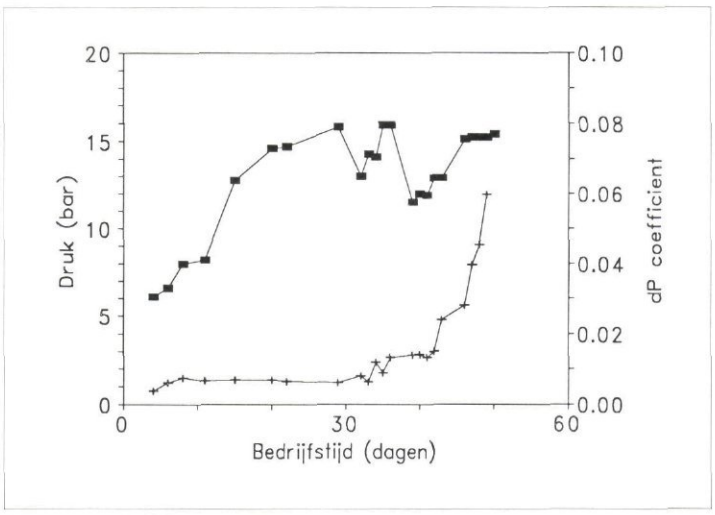


Afb. 12 - Het verloop van de stofoverdrachtscoëfficiënten gedurende de gehele experimentele periode. ■ 4x21PZ, + NF-70, ▲ PVD1, □ SU-610.



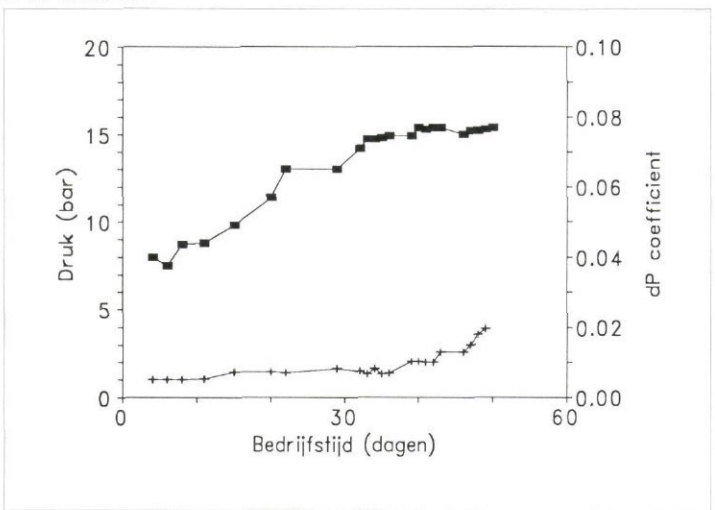


Afb. 13 - Voedingsdruk en voeding-brijn drukvalcoëfficiënt voor het 4x21PZ-membraan.

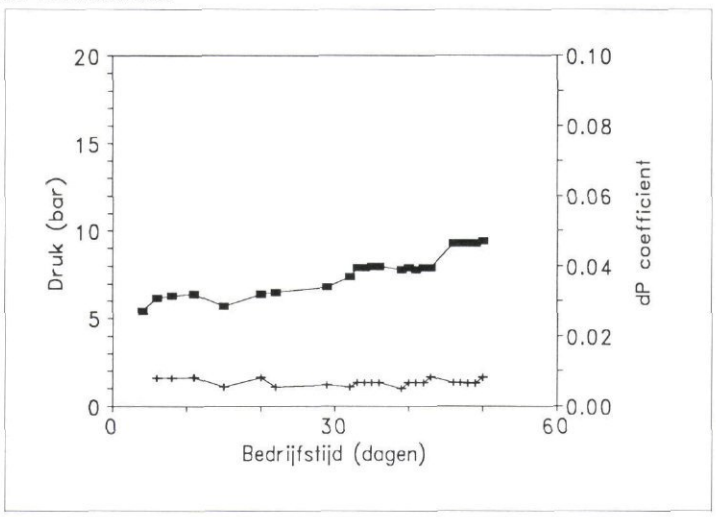


Afb. 14 - Voedingsdruk en voeding-brijn drukvalcoëfficiënt voor het NF70-membraan.

Afb. 15 - Voedingsdruk en voeding-brijn drukvalcoëfficiënt voor het PVD1-membraan.



Afb. 16 - Voedingsdruk en voeding-brijn drukvalcoëfficiënt voor het SU-610-membraan.



tot gevolg, waardoor min of meer ideale groeiomstandigheden worden gecreëerd.

Conclusie

Uit de literatuur is gebleken, dat nanofiltratie een veelbelovende techniek is voor de verwijdering van bestrijdingsmiddelen en microverontreinigingen uit water. De hier gepresenteerde gegevens laten grote verschillen in retentie van de verschillende bestrijdingsmiddelen zien. De retenties varieerden tussen ± 40% voor DNOC met het Fluid Systems 4x21PZ membraan en meer dan 95% voor bentazon met de vier geteste membranen. Deze resultaten bevestigen de grote invloed van het membraanmateriaal op het scheidingsmechanisme.

Voor de zes geteste bestrijdingsmiddelen bleek het PVD1 membraan de beste retentie te geven. Alle geteste bestrijdingsmiddelen gaven een verwijdering van meer dan 90% te zien. Het Fluid Systems 4x21PZ membraan bleek de slechtste retentie voor de zes bestrijdingsmiddelen te hebben.

De invloed van de conversie op de retentie is geïllustreerd aan de hand van berekeningen met de gemeten DNOC-retenties. De afname van de retentie bleek voor het 4x21PZ membraan erg groot te zijn: van ± 30% bij 20% conversie tot minder dan 5% retentie bij 85% conversie. Bij de membranen met een hogere retentie blijkt deze invloed veel geringer te zijn.

De retentie op praktijkschaal kan dus beduidend lager zijn dan de op proefinstallatieschaal vastgestelde retentie. Bij aanwezigheid van 1 μg/l van een bestrijdingsmiddel in het ruwe water, is bij hoofdstroombehandeling minimaal een retentie van 90% noodzakelijk om verwijdering tot onder de norm van 0,1 μg/l te bewerkstelligen. Dit betekent, dat de retentie bij 10% conversie circa 95% moet bedragen.

Tijdens de gehele experimentele periode is een extreme membraanvervuiling opgetreden. De waargenomen exponentiële toename van de voeding-brijn drukval en de aanwezigheid van een dikke slijmlaag in het voeding-brijnkanaal van de membranen duiden op een biologische vervuiling van de membranen.

Verantwoording

Het onderzoek is uitgevoerd in het kader van het VEWIN-onderzoekprogramma.

De auteurs danken NV PWN Waterleidingbedrijf Noord-Holland voor hun medewerking aan dit onderzoek. Mevrouw C. Wajon en de heer H. Scheerman danken wij in het bijzonder voor hun dagelijkse assistentie bij het uitvoeren van de experimenten. Ook danken de auteurs de heren E. Beerendonk, H. Huiting en J. Verdouw voor hun bijdrage aan het totstandkomen van het onderzoek.

Literatuur

Abron L. A. and Osburn J. O., (1973). *A transport mechanism in hollow Nylon fiber reverse osmosis membranes for the removal of DDT and aldrin from water.* Water Research, Vol. 7 p. 461-477.

Baier J. H., Lykins B. W., Fronk C. A. and Kramer S. J., (1987). *Using reverse osmosis to remove agricultural chemicals from groundwater.* Journal AWWA, Vol. 79, no. 8, p 55-60.

Becker F. F., Janowski U., Overath H., und Stetter D. (1989). *Die Wirksamkeit von Umkehrosmose-membranen bei der Entfernung von Pestiziden.* Das Gas-und Wasserfach, Vol. 130, no. 9, p. 425-431.

Chiang E. S. K., Fang H. H. P. (1974). *Evaluation of new reverse osmosis membranes for the separation of toxic compounds from water.* Water-1973 AIChE Symposium Series, Vol. 70, no. 136, p 497-507.

Chiang E. S. K., Bruce W. N., and Fang H. H. P. (1975). *Removal of pesticides by reverse osmosis.* Environmental Science and Technology, Vol. 9, no. 1, p. 52-59.

Duranceau S. J., Taylor J. S. and Mulford L. A. (1992). *SOC Removal in a membrane softening process.* Journal AWWA, Vol. 84, no. 1, p 68-78.

Edwards, V. H., Shubert P. F. (1974). *Removal of 2,4-D and other persistent organic molecules from water supplies by reverse osmosis.* Journal AWWA, Vol. 66, no. 10, p. 610-616.

Hopman R., Meerkerk M. A. en Kruithof J. C. (1991). *Voorspellen van verwijdering van bestrijdings-middelen door actieve koolfiltratie met behulp van adsorptieisothermen.* H_2O Vol. 24. no. 20, p. 564-569.

Hopman R., Beek C. G. E. M. van, Janssen H. M. J. en Puijker L. M. (1992) *Speurtocht naar bestrijdings-middelen in de bronnen voor de drinkwaterbereiding.* H_2O Vol. 25, no. 7, p. 176-185.

Kinman R. N., Rickabaugh J., Martin J. and Lewis R. F. *41st Purdue University industrial waste conference proceedings.* p. 639-645.

Koyama K., Nishi N., Hashida I. and Nishimura M. (1982). *The rejection of Polar Organic Solutes in Aqueous Solution by an Interpolymer Anionic Composite Reverse Osmosis Membrane.* Journal of Applied Polymer Science, Vol. 27, p. 2845.

Kruithof J. C., Puijker L. M. en Janssen H. M. J. (1989). *Aanwezigheid en verwijdering van bestrijdings-middelen.* H_2O Vol. 22, no. 17, p. 526-532.

Lonsdale H. K., Merten U. and Riley R. L. (1965). *Transport Properties of Cellulose Acetate Osmotic Membranes.* Journal of Applied Polymer Science, Vol. 9, p. 1341.

Matsuura T. and Sourirajan S. (1971). *Physicochemical Criteria for Reverse Osmosis Separation of Alcohols, Phenols and Monocar-boxylic Acids in Aqueous Solutions Using Porous Cellulose Acetate Membranes. Journal of Applied Polymer Science.* Vol. 15, p. 2905-2927.

Matsuura T. and Sourirajan S. (1972). *Physicochemical Criteria for Reverse Osmosis Separation of Aldehydes, Ketones, Ethers, Esters and Amines in Aqueous Solutions Using Porous Cellulose Acetate Membranes.* Journal of Applied Polymer Science, Vol. 16, p. 1663-1686.

McCarty P. L., Reinhard M. and Argo D. G. (1979). *Organics removal by advanced water treatment. Proceedings AWWA annual conference.* Vol. 97, no. 5-3, p. 1-26.

Meijers R. T. en Kruithof J. C. (1992). *Verwijdering van bestrijdingsmiddelen door ozon en waterstof-peroxyde.* H_2O Vol. 25, no. 6, p. 136-141.

Reinhard M., Goodman N. L., McCarty P. L. and Argo D.G (1986). *Removing trace organics by reverse osmosis using cellulose acetate and polyamide membranes.* Journal AWWA, Vol. 78, no. 4, p. 163-174.

Taylor J. S., Hofman J. A. M. H., Duranceau S. J., Kruithof J. C., Schippers J. C. (1992). *Simplified Modelling of Diffusion Controlled Membrane Systems, for publication in Aqua.*

● ● ●

CHO

Contactgroep Stedelijke Hydrologie CSH

van de Commissie voor Hydrologisch Onderzoek TNO

Op 13 mei 1993 werd de zeventiende bijeenkomst gehouden van de Contactgroep Stedelijke Hydrologie bij Gemeentewerken Rotterdam. Het thema van deze bijeenkomst was: 'Integraal waterbeheer in de stad'.

1. Mededelingen

Publikaties

– Op 18 maart 1993 is het symposium *'Grondwaterbeheer in stedelijke gebieden'* (project Roosendaal en Nispen) gehouden. De werkgroep Grondwater van de CSH heeft uitgebreid commentaar geleverd, wat voor een groot deel in deze definitieve rapporten is verwerkt! De rapporten zijn verkrijgbaar bij provincie Noord-Brabant.

– *Operational hydrology in urban areas.* Dit is een technical report van de WMO, waarin zeer uitgebreid wordt ingegaan op:

- regenmeting, procesbeschrijving en toepassingen in stedelijke hydrologie;
- metingen van regenwaterkwaliteit in stedelijk gebied;
- metingen van afvoerhoeveelheden in stedelijk gebied;
- metingen van waterkwaliteit in stedelijk gebied (separaat).

Rapporteur is de bekende Cedo Maksimovic uit Joegoslavië. Dit rapport is ter inzage aan te vragen bij de secretaris.

– *Vochtproblemen; oorzaken en oplossingen voor vochtproblemen in uw huis.* Dit boekje is een uitgave van de Wetenschapswinkel en de Vakgroep Gezondheidstechniek en Waterbeheersing van de TU Delft. Het geeft een eerste handreiking bij het aanpakken van vochtproblemen. Te bestellen bij de Vakgroep Gezondheids-techniek en Waterbeheersing TU Delft, tel. 015 - 78 16 46.

– *Integraal (water)beheer in de praktijk gebracht.* Deze publikatie geeft een antwoord op de vraag, die tijdens de door CHO-TNO georganiseerde themadag op 7 april 1992 in Amsterdam aan de orde kwam, namelijk: 'Is integraal (water)-beheer in de praktijk haalbaar?'. De publikatie bevat de lezingen van de themadag, aangevuld met een groot aantal beschrijvingen van projecten op het gebied van integraal waterbeheer in Nederland. Aan de orde komen ook de problemen over de afstemming van beleid en uitvoeringsmaatregelen. De publikatie (Rapporten en Nota's no. 28) kost f 60,– (incl. verzendkosten) en is te bestellen bij: CHO-TNO, Postbus 6067, 2600 JA Delft, tel. 015 - 69 72 81, fax 015 - 56 48 01.

– *Proceskennis en statistiek in bodem en water.* Dit is het verslag van de lezingen-dag die op 21 januari jl. is gehouden in de Reehorst te Ede. Het verslag is verschenen als no. 30 in de serie Rapporten en Nota's van de CHO en kost f 30,– incl. verzendkosten.

– *Schaalproblemen in de hydrologie.* Dit is het verslag van de 10e CHO-studiebijeen-komst die over dit onderwerp is gehouden op 15 december 1992 in Wageningen. Het verslag is verschenen als no. 31 in de serie Rapporten en Nota's van de CHO en kost f 30,– (incl. verzendkosten).

Bijeenkomsten

– *Methode en toepassing van drie typen ecohydrologische voorspellingsmodellen.* Deze bijeenkomst georganiseerd door de CHO werd gehouden op 25 mei jl. in De Reehorst te Ede. Van de bijeenkomst zal een Engelstalig verslag verschijnen in de serie Verslagen en Mededelingen van de CHO.

– *Integrated urban runoff.* Deze cursus die vooral via electronic mail wordt verzorgd, zal voor de derde keer worden gehouden van 2 september t/m 20 december 1993. Informatie: P. Hansen, Department of Environmental Engineering, technical University of Denmark, Building 115, DK-2800 Lyngby, Denmark, tel. (+45) 45 93 39 08.

– *6th International Conference on Urban Storm Drainage.* Deze conferentie georganiseerd door de IAHR/IAWQ Joint Committee on Urban Storm Drainage wordt van 12-17 september 1993 gehouden in Niagara Falls, Ontario, Canada. Tijdens deze conferentie komen zo'n 300 papers in 3 parallelle sessies aan de orde. Voor inlichtingen: J. Marsalek, National Water Research Institute, P.O. Box 5050, Burlington, Ontario, Canada, L7R 4A6, tel. (416) 336-4899.

– *Gebruik van GIS bij grondwatermodel-lering.* Deze lezingendag wordt georgani-seerd door de Contactgroep Grondwater-modellen en GIS van de CHO en zal plaatsvinden op 5 oktober 1993 in De Reehorst te Ede.

– *Urban drainage in developing countries.* Short Course van 9-26 november 1993. Georganiseerd door TU Delft, Universiteit