

ALLES WAT U ALTIJD WILDE WETEN OVER MEMBRANEN

NOG BETER, NOG DUURZAMER EN MISSCHIEN GOEDKOPER!

Tekst Loes Elshof | Beeld Hollandse Hoogte e.a.

Wat kunnen ze niet? Membranen zuiveren water, verwijderen olie uit productiewater en maken melk houdbaar zonder verhitting. Ook verwijdert de modernste generatie membranen medicijnresten en hormonen uit water. Wat biedt deze multifunctionele technologie de komende jaren nog meer?

Niet alleen de watersector werkt ermee. Ook de industrie maakt dankbaar gebruik van membranen. “De voordelen zijn groot”, stelt Emile Cornelissen, senior onderzoeker bij KWR Watercycle Research Institute. “Je kunt vrijwel alle verontreinigingen in één keer verwijderen. De membraanunits zijn modulair, dus makkelijk uit te breiden, eenvoudig te bedienen en er is weinig chemie nodig. Even goed zijn er nadelen: “De technologie vraagt naar verhouding veel energie, membranen zullen vaak vervuilen en er blijft altijd concentraat over, een reststroom waar je wat mee moet.”

WERKING VAN EEN MEMBRAAN

Voor wie er niet in thuis is: membranen worden toegepast in scheidingsprocessen van waterige stromen. Met druk wordt een vloeistof door een membraan gedreven, waardoor (ongewenste) stoffen worden afgescheiden of geconcentreerd.

De meeste membranen hebben meerdere lagen, een steun- en tussenlaag voor de sterkte en een toplaag, de minst doordringbare, die nodig is voor de scheiding. Vanwege de benodigde druk bevinden membraanelementen zich in een drukvat; horizontaal geplaatst en opgebouwd uit spiraalgewonden ‘membraanenvoloppen’. Middenin het membraanelement wordt gezuiverd water opgevangen in een geperforeerde buis. Het water dat overblijft is het concentraat dat aan de andere zijde langs de membraanenvoloppen het membraanelement uitstroomt. Dat is het algemene principe. >

De rioolwaterzuivering van Varsseveld had in 2004 de landelijke primeur: zuiveren van afvalwater met membranen. Kroonprins Willem-Alexander stelde de membraan-bioreactor in gebruik. In 2012 (toen de membranen toe waren aan vervanging) werd de installatie overigens buiten gebruik gesteld en ging de rioolwaterzuivering weer werken met traditionele, veel goedkopere nabezink-tanks. Volgens het betrokken waterschap Rijn en IJssel is hiertoe besloten omdat toch minder strenge eisen aan het effluent werden gesteld dan aanvankelijk was verondersteld. Ook de sluiting van een kaasfabriek (met als gevolg minder afvalwater) speelde een rol

A

THEMA

Afvalwater

Foto Tineke Dijkstra / Hollandse Hoogte





Een selectie van silicium carbide membraanelementen



Foto LiqTech

Water verlaat een keramisch membraan



In Botlekgebied gebruikt Evides Industrierwater een innovatieve methode (AiRO) voor het reinigen van RO-membranen. Enkele minuten per week borrelt een lucht/waterspoeling omhoog en maakt de membranen schoon

Nederlandse kennisinstituten werken continu aan betere membranen of een efficiëntere bedrijfsvoering. Een belangrijk thema is het voorkomen en verwijderen van vervuiling, *fouling* genaamd. Hierbij zetten deeltjes of bacteriën zich af op het membraanoppervlak of in de poriën, waarbij bacteriën zich vermenigvuldigen. Fouling leidt tot een verminderde doorstroom en slechtere waterkwaliteit. Spoelen of reinigen met chemicaliën helpt, maar kost energie. Cornelissen (KWR) heeft meegewerkt aan een natuurlijke oplossing, waarbij de membraanelementen rechtop in het drukvat worden geïnstalleerd in plaats van horizontaal. Enkele minuten per week borrelt een lucht/waterspoeling omhoog en maakt het membraan schoon. Met deze 'AiRO'-methode, *Air in Reversed Osmosis*, werkt Evides Industrierwater in de Botlek.

Membraantechnologie is drukgedreven en dus energie-intensief. De technologie wordt zuiniger als de doorlaatbaarheid van het membraan verbetert. Afgelopen jaren is veel vooruitgang geboekt met nieuwe nanomaterialen zoals grafeen, die zorgen voor betere watergeleiding. Ook *biobased* oplossingen zijn in opkomst, bijvoorbeeld een coating met aquaporine-eiwit, die eveneens de watergeleiding vergroot. De coating is vergelijkbaar met eiwitten in de bladmondjes van planten.

Er komen meer methoden om concentraat verder in te dikken of op te werken tot bruikbare producten. Daarnaast is de hoeveelheid concentraat te beperken door de wateropbrengst ('recovery') te verhogen. "Bijvoorbeeld door water vooraf te ontharden, zodat de kalk vóór de membraanbehandeling neerslaat. Dit scheelt aanzienlijk in de hoeveelheid concentraat." Het is volgens Cornelissen een kansrijk idee, dat wel nader praktijkonderzoek vraagt.

ULTIEME ZUIVERING

Er zijn verschillende filterprocessen met membranen (zie kader *Filterprocessen met membranen*). Omgekeerde osmose (RO) zuivert het meest vergaand. Cornelissen (KWR): "Vrijwel gedemineraliseerd water blijft over, geschikt voor vele industriële toepassingen. Voor drinkwater moet je weer zouten toevoegen."

RO is vanwege het hoge energiegebruik duur, maar kan toch een economische keuze zijn. "Stel dat pesticiden in het grondwater voorkomen. Een drinkwaterbedrijf kan afwegen om de bron te sluiten óf met RO deze stoffen volledig verwijderen."

In het te zuiveren water zitten veelal deeltjes, bacteriën of natuurlijk organisch materiaal. Meestal is vooraf een behandeling nodig om fouling te voorkomen in de membraanelementen. Een ionenwisselaar kan natuurlijk organisch materiaal verwijderen en filters verwijderen deeltjes.

Nederlandse kennisinstituten werken continu aan betere membranen of een efficiëntere bedrijfsvoering

Een innovatief concept voor een energiezuiniger RO is bijvoorbeeld verdunning van zeewater met (gezuiverd) afvalwater. Zout zeewater trekt water uit het 'zoete' rioolwater door middel van osmose aan, waarbij een membraan de verontreinigingen uit het rioolwater afvangt. Na de osmotische verdunning wordt het brak geworden zeewater met RO ontzilt tot drinkwater. Veelbelovend, maar in islamitische landen ligt dit lastiger. "Het drinkwater is bij de productie in contact geweest met afvalwater en de consumptie ervan is vanwege religieuze overtuigingen onaanvaardbaar."

De ultieme zuiveringstechniek (*One Step RO of Multisource RO*) is binnen handbereik. Drinkwaterbedrijf Oasen, WE consult en KWR hebben een proefopstelling die met één membraanstap alle ongewenste stoffen verwijdert met zo min mogelijk behandeling vooraf: een filter houdt deeltjes zoals zandkorrels tegen en een regelmatige lucht/waterspoeling houdt het membraan schoon. Behalve de bekende spiraalgewonden elementen, worden ook nieuwe membraanontwerpen onderzocht.

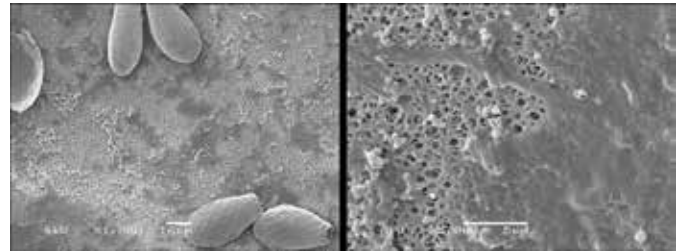
MATERIALEN

Veel Nederlandse drinkwaterbedrijven werken in zuiveringsprocessen met traditionele technieken, zoals vlokvorming, bezinking en zandfiltratie. Een aantal, zoals Evides, Oasen, PWN, Vitens, Waterbedrijf Groningen en WMD, zuiveren (ook) met RO-membranen.

Membranen worden van polymeren of van keramische materialen gemaakt. Nederland past vooral polymeren toe, omdat deze goedkoper zijn en geschikt voor grote volumes. Een uitzondering vormt PWN, dat in Andijk drinkwater produceert met keramische membranen. Dankzij een vernuftig ontwerp bleken keramische membranen een concurrerende keuze. Cornelissen: "Door meerdere membranen naast elkaar in één drukvat te plaatsen, is flink bespaard op kosten van drukvaten en buizen. Daarnaast hebben keramische membranen een lange levensduur." Intussen wordt dit 'CeraMac®'-concept internationaal toegepast.

Keramische membranen zijn ook onmisbaar in de olie- en gaswinning. Bij oliewinning blijft productiewater over, verontreinigd met opgeloste of in druppelvorm aanwezige koolwaterstoffen (olieachtige stoffen). Een optie is het productiewater terug injecteren in de bodem, maar dit is niet altijd kosteneffectief of maatschappelijk gewenst.

Een alternatief is behandeling met keramische membranen. Arian Nijmeijer, membraanonderzoeker aan de Universiteit Twente: "Op zee is weinig ruimte op de platforms. Behalve de kostprijs wegen gewicht, afmetingen, onderhoud en levensduur van technologie mee. Membraaninstallaties ver-

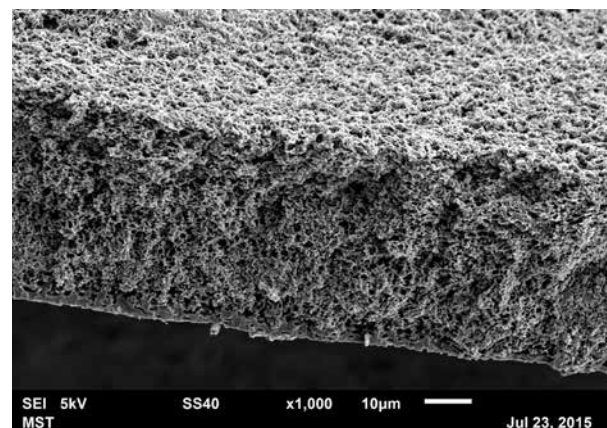


Het zou niet moeten, maar bij het zuiveren van afvalwater blijken aan de achterkant van het membraan, de 'schone kant', na verloop van tijd bacteriën te groeien, zo bleek uit een proef. Op de uitvergroting (links) zijn ze te herkennen als kleine bolletjes liggend in een slijm laag. Met deze onverwachte bacterievorming moet rekening gehouden worden bij het ontwerp van een zuiveringsinstallatie waarin membranen worden gebruikt

gen weinig personele inzet. De operator hoeft de installatie niet open te maken. Dus is er geen directe blootstelling aan koolwaterstoffen, een groot voordeel boven het gebruik van materialen die je regelmatig moet vervangen."

"Ook de mijnbouw en staalindustrie, die voor veel relatief zwaar vervuild water zorgen, passen veel keramische membranen toe. Deze zijn beter bestand tegen koolwaterstoffen dan polymeren varianten."

Het keiharde *silicium carbide*, ongeveer vijf jaar op de markt, is volgens Nijmeijer "hard op weg de norm te worden". Het heeft betere scheidingseigenschappen dan andere keramische membraanmaterialen zoals titaandioxide en aluminiumoxide. Ook ontstaat minder membraanvervuiling. Wereldwijd draaien intussen eerste units met silicium carbide membranen. De universiteit gaat samenwerken met onder meer het Deense Liqtech dat silicium carbide membranen maakt. "Het onderzoek moet leiden tot een beter en mogelijk goedkoper membraan." Daarmee wordt behandeling van water met zwaardere verontreiniging mogelijk, zegt Nijmeijer. >



Dwarsdoorsnede van een compleet, schoon microfiltratie-membraan, in water gemaakt, dus zonder oplosmiddelen. Het is een poreus membraan, waarbij alle poriën ongeveer even groot zijn. Het membraan ziet er vrijwel hetzelfde uit als een membraan dat met oplosmiddelen is gemaakt. De foto is gemaakt in het laboratorium van de Universiteit Twente

Bij de verdere ontwikkeling van membranen is de grootte van de poriën van een membraan een belangrijk issue. Met een fijnere poedergrondstof is de poriegrootte 'te optimaliseren' rond 40 nanometer. "Ultrafijne poriën geven minder kans op onomkeerbare vervuiling in de poriën. Vervuiling kan beter op het membraanoppervlak liggen, want die is relatief eenvoudig te verwijderen."

Ook willen de onderzoekers de toplaag van membranen dunner maken, waardoor de vloeistof sneller kan passeren. Het toevoegen van bijvoorbeeld een koolwaterstoflaagje zou moeten leiden tot verbeterde scheidingseigenschappen (betere selectiviteit) en minder vervuiling.

DUURZAMER PRODUCEREN

Naast de membranen zelf, is ook de manier waarop ze worden geproduceerd een belangrijk thema. Onderzoeker Wiebe de Vos (Universiteit Twente) ontving dit voorjaar een beurs voor onderzoek naar schonere productiemethoden voor membranen. Nu worden veel milieuvriendelijke oplosmiddelen gebruikt. "Vreemd, want de technologie heeft een schoon imago."

De eerste resultaten zijn er. Het is intussen gelukt om een membraan volledig in water te produceren, zonder oplosmiddelen. "Voordeel van in water opgeloste polymeren is dat zij gemakkelijker mengen met een andere component, die een eigenschap kan toevoegen: bijvoorbeeld nanozilver met een virusdodende werking of een eiwit met antibacteriële werking."

Onlangs ontving De Vos een extra beurs voor onderzoek naar nieuwe mogelijkheden en toepassingen. De komende jaren zal hij hieraan werken. "Ik zie vooral kansen voor multifunctionele membranen, bijvoorbeeld: verwijdering van hormonen of geneesmiddelen, minder membraanvervuiling én een langere levensduur." Dit laatste kan bijvoorbeeld doordat je vervuilde coating eenvoudig verwijdert en opnieuw aanbrengt."

BIOBASED

Biobased oplossingen zijn in opkomst. Aan de universiteit Maastricht onderzoekt Katrien Bernaerts nieuwe industriële materialen uit grondstoffen op natuurlijke basis, waaronder suikers, (hemi)cellulose (een groep koolhydraten), ligninen, plantaardige oliën en proteïnen. Daarbij kijkt zij of deze natuurlijke bouwstenen kunststoffen kunnen vervangen. Op dit moment werkt Bernaerts samen met chemieconcern SABIC aan een duurzamer productieproces van membranen, waarbij zowel synthetische polymeren als natuurlijke polymeren worden ingezet.

In het productieproces worden synthetische polymeren en

FILTERPROCESSEN MET MEMBRANEN

Bij microfiltratie (MF), ultrafiltratie (UF), nanofiltratie (NF) en omgekeerde osmose (reverse osmosis – RO) spelen membranen een centrale rol. MF en UF worden toegepast in de waterbehandeling, voedingsmiddelen- en drankenindustrie. Deze filtratiemethoden houden deeltjes en bacteriën tegen. Ultrafiltratie houdt daarnaast virussen tegen, maar kan ook gebruikt worden om kleurstoffen terug te winnen.

Opgeloste hormonen, geneesmiddelen en pesticiden blijven met deze technieken ongemoeid. NF en omgekeerde osmose bieden uitkomst. NF/RO-membranen hebben een dichte toplaag, die opgeloste stoffen tegenhoudt. NF verwijdert onder andere opgelost calciummagnesium (ontharding). NF en RO zijn zeer geschikt voor ontzilting van zeewater.

'biopolymeren' samengevoegd. Hierbij vormt zich een combinatiefilm waarin de synthetische en natuurlijke polymeren zich vanzelf ordenen. Dit heet *zelfassemblage*. Deze film wordt gespoeld, waarbij gebiedjes van biopolymeer verdwijnen. Dit wordt 'etching' genoemd. Een stabiele matrix van synthetisch polymeer blijft over; dit is het nieuwe membraan: "Een film met een patroon met minuscule gaatjes." De weggeëtste biopolymeren zijn te hergebruiken, daarnaast is het membraan beter. "Dankzij de minuscule poriën kan het beter stoffen scheiden (verbeterde selectiviteit) en kunnen vloeistoffen sneller passeren.

Bernaerts vat de voordelen samen: "Bio-gebaseerde polymeren geven een duurzaam karakter aan de membranen en dankzij de synthetische polymeren is de mechanische stabiliteit gegarandeerd." (Uit concurrentieoverwegingen wil Bernaerts niets zeggen over de bouwstenen.) Dankzij de verbeterde eigenschappen verwacht ze veel belangstelling voor dit membraan, omdat de markt voor (drink)waterproductie wereldwijd sterk groeit.

Betere scheidingseigenschappen, minder vervuiling en milieuvriendelijker productiemethoden: de nieuwsgierige Nederlandse membraanonderzoekers lijken klaar voor deze markt.

Vorig jaar besteedde H₂O Video aandacht aan de proefopstelling van drinkwaterbedrijf Oasen, WE consult en KWR. Deze verwijdt met één membraanstap alle ongewenste stoffen. Het gesprek hierover met Walter van der Meer (Oasen) is terug te zien op de website.

www.h2owaternetwerk.nl