



Nieuwe zuiveringsopzet voor directe behandeling oppervlaktewater tot drinkwater

BAS HEIJMAN, TU DELFT / KIWA WATER RESEARCH

SHENG LI, TU DELFT

PETER WESSELS, KIWA WATER RESEARCH

HANS VAN DIJK, TU DELFT / KIWA WATER RESEARCH

In het kader van de *Onderzoeksvisie Drinkwater*, een leidraad voor het collectieve onderzoek van de waterbedrijven, bedenken Kiwa Water Research, TU Delft en de waterleidingbedrijven nieuwe zuiveringsconcepten die zij op pilotschaal uitproberen. Dit artikel beschrijft een zuivering van oppervlaktewater middels ionenwisseling, ultrafiltratie, nanofiltratie, marmefiltratie en actieve koolfiltratie. Een pilot met deze processtappen draaide drie maanden op Schiewater. De waterproductie van deze installatie bedroeg ongeveer 100 liter per uur. Het concept bleek haalbaar: ook als men de kosten voor de verwijdering van de reststromen meetelt, kan deze zuiveringsvorm concurreren met conventionele oppervlaktewaterzuiveringen.

De *Onderzoeksvisie Drinkwater* van Hans van Dijk en Dick van der Kooij uit 2004, die wordt gebruikt als leidraad bij de invulling van het gezamenlijke onderzoeksprogramma van de drinkwaterbedrijven, geeft de noodzaak aan voor onderzoek naar de mogelijkheden van een verdere verbetering van de waterkwaliteit. Het doel hiervan is het bewaren van het vertrouwen van de Nederlandse consument in het drinkwater. De zuivering kan nog op de volgende punten worden verbeterd: een grotere biologische stabiliteit (gemeten als de biofilmvormingssnelheid en de biologische groeipotentie), een lagere deeltjesconcentratie in het drinkwater, een effectievere barrière tegen polaire organische microverontreinigingen, minder problemen met kleur en hardheid én een effectievere barrière tegen humane pathogenen.

Achtergronden

Ultrafiltratie en nanofiltratie zorgen samen voor een uitstekende barrière voor humane pathogenen. Bij integrale systemen is het verwijderingsrendement tenminste 8 logeenheden. Ook de deeltjesconcentratie is na deze twee membraanfiltratiestappen erg laag.

Nanofiltratie zorgt voor een barrière voor de polaire organische microverontreinigingen met een molecuulgewicht van meer dan 100 dalton. Actieve kool zorgt voor de verwijdering van de apolaire organische microverontreinigingen. Nanofiltratie en actieve kool zorgen samen voor een sterke verbetering van de biologische stabiliteit.

De zuivering start met een ionenwisselaar

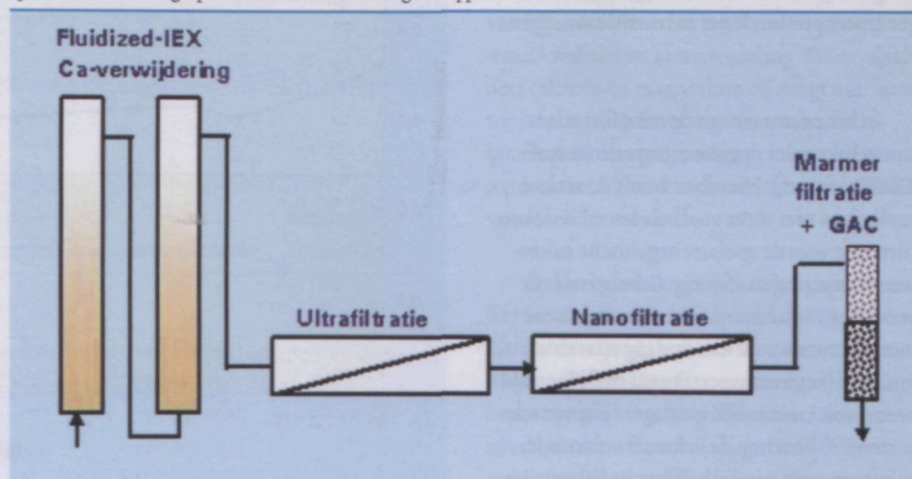


Gefluidizeerde ionenwisselaar.

in de fluidized bed configuratie¹⁾. Deze uitvoeringsvorm is nodig, omdat het ruwe water nog grote hoeveelheden zwevende stof bevat die een gepakt bed snel zouden verstoppfen. In gefluidizeerde vorm gaat de zwevende stof door naar de ultrafiltratie en wordt daar verwijderd. De kolommen zijn uitgevoerd volgens het pseudo-moving bed-principe. Dit heeft als voordeel dat een kolom volledig beladen kan worden, terwijl de tweede kolom altijd zorgt voor een hele lage calciumconcentratie.

De ionenwisselaar is als voorbehandeling heel belangrijk. Met de ionenwisselaar worden meerwaardige positieve ionen als calcium, magnesium en eventueel ijzer en aluminium verwijderd. Deze ionen zijn bepalend voor de vervuiling op zowel de ultrafiltratie als de nanofiltratie. Op de ultrafiltratie wordt de negatieve lading van het membraan, die zorgt voor een afstoting van de humuszuren, teniet gedaan door calciumionen en calcium-NOM-complexen. Het verwijderen van de meerwaardig positieve ionen zorgt er dus voor dat de

Afb. 1: Zuiveringsopzet voor directe behandeling van oppervlaktewater.





Nanofiltratie.

lading van het membraan beter zijn vuilafstotende functie kan uitoefenen²⁾. In calciumvrij water blijkt geen inline-coagulatie voor de ultrafiltratie meer nodig te zijn. Het backwash water bevat dus geen ijzer- of aluminiumslib maar uitsluitend kleideeltjes en organische colloïden uit het oppervlaktewater.

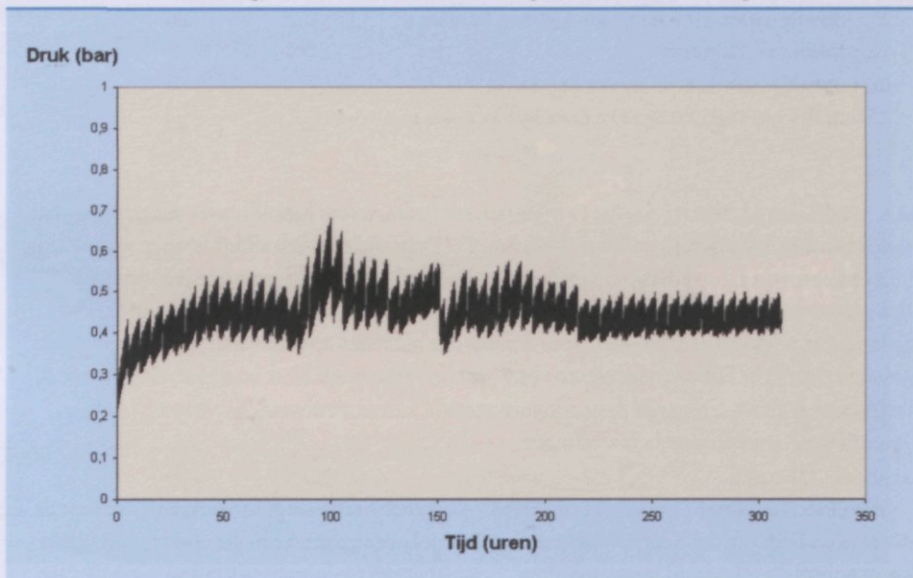
Eén keer per vijf uur wordt een verbeterde backwash (enhanced back wash of EBW) uitgevoerd met natronloog pH 11 tot 12. Ook deze afvalstroom bevat na neutralisatie slechts de oorspronkelijke zwevende bestanddelen van het oppervlaktewater. Bij nanofiltratie spelen dezelfde foulingsmechanismen een rol. Ook hier verminderen meerwaardige positieve ionen de vuilafstotende werking van het membraan en wordt NOM-fouling voorkomen door de afwezigheid van de ionen die in de ionenwisselaar zijn verwijderd. Wat echter nog belangrijker is: scaling in de nanofiltratie wordt voorkomen. Dit principe is al bekend uit het IERO-concept: zonder meerwaardige positieve ionen bestaat geen risico van kristallisatie op de membraanwand en kan zowel de recovery als de flux worden verhoogd. Een hogere recovery geeft een kleinere concentraatstroom en een hogere flux leidt tot lagere investeringen (meer productie per m² membraanoppervlak).

In het permeaat van de nanofiltratie is nauwelijks meer opgeloste organische stof (DOC) aanwezig. Hierdoor wordt de actieve koolkolom niet meer voorbeladen en is de concurrentie voor de apolaire organische microverontreinigingen afwezig. Gevolg is dat de prestaties van actieve kool behoorlijk toenemen. De contacttijd kan omlaag naar drie minuten (lagere investeringen) en de looptijd neemt ook aanzienlijk toe (lagere regeneratiekosten)^{2),3)}. Bovenop de kolom is voldoende ruimte voor de noodzakelijke conditionering

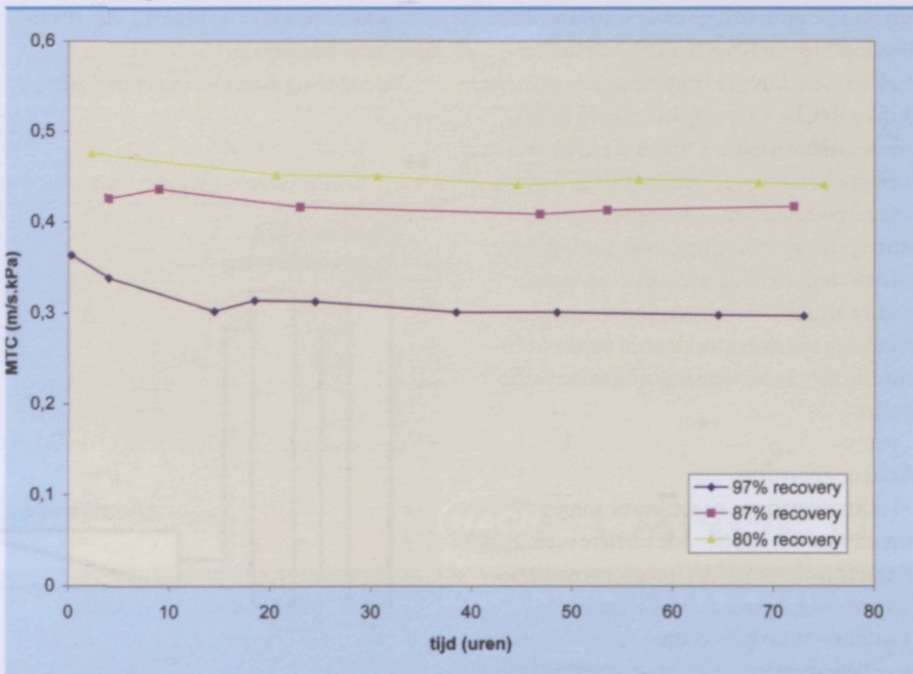
Tabel 1. Ruwwaterkwaliteit en kwaliteit na de fluidized ionenwisselaar op 17 februari 2006.

waterkwaliteitsparameters	Schiewater	na fluidized ionenwisselaar
ortho-fosfaat	0,65 mg/l	0,56 mg/l
silicaat	7,5 mg/l	6,0 mg/l
sulfaat na filtratie	154 mg/l	176 mg/l
aluminium na filtratie	5,9 µg/l	10 µg/l
barium na filtratie	16 µg/l	1,3 µg/l
calcium na filtratie	150 mg/l	< 0,5 mg/l
kalium na filtratie	18 mg/l	9,4 mg/l
magnesium na filtratie	26 mg/l	< 0,01 mg/l
mangaan na filtratie	0,99 µg/l	13 µg/l
natrium na filtratie	92 mg/l	290 mg/l
ijzer na filtratie	< 0,05 mg/l	0,1 mg/l
NPOC (hier DOC)	15 mg/l	16 mg/l

Afb. 2: Transmembraandruk van de ultrafiltratie gedurende twee weken (geen inline coagulatie, elke vijf uur een EBW met natronloog). Tussen de 80 en 150 uur na de start functioneerde de EBW niet optimaal.



Afb. 3: Massatransportcoëfficiënt van de nanofiltratie bij verschillende recovery's (horizontale lijn betekent: geen scaling).



door middel van marmerfiltratie. De kolom hoeft naar verwachting nooit teruggespoeld te worden door de lage deeltjesbelasting en door de lage biologische groei.

Drie afvalstromen zijn uit het proces te verwachten:

- regeneratievloeistof van de fluidized zwak-zure kationenwisselaar.

Als met zoutzuur geregenereerd wordt, ontstaat een oplossing met calciumchloride.

Als met salpeterzuur wordt geregenereerd, ontstaat een oplossing met calciumnitraat. Voor beide soorten reststromen wordt op dit moment naar afzetmogelijkheden gezocht door de Reststoffenunie, in samenwerking met twee waterleidingbedrijven en Kiwa Water Research. Calciumchloride zou veilig (en duurzaam!) kunnen worden geloosd op zee (via een schip of een pijplijn). Ook wordt gekeken naar het hergebruik in een fabriek waar zuiver calciumchloride wordt geproduceerd. Voor

Tabel 2. Verwijderingsrendementen van geneesmiddelen in de twee belangrijkste barrières in de zuiveringsopzet.

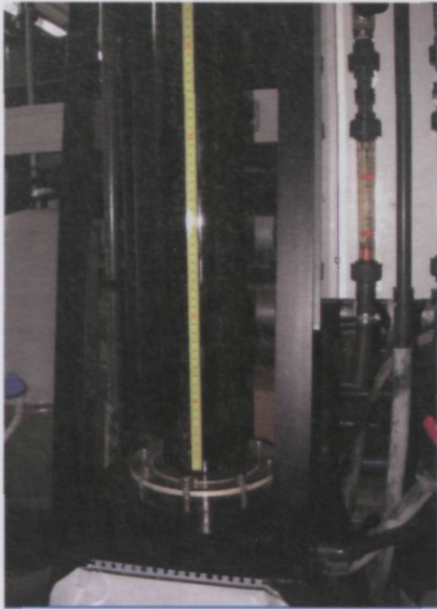
stof	% verwijdering nanofiltratie	% verwijdering combinatie nanofiltratie en GAC
fenazon / antipyrine	69	99
aminopyrine	83	98
ibuprofen	96	99
fenoprofen	46	98
ketoprofen	–	–
clofibric acid	87	> 99
bezafibrate	65	> 99
terbutaline	50	96
salbutamol	91	> 99
clenbuterol	37	> 99
pindolol	74	> 99
propanolol	93	> 99
atenolol	29	> 99
metoprolol	67	99
naproxen	36	99
carbamazepine	33	99
gemfibrozil	35	> 99
cyclophosphamide	48	> 99
sotalol	56	> 99
pentoxyfilline	> 99	–
diclofenac	97	> 99

Tabel 3. Concentratie MTBE, ETBE en TAME na twee dagen doseren.

	voeding nanofiltratie	permeaat van nanofiltratie	effluent van GAC
ethyl tert-butyl ether (ETBE) (g/l)	6,4	5,6	0,72
methyl tert-amyl ether (TAME) (g/l)	7,2	6,8	0,63
methyl tert-butylether (MTBE) (g/l)	9,5	9,8	4,7
tert-butanol (TBA) (g/l)	37*	43*	43*

Tabel 4. Een zeer grove kostenschatting.

proces	FIEX	ultrafiltratie	nanofiltratie	marmerfiltratie/GAC
kosten eurocent	15	15	15	5
opmerking	zonder afzet regenerant	65 l/m².h	40 l/m².h, 97% recovery, zonder afzet concentraat	contacttijd GAC = 3 minuten.



Actieve koolfiltratie.

calciumnitraat bestaan waarschijnlijk mogelijkheden in de tuinbouw, als voedings-oplossing in de substraatteelt;

- het backwash-water van de ultrafiltratie.

Dit water bevat uitsluitend de zwevende bestanddelen van het oppervlaktewater in geconcentreerde vorm (ongeveer tien maal geconcentreerd). Lozen op het oppervlakte-water of op het riool ligt voor de hand;

- het concentraat van de nanofiltratie.

Deze afvalstroom bevat hoge concentraties organisch stof en zout. Het is een lastige afvalstroom. In het experiment is een recovery van 97 procent nagestreefd. Die werd zonder problemen gehaald (zie afbeelding 3). Verder onderzoek moet uitwijzen waar de grens ligt van het verder beperken van de concentraatstroom. Als de afvalstroom echt klein wordt (bijvoorbeeld kleiner dan één procent), valt indampen met restwarmte te overwegen.

Resultaten

De experimenten zijn uitgevoerd in het laboratorium van de vakgroep gezondheids-techniek van de TU Delft. Dit laboratorium heeft beschikking over vers oppervlaktewater uit de nabijgelegen Schie. De samenstelling van Schiewater staat in tabel 1 samen met de waterkwaliteit na ionenwisseling. FIX verwij-dert calcium en magnesium en voegt natrium toe (natrium is afkomstig van een natrium-bicarbonaatdosering en wordt later weer gro-tendeels verwijderd in de nanofiltratie). DOC wordt niet verwijderd.

Gedurende de looptijd van het experiment werden de prestaties van vooral de FIX, de ultrafiltratie en nanofiltratie onderzocht. De fluidized ionenwisselaar werkte vanaf het begin eigenlijk zonder problemen. De nage-schakelde ultrafiltratie kon gedurende twee weken bedreven worden bij een flux van



Ultrafiltratie

65 l/m²/h, zonder inline coagulatie en met alleen elke vijf uur een enhanced backwash met loog (zie afbeelding 2). Deze prestaties mogen als een doorbraak worden beschouwd op dit gebied. Ook de nanofiltratie vertoonde geen tekenen van vervuiling, ook niet bij 97 procent recovery (zie afbeelding 3).

Mede in het kader van het BTO-project 'Q₂₁-retentie' is op de installatie een mix van organische microverontreinigingen gedoseerd gedurende een aantal dagen. Na vier dagen is de concentratie in de voeding en in het permeaat gemeten van de gedoseerde stoffen (zie tabel 2). Het blijkt dat bijna alle stoffen uitsteking worden verwijderd. Over het algemeen worden de apolaire stoffen goed verwijderd met GAC en de polaire goed met nanofiltratie. Slechts een kleine groep stoffen slipt door de combinatie nanofiltratie-actieve koolfiltratie heen: de zeer kleine polaire organische stoffen met een molecuulgewicht kleiner dan 100

dalton. Om deze stoffen te verwijderen zou een membraan met een lagere cut-off-waarde gekozen kunnen worden (omgekeerde osmose) of zou nog een andere verwijderingsmethode gezocht moeten worden. Bij de actieve kool is alleen de verwijdering op zeer korte termijn onderzocht. Bij actieve kool gaat het er echter ook om wanneer stoffen gaan doorbreken en wanneer de kool moet worden geregenereerd: snelle doorbraak brengt hogere kosten met zich mee. Om de doorbraak te onderzoeken is een langetermijnexperiment nodig.

Mede in het kader van het BTO-project 'verwijdering MTBE' is een doseerexperiment met MTBE en vergelijkbare stoffen uitgevoerd (zie tabel 3). Duidelijk is dat deze kleine polaire organische moleculen onvoldoende verwijderd worden. Een oplossing hiervoor kan zijn om een membraan te kiezen met een lagere cut-off-waarde die wel voldoende retentie heeft voor deze moleculen.

In tabel 4 is een grove kostenschatting gemaakt van het onderzochte zuiveringsconcept. In totaal gaat het om 50 eurocent per kubieke meter. Dit is concurrerend met conventionele zuiveringsconcepten voor directe zuivering van oppervlaktewater.

Conclusies

Een pilotexperiment met een zuiveringstrein van vier stappen met 100 liter waterproductie per uur heeft gedurende drie maanden de haalbaarheid aangetoond van een nieuwe zuiveringsopzet. De pilot heeft zonder veel problemen gedraaid, wat aangeeft dat verdere optimalisatie mogelijk is. In de zuivering wordt een dubbele barrière gerealiseerd voor pathogenen en een dubbele barrière voor organische microverontreinigingen. De zeer kleine polaire microverontreinigingen (minder dan 100 dalton) vormen een punt van aandacht. De

deeltjesconcentratie van het product is waarschijnlijk zeer laag en de microbiologische stabiliteit hoog. De afvalstroom van de ionenwisselaar is in onderzoek bij de Reststoffenunie; het backwashwater van de ultrafiltratie levert geen probleem op. De productie van concentraat van de nanofiltratie dient verder beperkt te worden door de recovery nog te verhogen. Het overblijvende concentraat blijft een problematische afvalstroom. De kosten van de zuivering van dit concentraat bedragen circa 50 eurocent per kubieke meter geproduceerd water. Dit is competitief ten opzichte van de huidige zuivering van oppervlaktewater. 

LITERATUUR

- 1) Cornelissen E. en A. Gijsbertsen (2006). Gefluidiseerde ionenwisseling (FIX) voor ontharding of NOM-verwijdering. BTO-rapport 2006-03.
- 2) Heijman S. en R. Hopman (1998). Activated carbon filtration in drinking water production: new developments and concepts. Uit 'Adsorption and its application in industry and environmental protection, Studies in Surface Science and Catalysis'. Elsevier.
- 3) Heijman S. en R. Hopman (1999). Modelling activated carbon filtration in drinking water production. Colloids and Surfaces, deel A: Physicochemical and engineering aspects nr. 151, pag. 303-310.
- 4) Heijman S., A. Gijsbertsen en M. Kennedy (2005). Water quality test for dead end ultrafiltration. Bijdrage 6. Aachener Tagung Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik.
- 5) Paassen J., P. Wessels, W. van der Meer, M. Riemersma en J. Post (2002). 97% recovery nanofiltration: cheaper with less concentrate. Proceedings MDIW Mülheim an der Ruhr (D.).