

Water voor het Westland

Een haalbaarheidstudie naar de toepassing van capillaire nanofiltratie voor de behandeling van oppervlaktewater voor de glastuinbouw

juni 2002

G. Heijnen



Technische Universiteit Delft
Faculteit der Civiele Techniek en Geowetenschappen
Afdeling Watermanagement
Sectie Gezondheidstechniek
Leerstoel Drinkwater

WATER VOOR HET WESTLAND

**EEN HAALBAARHEIDSTUDIE NAAR DE TOEPASSING VAN CAPILLAIRE
NANOFILTRATIE VOOR DE BEHANDELING VAN OPPERVLAKTEWATER VOOR
DE GLASTUINBOUW**

AFSTUDEERVERSLAG

Student:

G. Heijnen

Hoogleraar:

prof. ir. J.C. van Dijk (TU Delft)

Examencommissie:

ir. C.W. Aejelts Averink (Hatenboer-water)

Prof. ir. E van Beek (TU Delft)

ir. P.J. de Moel (TU Delft)

ir. J.Q.J.C. Verberk (TU Delft)

Delft, juni 2002

VOORWOORD

Dit is het dan. Het verslag van de afstudeerstudie waar ik het afgelopen jaar hard aan heb gewerkt.

Ik heb in dit jaar bijzonder veel geleerd over een vrij nieuwe en interessante technologie waar, ook na deze studie, nog veel aan te ontdekken valt. Ik hoop en denk echter dat door de vele proeven die ik gedaan heb en de uitwerking hiervan, er weer een deel van de werking van het proces duidelijk is geworden.

Uiteraard ben ik een aantal mensen een woord van dank verschuldigd voor hun bijdrage aan mijn afstudeerstudie:

Jasper Verberk en Carel Aeijselts Averink voor hun tijd en enthousiaste begeleiding. Peter de Moel voor de frisse kijk op de modellering zo op zijn tijd. Prof. Van Dijk voor de adviezen en sturing tijdens het project.

Daarnaast zijn er anderen die ik wil bedanken, omdat zij mij geholpen, geadviseerd of ondersteund hebben: Nuon-Water voor het beschikbaar stellen van de proefinstallatie. Walter van der Meer voor het meezeulen en laten analyseren van mijn watermonsters. De mannen van de werkplaats van Hatenboer-Water die iedere keer klaarstonden als ik weer eens iets nodig had voor de installatie. Arie vd Berg, omdat de installatie daar een jaar in de weg mocht staan. Iedereen op de afstudeerkamer van Watermanagement voor de gezelligheid tijdens het afstuderen.

En niet te vergeten, Pap en Mam, 'veur alle steun al die joare' en uiteraard Saskia, voor van alles en nog wat, maar dat weet ze zelf ook wel...

Guy Heijnen

Delft, 14 juni 2002

SAMENVATTING

De glastuinbouw in Nederland maakt voor de watervoorziening voor de gewassen ondermeer gebruik van regenwater dat wordt opgevangen en tot gietwater behandeld. Wanneer er een tekort is aan regenwater wordt er grondwater opgepompt dat met behulp van membraanfiltratie wordt gezuiverd tot gietwater. Er zijn plannen om het gebruik van grondwater aan banden te leggen. Dit betekent dat de tuinders naar andere bronnen uitkijken. Een van de mogelijkheden is om gebruik te maken van oppervlaktewater.

Oppervlaktewater kan niet direct gezuiverd worden met behulp van de bestaande reverse osmosis (RO) membranen. Het is noodzakelijk een voorzuivering voor de RO te plaatsen om verstopping van de membranen te voorkomen. Bij kleinschalige waterbehandeling is deze voorzuivering vaak een ultrafiltratiestap (UF). Een alternatief voor de behandeling van oppervlaktewater met UF+RO is een eenstaps-behandeling door capillaire nanofiltratie (cNF).

Bij cNF wordt het vuile water (concentraat) gerecirculeerd. Dit resulteert in een stroming langs het membraan die zorgt dat er zo min mogelijk vuil op het membraan accumuleert. Hierdoor dikken de vervuiling en zouten in het concentraat steeds meer in, waardoor de weerstand tegen het filtreren zal toenemen. Dit resulteert in een fluxdaling. Wanneer deze daling te groot wordt, wordt het membraan hydraulisch gereinigd.

In dit onderzoek is onderzocht of cNF inzetbaar is bij een kleinschalige waterbehandeling van oppervlaktewater tot gietwater voor de glastuinbouw. Hiertoe is de technische en economische haalbaarheid onderzocht. Daarnaast is er in dit onderzoek getracht met behulp van een modellering inzicht te krijgen in de optredende processen die resulteren in een fluxdaling.

Technische haalbaarheid

Tijdens het proefprogramma is de invloed van verschillende procesparameters (TMD, recirculatiesnelheid, hydraulische reiniging, filtratietijden) onderzocht. Alle proeven voor dit onderzoek zijn uitgevoerd zonder zuurdosering en zonder chemische reiniging. Uit het proefonderzoek blijkt dat bij lage fluxen (10-15 l/m²h), looptijden korter dan 30 min, een recirculatiesnelheid van 0,5 m/s en een hydraulische reiniging (forward flush) er een stabiel cNF-proces gevoerd kan worden, waarbij de fluxdaling gering blijft. De kwaliteit van het geproduceerde water voldoet aan de eisen om te gebruiken als gietwater.

Daarnaast blijkt dat het terugspoelen van het membraan een effectieve reinigingsmethode is en dus een vervanging kan zijn van een, veel duurdere, chemische reiniging.

Economische haalbaarheid

Uit de haalbaarheidsstudie blijkt dat, wanneer de bedrijfsinstellingen zijn gekozen zoals uit het proefonderzoek naar voren kwam, de kosten voor cNF €0,17 hoger uitvallen dan voor het alternatief, UF+RO. Wanneer echter meer conventionele fluxen worden gebruikt of wanneer de membraanprijs per module zakt, kan de cNF zeker concurrerend zijn.

Daarnaast zou terugspoelen als intensieve reiniging ook tot een kostenbesparing kunnen leiden. De resultaten van het terugspoelen in dit onderzoek geven de positieve werking van de backflush aan.

Model

De fluxdaling tijdens het filtratieproces kent twee oorzaken. Allereerst is er de fluxdaling die ontstaat door de steeds toenemende vervuiling van het membraan en eventuele neerslag van zouten. Deze vervuiling is met hydraulische reinigingsmethoden niet 100% te verwijderen en zal in de loop van de tijd toenemen. Daarnaast heeft het afnemen van de netto voedingsdruk door toenemen van het osmotisch drukverschil tussen concentraat en permeaat ook een fluxdaling tot gevolg.

Voor de beschrijving van de verschillende mechanismen die resulteren in een fluxdaling is gebruik gemaakt van een model dat het verloop van het osmotisch drukverschil bepaald. Hierbij wordt een correctie voor de osmotisch druk als gevolg van scaling toegepast. In het model is de invloed van de voedingsdruk, gefiltreerd volume t.o.v. systeemvolume en concentratiepolarisatie meegenomen. De fluxdaling door de vervuiling volgt uit het verschil tussen de totale weerstand en de fluxdaling door het toenemend osmotisch drukverschil.

Uit het model blijkt dat er scaling van calciumcarbonaat optreedt. Omdat tijdens de proeven een geringe fluxdaling is waargenomen, blijkt dat de scaling optreedt in de waterfase, op aanwezige kernen in de concentraatstroom. Deze veronderstelling is aangetoond m.b.v. enkele proeven. Dit is een zeer verassend resultaat, daar in het algemeen wordt aangenomen dat scaling optreedt op het membraan en zorgt voor een niet omkeerbare fluxdaling.

Met behulp van het model zijn de verschillende fluxdalingen voor enkele proeven, waarbij telkens bij een andere druk de gelijke hoeveelheid permeaat wordt geproduceerd, bepaald. Hieruit blijkt dat het osmotisch drukverschil een groot aandeel van de totale fluxdaling veroorzaakt. De invloed van het osmotisch drukverschil is bij cNF dus niet te verwaarlozen. Bij lage drukken is de fluxdaling door het osmotisch drukverschil zelfs maatgevend.

Naast de modellering is er ook een opzet gemaakt om de vervuiling van het membraan te bepalen. Hierbij wordt gebruik gemaakt van een bestaande methode (MFI-UF) die toegepast wordt op de proefresultaten. Daarnaast worden er nog enkele suggesties gedaan voor een aanvullend proefonderzoek naar de vervuiling.

INHOUDSOPGAVE

WATER VOOR HET WESTLAND.....	I
VOORWOORD	III
SAMENVATTING	V
INHOUDSOPGAVE	VII
AFKORTINGEN- EN SYMBOLENLIJST	XI
1 INLEIDING EN LEESWIJZER	1
2 GLASTUINBOUW	3
2.1 GESCHIEDENIS GLASTUINBOUW.....	3
2.2 WATERGEBRUIK IN KASSEN	3
2.3 GIETWATERKWALITEIT	4
2.4 RESTWATER	4
2.5 TOEKOMST GLASTUINBOUW.....	5
2.5.1 <i>Glastuinbouw in Vijfde Nota</i>	5
2.5.2 <i>Behandeling restwater</i>	5
2.6 ROL HATENBOER	5
2.6.1 <i>Hatenboer</i>	5
2.6.2 <i>Inspelen op de toekomst</i>	6
3 MEMBRAANTECHNOLOGIE	7
3.1 MEMBRAANFILTRATIE	7
3.2 MEMBRAANTYPEN	7
3.3 NANOFILTRATIE.....	8
3.4 UITVOERINGSVORMEN	8
3.5 TRANSMEMBRAANDRUK EN FLUX	9
3.6 BEDRIJFSVOERING	11
3.7 MEMBRAANVERVUILING.....	12
3.8 REINIGING	14
3.9 RECOVERY	14
3.10 RETENTIE	15
3.11 CAPILLAIRE NANOFILTRATIE	16
4 DOELSTELLING	19

5	PROEFONDERZOEK	21
5.1	LOCATIE	21
5.2	PROEFINSTALLATIE	21
5.3	PROEFPROGRAMMA	23
5.4	MEETSERIES	24
5.4.1	Testen proefinstallatie (proef 1-4)	24
5.4.2	Invloed productietijd (proef 5-10).....	25
5.4.3	Reiniging (Proef 9-10, 23,25, 27-29)	27
5.4.4	Invloed TMD (= flux) bij gelijke massa (14-21)	30
5.4.5	Invloed recirculatiesnelheid (proef 22, 24-26)	33
5.4.6	Lange duur (proef 30,31)	35
5.4.7	Extra Proeven	36
5.5	SCHOONWATERFLUXEN	37
5.6	WATERKWALITEIT	38
5.6.1	Monster analyses.....	38
5.6.2	Elektrisch Geleidend Vermogen	39
5.7	TERUGSPOELEN	40
5.8	CONCLUSIES	41
6	WEERSTANDOPBOUW.....	43
6.1	INLEIDING	43
6.2	WEERSTANDOPBOUW	44
6.3	MODEL OSMOTISCH DRUKVERSCHIL, MASSABALANS EN SCALING	46
6.3.1	Massabalans	46
6.3.2	Osmotisch drukverschil	47
6.3.3	Scaling.....	48
6.3.4	Resultaten	50
6.4	TOEPASSEN MODEL.....	52
6.4.1	Bepaling osmotisch drukverschil	52
6.5	CONTROLE MODEL M.B.V. EGV METING	54
6.6	HYPOTHESE SCALING	55
6.7	AANTONEN SCALING CaCO ₃	56
6.7.1	Aanzuren voedingswater	56
6.7.2	Aantonen CaCO ₃ in concentraat.....	57
6.8	WEERSTANDEN	58
6.8.1	Modelresultaten.....	58
6.8.2	Onzekerheden.....	61
6.8.3	Invloed Osmotisch drukverschil	63
6.9	VERVUILING BEPALEN OP ANDERE WIJZE.....	64
6.9.1	MFI.....	64
6.9.2	Bepalen vervuiling op andere wijze	66
6.10	CONCLUSIES	67
7	HAALBAARHEIDSTUDIE	69
7.1	AANNAMES	69
7.2	ONTWERP.....	69
7.2.1	Ontwerpgrondslagen.....	69
7.2.2	Ontwerp	70
7.3	KOSTEN	72

7.3.1	<i>kosten bepaling</i>	72
7.4	CONCLUSIES	73
7.4.1	<i>Aantal membraanmodules</i>	73
7.4.2	<i>Toekomst</i>	73
7.4.3	<i>Aanbeveling</i>	74
8	CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	75
8.1	CONCLUSIES	75
8.2	AANBEVELINGEN	76
	LITERATUUR	77
	BIJLAGE I: CONCENTRATIEPOLARISATIE	I
	BIJLAGE II: PROCESSHEMA	V
	BIJLAGE III: DATASHEETS MEMBRANEN EN MODULES PROEFINSTALLATIE	VII
	BIJLAGE IV: PROEVENSHEMA	XI
	BIJLAGE V: ONTWERP, PROCESSHEMA'S + RUIMTEBESLAG	XIII
	BIJLAGE VI: DATASHEET MODULES ONTWERP	XVII

AFKORTINGEN- EN SYMBOLENLIJST

Symbolen

A_m	membraanoppervlak	[m ²]
A	diëlectrische constante	[-]
C_{mi}	concentratie stof i bij het membraan	[mg/l]
C_{pi}	concentratie stof i in het permeaat	[mg/l]
C_{ci}	concentratie stof i in het concentraat	[mg/l]
C_{fi}	concentratie stof i in het voedingswater	[mg/l]
C_i	concentratie ion	[g/m ³]
d_h	hydraulische diameter	[m]
D_i	diffusiecoëfficiënt stof i	[m ² /s]
EGV	elektrisch geleidend vermogen	[μS/m]
f	activiteitscoëfficiënt	[-]
I	ionsterkte van oplossing	[mol/l]
I	fouling index	[1/m ²]
IP_{ij}	ionproduct van vrije ionen	[mol ^(m+q) /l ^(m+q)]
J	flux	[l/m ² .h]
J_{cor}	op temperatuur gecorrigeerde flux	[l/m ² .h]
J_{gem}	bij temperatuur T gemeten flux	[l/m ² .h]
J_{spec}	specifieke flux	[l/m ² .h]
k	massa transportcoëfficiënt	[m/s]
$K_{sp,ij}$	oplosbaarheidsproduct zout ij	[mol ^(m+q) /l ^(m+q)]
M_i	moleculgewicht ion	[g/mol]
Re	getal van Reynolds	[-]
R_m	membraanretentie	[-]
R	retentie	[-]
R	gasconstante	[J/K.mol]
R of R_{tot}	weerstand over het membraan	[1/m]
R_{mem}	weerstand door membraan	[1/m]
R_{verv}	weerstand door vervuiling van membraan	[1/m]
R_{osm}	weerstand door osmotisch drukverschil	[1/m]
SI_{ij}	saturatie index zout ij	[-]
t_p	productietijd	[h]
T_{ref}	referentie temperatuur	[°C]
T_{gem}	gemeten temperatuur	[°C]
TMD	transmembraandruk	[bar]
TMD_{ref}	referentiedruk	[bar]
TMD_{gem}	gemeten druk	[bar]
Q_p	productiedebiet	[m ³ /h]
v	langsstroomsnelheid	[m/s]
V_p	totaal geproduceerd volume	[l]

V_{sys}	totaal volume van het systeem	[m ³]
z_i	valentie ion	[-]
α	aantal keer dat de installatie eigen volume leegspoelt	[-]
β_i	concentratiepolarisatiefactor stof i	[-]
γ	recovery	[-]
η	dynamische viscositeit	[bar.s]
δ	dikte van de grenslaag	[m]
π	osmotische druk	[bar]
$\Delta\pi$	osmotisch drukverschil	[bar]
τ	aantal keer dat de installatie eigen volume produceert	[-]
ν	kinematische viscositeit	[m ² /s]

Afkortingen

cNF	capillaire NanoFiltratie
NF	NanoFiltratie
RO	Reverse Osmosis
MF	MicroFiltratie
UF	UltraFiltratie
DOC	Disolved Organic Carbon
FF	Forward Flush
AF	AirFlush
BF	BackFlush
CF	Circulation Flush
swf	schoonwaterflux
MFI	Membraan Filtratie Index

1 INLEIDING EN LEESWIJZER

Capillaire nanofiltratie (cNF) is bij eerdere onderzoeken een geschikte methode gebleken om oppervlaktewater te behandelen. In dit rapport wordt een studie uitgevoerd naar haalbaarheid van capillaire nanofiltratie als behandeling van slootwater tot gietwater voor de glastuinbouw.

Membraanfiltratie is de laatste jaren sterk in opkomst en er is dan ook veel behoefte aan verdergaand onderzoek naar de werking er van. Het onderzoek in dit rapport moet, naast het bepalen van de haalbaarheid, dan ook uitwijzen of er een mogelijkheid is om de verschillende vormen van weerstandopbouw tijdens de filtratie te beschrijven en te kwantificeren.

Het rapport is als volgt opgebouwd:

Hoofdstuk 2 geeft een beschrijving van de huidige glastuinbouw. Daarnaast wordt kort ingegaan op de toekomst van de glastuinbouw en de rol die Hatenboer-Water hierin speelt.

In *hoofdstuk 3* wordt een inleiding gegeven in de membraantechnologie en worden de belangrijkste grootheden met betrekking tot het filtratieproces, in het bijzonder capillaire nanofiltratie, behandeld.

De twee voorgaande hoofdstukken geven min of meer de aanleiding voor het doel van dit onderzoek. Dit doel wordt behandeld in *hoofdstuk 4*.

Er is bij het onderzoek een uitgebreid proefprogramma afgewerkt, waarin zich verschillende proefseries bevonden die speciaal gericht waren op het onderzoeken van een aspect van de membraanfiltratie. Deze proefseries samen met enkele wateranalyses staan beschreven in *hoofdstuk 5*.

In *hoofdstuk 6* worden de proefresultaten uit hoofdstuk 5 gebruikt om een model te kalibreren dat de verschillende soorten weerstandopbouw bepaald.

De haalbaarheidsstudie wordt uitgevoerd in *hoofdstuk 7*. In hetzelfde hoofdstuk wordt een ontwerp gemaakt voor een cNF-installatie geschikt voor toepassing in de glastuinbouw.

Tot slot volgen in *hoofdstuk 8* de conclusies van het onderzoek. Daarnaast worden er enkele aanbevelingen gedaan voor verder onderzoek en ontwikkeling.



2 GLASTUINBOUW

2.1 GESCHIEDENIS GLASTUINBOUW

Rond 1850 werden de eerste kassen in Nederland gebouwd. Hierin werden druiven gekweekt. Het waren simpele glazen kassen, die aan een kant tegen een muur aan leunden. Pas rond 1900 ontstonden de eerste kassen die helemaal van glas waren en werden de kassen voor het eerst verwarmd. Tuinders ontdekten dat ze zo meer opbrengst hadden van hun planten. Ook was het nu mogelijk gewassen te kweken die normaal alleen in warmere landen gekweekt konden worden.

In het Westland – tussen Rotterdam en Den Haag- begonnen de eerste glastuinbouwers met het kweken van komkommers en druiven onder glas. Het Westland is nog steeds een bekend glastuinbouwgebied. Op dit moment zijn er in Nederland 9000 gespecialiseerde glastuinbouwbedrijven met in totaal 10.000 ha kassen. In deze de sector werkten in 1999 150.000 mensen. Die produceerden samen voor 4,5 miljard euro aan groente, fruit, planten en bloemen. Bijna 80% daarvan werd geëxporteerd naar het buitenland

2.2 WATERGEBRUIK IN KASSEN

Op dit moment gebruiken de tuinders voor hun (giet)water voor de planten of groenten voornamelijk regenwater. Het regenwater dat op de kas valt wordt opgevangen en verzameld in een basin. Vanuit dit basin wordt het regenwater naar een zandfilter geleid. Wanneer het water dit filter is gepasseerd volgt er een UV-desinfectiestap. Hierna worden aan het water chemicaliën en voedingsstoffen, nodig voor de groei van de planten, toegevoegd en vervolgens wordt het naar voorraadtanks gepompt. Van hieruit wordt het water getransporteerd naar de kas. Gietwater wordt zo veel mogelijk gerecicleerd om het watergebruik tot een minimum te beperken. De planten nemen hun benodigde voedingsstoffen op en de stoffen die ze niet kunnen gebruiken blijven achter. Het recirculatiewater zal steeds geconcentreerder raken. Het is dan ook van belang de concentratie zouten in het gietwater zo laag mogelijk te houden. Hoe lager de concentratie aan zouten onder de, voor planten, schadelijke grens ligt, hoe vaker het water gerecicleerd kan worden. Om te voorkomen dat, door een zieke plant afgegeven, ziekteverwekkers niet over de hele kas worden verspreid, wordt ook het recirculatiewater over een langzaam zandfilter + UV-desinfectie geleid.

Wanneer er nu, in droge periodes, te weinig regenwater beschikbaar is, is er de mogelijkheid om grondwater te gebruiken als gietwater. Om dit grondwater op te pompen is een vergunning nodig. Het grondwater wordt behandeld met behulp van reverse osmosis (RO, zie 3.2 Membraantypen) spiral-wound membranen. Deze RO behandeling zorgt ervoor dat ongeveer alle zouten verdwijnen uit het grondwater. Dit water wordt vervolgens gemengd met het regenwater dat via een zandfilter + UV-desinfectie is behandeld.

2.3 GIETWATERKWALITEIT

De benodigde kwaliteit van het gietwater verschilt per gewas. Door de recirculatie moet de kwaliteit van het gietwater beter zijn dan de kwaliteit die nodig is om niet schadelijk te zijn voor de groei van het gewas.

De meest schadelijke stof voor de meeste gewassen is natrium (Na^+). De retentie voor natrium is voor een RO membraan goed te noemen (>90%, eenwaardige zouten worden door een RO membraan tegengehouden, zie Hoofdstuk 3, Membraantechnologie). De maximale hoeveelheid natrium in het gietwater waarbij planten nog steeds water op kunnen nemen, varieert per gewas van 3 tot 7 mmol/l (1mmol Na = 23 mg/l Na). Recirculatie is bij deze concentraties echter vrijwel onmogelijk.

Omdat het te bewerkelijk is om ieder moment de concentraties van alle verschillende zouten te monitoren, wordt gebruik gemaakt van de EGV (elektrisch geleidend vermogen [$\mu\text{S}/\text{m}$]) als kwaliteitsparameter. De EGV van het gietwater moet zo laag mogelijk zijn en vanwege de recirculatie bij voorkeur onder de 100 $\mu\text{S}/\text{m}$. De planten kunnen tot ongeveer 1000 $\mu\text{S}/\text{m}$ verdragen.

2.4 RESTWATER

Het restwater wordt gevormd door het concentraat van de RO. Dit concentraat wordt in het algemeen terug de grond in gepompt. Om te zorgen dat het concentraat het schone grondwater niet vervuuld wordt dit op een andere diepte gepompt (negatieve bron) dan waar het schone water (positieve bron) vandaan komt. Het concentraat kan ook op het slotwater geloosd worden. Het moet dan echter voldoen aan enkele kwaliteitseisen die staan opgesteld in het Lozingenbesluit WVO glastuinbouw.

Eisen concentraat RO grondwater:

De waterkwaliteitsbeheerder mag eisen stellen ten aanzien van de kwaliteit van het concentraat. Daarbij mag het gehalte niet bepaald worden op een waarde:

lager dan 200 mg/l	voor chloride
lager dan 2 mg/l	voor ijzer
hoger dan 5 mg/l	voor zuurstof
lager dan 15 mg/l	voor organische stof

Bron: Lozingenbesluit WVO glastuinbouw, hoofdstuk 2, Artikel 5.2

Als laatste mogelijkheid kan het concentraat ook op het riool worden geloosd. Dit is echter de duurste oplossing (dure vergunning nodig) en die wordt daarom ook het minst gebruikt.

2.5 TOEKOMST GLASTUINBOUW

2.5.1 GLASTUINBOUW IN VIJFDE NOTA

Voor de glastuinbouw zijn in de Vijfde Nota over de Ruimtelijke Ordening de volgende toekomstplannen beschreven:

Locatie

De bollenteelt en de glastuinbouw hebben behoefte aan extra ruimte. Tegelijk wil het rijk bestaande concentratiegebieden herstructureren, wat moet leiden tot een meer duurzaam en multifunctioneel gebruik van de betreffende gebieden. Het specifieke karakter van de gebieden moet worden behouden, maar de landschappelijke kwaliteit moet omhoog. Om dit mogelijk te maken, wijst het rijk tien nieuwe locaties aan voor de glastuinbouw.

Van de glastuinbouw zal naar schatting 1000 tot 1500 ha moeten verplaatsen naar locaties elders in Nederland. Het resterende areaal zal blijven bestaan uit kassen. Van het vrijkomend oppervlak zal een kwart worden gebruikt voor infrastructuur. Het overige areaal is nodig voor fietspaden, groenvoorzieningen en watergangen. De verhuizing van de tuinders moet in 2010 zijn afgerond.

Waterbeheer

Daarnaast wil men het waterbeheer anders gaan inrichten. Er wordt ruimte gegeven aan de rivieren en natte natuur, waarbij het grondwaterpeil omhoog zal moeten. Om dit te bereiken zijn er heffingen op het gebruik van grondwater en is het beleid restrictief geworden. Zo worden er geen nieuwe vergunningen meer afgegeven en worden bestaande slechts gedoogd.

Dit kan voor de tuinders betekenen dat ze naar andere bronnen moeten uitkijken. Een van de mogelijke alternatieven voor het gebruik van grondwater is oppervlaktewater.

2.5.2 BEHANDELING RESTWATER

De implementatie van de plannen komt slechts traag op gang. De tuinders blijven liever in het Westland. Daarnaast verloopt de ontwikkeling van nieuwe tuinbouwlocaties in een slakkengang. Veel provincies zien glastuinbouw liever gaan dan komen, en treuzelen met besluitvorming. Er wordt dan ook niet veel haast gemaakt met de wetgeving op het gebied van lozing van restwater op het oppervlaktewater. Veel meer wetgeving dan de hierboven in paragraaf 2.4 beschreven eisen aan de lozing van het concentraat van de huidige Reverse Osmose installaties is er dan ook niet. In dit rapport zal verder dan ook niet gekeken worden naar de verwerking van het restwater. Als aanname voor de kwaliteitseis voor het gietwater geldt de concentratie natrium waarboven het schadelijk is voor de gewassen.

2.6 ROL HATENBOER

2.6.1 HATENBOER

Hatenboer is een bedrijf dat een lange geschiedenis heeft in de waterwereld. De oorsprong ligt in het Rotterdamse waterleveringsbedrijf Hatenboer-Neptunus, dat al sinds 1906 de watervoorziening voor schepen en industrie in de haven van Rotterdam verzorgt. Sinds die tijd is Hatenboer - Water b.v., gegroeid tot een modern bedrijf met een compleet programma

apparaten, producten en diensten ten behoeve van algemene (drink)waterbehandeling. Hatenboer-Water produceert onder andere kleinschalige waterzuiveringsinstallaties, die zij wereldwijd exporteert. Deze installaties kunnen o.a. ingezet worden voor waterproductie voor marineschepen, voor ultrafiltratie voor terugwinnen van kostbare grondstoffen, bij hotels voor het zelf voorzien in drink-, zwem- en irrigatiewater en in de tuinbouw voor het leveren van gezuiverd gietwater voor een optimale teelt. Voor de tuinbouw zijn dat voornamelijk Reverse Osmosis-installaties met een grootte van 50-400 m³/d.

2.6.2 INSPELEN OP DE TOEKOMST

Hatenboer speelt in op de verwachte ontwikkelingen in de glastuinbouw door nu al onderzoek te laten doen naar een kleinschalige installatie die oppervlaktewater kosteneffectief kan zuiveren tot gietwater. Hierbij wordt de technische haalbaarheid van éénstaps nanofiltratie zonder toevoeging van chemicaliën en een minimum aan hydraulische reinigingen onderzocht. Momenteel wordt voor de kleinschalige behandeling van oppervlaktewater gebruik gemaakt van een tweestaps membraanfiltratie. Deze bestaat dan uit voorfiltratie (ultrafiltratie, evt zandfiltratie) en na-filtratie (Reverse Osmosis (RO)). Deze installaties werken. Bij gebruik van oppervlaktewater zijn er echter een paar nadelen. Zo is de aanschafprijs hoog, moet er veel aan onderhoud gebeuren, moeten de filters vaak worden gereinigd met chemicaliën waardoor zij een korte levensduur hebben en zijn de operationele kosten hoog (het gebruik van dure chemicaliën zoals zuren, logen en desinfectans en de hoge slijtage aan het filter). In het geval er gebruik gemaakt wordt van zandfilters bij de voorfiltratie moet men ook nog vlokmiddelen gebruiken. In enkele gevallen is dit ook nodig bij ultrafiltratie.

Uit eerdere onderzoeken (Effluent rwzi Driebergen (DHV,1999), Oppervlaktewater Prinses Magrietkanaal, PS Spannenburg (NUON, 2000), Oppervlaktewater Twentekanaal (afstudeeronderzoek P. Koenders, WMO 2001)) is naar voren gekomen dat capillaire nanofiltratie van oppervlaktewater een stabiel proces is dat goed toepasbaar is. Omdat een tuinder gebaat is bij een stabiel systeem waar hij weinig omkijken naar heeft, laat Hatendoer onderzoeken of de techniek van capillaire nanofiltratie toepasbaar is voor de behandeling van oppervlaktewater tot gietwater voor de glastuinbouw.

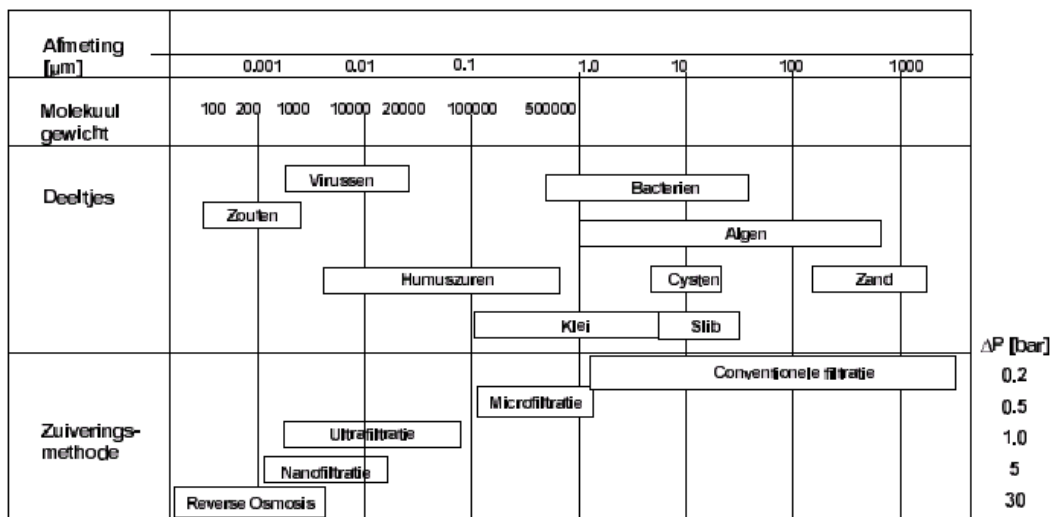
3 MEMBRAANTECHNOLOGIE

3.1 MEMBRAANFILTRATIE

Membranfiltratie is een waterzuiveringstechniek die gebruik maakt van een semi-permeabel membraan voor de scheiding van stoffen van water. Over het membraan wordt een drukverschil aangebracht als drijvende kracht voor het scheidingsproces. Membranfiltratie wordt sinds 1960 in de VS ingezet voor ontzouting van zeewater. In 1970 werd voor het eerst in Nederland proefonderzoek naar membranfiltratie gedaan. Het proces levert een uitstekende kwaliteit permeaat, maar werd lange tijd gezien als toekomstmuziek vanwege voornamelijk de hoge kosten. De laatste jaren echter zijn de kosten van een membranfiltratie-installatie door ontwikkelingen in modules en de lagere prijs van membranen aanzienlijk gedaald. Het gevolg hiervan is dat de techniek van membranfiltratie in verschillende waterzuiveringsprocessen steeds meer toepassing vindt. Afhankelijk van de gewenste kwaliteit van het product en de samenstelling van het voedingswater, wordt gekozen voor een bepaald membraantype. Vaak worden voor het afvangen van verschillende vervuilingen verschillende typen membranen achter elkaar gebruikt.

3.2 MEMBRAANTYPEN

Membranfiltratie is in twee groepen te verdelen op basis van de grootte van de poriën: micro- (MF) en ultrafiltratie (UF) waarmee zwevende en colloïdale stoffen en micro-organismen worden verwijderd en nanofiltratie (NF) en reverse osmosis (RO) waarmee opgeloste stoffen en microverontreinigingen worden verwijderd. In onderstaande figuur is een overzicht gegeven van de grootte van de deeltjes die bij de verschillende membraantypen wordt verwijderd.



Figuur 3.1: Toepassingsgebieden van verschillende membraanfiltratieprocessen

3.3 NANOFILTRATIE

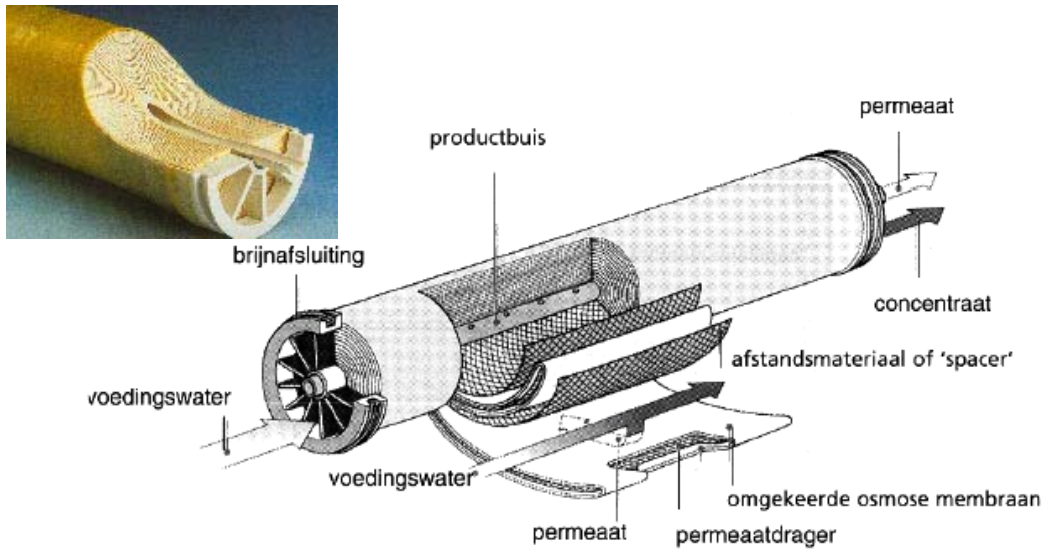
In dit onderzoek wordt gebruik gemaakt van nanofiltratie. De poriëgrootte van een nanofiltratiemembraan bevindt zich tussen 1 en 10 nanometer. In vergelijking met RO zijn de poriën circa tien keer zo groot en worden dus niet alle opgeloste zouten en/of microverontreinigingen verwijderd. Een voordeel van de grotere poriën is dat de weerstand over het membraan lager is en er lagere drukken (2-10 bar) kunnen worden toegepast dan bij RO gebruikelijk is (van 15 bar bij grondwater tot 60 bar bij zeewater). Nanofiltratie wordt voornamelijk ingezet bij:

- Ontharding. Tweewaardige ionen zoals, Ca^{2+} en Mg^{2+} , kunnen met NF goed verwijderd worden.
- Verwijdering van organische stof (DOC, kleur)
- Verwijdering van bacteriën en virussen
- Pesticidenverwijdering. Deze verwijdering is slechts gedeeltelijk en een nazuivering in de vorm van een actief koolfiltratie kan dus wenselijk zijn.

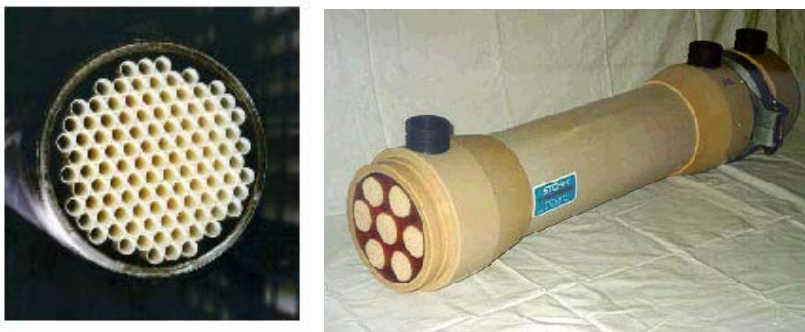
3.4 UITVOERINGSVORMEN

Er zijn verschillende uitvoeringsvormen van membraanfiltratie. Zo zijn er holle vezel membranen, plaat membranen, spiraalgewonden membranen en buisvormige membranen, tubulair en capillair. Op dit moment worden voornamelijk spiraalgewonden RO en NF membranen gebruikt. In dit onderzoek wordt gebruik gemaakt van capillaire nanofiltratie (cNF). Dit zijn buisvormige membranen die ingelijmd worden in een module. De buisjes hebben een diameter van maximaal enkele mm (in dit onderzoek 1,5 mm). Bij tubulaire membranen is de diameter groter, ongeveer 5 mm. De voordelen van een tubulair/capillair systeem ten opzichte van spiraalgewonden zijn:

- Minder gevoelig voor fouling doordat er hogere stroomsnelheden mogelijk zijn
- Minder gevoelig voor verstopping
- Makkelijker schoon te maken



Figuur 3.2: Spiraalgewonden membranen



Figuur 3.3: Capillaire membranen

De modules kunnen verticaal of horizontaal geplaatst worden. Uit historisch oogpunt (beperken bouwhoogte bij zeewater ontzouting) werden tot een aantal jaren geleden de modules horizontaal geplaatst. Door de toepassing van lucht/waterspoeling (AirFlush) worden de modules tegenwoordig verticaal geplaatst

3.5 TRANSMEMBRAANDRUK EN FLUX

De hoeveelheid gefiltreerd water (permeaat) die per tijdseenheid één vierkante meter membraan passeert wordt de flux genoemd. De flux is afhankelijk van het drukverschil over het membraan, de transmembraandruk (TMD). Daarnaast zijn ook de viscositeit van de vloeistof en de weerstand over het membraan van invloed op de flux. Dit levert:

$$J = 3600 \cdot 1000 \cdot \frac{TMD}{\eta \cdot R} \quad (3.1)$$

waarin:

- J = flux [l/m².h]
- TMD = transmembraandruk [bar]
- η = dynamische viscositeit [bar.s]
- R = weerstand over het membraan [1/m]

De gemiddelde flux is ook te bepalen uit het geproduceerde volume volgens:

$$J = \frac{V_p}{A_m \cdot t_p} \quad (3.2)$$

waarin:

- V_p = totaal geproduceerd volume [l]
- A_m = membraanoppervlak [m²]
- t_p = productietijd [h]

De flux is omgekeerd evenredig met de viscositeit en daarom ook afhankelijk van de temperatuur. Om de invloed van temperatuurveranderingen in rekening te brengen wordt de flux gecorrigeerd naar een bepaalde vastgelegde temperatuur volgens de vergelijking:

$$J_{cor} = J_{gem} \cdot \frac{(42.5 + T_{ref})^{1.5}}{(42.5 + T_{gem})^{1.5}} \quad (3.3)$$

waarin:

- J_{cor} = op temperatuur gecorrigeerde flux [l/m².h]
- J_{gem} = bij temperatuur T gemeten flux [l/m².h]
- T_{ref} = referentietemperatuur [°C] (in vervolg gekozen op 20 °C)
- T_{gem} = gemeten temperatuur [°C]

Effecten van de temperatuur op het membraan zelf en op de osmotische druk worden verwaarloosd.

Om fluxen van verschillende installaties met elkaar te vergelijken wordt de flux ook gecorrigeerd naar de toegepaste druk. Omdat de flux lineair afhankelijk is van de druk kan de volgende vergelijking worden toegepast:

$$J_{spec} = J_{cor} \cdot \frac{TMD_{ref}}{TMD_{gem}} \quad (3.4)$$

waarin:

- J_{spec} = specifieke flux [l/m².h]
- TMD_{ref} = referentie druk [bar] (in vervolg gekozen op 1 bar)
- TMD_{gem} = gemeten druk [bar]

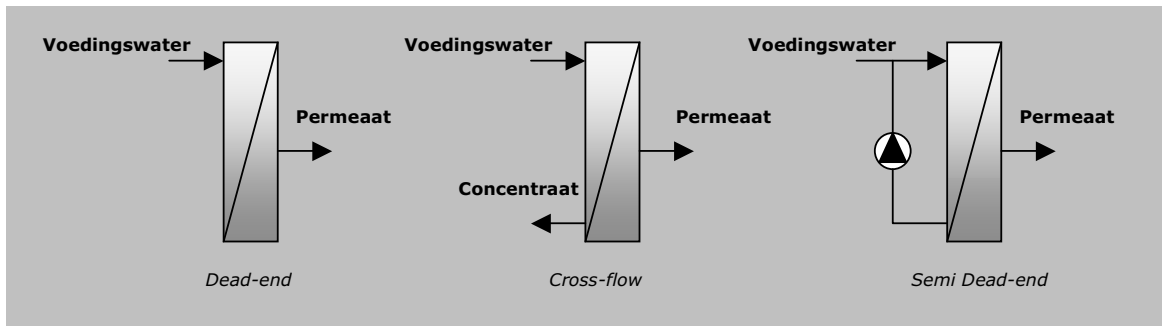
3.6 BEDRIJFSVOERING

In de traditionele vorm wordt de behandeling door spiraalgewonden membranen voorafgegaan door een voorzuivering, waardoor vervuiling door zwevende stof wordt voorkomen. De membranen kunnen in dit geval continu worden bedreven. Wanneer nu de voorzuivering ontbreekt, zal de vervuiling op het membraan achterblijven en zal het membraan regelmatig gereinigd moeten worden. Het membraan wordt dan tijdelijk niet gebruikt voor productie. Er is sprake van een discontinue bedrijfsvoering.

Daarnaast is er nog een onderscheid in de manier waarop membraanfiltratie wordt bedreven, crossflow of dead-end. Bij een crossflow bedrijfsvoering stroomt een klein deel van het voedingswater door het filter naar de permeaatkant. Het grootste deel van het voedingswater wordt continu afgevoerd als concentraat. Deze continue afvoer zorgt voor een permanente stroming langs het membraan. Door deze stroming wordt de membraanvervuiling al tijdens de productie verminderd.

Bij dead-end is er geen sprake van een afvoer van het concentraat gedurende de productiefase. Er is hierdoor ook geen of nauwelijks stroming langs het membraan en de verontreinigingen blijven achter op het membraan. Hierdoor zal de weerstand tijdens filtratie oplopen en na verloop van tijd moet het membraan worden gereinigd om de opgebouwde weerstand te verwijderen. Voordelen van de dead-end bedrijfsvoering zijn een grotere opbrengst en het verminderen van energievernietiging met de concentraatstroom.

Om nu bij een dead-end bedrijfsvoering de voordelen van een langsstroming te benutten kan een recirculatiestroom worden aangebracht. Er ontstaat dan een 'semi' dead-end bedrijfsvoering. Hierbij stroomt het concentraat langs het membraan en wordt vervolgens weer terug gevoerd naar de voedingszijde van de module. Hierdoor ontstaat in de recirculatiestroom een ophoping van de verontreinigingsconcentraties. Er is dus een periodieke verversing van de recirculatiestroom nodig (gelijk met de reiniging van het membraan). Bij dit onderzoek wordt gebruik gemaakt van een semi dead-end bedrijfsvoering.



Figuur 3.4: Verschillende systemen voor membraanfiltratie

Voor de langsstroming geldt dat die het meeste effect heeft wanneer de stroming turbulent is. Voor de stroming geldt een getal van Reynolds (Re).

$$Re = \frac{d_h \cdot v}{\nu} \tag{3.5}$$

waarin:

- v = langsstroomsnelheid [m/s]
- ν = kinematische viscositeit van water [m²/s]
- d_h = hydraulische diameter [m]

De stroming is laminair wanneer $Re < 2000$ en turbulent wanneer $Re > 4000$.

3.7 MEMBRAANVERVUILING

Er zijn processen die leiden tot prestatievermindering van het membraan als gevolg van accumulatie van gesuspendeerde of opgeloste stoffen op het membraanoppervlak en in de membraanporiën:

- Concentratiepolarisatie: toenemen van concentraties in de grenslaag aan het membraan.
- Vervuiling: koekvorming, adsorptie en porieverstopping.
- Scaling: bezetten van een deel van het membraan door zoutkristallen.

Concentratiepolarisatie

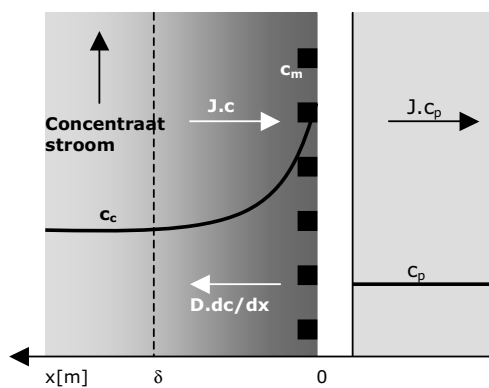
Als gedurende het scheidingsproces een waterige oplossing bij het poreuze membraanoppervlak komt zal het water, onder invloed van de drijvende kracht, door het membraan dringen en zullen bepaalde stoffen op het membraan achterblijven. In een grenslaag bij het membraan zal de concentratie toenemen. Dit effect heet concentratiepolarisatie. Deze concentratiepolarisatie is omkeerbaar en zal verdwijnen als de drijvende kracht verdwijnt. Een manier om de opbouw van de concentratieverhoging te voorkomen is het verstoren van de grenslaag, door het verhogen van de langsstroomsnelheid van de voedingsstroom.

Voor de concentratieverhouding tussen de concentratie dichtbij het membraan en de concentratie in het concentraat, β , geldt:

$$\beta_i = \frac{c_{mi} - c_{pi}}{c_{ci} - c_{pi}} = \exp \frac{J \cdot \delta}{D_i} \tag{3.6}$$

waarin:

- β_i = concentratiepolarisatie factor van stof i [-]
- c_{mi} = concentratie van stof i bij het membraan [mg/l]
- c_{pi} = concentratie van stof i in het permeaat [mg/l]
- c_{ci} = concentratie van stof i in de concentraatstroom [mg/l]
- δ = dikte van de grenslaag [m]
- D_i = diffusiecoëfficiënt stof i [m^2/s]



Figuur 3.5: Concentratiepolarisatie

Als c_p verwaarloosd wordt, hetgeen mag omdat $c_p \ll c_c < c_m$, en omdat geldt voor de massa transportcoëfficiënt k :

$$k = \frac{D}{\delta} \tag{3.7}$$

waarin:

k = massa transportcoëfficiënt [m/s]

mag β worden herschreven tot:

$$\beta_i = \frac{c_{mi}}{c_{ci}} = \exp \frac{J}{k} \tag{3.8}$$

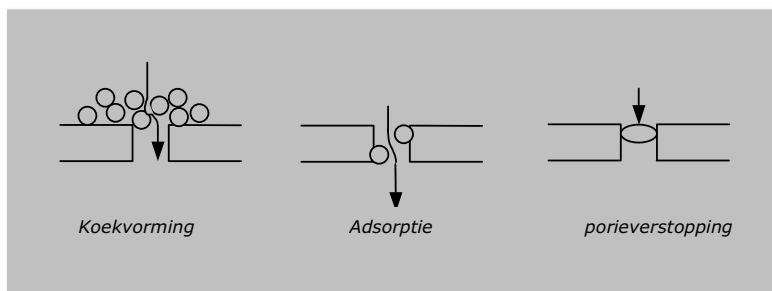
De concentratiepolarisatiefactor stijgt bij toenemende flux, toenemende retentie en afnemende massatransportcoëfficiënt. Voor achtergrondinformatie over de concentratiepolarisatie wordt verwezen naar Bijlage I.

Vervuiling

Op langere termijn vindt er een afname van de flux plaats als gevolg van vervuiling in het voedingswater. Vervuiling is het proces waarbij tegengehouden (gesuspendeerde) deeltjes, colloïden en macromoleculen zich afzetten op het membraanoppervlak. Dit kan reversibel of irreversibel zijn en hangt af van verschillende factoren zoals membraanmateriaal, temperatuur, druk en concentratie en samenstelling van de voedingsstroom. Daarnaast kan er biofouling optreden. Hierbij ontstaat er op het membraan een groei van micro-organismen die zich voeden met het organisch materiaal dat afgezet wordt op het membraan.

Er is sprake van drie vervuilingsmechanismen:

- Koekvorming (cake formation). Op het membraan vormt zich een koek van afgezette deeltjes.
- Adsorptie. Een deeltje 'plakt' vast in de porie, maar sluit deze niet geheel af.
- Porieverstopping. Een of meerdere deeltjes sluiten een porie geheel af.



Figuur 3.6: Fouling mechanismen

Scaling

Tijdens het filtratieproces ontstaat zoals hierboven al beschreven een ophoping van de stoffen in de recirculatiestroom. Hierdoor nemen onder andere de concentraties van opgeloste zouten toe. Deze hoge concentraties van ionen aan de voedingszijde van het membraan kunnen leiden tot neerslag van zoutkristallen op een aanwezig oppervlak (vaak het membraan zelf), omdat het oplosbaarheidsproduct van een zout wordt overschreden. Dit heet scaling. Ook scaling

vermindert de prestaties van het membraan, doordat een deel van het membraanoppervlak wordt bezet met de gevormde 'scale' van kristallen.

3.8 REINIGING

Voor de verwijdering van membraanvervuiling bestaan globaal vier reinigingsmethoden, namelijk forward flush (FF), AirFlush (AF), backflush (BF) en chemisch reinigen.

De *forward flush* is een reiniging door langspoeling met ruwwater. De stroomsnelheid van deze spoeling is groter dan de langstroomsnelheid. Bij FF worden alle losse deeltjes en een deel van de deeltjes die op het membraan zijn afgezet meegenomen.

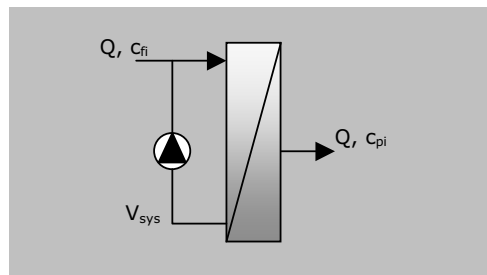
De FF heeft het meeste effect wanneer er sprake is van een turbulente stroming. Voor turbulentie is een hoge langstroomsnelheid noodzakelijk. Om deze turbulentie bij een lagere snelheid en dus kleiner waterdebiet te bereiken wordt een lucht/waterspoeling toegepast. Deze combinatie van lucht toevoegen bij de FF heet *AirFlush*.

Een deel van de deeltjes die zich in de poriën van het membraan en op het oppervlak bevinden en niet verwijderd worden met FF en AF, kunnen verwijderd worden met een *backflush* (BF). Backflush is eigenlijk het omgekeerde filtratieproces (*terugspoelen*). Permeaat wordt van buiten de membranen naar binnen geperst. Een BF kost minder water dan een FF maar het gebruikt hiervoor wel permeaatwater tegen ruwwater bij FF. Door de samenstelling van het membraan is het in sommige gevallen niet mogelijk het membraan terug te spoelen.

Als de flux zich na een FF, AF of BF onvoldoende herstelt, kan men een *chemische reiniging* toepassen. De membranen worden dan gespoeld met een zuur/base dosering, wasmiddelen of een speciaal daarvoor ontwikkelde oplossing. Na een inweekperiode van enkele minuten, wordt een FF uitgevoerd en worden alle opgeloste vuildeeltjes weggespoeld.

3.9 RECOVERY

De recovery van een membraanfiltratie-installatie is het totaal geproduceerde volume permeaat gedeeld door het volume water gebruikt voor permeaatproductie en spoeling. Zoals eerder vermeld wordt uitgegaan van het semi dead-end principe (zie figuur 3.7).



Figuur 3.7: Dead-end met recirculatie

Dan geldt onderstaande formule voor de recovery:

$$\tau = \frac{Q_p \cdot t_p}{V_{sys}} \tag{3.9}$$

$$\gamma = \frac{\tau \cdot V_{sys}}{\tau \cdot V_{sys} + \alpha \cdot V_{sys}} = \frac{\tau}{\tau + \alpha} \tag{3.10}$$

waarin:

- γ = recovery [-]
- α = aantal keer dat de installatie eigen volume leegspoelt [-]
- τ = aantal keer dat de installatie eigen volume produceert [-]
- V_{sys} = totaal volume van het systeem [m³]
- Q_p = productiedebiet [m³/h]
- t_p = productietijd [h]

Rekenvoorbeeld 3.1: Recovery

Een proefinstallatie is gebouwd volgens het principe van dead-end met recirculatie. Voor een bepaald experiment gelden de onderstaande instellingen. Wat is de behaalde recovery?

- V_{sys} = 90 l
- V_{spoel} = 180 l
- t_p = 0,5 h
- Q_p = 400 l/h

$$\alpha = \frac{180}{90} = 2 \quad , \quad \tau = \frac{400 \cdot 0,5}{90} = 2,22$$

$$\Rightarrow \gamma = \frac{2,22}{2,22 + 2} = 52,6\%$$

3.10 RETENTIE

De retentie is een maat voor de concentratie van een bepaalde stof die door het membraan wordt tegen gehouden. Bij een dead-end proces is er sprake van een discontinue afvoer van het concentraat. Dit heeft tot gevolg dat de concentraties in de recirculatiestroom (en dus aan de voedingszijde) gedurende de filtratie toenemen. Er vindt immers geen afvoer plaats tijdens de productiefase en daardoor blijven de verontreinigingen die het membraan niet kunnen passeren achter. De concentraties in de recirculatiestroom zijn derhalve tijdsafhankelijk. De retentie wordt nu gegeven door de verhouding tussen de concentratie aan de permeaatzijde van het membraan en die aan de concentraatzijde. Als nu aangenomen wordt dat deze verhouding een constante membraaneigenschap is, geldt voor de retentie:

$$R_m = 1 - \frac{c_{pi}(t)}{c_{ci}(t)} \tag{3.11}$$

waarin:

- R_m = membraanretentie [-]
- c_{pi} = concentratie van een stof i in het permeaat [mg/l]
- c_{ci} = concentratie van een stof i in het concentraat [mg/l]

De concentratie van een stof in het concentraat van de recirculatiestroom is echter moeilijk te bepalen en daarom is het meer gebruikelijk om de retentie te berekenen aan de hand van de concentraties in het voedingswater:

$$R = 1 - \frac{\bar{c}_{pi}}{c_{fi}} \tag{3.12}$$

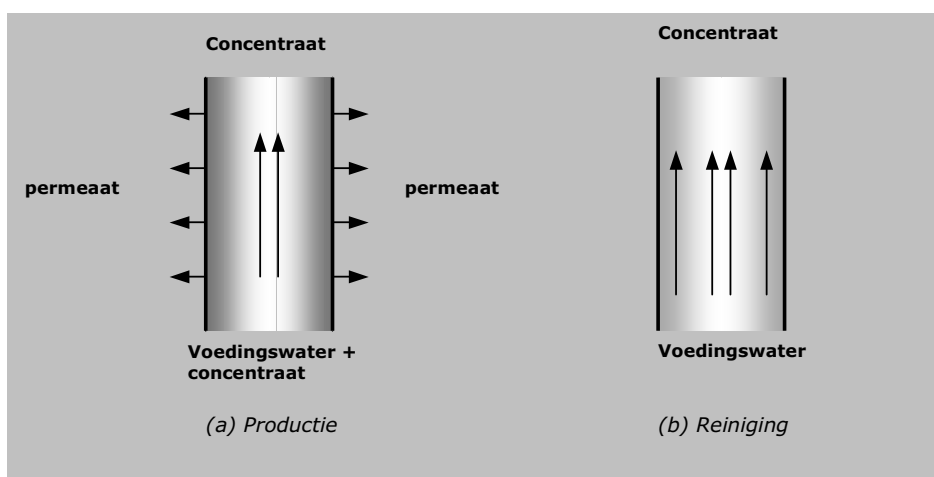
waarin:

- R = retentie [-]
- \bar{c}_{pi} = gemiddelde concentratie van een stof i in het permeaat [mg/l]
- c_{ri} = concentratie van een stof in het voedingswater [mg/l]

3.11 CAPILLAIRE NANOFILTRATIE

Procesvoering

Zoals eerder beschreven, wordt in dit onderzoek gebruik gemaakt van capillaire nanofiltratie. Bij cNF verloopt de filtratie volgens onderstaand schema:



Figuur 3.8: Schematische weergave productiefase en reinigingsfase cNF

De membranen zijn aan de binnenkant van rietjes van een poreus materiaal geplakt en deze rietjes worden bij elkaar gevoegd en aan boven- en onderzijde ingeharst. De rietjes worden dan van beneden naar boven doorstroomd. Door de opgelegde druk (TMD) zal het voedingswater 'door het membraan worden geduwd' waarbij de vervuiling achterblijft op het membraan (situatie (a) in figuur 3.8). Omdat in dit onderzoek de installatie semi dead-end wordt bedreven (zie paragraaf 3.6) wordt aan de bovenzijde van het rietje het concentraat gerecirculeerd en toegevoegd aan de voedingsstroom. Op die manier wordt de vervuiling in de concentraatstroom steeds geconcentreerder. Na verloop van tijd (wanneer fluxen te laag zijn geworden of drukken te hoog) wordt er hydraulisch gereinigd door middel van een forward flush. Er is dan geen productie en er is dus sprake van een discontinu proces. Er wordt met hoge snelheid voedingswater langs het membraan geleid (situatie (b) in figuur 3.8). Hierbij zal er vervuiling van het membraan afkomen en in de reinigungsstroom terecht komen. Dit reinigungswater wordt geloosd. Naast de FF is er ook nog de mogelijkheid een intensieve chemische reiniging uit te voeren. Backflush als reiniging is bij cNF niet echt gebruikelijk maar zou wel tot mogelijkheden behoren wanneer er geen schade aan het membraan wordt toegebracht.

Vervuiling

De vervuiling bij capillaire nanofiltratie wordt als volgt voorgesteld:

Concentratie polarisatie is altijd aanwezig en wordt zeker bij langere filtratietijden erg belangrijk omdat de zoutgehalten door de indikking in de concentraatstroom dan flink zijn toegenomen. Die hoge zoutconcentraties kunnen zorgen voor een groot osmotisch drukverschil gericht tegen de TMD in. Daarnaast ontstaat door de indikking van zouten een grotere kans op *scaling*.

Weerstand door het membraan zal direct merkbaar zijn en wordt in de tijd constant verondersteld. Deze weerstand is altijd aanwezig en derhalve niet echt een vervuiling. De vervuiling door *adsorptie*, *porieverstopping* en *koekvorming* is bij cNF moeilijker te beschrijven. Over het algemeen wordt aangenomen dat er sprake is van koekvorming.

Kentallen capillaire nanofiltratie

Voor capillaire nanofiltratie gelden de volgende kentallen:

Fluxen:	20-25 l/m ² .h
TMD:	1-4 bar
Recirculatiesnelheid:	0,5-1 m/s
Flushsnelheden:	1-2 m/s (> recirculatiesnelheid)
Filtratietijden:	15-30 min
Recovery:	80-90%

Om de resultaten van dit onderzoek aan de praktijk te toetsen zijn enkele kentallen weergegeven van eerdere toepassingen van cNF:

- Effluent rwzi Driebergen (DHV,1999): flux was circa 25 l/m².h, bij een TMD van 4 bar (specifieke flux dus ongeveer 6 l/m².h.bar). [v. Efferen, 2001]
- Oppervlaktewater Prinses Magrietkanaal, PS Spannenburg (NUON, 2000): flux was circa 27 l/m².h, bij een TMD van 2-2,5 bar. (specifieke flux dus ongeveer 10-13 l/m².h.bar) [v. Efferen, 2001]
- Oppervlaktewater Twentekanaal (afstudeeronderzoek P. Koenders, WMO 2001): specifieke flux: 6-10 l/m².h.bar, bij een TMD van 1-4 bar. [Koenders, 2001]



4 DOELSTELLING

Zoals beschreven is in het hoofdstuk 2, Glastuinbouw komt vanuit Hatendoer de opdracht om de technische haalbaarheid te onderzoeken van een eenstaps capillaire nanofiltratie om het oppervlaktewater te behandelen tot gietwater zodat het geschikt is voor de glastuinbouw. De haalbaarheid dient te worden vergeleken met het alternatief dat er voor Hatendoer op dit moment beschikbaar is om oppervlaktewater te behandelen: een ultrafiltratie gevolgd door een reverse osmosis. Bij de capillaire nanofiltratie wordt getracht het gebruik van chemicaliën voor reiniging en anti-scalant tot een minimum te beperken.

In Hoofdstuk 3, Membraantechnologie is een beschrijving gegeven van de theorie achter membraanfiltratie. Aangezien de techniek van membraanfiltratie de laatste jaren in opkomst is, is er ook veel behoefte aan verdergaand onderzoek naar de werking ervan. Veel zaken zijn nog onbekend. Met name op het gebied van de weerstandopbouw bij de membranen kan nog veel onderzoek worden verricht. Er spelen veel parameters een rol bij de vervuiling en bij de verschillende manieren van filtratie kunnen er verschillende vervuilingmechanismen optreden. Met dit onderzoek wordt dan ook getracht een stap dichterbij te komen bij het modelleren van de weerstandopbouw bij het (cNF-) filtratieproces.

Er zijn derhalve twee duidelijke doelen te onderscheiden:

- **Uitvoeren van een haalbaarheidsstudie naar het toepassen van capillaire nanofiltratie, met een minimaal gebruik aan chemicaliën, voor de behandeling van oppervlakte water tot gietwater, geschikt voor de glastuinbouw.**
- **Onderzoeken en zo veel mogelijk beschrijven van de weerstandopbouw die voorkomt bij capillaire nanofiltratie. De weerstand van een membraan is een complex geheel waar vele parameters op van invloed zijn. Het doel is dan ook niet het gehele proces van weerstandopbouw te beschrijven en modelleren. Wel wordt getracht een stap dichterbij te zetten naar een complete beschrijving toe.**



5 PROEFONDERZOEK

5.1 LOCATIE

De proefinstallatie staat bij Van de Berg Roses (rozenkwekerij) aan de Zuideindseweg in Delfgauw. Het voedingswater wordt uit een nabijgelegen sloot (zie figuur) gepompt.



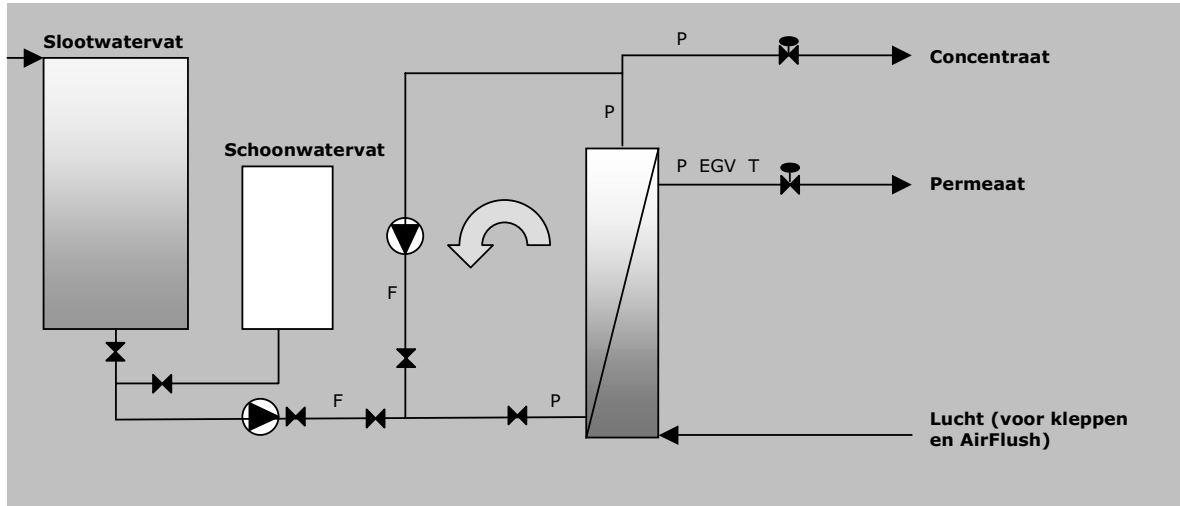
Figuur 5.1: Sloot waarin pomp is geplaatst

5.2 PROEFINSTALLATIE

Voor de proeven is gebruik gemaakt van een installatie van Nuon-Water die eerder gebruikt is als UF-proefinstallatie. Naast de installatie staat een buffervat (grote vat rechts op de foto, figuur 5.3), met een inhoud van 1 m³, voor het slootwater. Daarnaast is er nog een ander buffervat (kleine witte vat op foto, figuur 5.3) met een inhoud van 200 liter. Dit wordt gebruikt als voorraadvat voor het leidingwater dat gebruikt wordt bij de schoonwaterproeven. In de schakelkast bevinden zich de regelaars voor de bedrijfsinstelling en een datalogger die debiet, druk voor en na het membraan en de temperatuur logt. Deze data zijn uit te lezen met een laptop. Verder kan aan de andere kant van de installatie het elektrisch geleidend vermogen (EGV) van het permeaat worden afgelezen (EGV wordt niet automatisch gelogd). Op de installatie bevindt zich een inrichting voor chemische reiniging. De installatie bestaat verder uit:

- Een vertikaal geplaatste membraanmodule die de capillaire nanofiltratie membranen bevat
- Een PVC leidingstelsel
- Een voedingspomp (Grundfos, CR2)
- Een recirculatiepomp (Grundfos, CR4)
- Automatische kleppen voor concentraatstroom en permeaatstroom.
- Analoge drukmeters voor en na het membraan.

Er is na de voedingspomp een bypass geplaatst terug het aanvoervat in. Dit om de overcapaciteit van de voedingspomp te kunnen verwerken. De benodigde lucht voor de automatische kleppen en een eventuele AF wordt bij een inrichting van de tuinder afgetapt. Voor een compleet processchema van de installatie zie bijlage II.



Figuur 5.2: Schematische weergave proefinstallatie

De gebruikte X-flow membranen zijn van het type NR015-500. De module is gevuld met 445 membranen en is 100 cm lang. De capillairen hebben een diameter van 1,5 mm. Samen levert dit een membraanoppervlak op van 2,1 m² (zie ook Bijlage III)



Figuur 5.3: Proefinstallatie met ruw-watervat en leidingwatervat



Figuur 5.4: Proefinstallatie met open schakelkast

5.3 PROEFPROGRAMMA

In bijlage IV staat een chronologisch overzicht van de proeven. In paragraaf 5.4 is bij iedere afzonderlijke meetserie het bijbehorende deel van de tabel uit de bijlage weergegeven. Tussen twee proeven met slotwater is een schoonwaterflux (swf) bepaald met leidingwater als voedingswater (in de tabel in de bijlage terug te vinden in de 2e kolom). Door deze swf-proeven is de membraanweerstand voor en na een slotwaterproef bekend. Het verschil tussen deze weerstanden wordt bepaald door de membraanvervuiling ontstaan tijdens de tussenliggende slotwaterproef.

De instellingen zijn voor iedere swf-proef gelijk, namelijk: flux = 20 l/m².h, productie: 15 min en recircatiesnelheid: 0,5 m/s.

Tijdens de meeste runs is na de ingestelde productietijd een reinigingsinstelling S1 of S2 gebruikt waarbij:

- S1 (1e standaard reiniging) is achtereenvolgend: forward flush (FF): 30sec, circulation flush (CF): 30 sec, FF: 60 sec.
- S2 (2e standaard reiniging) is achtereenvolgend: FF: 15 sec CF: 15 sec FF: 30 sec

Bij forward flush en circulation flush wordt het membraan gereinigd. Tijdens de forward flush staat de recirculatie pomp niet aan. Die gaat pas aan bij de circulation flush. Op dat moment wordt dus ook het concentraat geloosd. De circulation flush is dus min of meer een onderdeel van de forward flush zoals die beschreven is in 3.8 Reiniging. Als in het vervolg van dit hoofdstuk wordt gesproken over forward flush dan is dit dus een combinatie van CF en FF (tenzij anders vermeld). Afwijkende instellingen voor de reiniging zijn terug te vinden in de tabellen bij iedere proefserie. Chemische reiniging wordt in principe niet gebruikt.

Tijdens een proef wordt gedurende een bepaalde tijd gefiltreerd (in tabel: productietijd). Hierna vindt over het algemeen een reiniging plaats (in tabel: reiniging). Als hierna in dezelfde proef weer met dezelfde instellingen gefiltreerd wordt, dan is dit de tweede run. Op die manier kan een proef uit meerdere runs (in tabel: aantal runs) bestaan.

De volgende meetseries zijn in het proefprogramma opgenomen:

- Proeven 1-4 zijn uitgevoerd om de installatie in te werken en te testen.
- Proeven 5-10 gaan de invloed van de productietijd na.
- Bij proeven 14-21 is gefiltreerd tot een bepaald volume permeaat bereikt was. De productietijd is dan direct afhankelijk van de ingestelde flux. Bij deze flux hoort een TMD. Met deze proeven wordt dus de invloed van de TMD onderzocht.
- Bij de proeven 23,25 en 27-29 wordt onderzocht wat het effect is van de verschillende reinigingen.
- De proeven 22 en 24-26 zijn opgezet om de invloed van de recirculatiesnelheid te onderzoeken.
- De proeven 30 en 31 zijn lange duur proeven.
- De proeven 32, 33 zijn extra proeven waarvan de resultaten voor de modellering zijn gebruikt.

5.4 MEETSERIES

Voor de verwerking van de meetwaarden van iedere proef zijn de TMD, temperatuur, flux en de specifieke flux tegen de tijd uitgezet. Een voorbeeld van die grafieken is hieronder te vinden in figuur 5.5. Voor het bespreken van de proeven zijn alleen de grafieken van de specifieke fluxen gebruikt.

5.4.1 TESTEN PROEFINSTALLATIE (PROEF 1-4)

Instellingen en doel

Tabel 5.1 Proeven 1-4

Proef	Flux (l/m ² .h)	Productietijd (min)	Recirc. snelheid (m/s)	Aantal Runs	Reiniging
1	25	10	0.5	6	S1 (FF:30s, CF:30s, FF:60s)
2	20	15	0.5	3	S1
3	15	20	0.5	2	S1
4	15	20	0.5	8	S1

De eerste meetseries zijn gebruikt om de werking van de proefinstallatie onder de knie te krijgen. Er zijn proeven gedaan met korte looptijden en variërende fluxen.

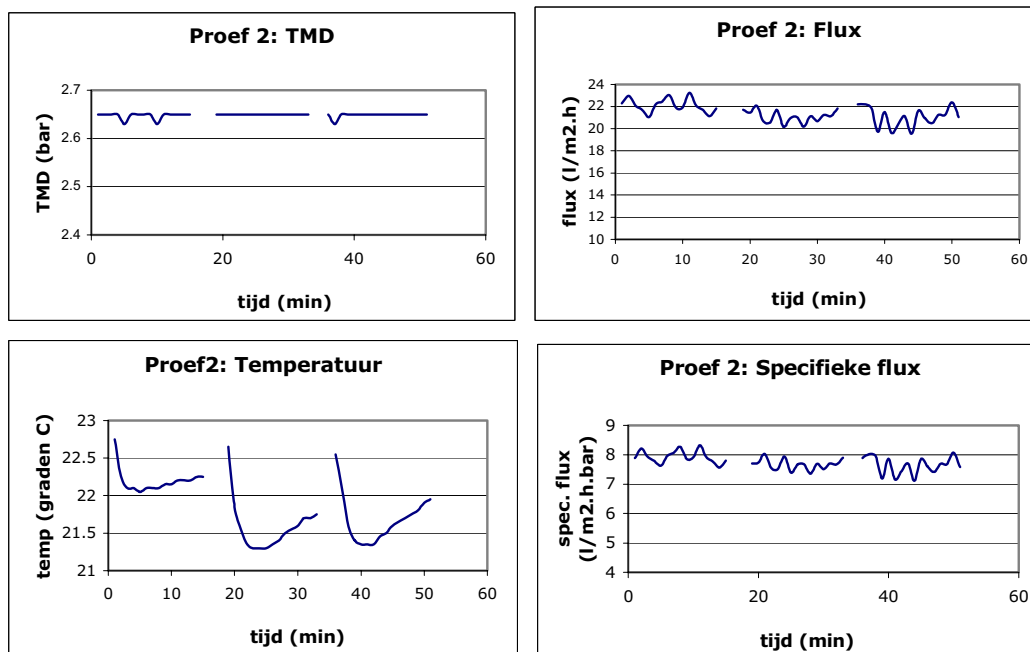
Tijdens de proefneming worden de druk voor en na het membraan, het geproduceerd debiet en de temperatuur van het voedingswater gemeten en automatisch gelogd in een Excel-file. Uit deze metingen kunnen de TMD, flux (= debiet/opp. membraan) en specifieke flux (zie formule 3.3 en 3.4) berekend worden.

Meetresultaten

In figuur 5.5 zijn TMD, flux, temperatuur en specifieke flux van proef 2 uitgezet tegen de tijd. Van iedere proef zal kort worden aangegeven wat de gemiddelde specifieke flux was en de bijhorende TMD. Voor proef 1-4 staat dit in tabel 5.2.

Tabel 5.2: Gemiddelde fluxen en TMD proef 1-4

Proef	Gem. spec. flux (l/m ² .h.bar)	Gem. TMD (bar)
1	7.73	3.07
2	7.74	2.65
3	8.28	1.8
4	7.67	1.83



Figuur 5.5: Weergave van resultaten van proef 2.

Interpretatie

Deze resultaten zijn vergeleken met andere proeven met capillaire nanofiltratie om te zien of ze in dezelfde orde grootte liggen en dus realistisch zijn. Deze proeven staan beschreven in paragraaf 3.11.

De resultaten van de eerste vier proeven (specifieke flux 7-9 l/m².h.bar, bij TMD 1,5-3 bar) passen binnen de resultaten van eerdere onderzoeken.

5.4.2 INVLOED PRODUCTIETIJD (PROEF 5-10)

Instellingen en doel:

Tabel 5.3: Proef 5-10

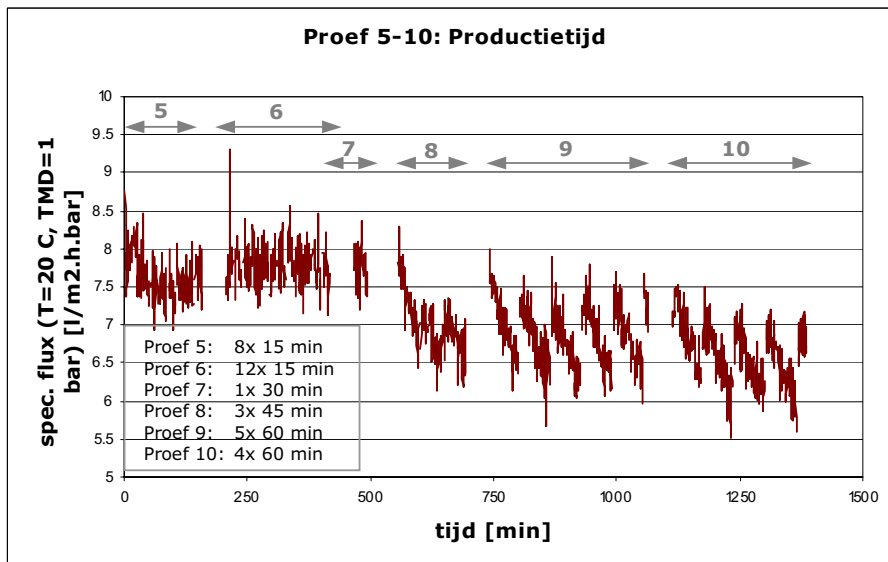
Proef	Flux (l/m ² .h)	Productie-tijd (min)	Recirc. snelheid (m/s)	Aantal runs	Reiniging
5	20	15	0.5	8	S1(FF:30s, CF:30s, FF:60s)
6	20	15	0.5	12	S1
7	20	30	0.5	1	S1
8	20	45	0.5	3	S2(FF:15s, CF:15s, FF:30s)
9	20	60	0.5	5	S2
10	20	60	0.5	4	S1

Bij gelijke flux is een steeds langere productietijd gekozen. De recirculatiesnelheid is bij alle proeven gelijk. Op deze manier wordt de invloed onderzocht van de productietijd tijdens een

run. Daarnaast zijn er van verschillende proeven meerdere runs uitgevoerd om ook het effect van de productietijd op de effectiviteit van de reiniging te onderzoeken.

Meetresultaten

In de onderstaande figuur 5.6 is het verloop weergegeven van de specifieke flux bij proef 5-10.



Figuur 5.6: Verloop van de specifieke fluxen in proef 5-10

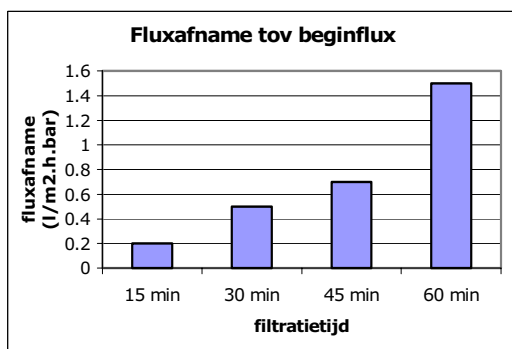
In de onderstaande tabel staan de gemiddelde specifieke fluxen en drukken van de proeven.

Tabel 5.4: Gemiddelde fluxen en TMD proef 5-10

Proef	Gem. spec. flux (l/m ² .h.bar)	Gem. TMD (bar)
5	7.61	2.64
6	7.8	2.64
7	7.67	2.65
8	7	2.66
9	6.87	2.69
10	6.61	2.78

Interpretatie

Bij een langere productietijd is er een steeds sterker toenemend verval te zien in de specifieke flux. Dit wordt duidelijk gemaakt in de onderstaande figuur.



Figuur 5.7: Fluxafname tov beginflux

Dit resulteert in een lagere gemiddelde specifieke flux. In een run met een productietijd van een uur is de gemiddelde specifieke flux dus lager dan bij 4 runs van een kwartier. In dit laatste geval is de recovery echter lager. Om een juiste looptijd in te stellen zal dus een optimum moeten worden gevonden tussen recovery en specifieke flux.

Daarnaast lijkt de looptijd een klein effect op de start-fluxen van elke run te hebben. Bij de langere looptijden (>30min) is de start-flux bij iedere cyclus iets lager dan de startwaarde in de cyclus ervoor. Door de langere looptijd heeft er zich dus meer vervuiling op het membraan kunnen ophopen. Op de lange duur zou dit kunnen resulteren in het frequenter chemisch moeten reinigen.

De grotere toename van de fluxdaling gedurende een run kan mogelijk verklaard worden door het optreden van een steeds groter wordend osmotisch drukverschil naast de zich opbouwende vervuiling. Aan fluxdaling door osmotisch drukverschil zal meer aandacht worden besteed in hoofdstuk 6 Weerstandopbouw.

5.4.3 REINIGING (PROEF 9-10, 23,25, 27-29)

Instellingen en doel

Tabel 5.5: Proeven 9-10, 23, 25, 27-29

Proef	Flux (l/m ² .h)	Productie-tijd (min)	Recirc. snelheid (m/s)	Aantal runs	Reiniging
9	20	60	0.5	5	S2 (FF:15s, CF:15s, FF:30s)
10	20	60	0.5	4	S1 (FF:30s, CF:30s, FF:60s)
23	20	30	0.5	10	FF:15s AF:30s CF:15s FF:30s
25	20	30	0.5	13	S2
27	20	45	0.5	1	Swf, CF:30s, swf, AF: 30s, swf
28	20	45	0.5	1	Swf, AF:30s, swf, CF:30s, swf, AF:30s, swf
29	20	45	0.5	1	swf, CF:30s, swf, AF: 30s, swf

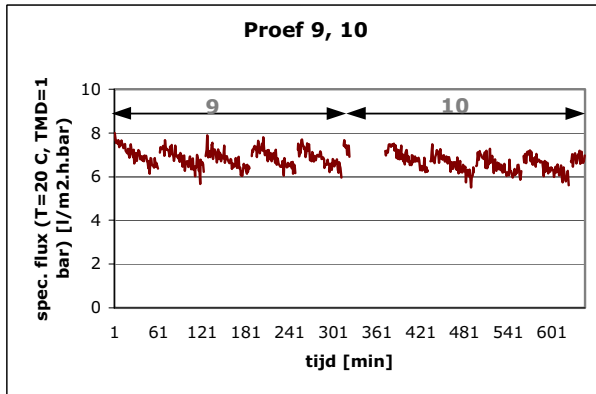
Deze proeven zijn bedoeld om het effect van de verschillende soorten reiniging op het filtratieproces te onderzoeken. De installatie is met verschillende reinigingsinstellingen bedreven. Hierbij waren niet altijd alle andere instellingen gelijk, vandaar dat enkele proeven apart worden beschreven.

- *Proef 9 en 10*

Proef 9 en 10 hebben gelijke instellingen behalve voor de reiniging. Bij 9 wordt instelling S2 (FF:15s, CF:15s, FF:30s) gebruikt en bij 10, S1 (FF:30s, CF:30s, FF:60s).

Meetresultaten

In de onderstaande figuur staan de specifieke fluxen van proef 9 en 10 afgebeeld.



Figuur 5.8: Specifieke fluxen proef 9 en 10

Interpretatie

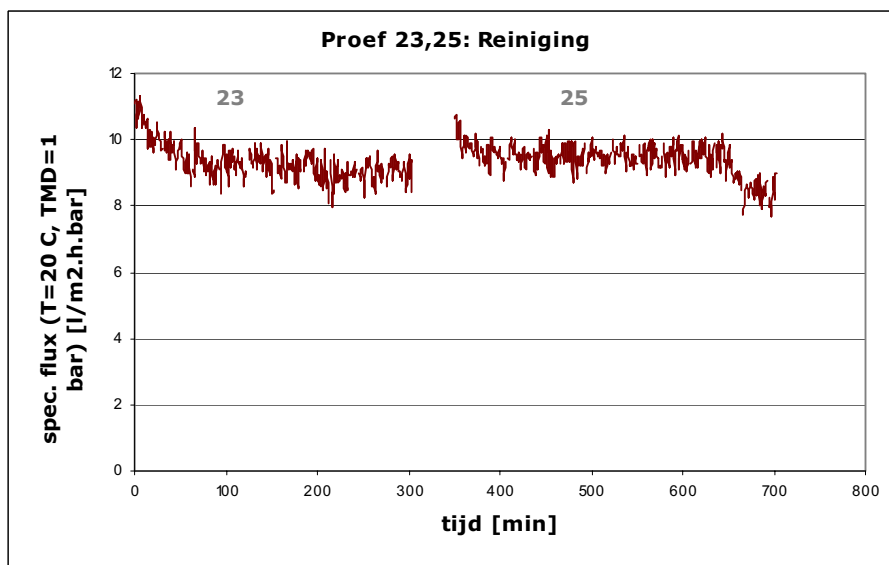
Uit de figuur is geen effect af te leiden van een langere forward flush. Bij beide proeven komt de flux aan het begin van ieder cyclus weer ongeveer terug op de waarde van de vorige proef. De fluxafname tijdens een cyclus wordt ook niet groter tijdens de proeven. Bij S1 wordt het 3x het eigen volume gebruikt bij de reiniging en bij S2 8x. Het lijkt er op dat reinigingen boven 3x het eigen systeem doorspoelen niet veel meer toevoegen aan het effect van de reiniging.

- *Proef 23 en 25*

Het effect van AirFlush wordt onderzocht in de proeven 23 en 25. Bij proef 23 is de S2 reiniging aangevuld met een AirFlush van 30 seconde. De proeven bestaan ieder uit 10 runs.

Meetresultaten

In onderstaande figuur is het verloop weergegeven van de flux bij proef 23 en 25. Het verval aan het eind van proef 25 valt te verklaren door het innemen van nieuw slotwater in het buffervat



Figuur 5.9: Verloop van de specifieke fluxen in proef 23 en 25

In de onderstaande tabel staan de gemiddelde specifieke fluxen en drukken van de proeven.

Tabel 5.6: Gemiddelde fluxen en TMD proef 23 en 25

Proef	Gem. spec. flux (l/m ² .h.bar)	Gem. TMD (bar)
23	9.33	2.13
25	9.41	2.21

Interpretatie

Er is geen waarneembaar effect van de AirFlush in proef 23.

- *Proef 27-29*

Proef 27-29 zijn gericht op het effect van forward flush en AirFlush en de volgorde hiervan. Deze proeven bestaan uit een slootwaterproef zonder reiniging direct gevolgd door een schoonwaterflux. Hierna volgt een reiniging (FF of AF) en daarna volgt weer een schoonwaterflux. Daarna weer een reiniging (FF als het ervoor een AF was en andersom), gevolgd door een schoonwaterflux. Bij proef 28 vindt hierna nog een reiniging en schoonwaterflux plaats.

Meetresultaten

In de onderstaande tabel zijn de gemiddelde specifieke fluxen weergegeven van de swf-proeven die telkens na een reiniging zijn bepaald. In de tabel is ook aangegeven welke filtratie of reiniging heeft plaatsgevonden voor een swf-proef.

Tabel 5.7: Gemiddelde specifieke fluxen en TMD proef 27, 28, 29

	Voeding	Gem. Jspec (l/m ² .h.bar)	TMD (bar)
Proef 27	Slootwater	8,8	2,5
	swf	8,13	2,43
	<i>30 sec. forward flush</i>		
	swf	9,08	2,45
	<i>30 sec. AirFlush</i>		
	swf	9,25	2,45
Proef 28	Slootwater	9,57	2,28
	swf	9,27	2,2
	<i>30 sec. AirFlush</i>		
	swf	9,51	2,21
	<i>30 sec forward flush</i>		
	swf	9,63	2,22
Proef 29	<i>30 sec. AirFlush</i>		
	swf	9,7	2,21
	Slootwater	9,5	2,27
	swf	8,86	2,21
	<i>30 sec. forward flush</i>		
	swf	9,15	2,21
<i>30 sec. AirFlush</i>			
	swf	9,33	2,21

Interpretatie

Bij iedere proef is de eerste reinigungsstap de meest effectieve. Dit geldt zowel voor een forward flush als voor een AirFlush als eerste reiniging. Ook de effectiviteit van de tweede stap is gelijk voor beide soorten reiniging.

Totale interpretatie proeven

Er is uit deze proeven geen verschil af te leiden tussen het resultaat van een forward flush en AirFlush. De als eerste gebruikte reiniging heeft het meeste effect. Een langere reinigingstijd lijkt een minimaal effect te resulteren. Dat dit voordeel kan opwegen tegen de verhoogde kosten van een langere reiniging lijkt onwaarschijnlijk. Het zou echter nuttig zijn om te onderzoeken wat het effect van de verschillende reinigingen op de lange duur is. Uit eerdere onderzoeken is gebleken dat het gebruik van een AF een beperking van de chemische reiniging kan betekenen. Mogelijk kan AF bij kortere reinigingstijden een gelijke reiniging zijn terwijl dan de FF minder effect heeft. Dit zou betekenen dat er een hogere recovery behaald kan worden.

5.4.4 INVLOED TMD (= FLUX) BIJ GELIJKE MASSA (14-21)

Instellingen en doel

Tabel 5.8: Proeven 14-21

Proef	Flux (l/m ² .h)	Productie-tijd (min)	Recirc. snelheid (m/s)	Aantal runs	Reiniging
14	30	tot 10.5 l	0.5	1	S2 (FF:15s, CF:15s, FF:30s)
15	20	tot 10.5 l	0.5	1	S2
16	15	tot 10.5 l	0.5	1	S2
17	10	tot 10.5 l	0.5	1	S2
18	5	tot 10.5 l	0.5	1	S2
19	5	tot 80 l	0.5	1	S2
20	10	tot 80 l	0.5	1	S2
21	20	tot 80 l	0.5	1	S2

Het is gebruikelijk om installaties bij zo hoog mogelijke fluxen te bedrijven. Zo is namelijk het minste membraanoppervlak nodig. De vraag is of dit ook de meest efficiënte bedrijfsvoering is. Voor een hogere flux is ook een hogere TMD nodig. Deze hoge TMD kan er o.a. voor zorgen dat de vervuiling op het membraan meer wordt samengedrukt, waardoor de specifieke flux eerder zal dalen. Met deze proeven wordt dan ook het effect van de TMD onderzocht.

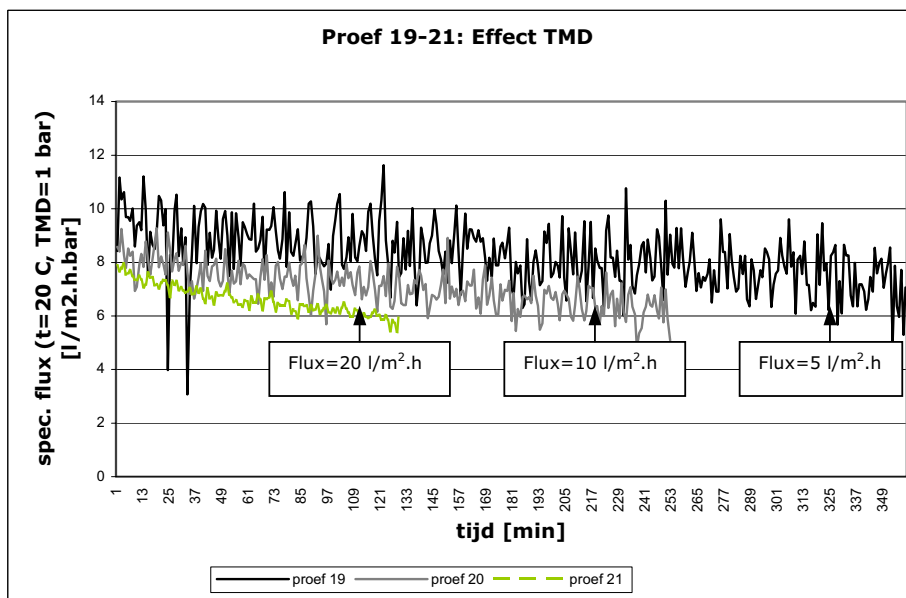
Er wordt telkens een gelijke hoeveelheid permeaat geproduceerd bij een verschillende TMD. De hoeveelheid permeaat is gelijk aan de hoeveelheid toegevoerd voedingswater. Er wordt aangenomen dat de hoeveel massa vervuiling homogeen verdeeld is in het voedingswater. Het voedingswater komt uit een groot vat waar batchgewijs water wordt ingelaten. Op deze manier wordt, als er een gelijke hoeveelheid permeaat geproduceerd, er ook een gelijke massa aan vervuiling naar het membraan gevoerd.

- *Proef 19-21*

Bij proef 19-21 wordt er telkens 80 liter permeaat geproduceerd bij verschillende drukken. Wanneer het systeem 80 liter permeaat heeft geproduceerd heeft de installatie ong. 9x het eigen volume geproduceerd ($\tau = 9$). De aan het begin van een proef ingestelde fluxen zijn respectievelijk 5, 10 en 20 l/m².h. Voor en na iedere proef is de schoonwaterflux bepaald. Na iedere proef wordt er een daling verwacht van de schoonwaterflux (reiniging is namelijk niet 100%). De mate van de daling kan een indicatie geven van de mate van samendrukking van de vervuiling (een grotere daling betekent een grotere blijvende vervuiling). De daling van de flux in de tijd bij de verschillende proeven is een maat voor de weerstandopbouw tijdens de proef.

Meetresultaten

In onderstaande figuur is het verloop weergegeven van de specifieke fluxen van proef 19, 20 en 21. Om de verschillende proeven goed te vergelijken zijn de fluxen niet zoals in de vorige grafieken naast elkaar gezet, maar begint iedere grafiek op tijdstip 0. De ingestelde fluxen waarbij 80 liter permeaat is geproduceerd zijn weergegeven in de figuur.



Figuur 5.10: Verloop van specifieke fluxen 19-21

In de onderstaande tabellen staan de gemiddelde specifieke fluxen en drukken van de proeven en de gemiddelde schoonwaterfluxen van de schoonwater proeven na ieder slotwaterproef. De gegevens uit tabel 5.10 zijn uitgezet in figuur 5.11.

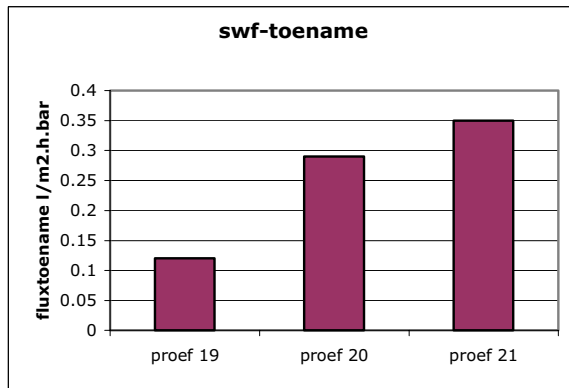
Tabel 5.9: Gemiddelde fluxen en TMD proef 19-21

Proef	Gem. spec. flux (l/m ² .h.bar)	Gem. TMD (bar)
19	8,26	0,59
20	7,10	1,17
21	6,60	2,65

Schoonwaterfluxen:

Tabel 5.10: Gemiddelde specifieke schoonwaterfluxen voor en na de proef

Proef	Gem. swf (l/m ² .h.bar)	Gem. swf (l/m ² .h.bar)	Verschil (l/m ² .h.bar)
	Voor	Na	
19	7,66	7,54	0,12
20	7,54	7,25	0,29
21	7,25	6,9	0,35



Figuur 5.11: Schoonwaterflux-toename

Interpretatie

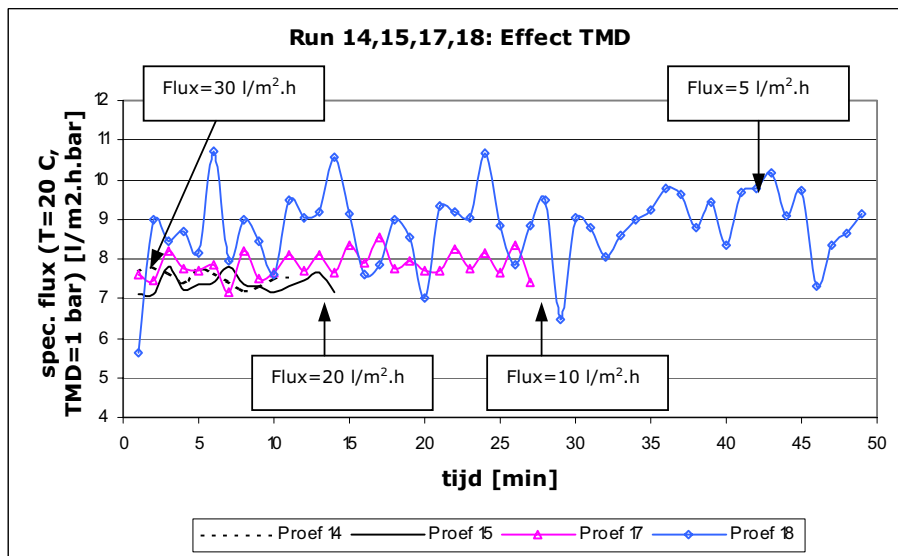
Uit de proeven blijkt het dat een lagere TMD nauwelijks effect heeft op de eind specifieke flux. De gemiddelde J_{spec} is bij de lagere fluxen hoger dan bij hogere fluxen. De eind specifieke flux is echter bij iedere proef ongeveer gelijk. Omdat bij de proeven 19-21 eerst de proef bij lage druk vond en als laatste de proef bij de hoogste druk, zou er een blijvende vervuiling kunnen zijn die de lagere specifieke fluxen veroorzaakt bij de hoge druk proef. Uit de schoonwaterfluxen voor en na de proeven blijkt dat bij de proef met de hoge druk de afname in schoonwaterflux het grootst is (0,35 l/m².h.bar). Dit wijst er op dat naast de lagere specifieke fluxen een hogere druk zorgt voor een grotere blijvende vervuiling.

- *Proef 14,15,17,18:*

Bij proef 14-18 wordt er telkens 10,5 liter permeaat geproduceerd bij telkens verschillende drukken (fluxen). De aan het begin van een proef ingestelde fluxen zijn respectievelijk 30, 20, 10 en 5 l/m².h. Bij proef 16 (flux: 15 l/m².h) zijn de waarden niet gelogd en dus hier niet verwerkt.

Meetresultaten

In onderstaande figuur is het verloop weergegeven van de fluxen van proef 14, 15, 17, en 18.



Figuur 5.12: Verloop van specifieke fluxen proef 14,15,17,18

Interpretatie

Bij deze proeven is het aangebrachte vuil met de 10,5 liter voeding te klein om echt verschillen op te merken in de schoonwaterfluxen. Deze zijn dan ook niet weergegeven. Ondanks het kleinere volume permeaat blijkt uit deze proeven ook dat bij een lagere TMD de specifieke fluxen behoorlijk hoger liggen dan bij hoge drukken. De volgorde van proeven (van hoge naar lage flux) is precies andersom dan bij proef 19-21. Het positieve effect is dus onafhankelijk van de volgorde van de proeven.

Conclusie Proef 14-21:

Filtreren bij lagere drukken heeft nauwelijks effect op de eind specifieke flux tijdens een run. Wel zijn de gemiddelde specifieke fluxen bij lage druk groter. De lage druk zorgt er ook voor dat de blijvende vervuiling na een run geringer is. Dit betekent dat er minder vaak chemische reiniging nodig is. Door de verschillende oorzaken van fluxdaling te bepalen kan mogelijk een verklaring gevonden worden voor de geringere fluxdaling door blijvende vervuiling, bij lage drukken.

5.4.5 INVLOED RECIRCULATIESNELHEID (PROEF 22, 24-26)

Instellingen en doel

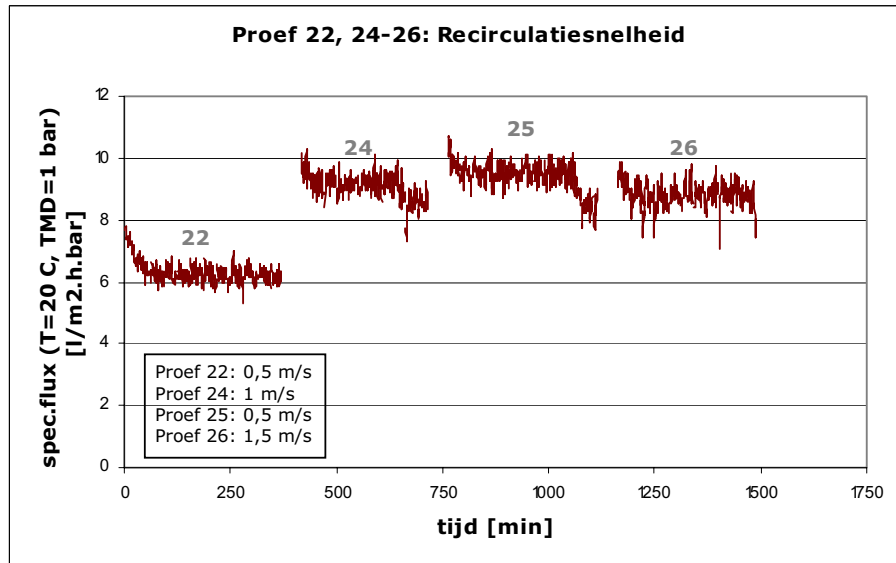
Tabel 5.11: Proeven 22, 24-26

Proef	Flux (l/m ² .h)	Productie-tijd (min)	Recirc. snelheid (m/s)	Aantal runs	Reiniging
22	20	30	0.5	11	S2 (FF:15s, CF:15s, FF:30s)
24	20	30	1	11	S2
25	20	30	0.5	13	S2
26	20	30	1.5	11	S2

Bij een gelijke productietijd en flux is telkens een andere recirculatiesnelheid gekozen. De maximale recirculatiesnelheid is 1,5 m/s. De maximale snelheid van de forward flush bedraagt namelijk iets meer dan 1,5 m/s. Wanneer de recirculatiesnelheid hoger is dan de FF-snelheid dan heeft deze FF geen effect meer.

Meetresultaten

In onderstaande figuur 5.13 is het verloop weergegeven van de flux bij proef 22, 24, 25 en 26. Ondanks dat er een groot verschil in de specifieke fluxen zit tussen proef 22 en proef 24-26 is proef 22 toch meegenomen in de resultaten. Dit grote verschil wordt veroorzaakt door het terugspoelen van het membraan waardoor de specifieke fluxen na proef 22 gestegen zijn (zie paragraaf 5.7).



Figuur 5.13: Verloop van de specifieke fluxen bij proef 22, 24-26

In de onderstaande tabel staan de gemiddelde specifieke fluxen en drukken van de proeven.

Tabel 5.12: Gemiddelde fluxen en TMD proef 22, 24-26

Proef	Gem. spec. flux (l/m ² .h.bar)	Gem. TMD (bar)
22	6.33	2.88
24	9.08	2.43
25	9.41	2.21
26	8.83	2.43

Interpretatie

Uit de proeven 22 en 24-26 blijkt geen effect van een grotere recirculatiesnelheid. Verwacht wordt dat de invloed groot wordt wanneer de langsstroming turbulent is. Dit gebeurt wanneer $Re > 4000$. Om een turbulente stroming te bereiken is een langsstroomsnelheid van 2,6 m/s nodig. Naast het feit dat het voor de installatie niet mogelijk was deze snelheid te halen is het nog maar zeer de vraag of het hogere energieverbruik door de hogere recirculatiesnelheid opweegt tegen de geringe verbetering in prestatie.

5.4.6 LANGE DUUR (PROEF 30,31)

Instellingen en doel

Tabel 5.13: Proeven 30 en 31

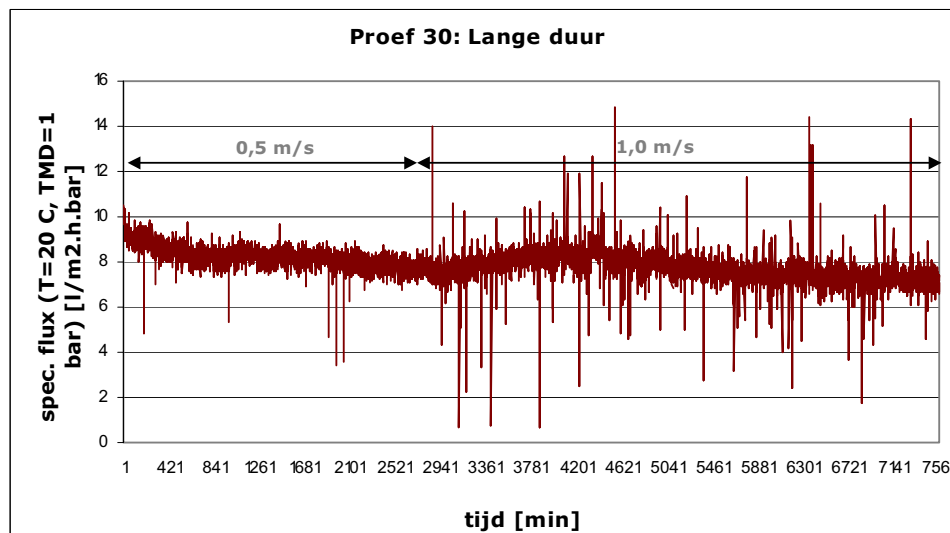
Proef	Flux (l/m ² .h)	Productie-tijd (min)	Recirc. snelheid (m/s)	Aantal runs	Reiniging
30	20	30	0.5/1,0	5,25 dag	FF:15s AF:30s CF:30s FF:15s
31	15	30	0,5	2 weken	FF:15s AF:30s CF:30s FF:15s

- *Proef 30*

Uit de voorgaande proeven zijn de instellingen bepaald voor een lange duur proef van 5 dagen. Er is gekozen om de opgegeven flux (X-flow) van ongeveer 20 l/m².h te gebruiken. Voor de reiniging is een 30 sec AF bij S2 (zie tabel 5.14). Na ongeveer 2 dagen is de recirculatiesnelheid verhoogd van 0,5 m/s naar 1 m/s. Doel van deze proef is het onderzoeken van mogelijkheid om de installatie enkele dagen te bedienen zonder chemische reiniging.

Meetresultaten

In onderstaande figuur 5.14 is het verloop weergegeven van de flux bij proef 30.



Figuur 5.14: Verloop van de specifieke flux bij proef 30

Interpretatie

Uit de lange duur proef van 5 dagen blijkt dat het membraan goed presteert. Het fluxverval is niet erg groot. Het verval in de flux is in het begin van de proef (ongeveer 20% in 2,5 dag). Hierna ontstaat een lichte fluxstijging die mogelijk door een verandering in voedingswater veroorzaakt wordt, waarna vervolgens weer een bijna gelijke daling als de vorige begint (weer ongeveer 20% in 2,5 dag)

- *Proef 31*

Er is later nog een lange duur proef uitgevoerd waar door problemen met datalogger en modem geen data van zijn. Het was een proef van 2 weken. Bij de start werd de flux ingesteld op 15 l/m².h bij een TMD van 2,5 bar. De looptijd van een run was 30 min. De reiniging was louter hydraulisch en bestond uit achtereenvolgens: FF: 15 sec, AF: 30 sec, CF: 30 sec en FF: 15 sec. Na 2 weken draaien was de flux gedaald tot 12 l/m².h. Het membraan presteerde dus prima. De blijvende vervuiling was niet erg groot (3 l/m².h fluxdaling (=20%) in 2 weken).

Interpretatie

De fluxdaling van 20% is dus aanzienlijk later bereikt bij proef 31 dan bij proef 30 waar de flux hoger was. Dit bevestigt de conclusie dat de blijvende vervuiling bij lagere fluxen (drukken) geringer is dan bij de hoge drukken, waardoor er een stabiel systeem ontstaat waarbij het aantal chemische reinigingen beperkt kan blijven (zeker wanneer terugspoelen tot de mogelijkheden behoort, zie 5.7).

5.4.7 EXTRA PROEVEN

Instellingen en doel:

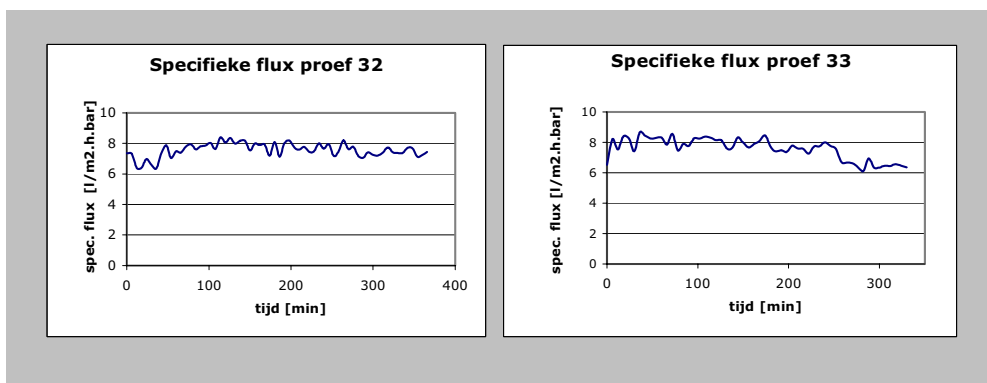
Tabel 5.14: Proeven 32 en 33

Proef	Flux (l/m ² .h)	Productie-tijd (min)	Recirc. snelheid (m/s)	Aantal runs	Reiniging
32	5	tot 80l	0.5	1	FF:15s CF:30s FF:15s
33	5	tot 80l	0,5	1	FF:15s CF:30s FF:15s

Deze extra proeven zijn bedoeld om het EGV verloop in de concentraatstroom te meten. Proef 32 is een 'normale proef', bij proef 33 is het voedingswater aangezuurd tot pH=6 en later nog tot pH=5. Bij beide proeven wordt gefiltreerd tot er 80 liter permeaat is.

Meetresultaten:

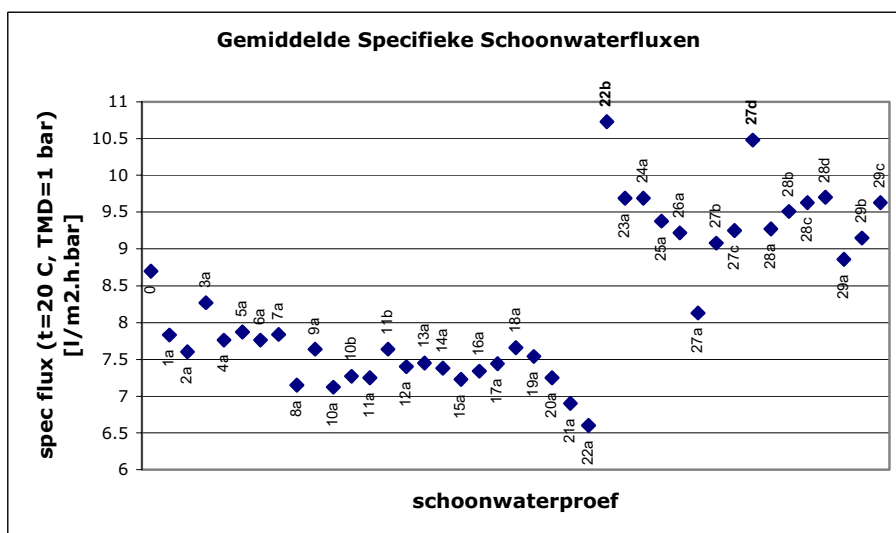
In onderstaande figuur zijn de specifieke fluxen gegeven van de twee proeven. Verdere resultaten worden besproken in hoofdstuk 6: Weerstandopbouw.



Figuur 5.15: Specifieke fluxen bij extra proef 32 en 33.

5.5 SCHOONWATERFLUXEN

Zoals eerder beschreven is na iedere slotwaterproef een proef met leidingwater uitgevoerd. Deze proeven hadden iedere keer gelijke instellingen en geven dan ook een goed beeld van de membraanweerstand gedurende de proefperiode. In de onderstaande figuur zijn de gemiddelde specifieke schoonwaterfluxen weergegeven. Bij iedere waarde staat aangegeven welke schoonwaterproef het betreft. Deze proeven zijn ook terug te vinden in Bijlage IV



Figuur 5.16: Gemiddelde specifieke schoonwaterfluxen

Interpretatie

Wanneer na iedere slotwaterproef een reiniging plaats heeft die niet 100% is en ervan uitgegaan wordt dat bij iedere proef er vervuiling op het membraan wordt aangebracht, dan zal bovenstaande figuur een dalende lijn vertonen van steeds afnemende specifieke fluxen. Deze dalende lijn is ook tot proef 22a terug te vinden in bovenstaande figuur. Na 22a vond er een backflush plaats waarna de gemiddelde specifieke flux drastisch toenam (zelfs tot boven de flux aan het begin van de proefperiode). Vervolgens is er weer een daling van fluxen tot aan 27c, waarna weer een BF plaats vond. Ook hierbij stijgt de schoonwaterflux weer. Het resultaat van de backflush is zeer positief en nader wordt beschreven in paragraaf 5.7 Terugspoelen.

5.6 WATERKWALITEIT

Naast de meetseries zijn er ook proeven gedaan om de waterkwaliteit te bepalen van voedingswater en permeaat.

5.6.1 MONSTER ANALYSES

Van twee monsters van voedingswater en permeaat is een uitgebreide analyse uitgevoerd (NUON). De monsters zijn genomen op 29-10-2001 en 14-1-2002. Daarnaast is ten tijde van de extra proeven 32 en 33 ook een monstername gedaan van het voedingswater. De analyse hiervan is ook in onderstaande tabel weergegeven.

Tabel 5.15: Analyse monsters

	29-10-2001			14-1-2002			27-3-2002
	Voeding	Permeaat	Retentie (%)	Voeding	Permeaat	Retentie (%)	Voeding
Zuurgraad (pH)	8,1	7,8		8,1	7,95		8,1
EGV (mS/m)	64,0	25,6	60	70,5	38,1	46,0	84,0
Hardheid (mmol/l)	2,9	0,6	79,0	3,3	1,27	61,5	4,22
Calcium (mg/l)	93,9	20,3	70,4	110	34	69,0	130,9
Magnesium (mg/l)	13,9	2,5	81,7	14,1	2,9	79,4	23,3
Natrium (mg/l)	28,8	24,0	16,7	32,8	23,1	29,6	43,5
Barium (µg/l)	11,0	5,6	48,7	11	9,7	11,8	
Bicarbonaat (mg/l)	223,4	76,8	65,6	280	155	44,6	228,9
Chloride (mg/l)	44,6	31,6	29,2	48	30	37,5	58,4
Fosfaat (mg/l)	3,2	0,4	87,3	2,9	0,6	79,3	
Nitraat (mg/l)	29,4	20,6	30	27,4	21,4	21,9	
Sulfaat (mg/l)	80,8	7,0	91,4	99,4	9,76	90,2	129,0
Cadmium (µg/l)	0,4	0,1	75	< 3	< 3		
Lood (µg/l)	4,1	4,5	-10,1	< 20	< 20		
Strontium (µg/l)	379,4	76,8	79,8	470	170	63,8	

Duidelijk te zien is dat de retenties van de eenwaardige zouten laag zijn.

De maximale concentratie aan natrium in het gietwater voordat het schadelijk wordt voor de gewassen bedraagt 3 mmol/l. De concentratie in het permeaat is 24,0 mg/l = 1 mmol/l. Er is dus nog recirculatie van het gietwater mogelijk.

5.6.2 ELEKTRISCH GELEIDEND VERMOGEN

Voor de tuinders is het elektrisch geleidend vermogen (EGV) van het permeaat van belang. De EGV is dan ook regelmatig gemeten. Deze metingen zijn gedaan met behulp van een EGV meter.

Tabel 5.16: Elektrisch geleidend vermogen

Datum	EGVvoeding ($\mu\text{S/cm}$)	EGVperm. ($\mu\text{S/cm}$)	Retentie (%)
3-9	420	195	54
3-9	423	196	54
5-9	580	276	52
19-9	583	252	57
5-10	680	272	60
8-11	940	450	52
14-11	960	432	55
14-11	926	445	52
20-11	732	360	51
22-11	970	495	49
28-11	983	472	52

De $\text{EGV}_{\text{voeding}}$ lag tussen 400 en 1000 $\mu\text{S/cm}$ het membraan had altijd een retentie van 50-60%. De $\text{EGV}_{\text{permeaat}}$ liep tijdens een run iets op door de indikking van de zouten in het concentraat. Deze toename was echter nooit meer dan 5%. Er vond dus geen zoutlek plaats, behalve tijdens de breuk van 2 capillairen (zie paragraaf 5.7).

5.7 TERUGSPOELEN

Gedurende de proefperiode zijn er enkele capillairen van het membraan stuk gegaan. Dit viel te merken aan het feit dat er geen drukopbouw over het membraan meer mogelijk was en de retentie op de EGV werd nagenoeg 0%.

Er is toen een test uitgevoerd om te onderzoeken welke capillairen stuk waren. Aan de permeaatkant van het membraan is water door het membraan gevoerd met een druk van 0,05 bar. Aan de voedingskant van het membraan kwam uit twee capillairen water stromen. Het bleek echter moeilijk om aan de permeaatkant de andere uiteinden van de lekke capillairen te vinden. Bij een van de pogingen om de lekke capillairen te vinden is de permeaatkant op een gewone leidingwaterkraan aangesloten (2 bar). Er stroomde toen water uit alle capillairen aan de voedingskant. In feite is het membraan toen teruggespoeld.

De andere uiteinden van de lekke capillairen zijn uiteindelijk gevonden en afgestopt en het membraan is weer in de installatie gezet. De gemiddelde specifieke schoonwaterflux bleek toen drastisch te zijn toegenomen (zie tabel).

Tabel 5.17: Specifieke fluxen voor en na breuk capillairen

Proef	Gem. Spec. flux (l/m ² .h.bar)
22	6,35
22a (swf)	6,60
Terugspoelen	
22b (swf)	10,73
23	9,33
23a (swf)	9,69

Omdat aangenomen werd dat het membraan nieuw was aan het begin van de proefsessies en de specifieke fluxen nu hoger waren dan bij de eerste schoonwaterproef ontstond het vermoeden dat het membraan nog steeds stuk was. Er is toen nog een keer gekeken of er capillairen stuk waren. Met de waterleiding aangesloten op de permeaatkant (druk 0,5-2bar) werd het membraan weer gecontroleerd. Er bleken geen capillairen stuk te zijn en bij een druk van ongeveer 1 bar werd het membraan weer teruggespoeld. Hierna is het membraan weer terug in de proefinstallatie gezet. Toen bleek dat de specifiek fluxen weer waren gestegen (zie tabel).

Tabel 5.18: Specifieke fluxen voor en na 2e controle

Proef	Gem. Spec. flux (l/m ² .h.bar)
27	8,80
27 (swf)	9,25
Terugspoelen	
27a (swf)	10,48
28	9,57
28 (swf)	9,7

Uit deze twee toevallige testen lijkt terugspoelen een prima reinigingsmethode te zijn. De specifieke schoonwaterfluxen stegen na het terugspoelen tot boven de 10 l/m².h.bar. De verkregen hogere fluxen verwenen ook niet meteen na aanbrengen van vervuiling. Het lijkt dus een prima alternatief voor chemische reiniging. **Terugspoelen als reiniging bij capillaire nanofiltratie lijkt dan ook zeker verder onderzoek waard.**

5.8 CONCLUSIES

Samengevat kunnen de volgende conclusies met betrekking tot de bedrijfsvoering getrokken worden:

- De opgelegde drukken en bereikte fluxen van dit onderzoek zijn vergelijkbaar met eerder uitgevoerde proeven die beschreven zijn in paragraaf 3.11.
- Bij langere looptijden (>30 min) neemt de fluxafname meer dan lineair toe.
- Hogere recirculatiesnelheid heeft geen effect. Verwacht wordt dat de invloed van een hogere snelheid pas merkbaar wordt wanneer de langsstroming turbulent is.
- Een hydraulische reiniging van 1 minuut is ruim voldoende. Langere reiniging heeft wel effect maar steeds minder, verwacht wordt dat dat niet opweegt tegen de kosten. Bij de gekozen reinigingstijden maakt het voor de reiniging niet uit of er gekozen wordt voor een AirFlush of forward flush. Naar aanleiding van eerdere onderzoeken wordt aangeraden om toch AirFlush te gebruiken. Zeker wanneer de installatie beter gericht is op het toepassen van een AirFlush en de reinigingstijden korter worden (hogere recovery) waardoor de AirFlush meer effect heeft (betere toevoer en verdeling en hogere langsstroomsnelheid).
- Door proeven uit te voeren waarbij telkens hetzelfde volume wordt gefiltreerd bij een verschillende druk kan een goed beeld verkregen worden van de vuilopbouw bij verschillende drukken.

De procesvoering bij lage drukken (lager dan door fabrikant opgegeven) heeft een positief effect op de gemiddelde specifieke flux. De lage druk zorgt voor minder blijvende vervuiling na hydraulische reiniging.

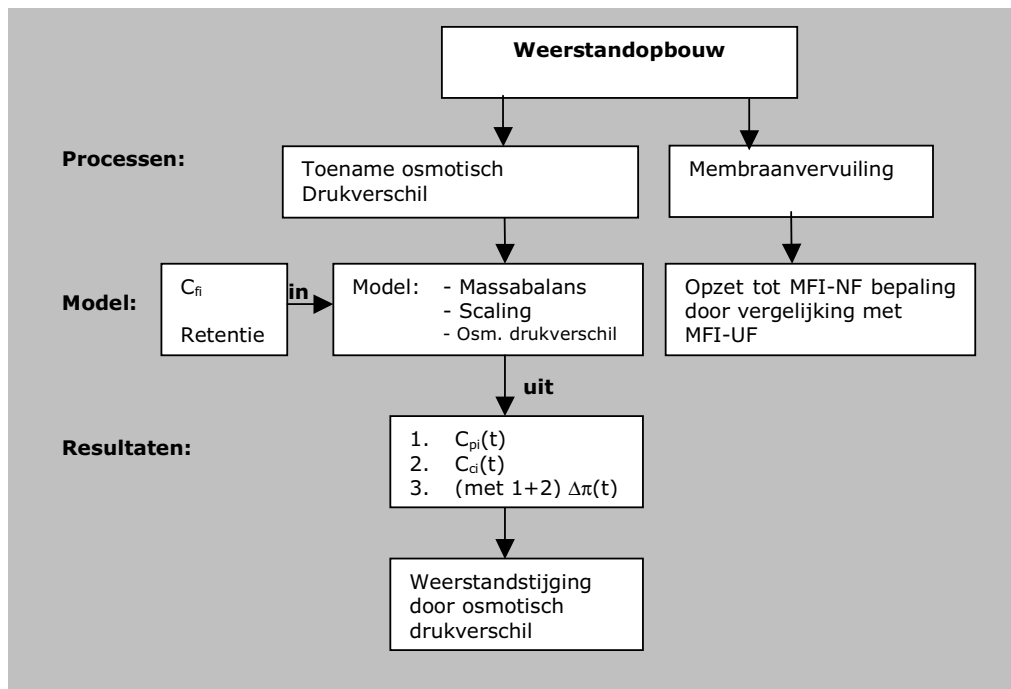
- Het terugspoelen van het membraan lijkt een zeer interessante reinigingsmethode die het aantal chemische reinigingen kan besparen en mogelijk geheel kan voorkomen en dus kan zorgen voor een aanzienlijke kostenbesparing.
- De fluxdaling over de gehele proefperiode is gering en toont de prima prestatie van het cNF membraan aan. Hierbij dient opgemerkt te worden dat er gedurende de proefperiode geen enkele keer een chemische reiniging heeft plaatsgevonden en dat er geen zuurdosering tijdens de proefperiode is uitgevoerd.



6 WEERSTANDOPBOUW

6.1 INLEIDING

In dit hoofdstuk wordt de weerstandopbouw, ofwel de fluxdaling gedurende de filtratie, bij capillaire nanofiltratie bepaald. Met behulp van een model wordt onderscheid gemaakt tussen de invloed van: 1. het verloop van het osmotisch drukverschil in de tijd ($\Delta\pi(t)$) en 2. de weerstandstijging door vervuiling van het membraan. 1 en 2 worden voorgesteld als weerstanden (R_{osm} en R_{verv}) die verlopen in de tijd. Samen zorgen ze voor de totale weerstandopbouw. Met het model wordt nu de R_{osm} bepaald. Wanneer de totale weerstand bekend is, kan de R_{verv} worden afgeleid. Daarnaast wordt in dit hoofdstuk ook een opzet gegeven voor een methode om de vervuiling op een andere manier te bepalen. In onderstaande figuur staat het stappenplan van de modellering weergegeven. Hierin zijn c_{fi} , c_{pi} en c_{ci} respectievelijk de concentraties in de voeding, het permeaat en het concentraat. $\Delta\pi$ is het osmotisch drukverschil.



Figuur 6.1: Stappenplan modellering

Voor het onderzoek naar de weerstandopbouw worden de proeven 19, 20 en 21 uit het proefonderzoek gebruikt. Bij deze proeven wordt een gelijke hoeveelheid permeaat (telkens 80 liter) geproduceerd, bij verschillende drukken. Verondersteld wordt dat de aangevoerde hoeveelheid vervuiling en de indikking hiervan in de concentraatstroom op die manier bij alle drie de proeven gelijk is.

6.2 WEERSTANDOPBOUW

De toename van de weerstand tijdens het filtratieproces kan onderverdeeld worden in verschillende weerstanden die ieder een andere oorzaak hebben. Om te beginnen is er de *weerstand van het membraan* zelf. Deze weerstand neemt toe met flux en is gedurende een proef constant. Dan is er de weerstand die ontstaat door de *vervuiling* van het membraan. Onder deze vervuiling vallen koekvorming en scaling (en evt. adsorptie en porieverstopping). Deze processen zorgen voor een in de tijd oplopende weerstand.

Als laatste kan er op de lange duur een ophoping en groei van biomassa op het membraan optreden. Hierdoor ontstaat een weerstand door *biofouling*. Deze laatste weerstand wordt in het vervolg van het onderzoek echter niet meegenomen, omdat bij dit onderzoek voornamelijk proeven van korte duur zijn uitgevoerd.

De verschillende weerstandstijgingen veroorzaken een fluxdaling gedurende de filtratie.

Daarnaast houdt het membraan zouten tegen die achterblijven in het concentraat. Dit concentraat wordt gerecirculeerd en de zoutconcentraties nemen daardoor toe. Door de hogere zoutconcentraties zullen er ook meer zouten door het membraan gaan en de concentraties in het permeaat nemen hierdoor toe. Door het verschil in zoutconcentraties tussen permeaat en concentraat ontstaat er een druk die de andere kant op gericht is als de voedingsdruk. Deze druk heet het osmotische drukverschil. De effectieve druk over het membraan wordt hierdoor minder. Wanneer nu de concentraties in het concentraat sneller stijgen dan in het permeaat, dan zal het osmotisch drukverschil dus ook stijgen.

Bovenstaande effecten leveren de volgende vergelijking voor de flux op:

$$J(t) = \frac{TMD - \Delta\pi(t)}{\eta \cdot (R_{mem} + R_{verv}(t))} \tag{6.1}$$

waarin:

J = flux [m³/m².s]

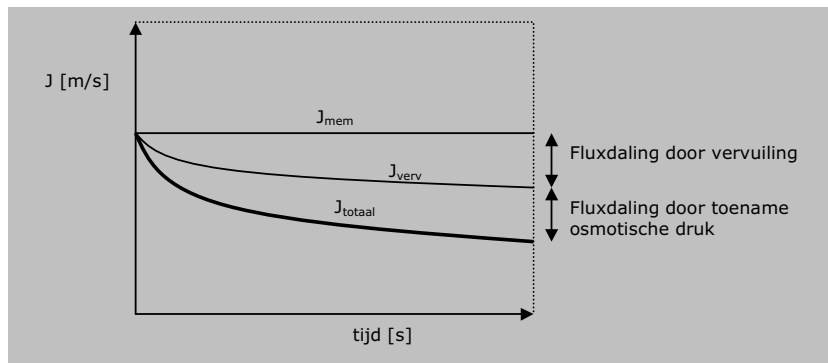
Δπ = osmotisch drukverschil [bar]

η = dynamische viscositeit [bar.s]

R_{mem} = weerstand door membraan [1/m]

R_{verv} = weerstand door vervuiling van membraan [1/m]

Met (6.1) ziet het fluxverloop er theoretisch als volgt uit:



Figuur 6.2 Theoretisch fluxverloop

De dikke lijn stelt het werkelijke verloop van de flux voor. Wanneer er geen vervuiling of toename van het osmotisch drukverschil zou zijn, zou de flux gelijk blijven lopen aan de lijn J_{mem}.

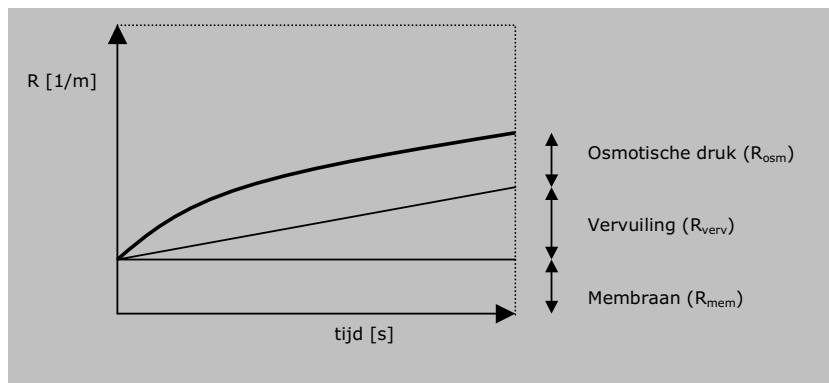
Uit de figuur valt af te leiden dat het afnemen van de effectieve voedingsdruk (toenemen osmotisch drukverschil) een zelfde effect heeft als een vervuiling van het membraan, namelijk een fluxdaling. In het vervolg van dit hoofdstuk zal de toename van het osmotisch drukverschil dan ook gezien worden als een weerstandstijging. Dit is een aanname die gedaan wordt om de modelering te vereenvoudigen. Met deze aanpassing en na omschrijven wordt (6.1):

$$R_{mem} + R_{verv}(t) + R_{osm}(t) = \frac{TMD}{\eta \cdot J(t)} \tag{6.2}$$

waarin:

$$R_{osm} = \text{weerstandstijging door toename } \Delta\pi \left(R_{osm}(t) = \frac{\Delta\pi(t)}{\eta \cdot J(t)} \right) \tag{6.3}$$

Schematisch ziet de weerstandopbouw er dan als volgt uit:



Figuur 6.3: Schematische weergave van weerstandopbouw tijdens filtratieproces

6.3 MODEL OSMOTISCH DRUKVERSCHIL, MASSABALANS EN SCALING

In deze paragraaf wordt een model opgesteld voor de bepaling van het osmotische drukverschil, waarbij rekening wordt gehouden met eventueel optredende scaling. De bepaling van de massabalans en het osmotisch drukverschil is gebaseerd op het model dat Jan Post in zijn afstudeerverslag heeft opgesteld [Post, 2000].

6.3.1 MASSABALANS

Om het verloop van het osmotisch drukverschil gedurende een filtratieproef te bepalen is er een bepaling nodig van de concentraties van de zouten in het concentraat en permeaat, in de tijd. Daarom wordt er een massabalans opgesteld die het verloop van de concentraties van een stof in de tijd beschrijft (zie ook figuur 3.7):

$$Q_p \cdot c_{fi} = Q_p \cdot c_{pi}(t) + V_{sys} \cdot \frac{dc_{ci}(t)}{dt} \quad (6.4)$$

waarin

- Q_p = productiedebiet [l/h], gelijk aan $J \cdot A_m$
- J = waterflux [$l/m^2 \cdot h$]
- A_m = membraanoppervlakte [m^2]
- c_{fi} = concentratie van stof i in het voedingswater [mg/l]
- $c_{pi}(t)$ = concentratie van stof i in het permeaat [mg/l]
- $c_{ci}(t)$ = concentratie van stof i in de concentraatstroom [mg/l]
- V_{sys} = inhoud van de membraanmodule [l]

Voor de concentratie van stof i in het permeaat geldt (6.5). Hierbij wordt een vaste retentie door het membraan van stof i aangenomen. Ten gevolge van het optreden van concentratiepolarisatie in de laminaire laag aan het oppervlak van het membraan wordt de concentratie in het permeaat gecorrigeerd met de zogenaamde concentratiepolarisatiefactor β . Voor de achtergrond van concentratiepolarisatie wordt verwezen naar 3.7 en bijlage I

$$c_{pi}(t) = (1 - R_{mi}) \cdot \beta_i \cdot c_{ci}(t) \quad (6.5)$$

waarin:

- β_i = concentratiepolarisatiefactor stof i [-]
- R_{mi} = retentie van stof i door het membraan [-]

Invullen van (6.5) in (6.4) geeft (6.6). Deze vergelijking heeft de algemene oplossing (6.7).

$$V_{sys} \cdot \frac{dc_{ci}(t)}{dt} + Q \cdot (1 - R_{mi}) \cdot \beta_i \cdot c_{ci}(t) = Q \cdot c_{fi} \quad (6.6)$$

$$c_{ci}(t) = \frac{c_{fi}}{(1 - R_{mi}) \cdot \beta_i} + \left(c_{ci}(0) - \frac{c_{fi}}{(1 - R_{mi}) \cdot \beta_i} \right) \cdot e^{-(1 - R_{mi}) \cdot \beta_i \cdot \tau} \quad (6.7)$$

waarin:

- τ = aantal keer dat installatie het eigen volume produceert ($= \frac{Q \cdot t}{V_{sys}}$) [-]

Een belangrijke aanname is de veronderstelling dat de concentratie van stof i in de concentraatstroom homogeen (uniform verdeeld) is. Bij een hoog recirculatie-debiet ten opzichte van een laag productiegebied is deze aanname zeker gerechtvaardigd.

Met als beginvoorwaarde $c_{ci}(0) = c_{fi}$ geldt (6.8) voor het verloop van de concentratie van stof i in de concentraatstroom en (6.9) voor het verloop van de concentratie van stof i in het permeaat.

$$c_{ci}(t) = \frac{c_{fi}}{(1 - R_m) \cdot \beta_i} \cdot (1 + [(1 - R_m) \cdot \beta_i - 1] \cdot e^{-(1 - R_m) \cdot \beta_i \cdot \tau}) \quad (6.8)$$

$$c_{pi}(t) = c_{fi} \cdot (1 + [(1 - R_m) \cdot \beta_i - 1] e^{-(1 - R_m) \cdot \beta_i \cdot \tau}) \quad (6.9)$$

Met behulp van (6.8) en (6.9) kunnen de concentraties van zouten in het concentraat en permeaat worden bepaald. In de volgende paragraaf staat beschreven hoe nu het osmotisch drukverschil bepaald kan worden met de berekende concentraties.

6.3.2 OSMOTISCH DRUKVERSCHIL

De osmotische druk is een vloeistofeigenschap, die afhangt van de zoutconcentratie en onafhankelijk is van de aanwezigheid van een membraan. Voor de osmotische druk geldt:

$$\pi = \sum \frac{R \cdot T \cdot c_i \cdot z_i}{M_i} \quad (6.10)$$

waarin:

- π = osmotische druk [Pa]
- R = gasconstante [J/K.mol]
- T = temperatuur [K]
- c_i = concentratie ion [g/m³]
- M_i = molecuulgewicht ion [g/mol]
- z_i = valentie ion [-]

Bij de berekening van de osmotische druk van een water worden de belangrijkste opgeloste ionen meegerekend (HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)

Rekenvoorbeeld 6.1: Bepaling osmotische druk

In een water bevinden zich de volgende concentraties van ionen:

- [HCO₃⁻] = 135 mg/l, M= 61 g/mol
- [SO₄²⁻] = 63 mg/l, M= 96.1 g/mol
- [Cl⁻] = 95 mg/l, M= 35.5 g/mol
- [Na⁺] = 52 mg/l, M= 23 g/mol
- [Ca²⁺] = 60 mg/l, M= 40.1 g/mol
- [Mg²⁺] = 11 mg/l, M= 24.3 g/mol

R= 8,314 J/K.mol

Osmotische druk =

$$8,314 \cdot (273 + 18) \cdot \left(\frac{135 \cdot 1}{61} + \frac{63 \cdot 2}{96} + \frac{95 \cdot 1}{36} + \frac{52 \cdot 1}{23} + \frac{60 \cdot 2}{40} + \frac{11 \cdot 2}{24} \right) = 0,3 \times 10^5 \text{ Pa} = 0,3 \text{ bar}$$

Door het verschil in concentraties van zouten tussen permeaat en concentraatzijde ontstaat er een osmotisch drukverschil dat tegengesteld is aan de opgelegde voedingsdruk. Voor het osmotisch drukverschil geldt met invoeging van (6.8) en (6.9):

$$\Delta\pi(t) = \sum \Delta\pi_i(t) \tag{6.11}$$

$$\Delta\pi_i(t) = \frac{R \cdot T \cdot z_i}{M_i} \cdot (c_{mi}(t) - c_{pi}(t)) = \frac{R \cdot T \cdot z_i}{M_i} \cdot \beta_i \cdot R_{mi} \cdot c_{ci}(t) \tag{6.12}$$

waarin:

$\Delta\pi_i(t)$ = aandeel stof i aan het osmotisch drukverschil over het membraan [bar]

6.3.3 SCALING

Door mogelijke scaling (neerslaan van zouten) zullen de concentraties in de concentraatstroom die bepaald worden met (6.8), niet altijd bereikt worden. Scaling door een zout treedt op als het water oververzadigd is met dat zout. Oververzadiging wordt gedefinieerd door de saturatie index SI_{ij}:

$$SI_{ij} = \log \left(\frac{IP_{ij}}{K_{sp,ij}} \right) \tag{6.13}$$

waarin:

SI_{ij} = saturatie index zout ij

K_{sp,ij} = oplosbaarheidsproduct zout ij [mol^(m+q)/l^(m+q)]

IP_{ij} = ionproduct van vrije ionen i en j van zout ij in de oplossing [mol^(m+q)/l^(m+q)]

Ionproduct IP_{ij}

Het ionproduct van zout ij in oplossing wordt bepaald door de ionensterkte. Tot een bepaalde ionensterkte kan de onderlinge beïnvloeding van de ionen worden verwaarloosd. Naarmate de concentratie van ionen echter toeneemt, zullen de onderlinge elektrostatische krachten het gedrag van de oplossing zodanig beïnvloeden dat er gerekend dient te worden met activiteiten in plaats van concentraties. Alleen de vrije ionen moeten worden meegerekend. Het ionproduct van vrije ionen van een zout ij in de oplossing kan worden uitgedrukt met behulp van de zogenaamde activiteiten (6.14).

$$IP_{ij} = (i^{n+})^m \cdot (j^{p-})^q = f_i [i^{n+}]^m \cdot f_j [j^{p-}]^q \quad (6.14)$$

waarin:

- () = activiteit ion i, resp. kation j [mol/l]
- [] = concentratie ion i, resp. kation j [mol/l]
- f = activiteitscoëfficiënt metaalion i, resp. kation j [-]
- n,p = valentie ion i, resp. kation j [-]
- m,q = constanten afh. van n en p (aantal ionen in ionproduct) [-]

De activiteitscoëfficiënt kan bepaald worden met:

$$\log f_i = -z_i^2 \cdot A \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - b \cdot I \right) \quad (6.15)$$

waarin:

- I = ionensterkte van de oplossing [mol/l]: $\frac{1}{2} \cdot \sum (z_i^2 \cdot c)$ (6.16)
- A = diëlectrische constante [-]: ca. 0,51 voor water
- b = constante [-]: 0,3 (Davies 1980)
- z_i = valentie stof i [-]

Rekenvoorbeeld 6.2: Oververzadiging

Gegeven is een oplossing van barium en sulfaat. Bepaal het ionproduct en SI.

Gegevens:

- [Ba²⁺] = 140 µg/l
- [SO₄²⁻] = 45 mg/l
- K_{sp} = 1,07 · 10⁻¹⁰

Berekening:

[Ba²⁺] = 140 · 10⁻³ / 137 = 1 · 10⁻³ mmol/l, [SO₄²⁻] = 45 / 96 = 0,47 mmol/l

Ionensterkte van oplossing: $I = 0,5 \cdot (2^2 \cdot 1 \cdot 10^{-6} + 2^2 \cdot 0,47 \cdot 10^{-3}) = 9,42 \cdot 10^{-4}$ mol/l

Aktiviteitscoëfficiënt: $\log f = -2^2 \cdot 0,51 \cdot \left(\frac{\sqrt{9,42 \cdot 10^{-4}}}{1 + \sqrt{9,42 \cdot 10^{-4}}} - 0,51 \cdot 9,42 \cdot 10^{-4} \right) = 0,06$

=> f = 1,15

Ionproduct: $IP = 1,15 \cdot [1 \cdot 10^{-6}] \cdot 1,15 \cdot [0,47 \cdot 10^{-3}] = 6,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 / \text{l}^2$

SI: $SI = \log \left(\frac{6,2 \cdot 10^{-10}}{1,07 \cdot 10^{-10}} \right) = 0,76$, dus BaSO₄ is oververzadigd

Zoutneerslag

De voorwaarde voor het optreden van neerslag van zout ij in de oplossing is de overschrijding van het ionproduct van ij ten opzichte van het oplosbaarheidsproduct van ij (6.13). Het is echter mogelijk dat een oplossing oververzadigd is en dat er toch een (labiel) evenwicht

bestaat tussen de opgeloste fase. De mate van oververzadiging die op kan treden voordat neerslag plaatsvindt is afhankelijk van de stof en van omgevingsfactoren.

Er worden drie zones onderscheiden:

- Geen neerslag

$SI_{ij} < 0$, ofwel het ionproduct van een zout ij in oplossing is kleiner dan het oplosbaarheidsproduct van ij. De oplossing is niet verzadigd met ij, zodat er geen neerslag zal optreden van zout ij bij gelijkblijvende omstandigheden.

- Labiel evenwicht.

$0 < SI_{ij} < SI_{ij,max}$, de oplossing is oververzadigd met ij en neerslag kan optreden. Neerslag kan echter ook lange tijd uitblijven. De term 'labiel evenwicht' wordt hier gebruikt om deze situatie te beschrijven. De tijd tot optreden van kristalgroei wordt inductietijd genoemd. De inductietijd is kleiner naarmate de oververzadiging groter is [Boerlage 2001].

- Spontane neerslag

$SI_{ij} > SI_{ij,max}$, de oplossing is zodanig oververzadigd dat er spontaan neerslag van ij plaats zal vinden. De inductietijd nadert naar nul.

Dit betekent dat voor de verschillende zouten er een andere $SI > 0$ is waarbij er daadwerkelijk neerslag zal optreden.

Wanneer voor een zout de toelaatbare SI wordt overschreden kristalliseert het zout en slaat neer. In dit onderzoek wordt met de inductietijd geen rekening gehouden. Mogelijk heeft die toch invloed. Resultaten in eerder onderzoek tonen aan dat de kristallisatiesnelheid gemeten als inductietijd het optreden van scaling wel degelijk bepalen [Boerlage, 2001]. Zo kan voor $BaSO_4$ de inductietijd, afhankelijk van temperatuur en SI, variëren tussen 0,2 een 200 minuten.

In dit onderzoek wordt er, om te bepalen of er in het concentraat zouten oververzadigd zijn, gekeken naar zouten met een laag oplosbaarheidsproduct. Van de zouten die kunnen voorkomen zijn dit $BaCO_3$, $BaSO_4$, $CaSO_4$, $CaCO_3$. Aangezien barium slechts in zeer geringe mate aanwezig is, wordt alleen de saturatie index van $CaSO_4$ en $CaCO_3$ bepaald. De concentratie van CO_3^{2-} wordt bepaald met behulp van de evenwichtsreactie van koolzuur.

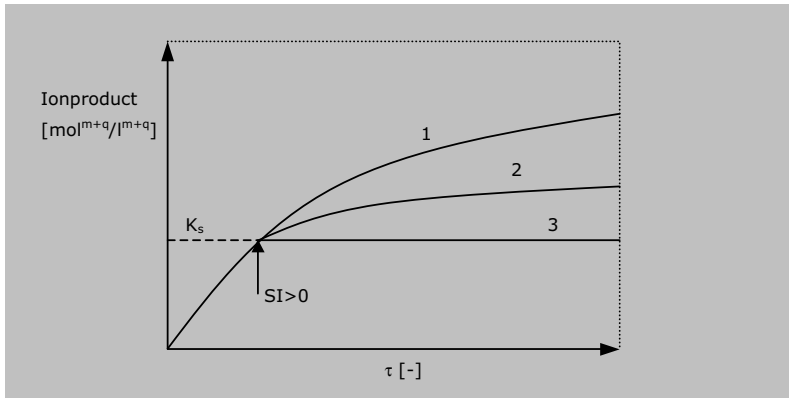
Omdat CO_2 als een gas opgelost is in het water kan het ongehinderd het membraan passeren. De concentratie aan CO_2 is aan beide zijden van het membraan gelijk en kan aan de permeaatkant worden bepaald uit het koolzuurevenwicht. Vervolgens kan aan de concentraatzijde de pH en de concentratie CO_3^{2-} bepaald worden (concentratie HCO_3^- is namelijk al berekend met model en concentratie CO_2 is gelijk aan de concentratie aan de permeaatkant).

6.3.4 RESULTATEN

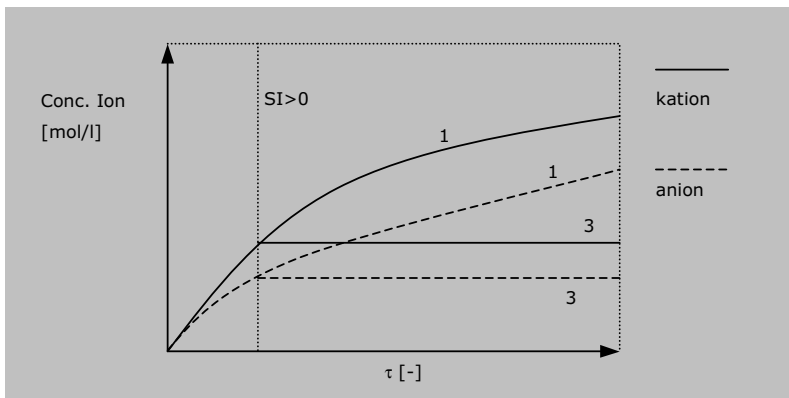
Wanneer met de bepaalde concentraties het ionproduct van een zout wordt bepaald, verloopt dit volgens lijn 1 in de onderstaande figuur 6.4. Wanneer echter op een gegeven moment het ionproduct groter wordt dan het oplosbaarheidsproduct zal er een deel van het zout kristalliseren en neerslaan (lijn 2). Wanneer SI groot genoeg is, zal alles neerslaan. In het model wordt aangenomen dat dit laatste altijd gebeurt. Het ionproduct zal dan verlopen volgens lijn 3.

In figuur 6.5 is weergegeven wat dat voor de concentraties van de verschillende ionen van het zout dat neerslaat betekent. Lijn 1 is weer de lijn die de concentratie volgt wanneer er geen neerslag optreedt en lijn 3 geeft aan dat wanneer $SI > 0$ er volledige neerslag optreedt van het zout.

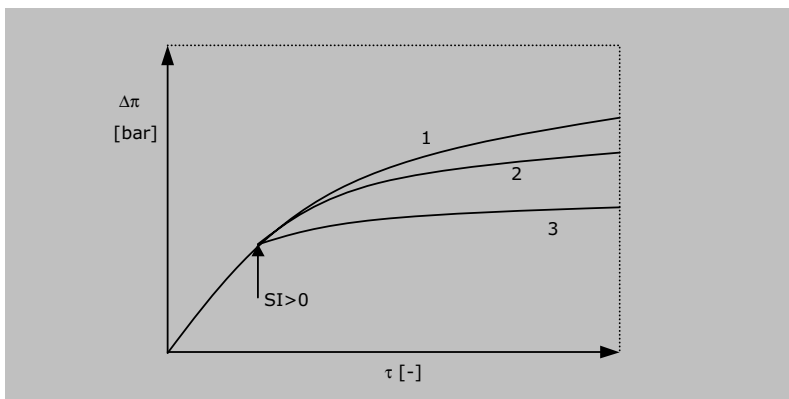
Figuur 6.6 geeft voor een water met *verschillende* zouten, waarin één zout scalend en de rest van de zoutconcentraties steeds toenemend, het verloop van het osmotisch drukverschil. Dit verloop is weergegeven waarbij voor het scalende zout situatie 1, 2 en 3 uit figuur 6.4 zijn gebruikt. Wanneer nu het verloop van $\Delta\pi$ bekend is (in model lijn 3 uit figuur 6.6) kan met formule (6.2) het weerstandverloop als gevolg van het osmotisch drukverschil bepaald worden.



Figuur 6.4: Schematische weergave ionproduct



Figuur 6.5: Schematische weergave concentraties



Figuur 6.6: Schematische weergave osmotisch drukverschil

6.4 TOEPASSEN MODEL

6.4.1 BEPALING OSMOTISCH DRUKVERSCHIL

Voor een water met de samenstelling als hier beneden in tabel 6.2 gegeven, wordt het osmotisch drukverschil met behulp van het model bepaald. De retenties zijn afgeleid uit de analyses die verricht zijn op de proefmonsters van 29-10-2001. De retenties zijn bij grote afwijkingen met de gegevens van de analyses op 14-1-2002 enigszins gecorrigeerd (zie tabel 6.1 voor retenties en 6.2 voor invoerwaarden).

Tabel 6.1: Retenties van belangrijkste zouten van 2 analyses

	retentie	
	29-10	14-1
bicarbonaat	0,65	0,45
sulfaat	0,91	0,90
chloride	0,30	0,37
natrium	0,17	0,23
calcium	0,70	0,69
magnesium	0,82	0,79

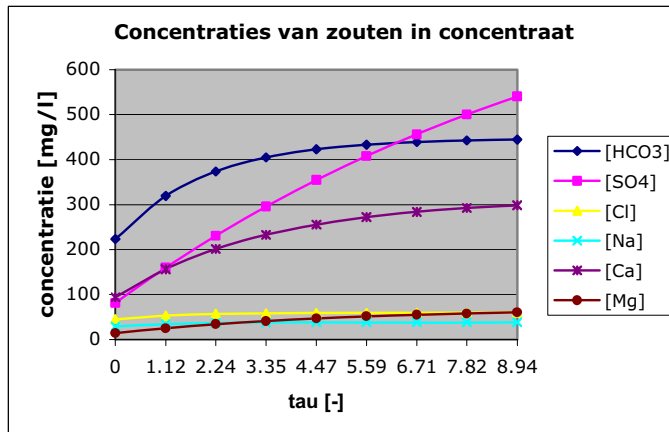
Tabel 6.2: Concentraties van belangrijkste zouten in voedingswater en de retenties, invoerwaarden model

	Cfeed	retentie
	g/m3	
bicarbonaat	223.4	0.55
sulfaat	80.8	0.91
chloride	44.6	0.30
natrium	28.8	0.20
calcium	93.9	0.70
magnesium	13.9	0.80

Er wordt in het model aangenomen dat zout ij neerslaat zodra $SI_{ij} > 0$. Er wordt dus geen rekening gehouden met de inductietijd en tijdens het labiel evenwicht ($0 < SI_{ij} < SI_{ij,max}$) slaat het zout volledig neer. Hierbij wordt het osmotisch drukverschil iets overschat.

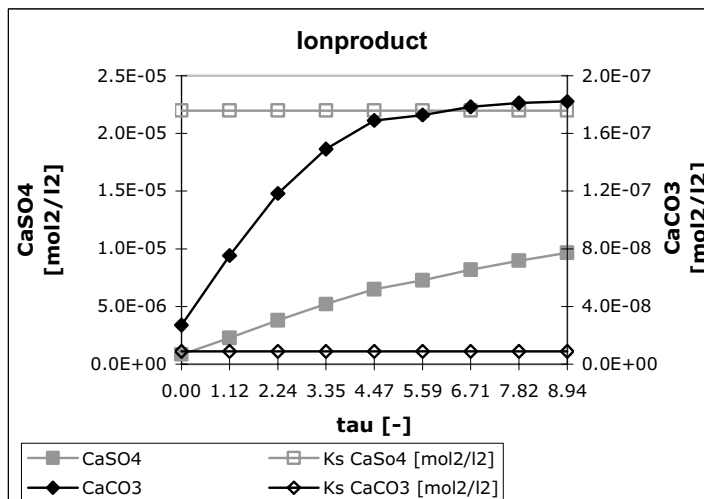
Daarnaast is in het model gekozen voor een $\beta = 1$. Omdat, zoals blijkt in bijlage I de β fluxafhankelijk is, is deze moeilijk te bepalen, aangezien bij dit onderzoek de flux niet constant is, maar gedurende de filtratie daalt. Wanneer $\beta > 1$ zal $\Delta\pi$ groter worden. Dit betekent dat het osmotisch drukverschil iets toeneemt. Mogelijk dat het model derhalve de weerstand door vervuiling overschat.

Met (6.8) worden de concentraties van de zouten in het concentraat bepaald en uitgezet tegen τ (aantal keer dat systeem het eigen volume produceert).



Figuur 6.7: Concentraties van zouten in concentraat bij c_{feed} : water 29-10-2001

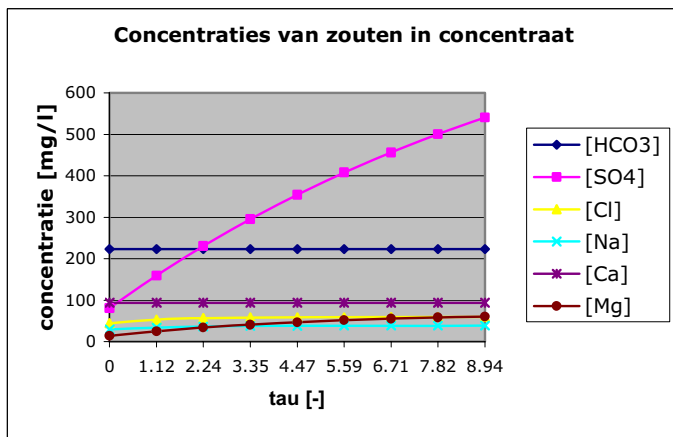
Om te bepalen of CaCO_3 en/of CaSO_4 in oververzadiging aanwezig zijn en of ze neerslaan, wordt de concentratie CO_3^{2-} in de tijd bepaald met het koolzuurevenwicht. Met behulp van 6.14 kunnen de ionproducten van de zouten CaCO_3 en CaSO_4 in het concentraat bepaald (zie figuur 6.8) worden. Het blijkt dat CaCO_3 aan de start van de indikking in de concentraatstroom in oververzadiging aanwezig is. Dit betekent dat CaCO_3 al in het slootwater licht oververzadigd is. Dit is mogelijk. In gebieden met brak grondwater kan de concentratie CO_2 in het grondwater redelijk hoog zijn. Wanneer dit grondwater nu in de sloot komt, komt die CO_2 vrij en maakt het slootwater enigszins zuur. Hierdoor is het mogelijk dat er Ca^{2+} en CO_3^{2-} in oververzadiging aanwezig zijn.



Figuur 6.8: Ionproducten CaSO_4 en CaCO_3

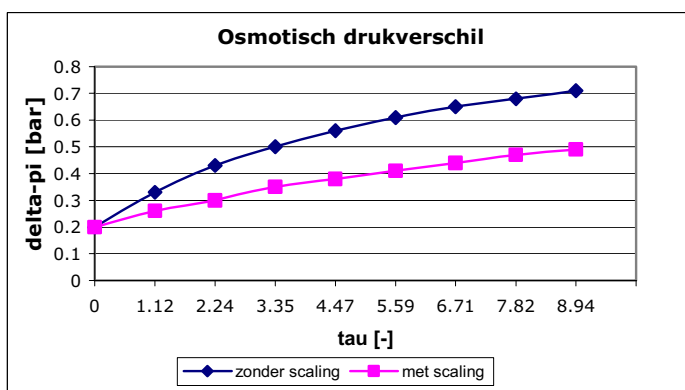
Er wordt aangenomen dat vanaf de start van een filtratierun CaCO_3 neerslaat en dat de concentraties van Ca^{2+} en HCO_3^- (levert de CO_3^{2-}) vanaf het begin dus niet toenemen en gelijk blijven aan de concentraties in het voedingswater.

Dit levert het onderstaand concentratieverloop in de concentratiestroom op:



Figuur 6.9: Concentratieverloop zouten in concentraat met scaling

Het osmotisch drukverschil wordt bepaald met (6.12). In de onderstaande figuur is het osmotisch drukverschil tegen τ weergegeven. Om het effect van de scaling aan te geven is ook het verloop van het osmotische drukverschil aangegeven wanneer geen rekening wordt gehouden met scaling



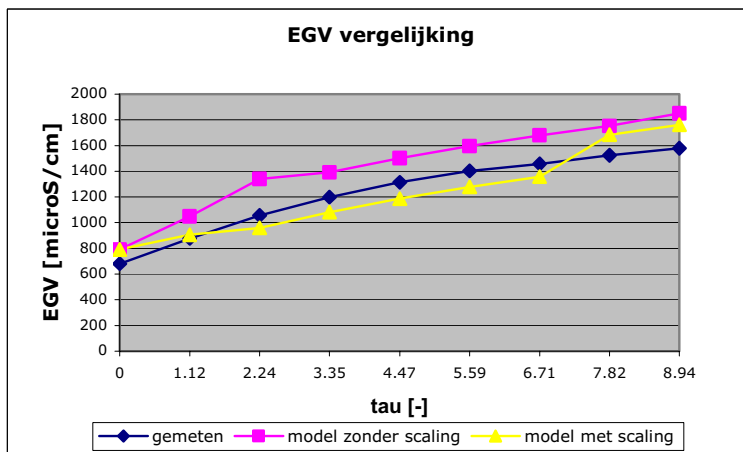
Figuur 6.10: osmotisch drukverschil met en zonder scaling

Het osmotisch drukverschil met scaling is ongeveer 30% lager aan het eind van de run dan zonder scaling.

6.5 CONTROLE MODEL M.B.V. EGV METING

Om het model te controleren wordt er een filtratieproef gedaan waarbij het verloop van de EGV in het concentraat wordt gemeten (voor instellingen zie paragraaf 5.4.7). Dit verloop wordt vergeleken met het door het model bepaalde verloop van de EGV in het concentraat. De, met behulp van het model bepaalde zoutconcentraties in het concentraat, worden ingevoerd in een door DHV ontwikkeld programma om deze EGV te bepalen (Conduct).

De resultaten voor de gemeten en de door het model en Conduct bepaalde EGV zijn terug te vinden in onderstaande figuur. Daarnaast is in dezelfde figuur weergegeven wat de EGV volgens het model en Conduct zou zijn wanneer er geen rekening zou worden gehouden met de optredende scaling van CaCO_3 .



Figuur 6.11: EGV gemeten, EGV model zonder scaling, EGV model met scaling voor proef 32

De EGV bepaald met het model met scaling, ligt iets lager dan de in de concentraatstroom gemeten EGV. Het model zonder scaling voorspelt iets te hoge waarden voor de EGV. Het model met scaling gaat uit van onmiddellijke neerslag van CaCO_3 . Het is echter mogelijk dat, afhankelijk van temperatuur en zoutconcentraties de neerslag in het begin niet volledig is. Dit betekent dat de EGV in het model met scaling iets hoger zou zijn. De figuur ondersteund op die manier het model met scaling van in dit geval CaCO_3 . Deze conclusie leidt tot een hypothese die hieronder in paragraaf 6.6 is beschreven. In paragraaf 6.7 wordt getracht de scaling van CaCO_3 aan te tonen.

6.6 HYPOTHESE SCALING

Figuur 6.11 lijkt de theoretische aanname dat er scaling van CaCO_3 optreedt, te ondersteunen. Scaling op het membraan is erg lastig te verwijderen zonder een chemische reiniging en zal dus gedurende de proefperiode zorgen voor een continue stijging van de blijvende weerstand. Tijdens de proeven zijn de schoonwaterfluxen (zie figuur 5.15) echter niet drastisch gedaald en na een grondige hydraulische reiniging (terugspoelen) stegen ze zelf. Aangezien het membraan gedurende de gehele proefperiode niet chemisch is gereinigd, lijkt het dus onwaarschijnlijk dat de scaling plaatsvindt op het membraan. De enige andere kernen waarop de zouten kunnen scalen bevinden zich in de waterfase, namelijk in de vervuiling in het concentraat of in de poreuze koek op het membraan. Zo ontstaat de volgende hypothese:

*Tijdens het filtratieproces treedt een oververzadiging van bepaalde zouten (in dit geval CaCO_3) op. Deze zouten zullen vervolgens kristalliseren op kernen die zich bevinden in de opgebouwde koekvervuiling op het membraan of op de vervuiling in het concentraat. M.a.w.: **de zouten scalen in de waterfase**. Hierdoor vormen de twee vervuilingsmechanismen samen minder weerstandverhoging dan op grond van hun onafhankelijke vervuilingspotentie verwacht mag worden.*

Dit betekent dat de vervuiling als een soort van 'pre-coating' werkt. Wanneer er voor het cNF-membraan een voorzuivering geplaatst wordt die de vervuiling afvangt, zal er derhalve scaling op het membraan plaatsvinden. Deze scaling zal dan m.b.v. een chemische reiniging verwijderd moeten worden.

6.7 AANTONEN SCALING CaCO_3

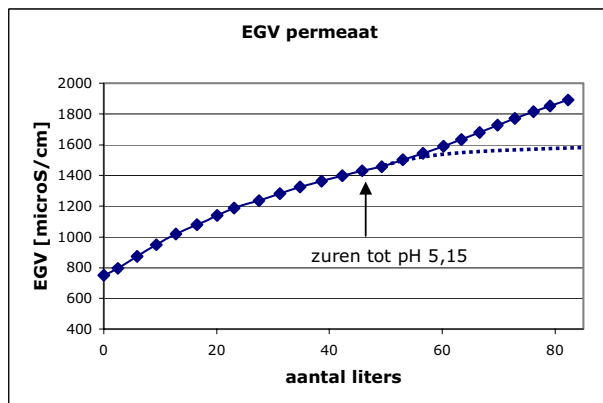
Er worden enkele proeven uitgevoerd om de scaling van CaCO_3 in de praktijk aan te tonen.

6.7.1 AANZUREN VOEDINGSWATER

Wanneer er een kans is op CaCO_3 -scaling bij b.v. RO wordt er vaak zuur gedoseerd aan het voedingswater om deze scaling tegen te gaan. Er wordt hierbij gebruik gemaakt van het koolzuurevenwicht. Scaling van zouten met CO_3^{2-} als kation kan worden voorkomen door middel van zuurdosering, doordat CO_3^{2-} en HCO_3^- dan worden omgezet in CO_2 (g) en H_2O . ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^-$ en $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (g)). Er zal dus geen of minder scaling van CaCO_3 plaatsvinden.

In dit onderzoek is de veronderstelling dat CaCO_3 -scaling optreedt. Wanneer nu tijdens een filtratierun een zuurdosering plaatsvindt in het voedingswater, zal de eventuele scaling van CaCO_3 stoppen. De concentratie van Ca^{2+} en HCO_3^- in het concentraat zal dan toenemen. Dit kan gemeten worden met een EGV-meter in de concentraatstroom. Na de dosering van het zuur zal de EGV sterker toenemen dan er voor.

Om de scaling van een zout met CO_3^{2-} als kation aan te tonen is bovenstaande proef uitgevoerd (Zie 5.4.7 Extra proeven) waarbij er ongeveer halverwege de filtratierun HCl aan het voedingswater wordt toegevoerd waardoor de pH van het voedingswater daalt tot 5,15. Hierbij wordt het effect van de dosering op de EGV van het concentraat gemeten. Het resultaat is weergegeven in onderstaande figuur.



Figuur 6.12: EGV in concentraatstroom bij proef met aanzuren

Vanaf de zuurdosering neemt de EGV sterker toe t.o.v. van het EGV-verloop zonder zuurdosering (aangegeven met de stippellijn). De stijging van de EGV door de zuurdosering valt niet te wijten aan het toevoegen van Cl^- ionen uit de zoutzuurdosering. Door de bufferende werking van het water zal er namelijk HCO_3^- verdwijnen bij het aanzuren. Deze negatieve ionen worden vervangen door de Cl^- ionen, waardoor het totaal aantal negatieve ionen in de oplossing gelijk blijft. Mogelijk zou de EGV minder stijgen vanwege het feit dat de retentie voor Cl^- kleiner is dan de retentie voor HCO_3^- en de concentratie in het concentraat dus minder oploopt.

Deze proef toont aan dat er mogelijk neerslag plaatsvindt van een zout met CO_3^{2-} . Gezien de theoretisch bepaalde oververzadiging van CaCO_3 , ligt het voor de hand om CaCO_3 -scaling te veronderstellen. Met deze proef is echter niet aangetoond dat de scaling plaatsvindt in de waterfase en dat de CaCO_3 zich dus bevindt op de vervuiling in het concentraat.

6.7.2 AANTONEN CaCO_3 IN CONCENTRAAT

Om CaCO_3 in het concentraat (bij $\tau=9$) aan te tonen kan de volgende proef worden uitgevoerd: Van een monster van concentraat wordt 25 ml over een filtreerpapier geleid. Van het permeaat wordt de Ca-concentratie bepaald. Dit is dus de concentratie aan vrije Ca ionen in het concentraat. Het filtreerpapier met de daarop achtergebleven vervuiling wordt gedroogd. Na het drogen wordt het filtreerpapier gewogen en vervolgens wordt er zoutzuur overheen geleid. Eventueel aanwezige CaCO_3 die op de vervuiling is neergeslagen zal nu oplossen in het zuur en als Ca^{2+} en HCO_3^- in het permeaat terecht komen. Wanneer de gehele zoutzuuroplossing is gefiltreerd wordt het filter gedroogd en opnieuw gewogen. Het verschil tussen het gewicht bij de eerste en de tweede keer drogen is gelijk aan de massa CaCO_3 die neergeslagen is op de vervuiling in 25 ml concentraat.

Als controle wordt de Ca-concentratie [mmol/l] in het permeaat van de zuuroplossing bepaald. Die moet gelijk zijn aan de CaCO_3 -concentratie [mmol/l] die eerder bepaald is.

Er zijn twee monsters van 25 ml gefiltreerd. De bepaling van de massa op de filtreerpapierjes gaven de volgende resultaten:

Tabel 6.3: massa's van filterpapierjes bij CaCO_3 -bepaling

Massa bekersglas + filter	monster 1	monster 2
Voor zuurdosering (g)	45,4574	42,8275
Na zuurdosering (g)	45,4506	42,8205
Verskil (g)	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$

Bij beide proeven is het verschil in gewicht gelijk: $\text{ong } 7 \cdot 10^{-3} \text{ g}/25\text{ml} = 280 \text{ mg/l} = 2,8 \text{ mmol/l } \text{CaCO}_3$.

De Ca-concentratie wordt bepaald met m.b.v. een EDTA-titratie. Wanneer EDTA wordt toegevoegd aan water verbindt het zich aan het aanwezige calcium. De concentratie calcium kan nu worden bepaald wanneer er een indicator wordt gebruikt die zich alleen met calcium verbindt. Er zijn verscheidene indicatoren beschikbaar, die een verandering van kleur geven op het punt waar al het calcium gebonden is aan het EDTA bij een pH 12-13. Murexide is zo'n indicator.

Voor de hoeveelheid calcium geldt dan:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{V_e \cdot t_e \cdot 1000}{V_m}$$

waarin:

$[\text{Ca}^{2+}]$ = calciumconcentratie [mmol/l]

V_e = volume toegevoegde EDTA-oplossing [ml]

t_e = molariteit EDTA-oplossing [M]

V_m = volume monster [ml]

Voor de bepaling van $[\text{Ca}^{2+}]$ in het permeaat van de concentraatfiltratie zijn beide permeaatmonsters samengevoegd. Ook het permeaat van de zuurfiltratie over de beide filters is samengevoegd. Voor beide proeven geldt dus $V_m = 50 \text{ ml}$. Toepassen van calciumbepaling levert de volgende resultaten:

Tabel 6.4: Resultaten Ca-bepaling

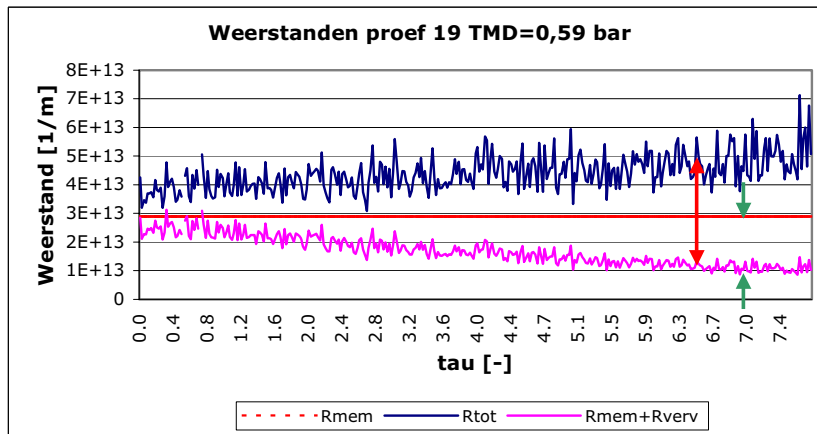
[Ca ²⁺]-bepaling	EDTA-toegevoegd (ml)	t _e (M)	[Ca ²⁺] (mmol/l)
permeaat van concentraatmonster	20,19	0,01	4,38
permeaat van zuurfiltratie	16,74	0,01	3,3

Met de weging is de concentratie calciumcarbonaat op 2,8 mmol/l bepaald en de hoeveelheid calcium in het permeaat van de zuurfiltratie bedroeg 3,3 mmol/l. Deze concentraties zijn van dezelfde orde grootte en tonen aan dat er daadwerkelijk scaling optreedt van CaCO₃ in de waterfase. **Deze scaling vindt dus plaats op kernen van vervuiling die zich in het concentraat bevinden. Hiermee wordt de eerder opgestelde hypothese bevestigd.** De scaling heeft zodoende een positief effect op het filtratieproces, aangezien het osmotisch drukverschil minder oploopt. Deze conclusie is verrassend, daar in het algemeen wordt aangenomen dat scaling optreedt op het membraan en dus zoveel mogelijk vermeden dient te worden (door b.v. zuurdosering), omdat het zorgt voor een prestatievermindering van het membraan.

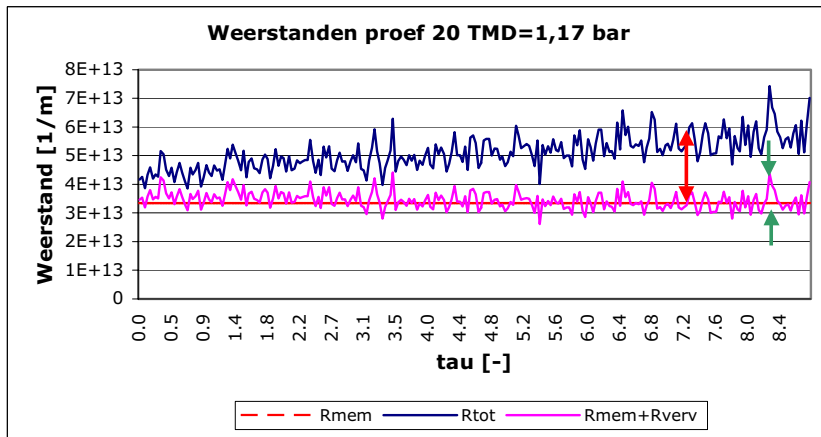
6.8 WEERSTANDEN

6.8.1 MODELRESULTATEN

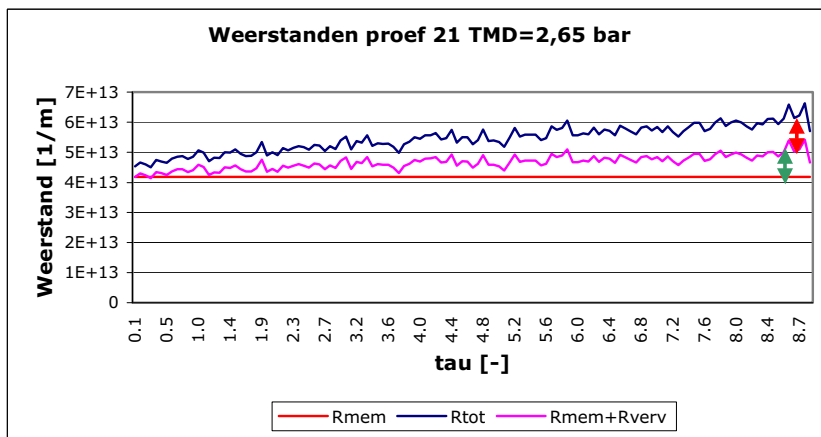
Met de formules (6.2) en de in figuur 6.10 bepaalde osmotische drukverschillen (met scaling) worden voor de proeven 19, 20 en 21 uit hoofdstuk 5 de verschillende weerstandcomponenten bepaald. Hierbij wordt de weerstandopbouw voorgesteld als in figuur 6.3. Dat houdt dus in dat de weerstand opgebouwd is uit een weerstand door het osmotische drukverschil en een weerstand door membraanvervuiling. De groene pijlen geven de weerstandopbouw door membraanvervuiling aan. De rode pijlen geven het verschil aan tussen de totaal weerstand en de vervuilingweerstand. Dit is de weerstandopbouw door het osmotisch drukverschil.



Figuur 6.13: Weerstanden bij proef 19

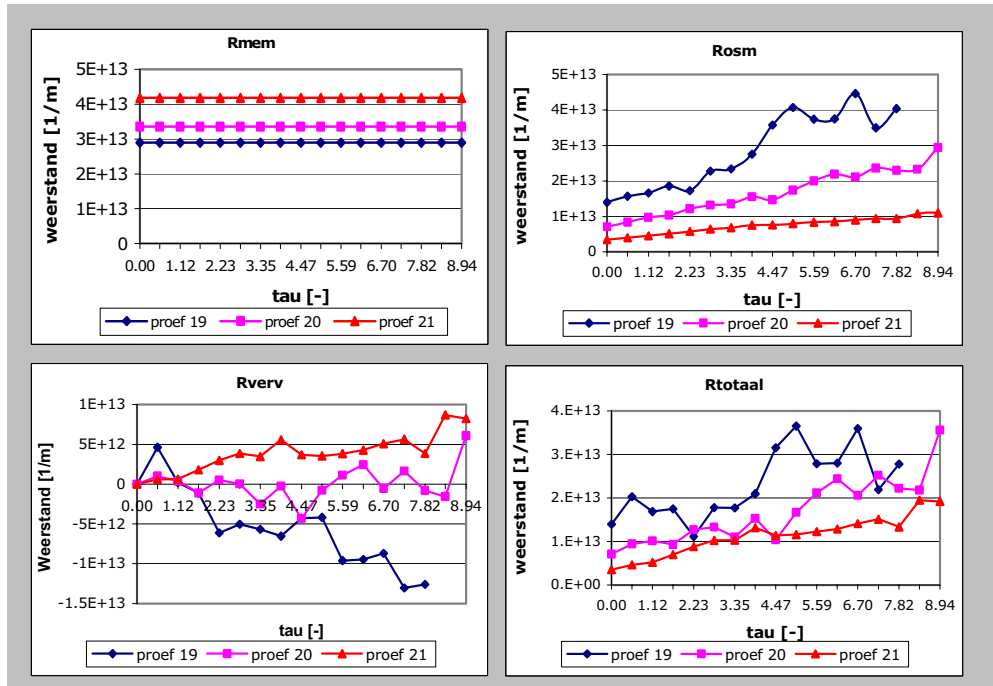


Figuur 6.14: Weerstanden bij proef 20



Figuur 6.15: Weerstanden bij proef 21

De verschillen tussen de verschillende weerstandfactoren wordt duidelijk gemaakt in de volgende figuur.



Figuur 6.16: Weerstand van het membraan, door vervuiling, door osmotische druk en totaal

De R_{mem} is een vaste weerstand, die gedurende de filtratie niet meer verandert. Deze weerstand hoort bij alle drukken gelijk te zijn. De hogere weerstand bij hogere drukken kan verklaard worden door de blijvende vervuiling, die achtergebleven is bij de voorgaande proef.

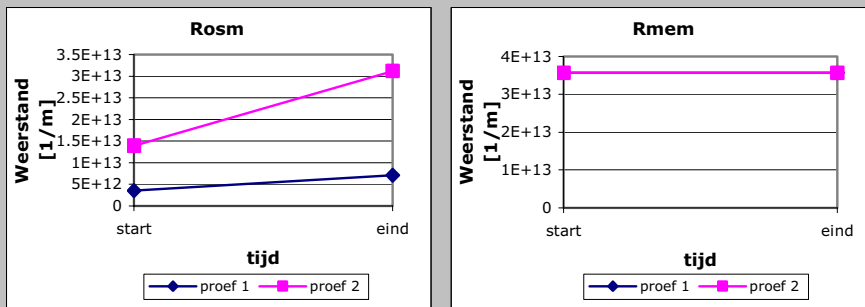
Het osmotisch drukverschil vormt bij filtratie met lage fluxen een groter aandeel van de weerstandstijging dan bij de hoge drukken (zie figuur 6.16). Hoewel het verloop van het osmotisch drukverschil enkel afhankelijk is van het verloop van de concentraties in de concentraatstroom en dus gelijk is voor elke druk, verschilt het aandeel R_{osm} dus voor verschillende drukken. Dit blijkt ook uit onderstaand getallenvoorbeeld.

Rekenvoorbeeld 6.3: bepaling $R_{mem} + R_{osm}$

Gegeven 2 proeven:

	Proef 1	Proef 2
TMD (bar)	2,0	1,0
J_{start} (m/s)	$5,56 \cdot 10^{-6}$	$2,78 \cdot 10^{-6}$
J_{eind} (m/s)	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$2,22 \cdot 10^{-6}$
$\Delta\pi_{begin}$ (bar)	0,2	0,2
$\Delta\pi_{eind}$ (bar)	0,7	0,7
η (bar.s)	$1,01 \cdot 10^{-8}$	$1,01 \cdot 10^{-8}$

Met $R_{mem} = TMD/(\eta \cdot J_{start})$ en $R_{osm} = \Delta\pi(t) / (\eta \cdot J(t))$ wordt nu het verloop van de weerstand door het membraan zelf en door het osmotische drukverschil bepaald voor beide proeven:



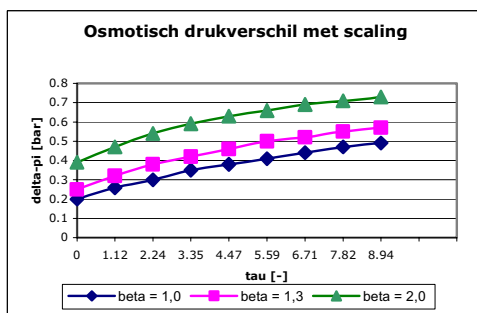
Bij gelijk verloop van het osmotisch drukverschil is de R_{osm} dus het grootst bij de proef met lage druk en flux. De R_m is voor beide proeven gelijk

Met R_{mem} , R_{osm} en $R_{tot} (= TMD/(\eta \cdot J(t)))$ wordt de R_{verv} bepaald. Bij hoge druk is de R_{verv} oplopend in de tijd. Bij lage druk neemt de R_{verv} af. Dit laatste is niet mogelijk. Dit betekent dus dat het model voor lage drukken een te hoge R_{osm} voorspelt. Deze te grote weerstand is mogelijk te wijten aan enkele onzekerheden. Deze onzekerheden en hun invloed worden besproken in paragraaf 6.8.2.

6.8.2 ONZEKERHEDEN

Voor het verloop van de R_{verv} bij de lage fluxen kan geen eenduidige verklaring gegeven worden. In het model zitten enkele onzekerheden die hierbij van invloed kunnen zijn.

- Door concentratiepolarisatie zijn de zoutconcentraties in een capillair niet overal gelijk. Deze concentratiepolarisatie is o.a. afhankelijk van de flux en de recirculatiesnelheid. Dit zou betekenen dat de β -factor de grote onbekende is. Dit lijkt onwaarschijnlijk. De β moet omlaag om het verschil te verklaren, maar is al 1 aangenomen. In de onderstaande figuur is aangegeven wat de invloed is van een grotere β op het osmotische drukverschil. Duidelijk te zien is dat een grotere β een grotere $\Delta\pi$ betekent. Bij een $\beta = 1,3$ (maximale β bij recirculatiesnelheid van 0,5 m/s en een flux van 20 l/m².h [zie voor bepaling Bijlage I]) zal de R_{osm} dan ook iets groter zijn dan bij $\beta = 1$ (zie figuur 6.17). Bij een flux van 5 l/m².h is $\beta =$ ongeveer 1,0 [zie voor bepaling Bijlage I]) en heeft de β dus geen invloed op de bepaling.
Van het effect van de koeklaag van vervuiling op de concentratiepolarisatie is echter weinig bekend. Hier zal dan ook nog uitgebreid onderzoek naar verricht moeten worden. Vooralsnog lijkt de theorie echter geen verklaring te geven voor het resultaat, aangezien de β nauwelijks verschilt van 1.



Figuur 6.17: Osmotisch drukverschil met scaling bij verschillende β

- Het kristalliseren van zouten kost tijd (inductietijd). Deze inductietijd kan uiteenlopen van 0,2 min tot 200 min [Boerlage, 2001]. Door de lange duur van de proef bij lage druk en de tragere aanvoer van zouten, hebben zouten meer kans daadwerkelijk neer te slaan.

Tabel 6.5: Looptijden verschillende proeven.

Proef	Flux (l/m ² .h)	TMD (bar)	Duur (h)
19	5	0,59	8
20	10	1,17	4
21	20	2,65	2

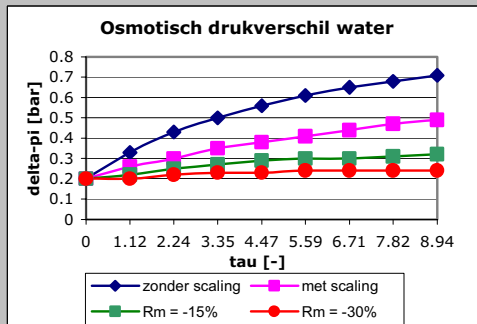
Voor de neerslag van CaCO₃ zal het echter niet uitmaken. Die is in dit model al maximaal aangenomen. Mogelijk echter dat er meer processen invloed hebben op neerslag (bv. temperatuur) en dat er meer zouten neerslaan dan alleen CaCO₃. Zo is BaSO₄ op het eind van de run ook oververzadigd. Er is echter weinig Ba²⁺ aanwezig zodat dit weinig verschil zal maken. Mogelijk zijn er nog andere verbindingen die neerslaan. Dit zou kunnen gebeuren wanneer b.v. door een hoge β de zoutconcentraties in de laag vlak boven het membraan flink toenemen en oververzadigd raken.

Wanneer er meer zouten neerslaan zal het osmotisch drukverschil minder hard toenemen. Het effect hiervan is dat de R_{osm} minder groot zal worden. Dit effect treedt ook op bij veranderende retenties.

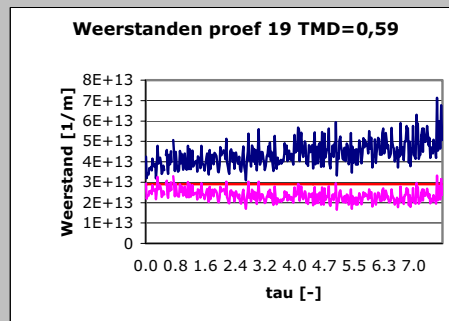
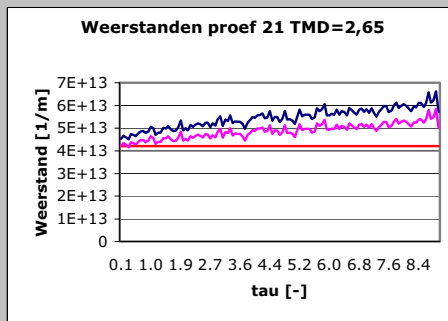
- De retenties. Wanneer deze lager zijn dan gemeten betekent dit dat de zoutconcentraties in de concentraatstroom kleiner zijn. Het osmotisch drukverschil is dan ook kleiner. De retenties zijn bepaald door de zoutconcentraties in permeaat en voeding te bepalen meteen aan het begin van een filtratierun. Op die manier is er nog geen indikking opgetreden van de zoutconcentraties. Hierbij wordt echter geen rekening gehouden met de zoutflux. Dit is het transport van zouten door het membraan heen. Die zoutflux kan ook variëren in de tijd. Wanneer die bij toename van de zoutconcentraties ook toeneemt kan dit van invloed zijn op die concentraties en dus ook op het osmotische drukverschil.

Wanneer de retenties lager zijn dan gemeten en wanneer er naast CaCO₃ door concentratiepolarisatie en invloed van de inductietijd meerdere zouten neerslaan, zullen de zoutconcentraties in het concentraat minder snel toenemen en daarmee zal ook het osmotisch drukverschil minder stijgen. Die onzekerheden hebben bij lage fluxen meer invloed op de R_{osm} dan bij de hoge fluxen (zie rekenvoorbeeld 6.3) en kunnen zo een verklaring geven voor de verkeerde weergaven van de R_{verv} bij lage drukken. De invloed van lagere retenties (gekozen voor: 15% en 30% lager) is aangegeven in onderstaande figuur.

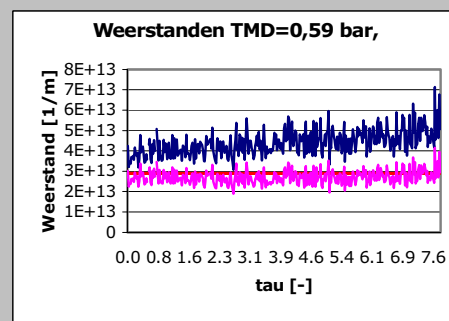
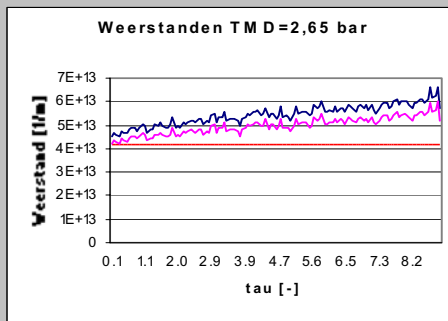
Osmotisch drukverschil bij verschillende retentie afnames



Weerstanden bij 15% retentieverlaging voor alle zouten



Weerstanden bij 30% retentieverlaging voor alle zouten



Figuur 6.18: Invloed retentieverlaging 15% en 30%

Uit de figuur blijkt duidelijk de grote invloed van de retentie bij lage drukken.

Bij de hoge drukken is zoals verwacht de invloed niet zo groot. R_{osm} is gedaald van 50% tot ongeveer 40% van de totale weerstandopbouw. Bij een daling van 30% van de retenties wordt de R_{verv} bij lage druk zelfs stijgend gedurende het proces. Bij hoge drukken is de R_{osm} bij een retentieverlaging van 30% nog maar 30% van de totale weerstandopbouw. Het is echter maar de vraag hoe reëel het is te veronderstellen dat de retenties 30% zullen afwijken, aangezien het gemeten waarden zijn aan het begin van een proef.

6.8.3 INVLOED OSMOTISCH DRUKVERSCHIL

Uit de resultaten blijkt duidelijk dat het osmotisch drukverschil bij het proces van capillaire nanofiltratie een significant deel van de totale fluxdaling veroorzaakt. Dit

zou ook de verklaring kunnen zijn voor de geringe fluxdaling gedurende het proefprogramma. Het osmotisch drukverschil zorgt namelijk niet voor een blijvende vervuiling. Na een reiniging is de weerstand door het osmotisch drukverschil weer exact gelijk aan de beginwaarde van de vorige run, aangenomen dat de concentraties in het voedingswater gelijk zijn.

Bij hogere fluxen bepaalt de weerstand door het osmotisch drukverschil een groot deel van de weerstandstijging. Bij proef 21 bedraagt het aandeel van R_{osm} ongeveer 50% van de weerstandtoename tijdens de proef. Hier hebben de onzekerheden minder invloed op de R_{osm} , zoals hierboven beschreven.

Bij proef 19 met lage druk is ook duidelijk dat de R_{osm} een groot deel uitmaakt van de totale weerstand. Bij die lage druk bepaalt het model de R_{osm} echter te hoog. Het is dan ook moeilijk te zeggen hoe groot het aandeel van R_{osm} is. In hoofdstuk 5 is al aangegeven dat blijvende vervuiling bij de lage drukken kleiner is. Omdat de totaal weerstandopbouw tijdens de proeven bij verschillende druk gelijk is, zou dit betekenen dat het aandeel van de R_{osm} groter is bij lage drukken, aangezien deze weerstand niet zorgt voor een blijvende vervuiling.

6.9 VERVUILING BEPALEN OP ANDERE WIJZE

In deze paragraaf wordt een opzet gegeven voor de ontwikkeling van een methode om de vervuiling bij capillaire nanofiltratie direct te beschrijven. Hierbij wordt gebruik gemaakt van een methode die ontwikkeld is om de vervuiling te beschrijven voor ultrafiltratie. Daarnaast worden er nog enkele suggesties gedaan voor andere methoden om de vervuiling te kwantificeren.

6.9.1 MFI

Theorie MFI

De methode die gebruikt wordt om de vervuiling bij UF te beschrijven is gebaseerd op de Membraan Filtratie Index (MFI) ontwikkeld om de vervuiling van hyperfiltratie membranen te beschrijven. De methode wordt beschreven door S. Boerlage in haar promotieonderzoek [Boerlage 2001]. Deze methode gaat er van uit dat de filtratie begint met porieverstopping, vervolgens zal er koekfiltratie optreden en tot slot treedt er samendrukking van de ontstane koek op. Bij een constante druk geldt dan het volgende verband tussen de filtratietijd gedeeld door het volume en het volume:

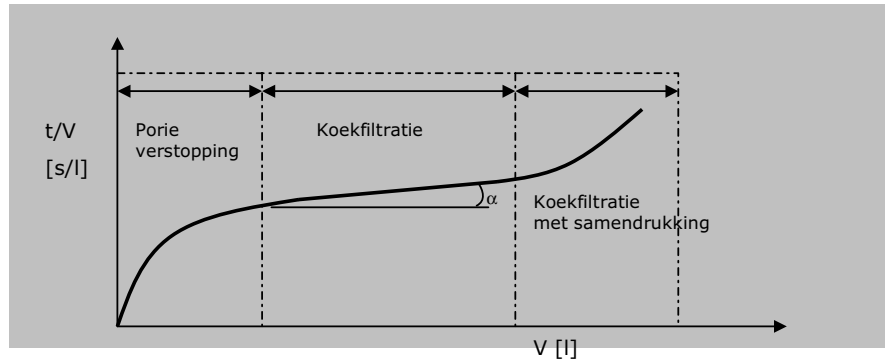
$$\frac{t}{V} = \frac{\eta \cdot R_m}{\Delta P \cdot A_m} + \frac{\eta \cdot I}{2 \cdot \Delta P \cdot A_m^2} \cdot V \tag{6.17}$$

\uparrow
 MFI

waarin:

- t = filtratietijd [s]
- V = gefiltreerd volume [m³]
- η = dynamische viscositeit [N.s/m²]
- R_m = membraanweerstand [1/m]
- ΔP = TMD [N/m²]
- A_m = membraanoppervlak [m²]
- I = fouling index; product van specifieke koekweerstand en deeltjesconcentratie [1/m²]

Deze formule voorspelt een lineaire relatie tussen t/V en V tijdens koekfiltratie. In figuur 6.19 is de theoretische curve weergegeven, waarin drie verschillende mechanismen (verstopping, koekfiltratie en koekfiltratie met samendrukking) kunnen worden onderscheiden door de richtingscoëfficiënt van de curve. De richtingscoëfficiënt van het tweede deel in de curve kan gebruikt worden als index voor de vervuilingspotentie van een voedingswater.



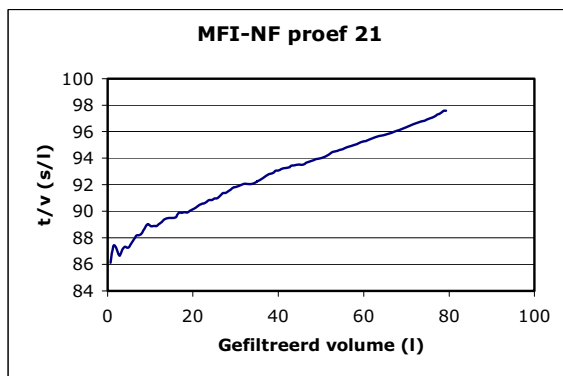
Figuur 6.19: Verband tussen filtratietijd en het gefiltreerd volume als functie van het gefiltreerd volume.

Tan α is in dit geval de MFI. Voor de MFI-UF bepaling wordt gebruik gemaakt van een lab-opstelling. De filtratie vindt plaats over een UF membraan bij een constante druk in een dead-end procesvoering. Door de constante aanvoer van vervuiling met het voedingswater ontstaat een oplopende weerstand en $\tan \alpha > 0$.

Bij de MFI-UF proeven wordt de fase van samendrukking niet bereikt. De MFI blijft constant. De ophoping van vuil op het membraan zorgt dus voor een constante weerstandverhoging. Ook schijnt er nauwelijks sprake te zijn van porieverstopping (Roorda, 2001).

Toepassen theorie MFI op cNF

Door de proefinstallatie in dit onderzoek te zien als een MFI proefopstelling kan, door met behulp van de iedere minuut gemeten debiet het gefiltreerde volume te bepalen, er een figuur als figuur 6.19 uitgezet worden voor een van de proeven. Dit levert de onderstaande figuur op voor proef 21.



Figuur 6.20: MFI bepaling van proef 21

Interpretatie resultaat

Op het eerste oog lijkt de figuur 6.20 geschikt om een MFI bepaling te maken. Toch blijkt MFI-UF bepaling moeilijk te vertalen naar MFI-NF voor de gebruikte proefopstelling:

- De rechte lijn in figuur 6.20 wordt mede veroorzaakt door weerstandtoename door osmotische druk. De MFI geeft dus geen informatie over de vervuiling, maar over de totale weerstandstijging.
- MFI-UF gaat uit van constante druk. Bij de gebruikte NF daalt effectieve druk door het toenemen van het osmotische drukverschil.
- MFI-UF gaat uit van constante aanvoer van vervuiling en geen afvoer. Bij de NF in dit onderzoek is er echter een oplopende aanvoer door indikking en afvoer door langsstroming.

MFI-UF lijkt dan ook niet geschikt om toe te passen bij een cNF-proefopstelling zoals die gebruikt is in dit onderzoek. **In een andere opstelling zou het mogelijk wel toe te passen zijn.** De MFI-NF is mogelijk te bepalen wanneer een proefopstelling crossflow bedreven wordt. In dit geval ontstaat er geen indikking van zouten en dus ook geen opbouw van weerstand door het osmotisch drukverschil. In dit geval kan iedere $\alpha > 0$ in de t/V tegen V figuur gezien worden als een netto aanvoer van vervuiling naar het membraan. In het meest ideale geval is $\alpha = 0$. Dit zou betekenen dat er een evenwicht ontstaat tussen aan- en afvoer, zoals bepaald door Nagaoka [Nagaoka, 1998]. In dit geval zou de weerstand niet oplopen gedurende de filtratie.

6.9.2 BEPALEN VERVUILING OP ANDERE WIJZE

Om meer informatie te verschaffen over de vervuiling van de membranen bij een semi dead-end systeem (gelijk aan proefopstelling in dit onderzoek) zullen er metingen in het concentraat gedaan moeten worden:

- Deeltjестeller en troebelheidsmeter in de concentraatstroom vlak voor en vlak na het membraan om zo te bepalen hoeveel vervuiling er achterblijft op het membraan. De metingen zijn echter niet op het membraan en samenklontering van vervuiling tussen de meetpunten worden op die manier niet meegenomen.
- Een serie van proeven met voedingswater met een gelijke samenstelling. De proeven worden bedreven onder gelijke condities en bedrijfsinstellingen. Iedere proef wordt steeds iets langer bedreven. Aan het eind van iedere proef wordt concentraat afgetapt. Dit monsterwater wordt ingedampt en gewogen. Zo kan de massa van vervuiling in het concentraat in de tijd worden bepaald. Om te zorgen dat alle proeven gelijke begincondities hebben wordt er na ieder proef een chemische reiniging uitgevoerd.
- Een serie proeven exact gelijk aan de serie die hierboven is beschreven. Nu wordt het concentraat echter niet afgetapt. Er worden aan het eind van de proef chemicaliën toegevoegd voor een chemische reiniging. Aan het systeemwater dat voor deze chemische reiniging is gebruikt kunnen vervolgens metingen worden verricht. Na de inweektijd wordt het systeemwater van de chemische reiniging afgetapt. Dit water wordt ook ingedampt en gewogen. De massa's worden vergeleken met de vorige proef. In het concentraat bij deze proef bevindt zich dus de vervuiling die los is gekomen van het membraan tijdens de chemische reiniging en de oorspronkelijk vervuiling in het concentraat die ook al gewogen was in de vorige proef. Bij een 100% effectieve chemische reiniging zal het verschil in massa bij de 2 proeven de massa van de vervuiling zijn die op het membraan achterblijft.

Naast het bepalen van de hoeveelheid vervuiling, kan ook bepaald worden welke vervuiling er optreedt. De vervuiling wordt gezien als een koek op het membraan (paragraaf 3.11). Porieverstopping wordt niet verwacht omdat er niet echt meer sprake is van duidelijke poriën bij nanofiltratie. Het grote effect van de backflush die bij toeval is uitgevoerd zou echter kunnen aangeven dat er toch een vervuiling is die met een FF niet verwijderd wordt. Mogelijk is dit porieverstopping. Om iets te zeggen over de verschillende soorten vervuiling kan de volgende test worden uitgevoerd:

- Na een proef reinigen met forward flush, water opvangen en deeltjesgrootte bepalen. Hierna een backflush uitvoeren en deeltjesgrootte bepalen. Wanneer de grootte van de deeltjes bij de backflush kleiner is zou dit een indicatie kunnen zijn voor porieverstopping. Wanneer de deeltjes even groot zijn zou dit kunnen betekenen dat de koek op het membraan door de BF veel effectiever verwijderd wordt dan door een FF. Mogelijk komen er zelfs nauwelijks deeltjes tijdens een BF mee. Dan zou er sprake kunnen zijn van adsorptie van zouten in het membraan. De zouten komen dan met de BF mee.

6.10 CONCLUSIES

- Er is een scalingsmodel opgesteld en er treedt scaling van CaCO_3 op. Deze scaling vindt plaats in de waterfase op kernen die aanwezig zijn in de concentraatstroom en mogelijk op de koek vlak boven het membraan. Dit resultaat is zeer verrassend aangezien over het algemeen wordt aangenomen dat de scaling plaatsvindt op het membraan. Daarnaast wordt BaSO_4 gezien als het zout met de hoogste potentie voor scaling [Boerlage, 2001].
- De weerstandstijging door toename van het osmotisch drukverschil is bij capillaire nanofiltratie significant. Bij lage drukken zelfs maatgevend.
- Voor lage drukken geeft het model een overschatting van het osmotisch drukverschil. Onzekerheden als retentie en inductietijd hebben hier een grote invloed op.
- De bepaling van de vervuilingcomponent van de weerstand met behulp van MFI-NF, lijkt met de gebruikte proefopstelling niet direct mogelijk. Door een MFI-NF opstelling crossflow te bedrijven of door metingen in het concentraat is de vervuiling mogelijk wel te bepalen.



7 HAALBAARHEIDSSTUDIE

7.1 AANNAMES

Enkele van de belangrijkste aannames voor de te gebruiken installatie worden hier behandeld.

- De kosten worden bepaald voor een installatie die 40 weken per jaar in bedrijf is.
- De te ontwerpen installatie heeft een capaciteit van 100 m³/dag (gemiddelde grootte voor tuinbouw).
- Als maximale concentratie voor natrium in het gietwater wordt 3 mmol/l (3*23 = 69 mg/l) aangehouden (zie Hoofdstuk 2, Glastuinbouw). Deze concentratie wordt in een ontwerp, gebaseerd op de proefinstallatie in dit onderzoek, niet overschreden. Er is zelfs nog enige ruimte over voor recirculatie. Aangezien de wetgeving op het gebied van de recirculatie, in geval er geen gebruik gemaakt meer mag worden van grondwater, nog niet beschikbaar is, wordt aangenomen dat de kwaliteit van het permeaat aan de eisen voldoet.
- Voor kostenbepaling wordt gebruik gemaakt van gegevens aanwezig bij Hatendoer.
- De kosten voor de chemische reiniging van UF/RO variant liggen 5x hoger dan de cNF variant (chemische reiniging UF/RO: 1x per 1 dag en cNF: 1 x per week). Dit is een zeer voorzichtige schatting. Bij toepassing van een backflush zullen de kosten van chemische reiniging voor cNF nog meer afnemen.

7.2 ONTWERP

7.2.1 ONTWERPGRONDSLAGEN

In deze paragraaf is naar aanleiding van de proefresultaten (Hoofdstuk 5 Proefonderzoek) een bedrijfsinstelling bepaald voor een praktijk nanofiltratie-installatie.

Er is een ontwerp gemaakt voor een nanofiltratie-installatie met een gemiddelde capaciteit van 100 m³/dag (= 4,2 m³/h). In overleg met Hatendoer is besloten om een installatie te ontwerpen die bedreven wordt bij een flux van 15 l/m².h. Er is voor deze flux gekozen omdat uit de proeven bleek dat een lage flux (t.o.v. een flux van 22,5 l/m².h aangegeven door leverancier) een gunstige invloed heeft op de reinigbaarheid van het membraan. Door deze goede reinigbaarheid is er weinig intensieve reiniging noodzakelijk (chemicaliën). Dit resulteert in een installatie waar voor de tuinder 'weinig omkijken naar is'. Bij nog lagere fluxen wordt het aantal benodigde membranen voor de installatie echter steeds groter en wordt er geen compacte en goedkope installatie aangeboden.

Daarnaast zou het osmotisch drukverschil behoorlijk kunnen oplopen, wanneer de bij hoofdstuk 6 geconstateerde 'scaling op de koek' niet optreedt. Bij lage fluxen (lage drukken) zou dit kunnen resulteren in het afnemen van de productie of het onnodig toenemen van de voedingsdruk.

Voor intensieve reiniging wordt nog geen keuze gemaakt tussen backflush of chemische reiniging. Beide reinigingsmethode worden in het ontwerp meegenomen. In de kostenbepaling wordt dan een aanname gedaan voor de kosten van de chemische reiniging, aangezien daar nog geen proeven mee gedaan zijn. Deze schatting is gebaseerd op ervaringen van Hatenboer. De toepassing van backflush is niet meegenomen in de kostenbepaling, omdat hier nog verder onderzoek naar verricht moet worden.

Als recirculatiesnelheid wordt 0,5 m/s aangenomen. Uit de proeven blijkt niet dat een hogere snelheid een merkbaar effect resulteert. De stroming is bij snelheden tot 2 m/s niet turbulent. Bij hogere snelheden zal de stroming wel turbulent zijn. Hier is echter geen onderzoek naar gedaan omdat dit zou resulteren in een zeer groot energie verbruik (hoge capaciteit pomp)

Voor de membranen wordt gekozen voor de X-flow membranen in die ook gebruikt zijn in de proefopstelling (zie Bijlage III). Deze membranen zitten in S-225 FSFC modules (zie Bijlage VI). Tijdens de proeven is niet gebleken dat de AirFlush reiniging betere resultaten geeft dan een forward flush. Toch wordt voor de reiniging in het ontwerp een AirFlush gekozen. De toepassing van deze reiniging heeft in andere projecten wel goede resultaten laten zien en de kosten voor het aanbrengen van de benodigde apparatuur wordt niet al te hoog geschat. Daarnaast kan een AF mogelijk zorgen dat de reinigingstijden korter worden bij een gelijk resultaat en dus zorgen voor een waterbesparing. Later onderzoek zal moeten uitwijzen of AirFlush bijdraagt aan de reiniging. Tijdens de AirFlush wordt het systeem enkele malen ververs met behulp van de forward flush-pomp.

De EGV van het productwater in de te ontwerpen installatie zal aan de hoge kant liggen 300-400 $\mu\text{S}/\text{cm}$. De recirculatie van gietwater zal dan ook niet zo groot kunnen zijn als bij de huidige situatie. Door het gebruik van open capillaire RO-membranen zou de EGV eventueel teruggedrongen worden. Omdat de wetgeving op het gebied van recirculatie nog niet bekend is, wordt de hogere EGV voorlopig niet als een bezwaar gezien. De natrium concentratie van het permeaat (ongeveer 24 mg/l) is 3x lager dan de maximum toelaatbare concentratie.

7.2.2 ONTWERP

Aantal modules

De gekozen modules hebben een oppervlakte van 20 m². Bij een flux van 15 l/m².h betekent dat een debiet van 0.3 m³/h. Voor een installatie met een capaciteit van 100 m³/dag (=4,2 m³/h) betekent dit dat er 4,2/0,3 = 14 modules nodig.

Recirculatiepompen

Voor een recirculatiesnelheid van 0,5 m/s is een recirculatie debiet nodig van $19,0 \cdot v = 19,0 \cdot 0,5 = 9,5 \text{ m}^3/\text{h}$ per module (19,0*v volgt rechtstreeks uit gegeven van X-flow, zie Bijlage VI) Het totale recirculatie debiet bedraagt dan $14 \cdot 9,5 = 133 \text{ m}^3/\text{h}$. Omdat bij een van de grootste pompen beschikbaar voor een kleinschalig systeem de maximale capaciteit ongeveer 100 m³/h is, is er gekozen om de recirculatie te laten verzorgen door 2 pompen. Zo ontstaan er 2 blokken van 7 modules, ieder met 1 recirculatiepomp. De pomp moet een debiet verpompen van 66,5 m³/h. Er wordt gekozen voor een Grundfos CRN90.1-1. Deze pompen beschikken over een overcapaciteit die aangewend kan worden voor de Circulation Flush. Bij de CF dient de stroomsnelheid namelijk hoger te zijn dan de recirculatiesnelheid. Voor deze snelheid wordt 0,8 m/s aangehouden. Het debiet per module bedraagt dan 15,5 m³/h. De pomp dient dus frequentieregeld te zijn.

Voedingspomp

De voedingspomp bedient beide 'stacks' van 7 modules. Het totale debiet voor de pomp bedraagt dus 4,2 m³/h. De voedingsdrukken zullen tussen de 1 en 4 bar liggen. Bij deze gegevens wordt gekozen voor een voedingspomp van het type CRN 5.9.

Forward flush-pomp

Voor de reiniging wordt aangenomen dat in een reinigingstijd (FF+AF) van maximaal 90 sec het systeemvolume 3 keer ververs wordt.

Er wordt nu eerst een aanname gedaan voor het systeemvolume:

De inhoud van een module kan bepaald worden op 8 liter. Voor de lengte van het leidingwerk wordt voor iedere stack 5 meter aangenomen bij een binnendiameter van 90 mm. Het totaalvolume van het systeem wordt hiermee: $2 \cdot 7 \cdot 8l + 2 \cdot 60l = 232$ liter (0,23 m³).

Er wordt gekozen voor een pomp van het type CRN32.1. Bij 30 m³/h kost het 3 keer verversen van het systeemvolume $3 \cdot 0,23/30 = 0,023$ h = 83 seconden.

Omdat het verschil in debieten tussen FF en voeding zo groot is, is er gekozen voor de hier beschreven optie van een aparte FF-pomp. Het is mogelijk door verdere optimalisatie telkens maar 1 of 2 modules de reinigen terwijl de ander gewoon in bedrijf zijn. Dit zou betekenen dat er een kleinere pomp gebruikt kan worden.

Back flushpomp

Hoewel voor de procesvoering nog niet gerekend is op de BF, wordt de installatie wel al ontworpen met een BF-inrichting. Voor de BF wordt een aanname voor de benodigde pomp gedaan, aangezien de testresultaten hier op toeval berusten en er geen aanvullend onderzoek naar gedaan is. Aangenomen wordt dat voor de backflush geen hoge stroomsnelheden door het membraan nodig en wenselijk zijn. Er wordt gekozen voor een debiet van ongeveer 2 m³/h per module. Er wordt gekozen voor een pomp van het type CRN32.1. Eventueel kan de FF-pomp ook gebruikt worden als BF-pomp.

Leidingen

Voor de leidingen wordt aangenomen dat de snelheid in de leiding niet hoger mag zijn dan ongeveer 1,5 m/s omdat anders het drukverlies in de leidingen te groot wordt. Deze eis levert, samen met de debieten, de diameters voor de leidingen. Bij het berekenen van de diameters is gebruik gemaakt van een Excel-sheet die bij een gegeven debiet voor alle standaard diameters de bijhorende stroomsnelheden bepaald. De diameters zijn terug te vinden in Bijlage V Ontwerp. Voor de recirculatieleiding is een diameter aangehouden die bepaald is met het recirculatie-debiet. Voor de circulation flush worden hogere snelheden toegestaan.

Overigen

Naast de backflush reiniging behoort een chemische reiniging tot de mogelijkheden. Het gebruik hiervan wordt tot een minimum beperkt.

Om de TMD te bepalen zijn er twee drukmeters nodig. In iedere leiding bevindt zich een flowmeter, behalve in de voedingsleiding omdat daar het debiet gelijk is aan het debiet in de permeaatleiding. In de permeaatleiding bevindt zich verder een EGV-meter. De temperatuurmeter bevindt zich in de voedingsleiding zo dicht mogelijk bij de membranen. Het afsluiten en openen van de verschillende leidingen tijdens reinigings- en productiefase gebeurt met automatische kleppen. Achter de backflush- en forward flushpomp bevinden zich membraankleppen om de verschillende debieten enigszins te kunnen regelen.

Het permeaat wordt opgevangen in een buffertank met een inhoud van 1 m³. Vandaar wordt het permeaat naar een voorraad silo gepompt.

Als laatste is er een voorziening nodig die de perslucht levert voor de AirFlush.

Ontwerpschetsen

Zie voor enkele ontwerpschetsen en een grove bepaling van de afmetingen van de installatie zie Bijlage V.

7.3 KOSTEN

De exploitatiekosten voor de behandeling van slootwater met behulp van cNF-installatie met een capaciteit van 100 m³/dag worden vergeleken met de exploitatiekosten van het alternatief: UF gevolgd door RO en met de huidige situatie: grondwater+RO. Verwacht wordt dat de kosten hoger zullen uitvallen dan de huidige kosten voor de zuivering van het grondwater. Grondwater is veel schoner en de zuivering met behulp RO is dan ook een goedkoop en stabiel systeem. De verontreinigingen in oppervlaktewater zijn te groot om dit water gelijk te behandelen met een RO.

Naast de UF+RO zou een ander alternatief kunnen zijn om gebruik te maken van leidingwater als voeding van de RO.

7.3.1 KOSTEN BEPALING

Berekening

Voor de kostenraming is gebruik gemaakt van programma's beschikbaar gesteld door Hatenboer. Eerst is aan de hand van het hierboven beschreven ontwerp een bepaling gemaakt van de investeringskosten voor een cNF installatie. Vervolgens is aan de hand van aannames voor energiekosten, rente, en afschrijving membranen, installatie en pompen een berekening uitgevoerd voor de exploitatiekosten in euro's per m³ permeaat.

Voor de de kostenraming voor UF+RO is ook gebruik gemaakt van de ervaring die bij Hatenboer aanwezig is. Bestaande kostenbepalingen voor een RO installatie op grondwater en een UF+RO op oppervlaktewater zijn omgerekend naar een installatie met een capaciteit van 100 m³/dag. De volgende waarden gelden voor de capillaire nanofiltratie. In de tabel worden ze vergeleken met de parameters van de huidige watervoorziening (grondwater + RO) en van het alternatief (oppervlaktewater + UF + RO).

Tabel 7.1: parameters kostenraming

		opp.water + cNF	grondwater + RO	opp. water + UF+RO
Algemene gegevens				
Voedingswater temp	°C	12	12	12
Total dissolved solids	mg/l	800	400	800
Electriciteits kosten	€/kWh ⁻¹	0.07	0.07	0.07
Rente	%	6	6	6
Afschrijving installatie	1/jaar	0,10	0,10	0,10
Afschrijving membranen	1/jaar	0,05	0,05	0,05
Technische gegevens				
Recovery	%	80	50	70
TMD	bar	3	15	14
Efficiency pompen	%	70	70	70

Met behulp van de verschillende spreadsheets en na omrekenen van de bestaande kostenramingen voor de alternatieven ontstaat de volgende vergelijking tussen de kosten voor cNF, de huidige situatie en het alternatief voor de cNF.

Tabel 7.2: Calculation costs per m³

	cNF	UF+RO	Huidig	leidingwater+RO
Productie	kosten	kosten	kosten	kosten
Weken	€/m ³	€/m ³	€/m ³	€/m ³
	40	0,87	0,70	0,25
				1,25

Uit de tabel blijkt dat de cNF duurder is per m³ permeaat dan de UF+RO variant.

Uit de tabel blijkt verder ook de kosten weergegeven voor een alternatief waarbij leidingwater dient als voedingswater voor de RO. Hierbij wordt de kostprijs van het leidingwater geschat op €1,-. Het mag duidelijk zijn dat dit alternatief meteen afvalt, omdat het te duur is.

7.4 CONCLUSIES

De kosten per m³ permeaat zijn voor cNF €0,17 hoger dan voor de al bestaande installaties UF+RO. Het lijkt dus vooralsnog niet rendabel om cNF (bij een flux van 15l/m².h) in productie te nemen. Het grote verschil in kostprijs is echter te verklaren door de voorzichtige inschatting van het chemicaliëngebruik, de hogere membraanprijs voor de nanofiltratiemembranen en door de wens het cNF proces te bedrijven bij een lage flux (resultaat proeven). Bij hogere fluxen zullen al snel minder membranen nodig zijn en kan het cNF proces wedijveren met de UF+RO. De eerdere in dit verslag beschreven voordelen van de lagere fluxen zullen dan echter wegvallen.

7.4.1 AANTAL MEMBRAANMODULES

Om een idee te krijgen wat de flux moet zijn waarbij cNF concurrerend is met het UF+RO alternatief is een globale schatting gemaakt van de kosten bij hogere fluxen. Hierbij is alleen de membraanprijs in de berekening aangepast, omdat die de meeste invloed heeft op de prijs. De kosten die veranderen omdat er minder leiding en pompen nodig zijn worden aangenomen opgeheven te worden door het feit dat die leidingen en pompen dan groter dienen te zijn.

Bij een 'conventionele' flux van 22,5 l/m².h (10 membranen) (maximale bedrijfsflux volgens X-flow) worden de kosten voor de cNF: 0,71 €/m³ en bij een flux van 30 l/m².h (maximale flux, 7 membranen) bedragen de kosten: 0,59 €/m³. Deze kosten gelden wanneer de installatie 40 weken per jaar in productie is.

7.4.2 TOEKOMST

Het concept voor cNF bij lagere fluxen is in de toekomst echter eventueel wel haalbaar. De ontwikkeling van de nanofiltratiemembranen zal zich dan door moeten zetten zodat de kostprijs van de membranen gelijk komen aan de kosten voor de ultrafiltratiemembranen (productieproces verschilt niet wezenlijk veel van elkaar). Op dit moment ligt de prijs van de UF-membranen aanzienlijk lager (€1600,- tegen €3650,- voor NF-membranen) door het grotere gebruik van de UF-membranen. Bij een membraanprijs van €2500,- bedraagt de kostprijs bij een 40 weken productie 0.69 €/m³ en is cNF dus concurrerend met UF/RO

7.4.3 AANBEVELING

De prijs van de NF membranen zal mogelijk dalen als er een grotere vraag naar de membranen komt. De voordelen van het proces zullen dus nog nader onderzocht moeten worden. Dit onderzoek kan daar een aanzet toe zijn, de resultaten van de eenstaps-cNF zijn bemoedigend. De potentie is er zeker aangezien de prijs van de cNF membranen niet eens tot het punt van de UF membranen hoeft te zakken. Mogelijkerwijs draait daarnaast het proces bij hogere fluxen ook even goed als de UF+RO-variant kan de cNF dus al eerder concurrerend zijn.

Daarnaast is het van belang de mogelijkheden van de backflush te onderzoeken. Op de meeste cNF-installatie is er geen backflush mogelijkheid aanwezig. Dit onderzoek heeft echter aangetoond dat de resultaten van een backflush zeer positief kunnen zijn. Aangezien de het uitvoeren van een BF niet is meegenomen bij de kostenbepaling kan dit bijdragen in een zeer aanzienlijke besparing op de reinigingskosten.

8 CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

8.1 CONCLUSIES

Proefonderzoek

- De capillaire nanofiltratie presteert goed. De fluxdaling gedurende de proefperiode is gering. Daarnaast is de kwaliteit van het productwater goed genoeg om te gebruiken als gietwater.
- Backflush is een effectieve reinigingsmethode voor de gebruikte membranen.
- Lagere fluxen leiden tot een geringere blijvende vervuiling en dus tot een geringere fluxdaling. Dit leidt tot een stabiel proces, met minder frequente reinigingen.

Weerstandopbouw

- Er is een scalingsmodel opgesteld en er treedt scaling van CaCO_3 op. Deze scaling vindt plaats in de waterfase op kernen die aanwezig zijn in de concentraatstroom of op de koek vlak boven het membraan.
- De weerstandstijging door toename van het osmotisch drukverschil is bij capillaire nanofiltratie significant. Bij lage drukken zelfs maatgevend.
- Voor lage drukken geeft het model een overschatting van het osmotisch drukverschil. Onzekerheden als retentie en inductietijd hebben hier een grote invloed op.
- Een crossflow bedreven MFI-NF opstelling, aangevuld metingen in het concentraat, lijkt een veelbelovende methode om de vervuiling te bepalen.

Haalbaarheid

- De kosten per m^3 geproduceerd water bij gebruik van capillaire nanofiltratie bij 'lage fluxen' ($15 \text{ l/m}^2\cdot\text{h}$) zijn hoger dan bij gebruik van de 'conventionele' techniek: ultrafiltratie gevolgd door reverse osmosis. Bij 'conventionele' fluxen ($20 \text{ l/m}^2\cdot\text{h}$) zijn de kosten vergelijkbaar.
- Bij een daling van de prijs voor cNF membranen kan de techniek concurrerend zijn.

8.2 AANBEVELINGEN

Weerstandopbouw

- Onderzoeken van onzekerheden die het verloop van het osmotische drukverschil beïnvloeden, door:
 1. het bepalen van de retenties o.a. door het in rekening brengen van de zoutflux,
 2. het bepalen van het effect van de inductietijd (tijd voordat zouten ook daadwerkelijk neerslaan). Hiermee wordt onderzocht of de looptijd van de proef van invloed kan zijn op het verloop van het osmotische drukverschil.
- Uitgebreide metingen van vervuiling in de concentraatstroom of uitvoeren van een MFI-NF in crossflow om bepaling te geven van de weerstand door vervuiling.

Haalbaarheid

- Opzetten van een pilotproefinstallatie om de werking van cNF proces in praktijk aan te tonen. Resultaten gebruiken om de prijs van de membranen omlaag te krijgen. Daarnaast werking AirFlush testen bij kortere reinigingstijden.
- Uitvoeren van backflush op praktijkschaal om veelbelovende werking ervan aan te tonen.
- MFI-NF in crossflow ontwikkelen.

LITERATUUR

- CW Aejelt Averink, **Membraanfiltratie, theorie en modellering**. Afstudeerverslag, februari 1993 TUDelft
- S.F.E. Boerlage, **Scaling and particle fouling in membrane filtration systems**, juni 2001, Wagenigen University/IHE Delft
- J.C. van Dijk, **Membrane Filtration**, dictaat CTgz4470, Augustus 1998, TUDelft
- J.C. van Dijk, J.Q.J.C. Verberk, **Micro- en ultrafiltratie**, diktaat CT4470, september 2000, TUDelft
- J.C. van Dijk, J.Q.J.C. Verberk, **Omgekeerde osmose**, diktaat CT4470, september 2000, TUDelft
- M.J. Glastra, **Membraan (bio) reactoren in de drinkwaterbereiding**, Afstudeerverslag, maart 2001, TUDelft
- P.M.D. Koenders, **Directe nanofiltratie op Twentekanaalwater**, Afstudeerverslag, oktober 2001, TUDelft
- P.J. de Moel, **KIWA Mededeling 63, Ontwatering van drinkwaterslib op slibdroogbedden**, maart 1980
- M. Mulder, **Basic principles of membrane technology**, Second edition, Kluwer, Dordrecht, 1990
- J.W. Post, **Recovery⁺**. Afstudeerverslag, november 2000, TUDelft
- R. Rautenbach, **Membrane processes**, New York: John Wiley & Sons, 1989
- R. Rautenbach, R. Albrecht, **Membrane processes**, p. 80, Aarau, 1994
- **Samenvatting Ruimte maken, ruimte delen**, Vijfde Nota over de Ruimtelijke Ordening, Min. VROM, Rijksplanologische Dienst, februari 2001

Artikelen:

- B. van Efferen, W.G.J. van der Meer, H. Schonewille, **Capillaire nanofiltratie als hoogwaardige techniek voor de productie van industriewater**, Watersymposium 2001, p. 175-186
- H. Nagaoka et al., **Modelling of biofouling bij extracellular polymers in a membrane separation activated sludge system**, Water Science and Technoogy Vol.38, No 4-5, p.497-504, 1998
- J.H. Roorda, **Onderzoek TUDelft - Dead-end ultrafiltratie van rwzi-effluent**, PAO-cursus 'Membraanfiltratie bij waterbehandeling', TUDelft, oktober 2001
- J.C. Schippers, J Verdouw, **The modified fouling index, a method of determining the fouling characteristics of water**, Desalination 32, 1980
- P. Wessels, H. van der Roest, O. Duin, C. Uijterlinde, **Een nieuwe toekomst voor membraanfiltratie bij nazuivering effluent**, H2O nr13, 2000
- G.I.M. Worm, M.M. Nederlof, J.C. van Dijk, **Relation Liquid Velocity/Retention for Capillary Nanofiltration**, TU Delft, 2001

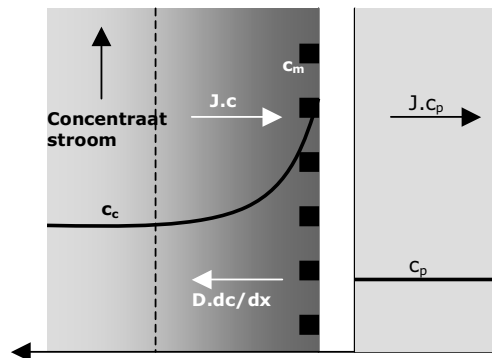
Bijlagen

BIJLAGE I: CONCENTRATIEPOLARISATIE

In deze bijlage wordt allereerst de algemene theorie zoals die beschreven staat in paragraaf 3.7.1, behandeld, echter iets uitgebreider. Vervolgens worden de geldende relaties weergegeven voor de stromingscondities in een tubulair systeem. Deze bijlage is voor een groot deel overgenomen uit *Relation Liquid Velocity/Retention for Capillary Nanofiltration*, [Worm,2001].

A. Algemene theorie

Tijdens de filtratie wordt er een drukverschil aangebracht over het membraan. Water passeert het membraan, terwijl de door convectie meegevoerde opgeloste stoffen in het water voor een deel door het membraan geweerd worden. De door het membraan geweerde stoffen hopen zich op aan het membraanoppervlakte. Dit verschijnsel wordt concentratiepolarisatie genoemd.



Figuur 1: concentratiepolarisatie

De stroming in de nabijheid van het membraanoppervlak is laminair. Door de aanwezigheid van deze laminaire grenslaag is er slechts beperkte uitwisseling van zouten mogelijk tussen deze grenslaag en de concentraatstroom, omdat er geen convectief transport plaats vindt vanuit deze grenslaag terug naar de hoofdstroom. De concentratiepolarisatie, het verschil van de concentraties in het concentraat en aan het membraanoppervlak, veroorzaakt echter wel een diffuus transport van zouten terug naar de hoofdstroom.

Aan de hand van de figuur 1 kan een transportmodel worden opgesteld (1) :

$$-J \cdot c_i(x) + D_i \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} = -J \cdot c_{pi} \quad (1)$$

waarin:

D_i = diffusiecoëfficiënt stof i [m^2/s]

$c_i(x)$ = concentratie stof i op afstand x van het membraan [mg/l]

c_{pi} = concentratie stof i in het permeaat [mg/l]

J = flux [$m^3/m^2 \cdot s$]

Verder geldt voor D_i :

$$D_i = k_i \cdot \delta \quad (2)$$

waarin:

k_i = massatransportcoëfficiënt [m/s]

δ = dikte laminaire grenslaag [m]

Met de randvoorwaarden op $x=0$ en $x=\delta$ kan worden afgeleid dat de concentratiepolarisatie afhankelijk is van de flux J en de massatransportcoëfficiënt k_i :

$$c_i(x=0) = c_{mi}$$

$$c_i(x=\delta) = c_{bi}$$

De algemene oplossing voor (1) wordt daarmee:

$$\left(\frac{c_{mi} - c_{pi}}{c_{ci} - c_{pi}} \right) = \exp \frac{J \cdot \delta}{D_i} = \exp \frac{J}{k_i} \quad (3)$$

waarin:

c_{mi} = concentratie stof i aan het membraan [mg/l]

c_{ci} = concentratie stof i in het concentraat [mg/l]

De concentratiepolarisatie β_i geeft de verhouding weer tussen de concentratie van stof i aan het membraanoppervlak (c_{mi}) en de concentratie in de concentraatstroom (c_{ci}).

$$\beta_i = \frac{c_{mi}}{c_{ci}} \quad (4)$$

waarin:

β = concentratiepolarisatiefactor [-]

Als c_{pi} kan worden verwaarloosd (bij RO) kunnen (3) en (4) gecombineerd worden tot [Rautenbach 1994]:

$$\beta = \exp\left(\frac{J}{k_i}\right) \quad (5)$$

Deze bepaling geeft bij toepassing een kleine overschatting voor β bij cNF, aangezien bij cNF de c_{pi} niet 0 is.

Voor de massatransportcoëfficiënt geldt:

$$k_i = \frac{Sh_i \cdot D_i}{d_h} \quad (6)$$

waarin:

Sh_i = getal van Sherwood voor een stof i [-]

d_h = hydraulische diameter [m]

De verhoogde concentratie van zouten in de grenslaag ten gevolge van de concentratiepolarisatie geeft een hogere osmotische druk.

B: Concentratiepolarisatie capillaire membranen

De dikte van de laminaire grenslaag en daarmee de massatransportcoëfficiënt, is afhankelijk van de hydrodynamica van het systeem. In het algemeen blijkt er relatie (7) te gelden.

$$Sh = \frac{k_i \cdot d_h}{D_i} = 1,62 \cdot \left(\frac{Re \cdot Sc_i \cdot d_h}{l} \right)^{0,33} \quad \text{als } G_z < 0,05 \quad (7)$$

waarin:

- Sh = getal van Sherwood [-]
- Re = getal van Reynolds [-]
- Sc = getal van Schmidt [-]
- G_z = getal van Graetz [-]
- d_h = hydraulische diameter [m]
- l = stroombaanlengte langs membraan [m]

De definities van de dimensieloze kentallen van Reynolds, Schmidt en Graetz in (7) worden gedefinieerd door resp. (8), (9) en (10).

$$Re = \frac{d_h \cdot v}{\nu} \quad (8)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_i} \quad (9)$$

$$G_z = \frac{l \cdot D_i}{d_h^2 \cdot v} \quad (10)$$

waarin:

- v = langsstroomsnelheid [m/s]
- ν = kinematische viscositeit van water [m²/s]

Voor de diffusiecoëfficiënt wordt 1,5·10⁻⁹ m²/s aangenomen (voor een grote groep ionen, zowel eenwaardig als tweewaardig, ligt D tussen 0,5·10⁻⁹ en 2,2·10⁻⁹ m²/s)

Bij een capillair met d_h = 1,5 mm, l = 1,0 m geldt bij een recirculatiesnelheid van 0,5 m/s dat G_z < 0,05. Uit (8), (7) en (9) volgt nu:

$$Sh_i = 1,62 \cdot \left(\frac{\frac{d_h \cdot v}{\nu} \cdot \frac{\nu}{D_i} \cdot d_h}{l} \right)^{0,33} = 1,62 \cdot \left(\frac{d_h^2 \cdot v}{D_i \cdot l} \right)^{0,33} \quad (11)$$

met (6) volgt nu:

$$k_i = 1,62 \cdot \left(\frac{d_h^2 \cdot v}{D_i \cdot l} \right)^{0,33} \cdot \frac{D_i}{d_h} = 1,62 \cdot \left(\frac{v \cdot D_i^2}{l \cdot d_h} \right)^{0,33} \quad (12)$$

Vervolgens kan met (5) β bepaald worden.

Rekenvoorbeeld

Met bovenstaande formules is de β bij een flux van 20 l/m².h ($5,5 \cdot 10^{-6}$ m³/m².h) bepaald.

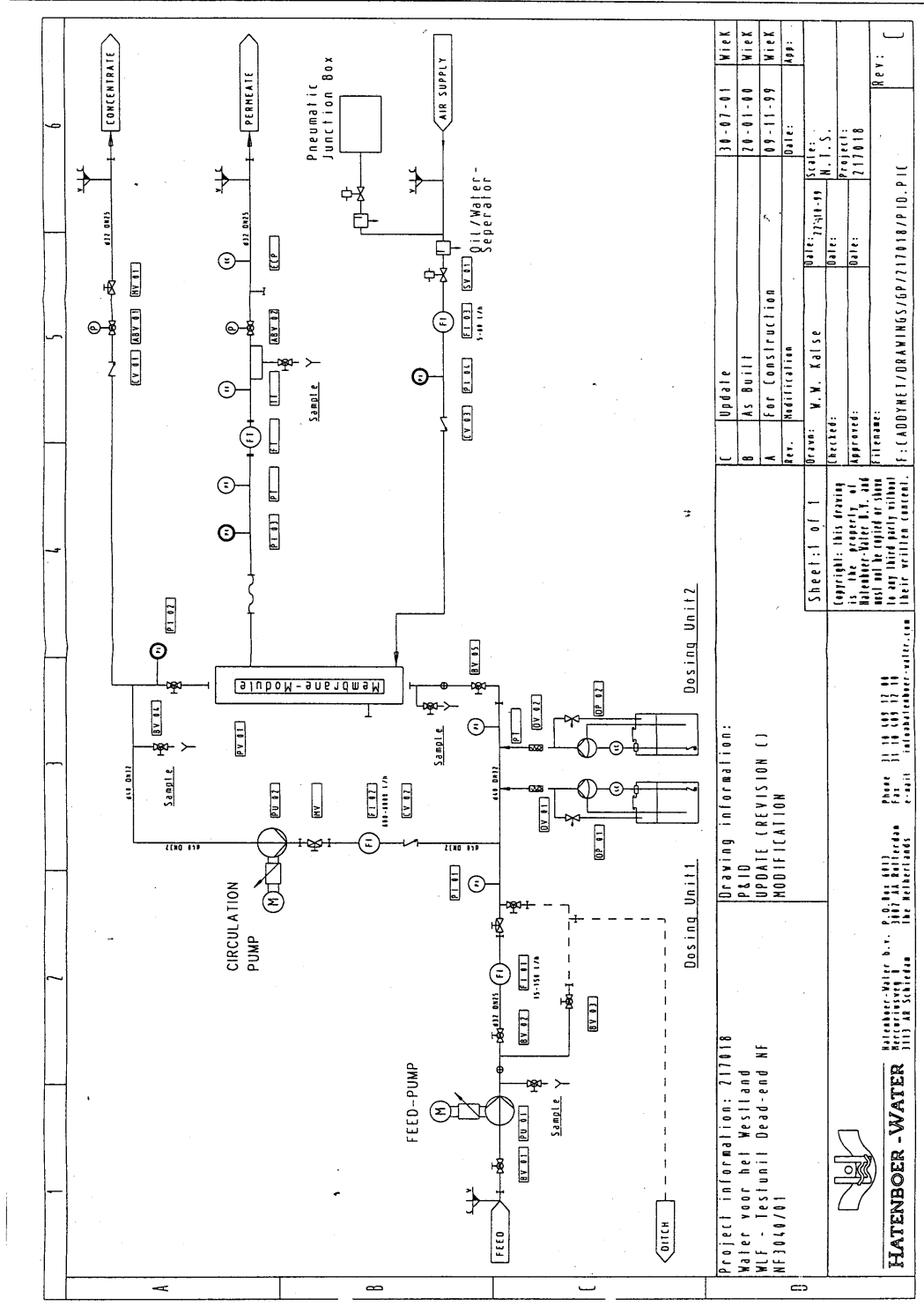
Met $D_i = 1,5 \cdot 10^{-9}$ m²/s, $v = 0,5$ m/s en $d_n = 1,5 \cdot 10^{-3}$ m volgt:

$$k_i = 1,62 \cdot \left(\frac{0,5 \cdot (1,5 \cdot 10^{-9})^2}{1 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3}} \right)^{0,33} = 1,65 \cdot 10^{-5} \Rightarrow \beta = \exp\left(\frac{5,5 \cdot 10^{-6}}{1,65 \cdot 10^{-5}}\right) = 1,39$$

Met dezelfde bepaling geldt voor de fluxen 10 en 5 l/m².h (resp $2,75 \cdot 10^{-6}$ en $1,38 \cdot 10^{-6}$ m³/m².h) een β van resp. 1,14 en 1,07.

Wanneer er rekening gehouden wordt met het feit dat $C_{pi} > 0$ bij cNF mag er aangenomen worden dat de waarden die bepaald zijn in het rekenvoorbeeld te hoog zijn en dat β bij lage fluxen nauwelijks verschilt van 1 en bij hoge fluxen maximaal 1,3 zal bedragen.

BIJLAGE II: PROCESSCHEMA



Project information: 717018 Water voor het Westland WLF - Testunit Dead-end NF NF3040/01		Drawing information: P&ID UPDATE (REVISION () MODIFICATION	
HATENDOER - WATER Hattendoer-Water b.v. 6407 AA Hattendoer 3113 AB Schiedam The Netherlands Phone 31 10 445 17 11 Fax 31 10 445 17 11 e-mail hattendoer-water.com		Sheet: 1 of 1 Copyright: This drawing is the property of Hattendoer-Water b.v. and must not be copied or shown in any third party without their written consent.	
Rev. 1 Date: 30-07-01 Drawn: W. W. Kalse Checked: W. I. S. Approved: [] File name: 717018 Date: 09-11-99 Project: 717018 Date: 20-01-00 App: [] Date: 30-07-01 Rev: []		Rev. 1 Date: 30-07-01 Drawn: W. W. Kalse Checked: W. I. S. Approved: [] File name: 717018 Date: 09-11-99 Project: 717018 Date: 20-01-00 App: [] Date: 30-07-01 Rev: []	

BIJLAGE III: DATASHEETS MEMBRANEN EN MODULES PROEFINSTALLATIE

A: Membranen

INDICATIVE

CAPILLARY NANOFILTRATION MEMBRANE NR 015-500

BASIC CHARACTERISTICS

- Thin film composite capillary NANOfiltration membrane
- Developed especially for the production of process water and drinking water from surface water, industrial waste water and groundwater
- High rejection for bivalent ions and organic molecules with molecular weights above 200 Dalton and low rejection for monovalent ions
- Membrane elements can be backflushed for efficient membrane cleaning !!!

APPLICATIONS

- Whey treatment
- Production of process water from whey permeate
- Treatment of waste streams containing low molecular weight organic compounds
- Concentration and decolourization of textile waste streams
- Colour removal
- Drinking and process water production
- Water softening
- Removal of pesticides and other organic micropollutants
- Removal of bacteria, viruses, spores, etc.

MEMBRANE COMPOSITION

- Membrane material composed of thin film polyamide/polyethersulfone
- Capillary geometry

PERFORMANCE DATA

parameter	unit	NR 015-500	remarks
Clean Water Flux	l/m ² .h.100 kPa	20 ± 2.5	RO-water
Initial flux	l/m ² .h.100 kPa	15 ± 2.5	0.35 w% NaCl at 25°C
Rejection	%	40 ± 10	at 600 kPa and Re=2500
Initial flux	l/m ² .h.100 kPa	12.5 ± 2.5	0.5 w% MgSO ₄ at 25°C
Rejection	%	96 ± 2	at 600 kPa and Re=2500
Transmembrane pressure	kPa	- 100 ...+ 800	
pH		4 - 10	at 25°C
Chlorine exposure		do not expose	
Temperature	°C	1 - 40	
Hydraulic diameter	mm	1.5	

Operation of membranes at any combination of maximum limits of pH, concentration, pressure or temperature, during cleaning or production, will severely influence the membrane lifetime.

0005-N 015-500/XF
(replaces: 9948-N 015-500)

SOLVENT RESISTANCE

Since the resistance of the membrane to solvents strongly depends on the actual process conditions, the indications given below should only be considered as guidelines.

Organic acid	**
Organic esters, ketones	**
Aliphatic alcohols	***
Non-polar aliphatic compounds	***
Aromatic compounds	**
Formaldehyde	**
* = not resistant	**** = 100% resistant

CLEANING

Depending on the nature of the feed solution the following cleaning agents can be chosen:

Chemical	: EDTA	(pH 11 max.)
	: Sodium hydroxide	(pH 11 max.)
	: Nitric acid	(pH 3 min.)
	: Phosphoric acid	(pH 3 min.)
	: Citric acid	
	: Enzymatic compounds	
	: Acid/base treatment	(to be specified)
	: Oxonia 201/AKTIV	(0.1%; max. temp. 25°C)

It is recommended to keep the pH during cleaning between 3 and 10.5 and not to exceed a temperature of 35°C during cleaning and/or disinfection.

If those standard cleaning techniques fail to remove the foulants, more concentrated cleaning solutions can be tried. Please contact X-Flow for recommendations. It has to be stressed, however, that no warranty can be given on the efficiency of any cleaning nor on the membrane performance after such cleaning attempts. Operation of membranes at any combination of maximum limits of pH, concentration, pressure or temperature, during cleaning or production, will severely influence the membrane life. Before using new membranes and after long term storage, we advise to do a cleaning and disinfection run in order to remove residues of conservation agents.

After cleaning we advice to discharge at least 25 litre of permeate per m² of membrane area.

DISINFECTION

Suggested method:

a solution of 0.15% Stafflex 20 (20 ppm active iodine) in water at 25°C during 20 minutes at a pressure not exceeding 5 bar.

Sodium hypochlorite or generally free chlorine has a destructive effect on the membrane and contact should completely be avoided. The use of other oxidants should preferably be avoided.

STORAGE

New membranes can be stored as supplied.

After being used, storage is required in humid environment or in a solution of 250 ppm SPECTRUS NX1164 (BetzDearborn) in water at a temperature of 1 – 35°C.

For more information please write or call to:

X-Flow B.V.
P.O.Box 141
7670 AC VRIEZENVEEN
The Netherlands

Phone: + 31 (0)546 581800
Fax: + 31 (0)546 581818
E-mail: info@xflow.nl
Web site: www.xflow.nl



Note: The information and data contained in this document are based on our general experience and are believed to be correct. They are given in good faith and are intended to provide a guideline for the selection and use of our products. Since the conditions under which our products may be used are beyond our control, this information does not imply any guarantee of final product performance and we cannot accept any liability with respect to the use of our products. The quality of our products is guaranteed under our conditions of sale. Existing industrial property rights must be observed.

0005-N 015-500/XF

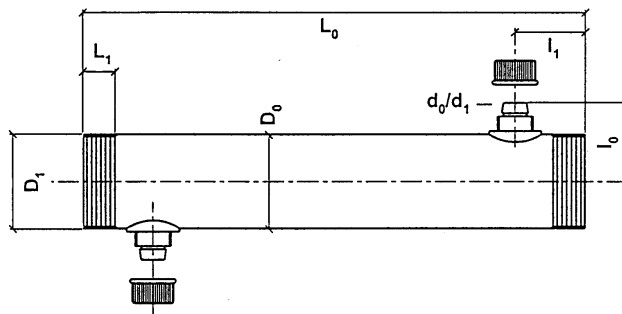
B: Modules

STORK®

Stork Friesland B.V.

1" & 3" SuperFil® MEMBRANE MODULE PVC

Technical data



BASIC CHARACTERISTICS

- module design for easy plant testing and small system design
- compact module construction with minimal dead volume
- no pressure vessel required
- module to be mounted horizontally as well as vertically
- good cleanability
- no risk of contamination of permeate side by feed side solution
- suitable for cross-flow as well as dead-end flow systems
- regular hexagonal packing of the tubular membranes

MODULE SPECIFICATIONS

module type	hydraulic membrane diameter	membr. area	module diameter D_0	module length L_0	feed connection D_1/l_1	permeate connection d_0/d_1	permeate length l_0	permeate position l_1	mass empty / filled
	mm	m ²	mm	mm (±1)	inch / mm	mm	mm	mm (±1)	kg
11PE	0.7	0.36	32	1000	1 / 30	18 / 14	43	61	0.6/1.2
13PE	0.7	3.6	90	1000	3 / 30	26 / 19	75	66	3.1/7.2
11PE	1.5	0.21	32	1000	1 / 30	18 / 14	43	61	0.6/1.2
13PE	1.5	2.1	90	1000	3 / 30	26 / 19	75	66	3.1/7.2

445 capillairen

9946-SMMP/1-3
(replaces: 9833-SMMP/1-3)

MATERIALS OF CONSTRUCTION

- housing : PVC, drinking water quality
- potting : epoxy, food grade
- membrane : see membrane data sheets

CONNECTION SPECIFICATIONS

- (feed side)
- standard DIN connection parts made of PVC or SS (see also data sheet for connection parts)
- (permeate side)
- flexible tube fixed by a PVC screw cap

OPERATING SPECIFICATIONS

module type	hydraulic membrane diameter	maximum feed pressure	maximum permeate pressure	feed-permeate differential pressure	maximum operating temperature
	mm	kPa	kPa	kPa	degC
11PE	0.7	1000 (*)	1000 (*)	-1000 .. +1000 (*)	40 (*)
13PE	0.7	1000 (*)	1000 (*)	-1000 .. +1000 (*)	40 (*)
11PE	1.5	1000 (*)	1000 (*)	-1000 .. +1000 (*)	40 (*)
13PE	1.5	1000 (*)	1000 (*)	-1000 .. +1000 (*)	40 (*)

(*) final maximum operating limits are determined by the lowest values of the membrane and module pressure and temperature specifications (see also membrane data sheet) !

PROCESS CHARACTERISTICS (water, 25 degC)

module type	hydraulic membrane diameter	cross-flow flow rate (*)	pressure-drop across module (laminar flow) (**)	pressure-drop across module (turbulent flow) (**)
	mm	m ³ /h	kPa	kPa
11PE	0.7	0.25 x v	65.3 x L ₀ x v	43.9 x L ₀ x v ^{1.75}
13PE	0.7	2.5 x v	65.3 x L ₀ x v	43.9 x L ₀ x v ^{1.75}
11PE	1.5	0.32 x v	14.2 x L ₀ x v	16.9 x L ₀ x v ^{1.75}
13PE	1.5	3.2 x v	14.2 x L ₀ x v	16.9 x L ₀ x v ^{1.75}

(*) superficial velocity (v) in m/s
 (**) module length (L₀) in m

For more information please write or call to:

Stork Friesland B.V.
 Business Unit Membranes
 P.O. Box 13
 8400 AA GORREDIJK
 The Netherlands

Phone: + 31 (0)513 467777
 Fax: + 31 (0)513 463708
 E-mail: info@friesland.storkgroup.com
 Web site: www.storkfriesland.com



Note: The information and data contained in this document are based on our general experience and are believed to be correct. They are given in good faith and are intended to provide a guideline for the selection and use of our products. Since the conditions under which our products may be used are beyond our control, this information does not imply any guarantee of final product performance and we cannot accept any liability with respect to the use of our products. The quality of our products is guaranteed under our conditions of sale. Existing industrial property rights must be observed.

9946-SMMP/1-3

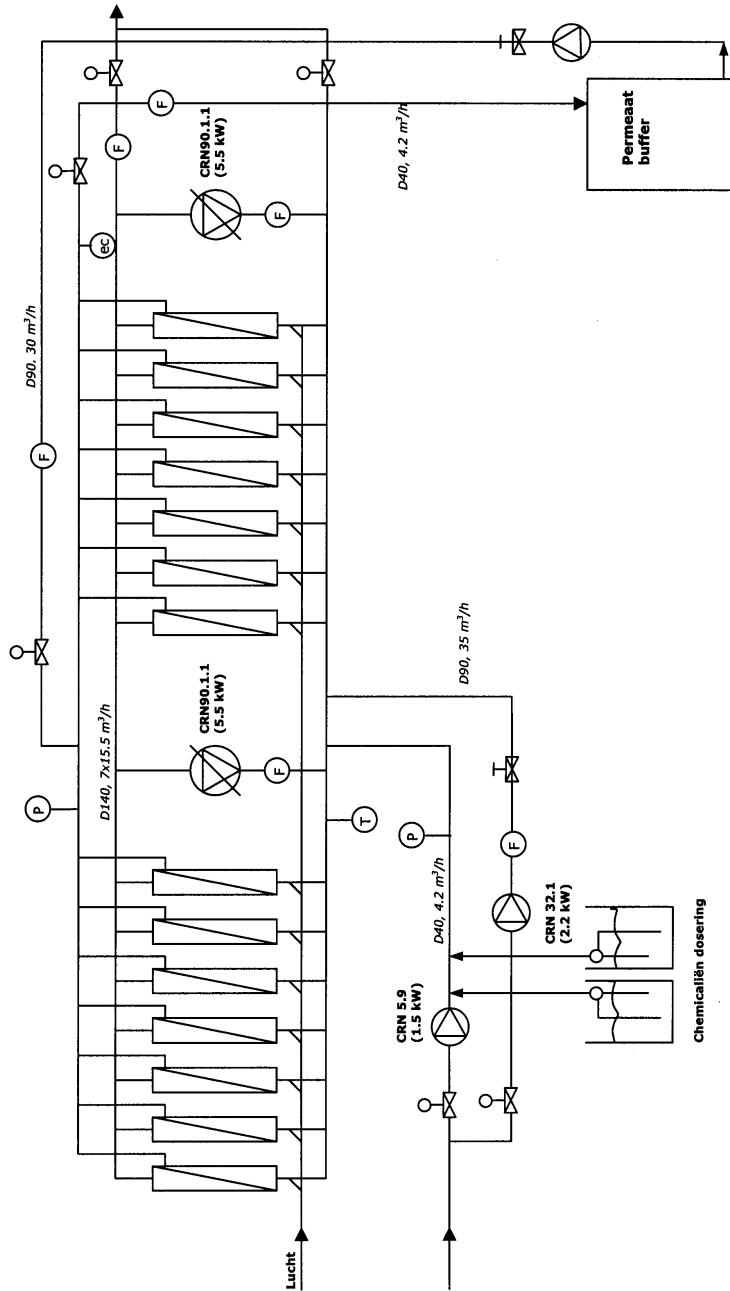
BIJLAGE IV: PROEVENSHEMA

Proef	swf	Datum	Flux (l/m ² .h)	Productie- tijd (min)	Recirc. Snelheid (m/s)	Aan- tal runs	Reiniging
1		3-9	25	10	0.5	6	S1
	1a	3-9					
2		3-9	20	15	0.5	3	S1
	2a	3-9					
3		5-9	15	20	0.5	2	S1
	3a	5-9					
4		5-9	15	20	0.5	8	S1
	4a	5-9					
5		17-9	20	15	0.5	8	S1
	5a	18-9					
6		18-9	20	15	0.5	12	S1
	6a	19-9					
7		19-9	20	30	0.5	1	S1
	7a	24-9					
8		24-9	20	45	0.5	3	S2
	8a	24-9					
9		25-9	20	60	0.5	5	S2
	9a	27-9					
10		27-9	20	60	0.5	4	S1
	10a	28-9					Hierna 4x S1 achtereen
	10b	28-9					
11		28-9	20	15	0.5	1	
	11a	28-9					
	11b	2-10					
12		2-10	25	20	0.5	1	S2
	12a	2-10					
13		2-10	25	20	0.5	1	4x S2
	13a	2-10					
14		3-10	30	tot 10.5 l	0.5	1	S2
	14a	3-10					
15		3-10	20	tot 10.5 l	0.5	1	S2
	15a	3-10					
16		3-10	15	tot 10.5 l	0.5	1	S2
	16a	3-10					
17		3-10	10	tot 10.5 l	0.5	1	S2
	17a	3-10					
18		3-10	5	tot 10.5 l	0.5	1	S2
	18a	3-10					
19		8-10	5	tot 80 l	0.5	1	S2
	19a	8-10					
20		18-10	10	tot 80 l	0.5	1	S2
	20a	18-10					
21		29-10	20	tot 80 l	0.5	1	S2
	21a	29-10					
22		31-10	20	30	0.5	11	S2
	22a	31-10					
	22b	14-11					Bruk 2 capillairen. Tijdens reparatie teruggespoeld

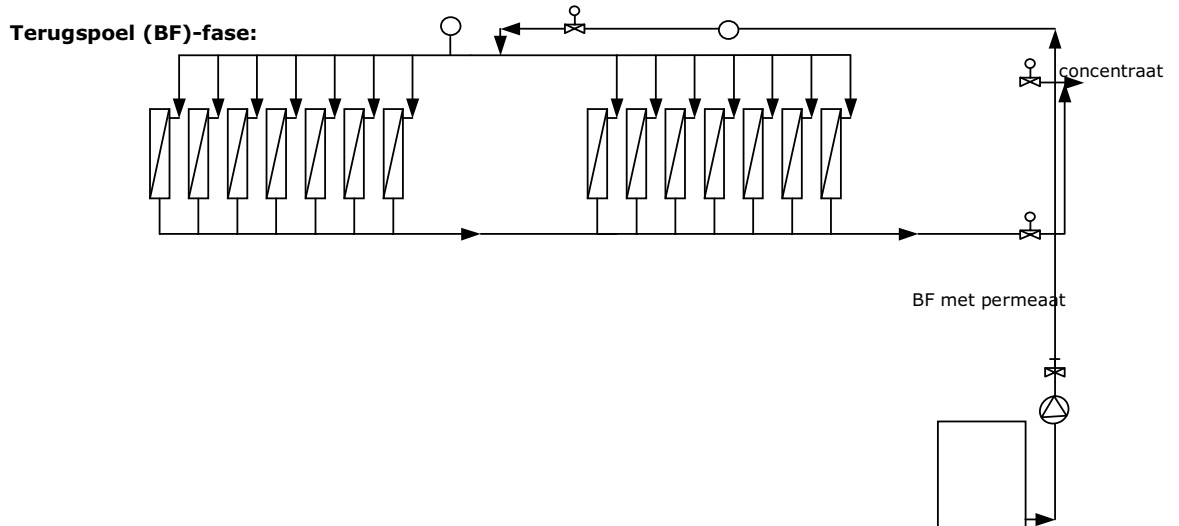
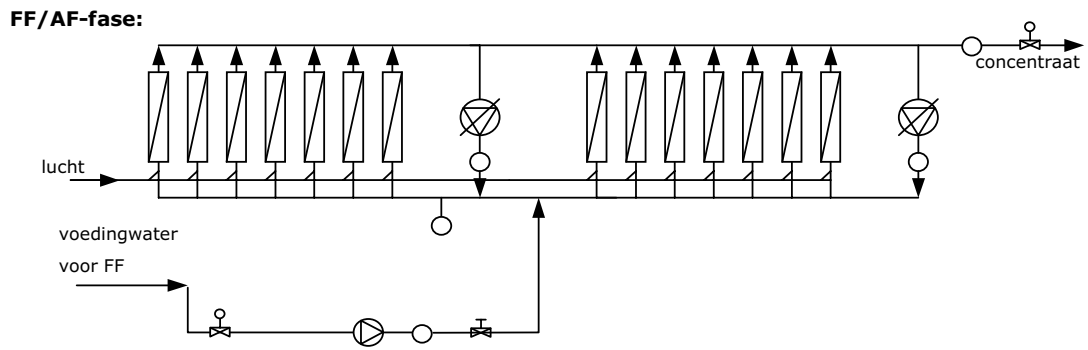
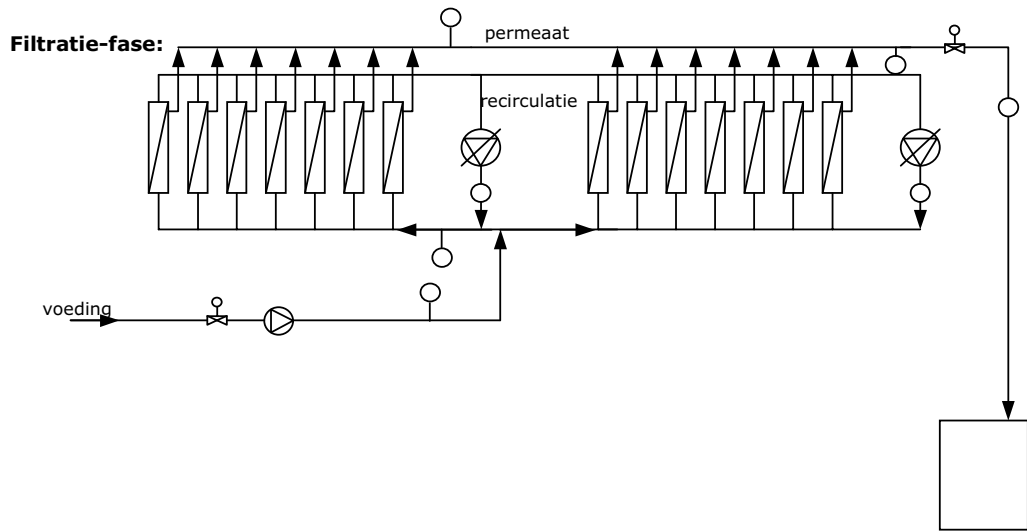
23		14-11	20	30	0.5	10	FF:15s AF:30s CF:15s FF:30s
	23a	15-11					
24		15-11	20	30	1	11	S2
	24a	20-11					
25		20-11	20	30	0.5	13	S2
	25a	21-11					
26		21-11	20	30	1.5	11	S2
	26a	22-11					
27		22-11	20	45	0.5	1	Swf, CF:30s, swf AF: 30s, swf
							Test capillairen. Tijdens test teruggespoeld
	27a	26-11					
28		26-11	20	45	0.5	1	Swf, AF:30s, swf, CF:30s, swf, AF:30s, swf
29		26-11	20	45	0.5	1	swf, CF:30s, swf, AF: 30s, swf
30		27-11 / 4-12	20	30	0.5 1	5,25 dag	FF:15s AF:30s CF:30s FF:15s
31		24-1/ 7-2	15	30	0.5	2we- ken	FF:15s AF:30s CF:30s FF:15s
32		27-3	5	tot 80 l	0.5	1	S2
33		27-3	5	tot 80 l	0.5	1	S2

BIJLAGE V: ONTWERP, PROCESSCHEMA'S + RUIMTEBESLAG

A: Ontwerp



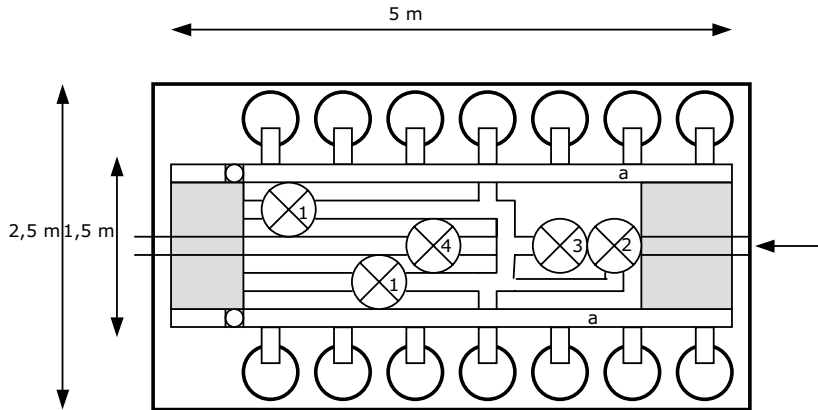
B: Processchema van verschillende fasen



C: Ruimtebeslag

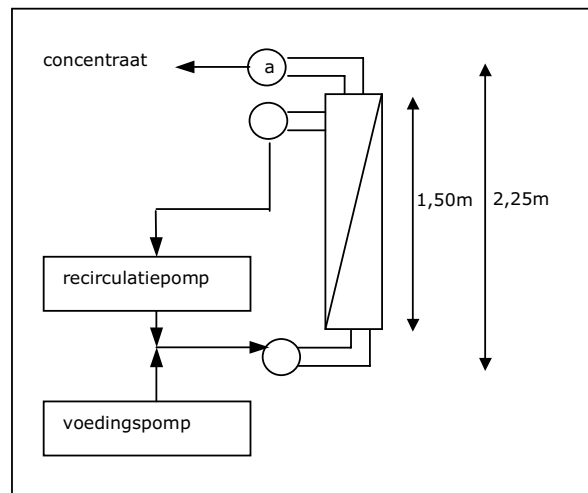
Om inzicht te krijgen in de grootte van de stack is hier beneden een schets gemaakt. Het leidingwerk is slechts schematisch getekend. Veel leidingen worden boven elkaar geplaatst en zijn dus niet te zien in de schets. Binnen in het blok moet er plaats zijn voor 5 pompen: de twee recirculatiepompen, de voedingspomp, de forwardflush pomp en de backflush pomp. Naast de stacks is er ook nog een silo nodig voor het permeaat.

Schematisch bovenaanzicht:



1= recirculatiepomp, 2= voedingspomp, 3= forwardflushpomp, 4= backflushpomp. Deze pompen moeten allemaal midden in de stack passen. De leidingen zijn er zeer schematisch ingetekend. Deze zijn namelijk altijd wel in te passen wanneer de ruimte midden in de stack groot genoeg is. Leiding a is de concentraat leiding na de membranen. eronder liggen ook de aanvoerleiding en de permeaatleiding. De backflush pomp moet aansluiten op de

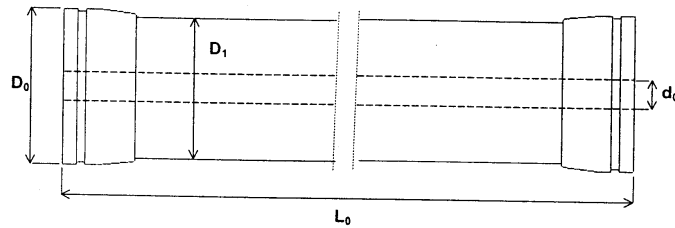
Schematische dwarsdr:



BIJLAGE VI: DATASHEET MODULES ONTWERP



8" CAPFIL MEMBRANE MODULE PVC S-225 FSFC



MODULE SPECIFICATIONS

module type	membrane diameter [mm]	membrane area [m ²]	feed connection D ₀ (*) [mm]	module length L ₀ [mm]	module diameter D ₁ [mm]	permeate connection d ₀ [mm]
S-150 FSFC PVQ	0.8	22	220.0	1024.5	200	42.6
S-150 FSFC PVC	1.5	13	220.0	1024.5	200	42.6
S-225 FSFC PVC	0.8	35	220.0	1537	200	42.6
S-225 FSFC PVC	1.5	20	220.0	1537	200	42.6

(*) groove dimensions are according to the dimensions specified by Victaulics®

MATERIALS OF CONSTRUCTION

- housing : PVC
- flow distributor : polyethersulfone
- potting : epoxy
- membrane : see membrane data sheets

081101

CAPF-AQF-FSFC-PVC-0145

CONNECTION SPECIFICATIONS

- **Feed side**
standard 8" (219.1 mm) Victaulic® clamps (Style 75) with FlushSeal® gaskets
NB. **maximal** internal diameter connection part = 188 mm
- **Permeate side**
Endcap axial, connected with standard 2½" (73.0 mm) Victaulic® clamps (Style 75) with FlushSeal® gaskets
(see also data sheet for connection parts)

OPERATING SPECIFICATIONS

maximum system pressure (*) [kPa]	maximum transmembrane pressure (*) [kPa]	maximum backflush pressure (*) [kPa]	maximum operating temperature (*) [°C]
0 - 20 °C: 600 20 - 40 °C: 300	0 - 40 °C: 300	0 - 20 °C: 300 20 - 40 °C: 150	40 (*)

(*) final maximum operating limits are determined by the lowest values of the membrane and module pressure and temperature specifications (see also membrane data sheet)

- Backwash water should be free of particulates and should be of permeate quality or better.
- Backwash pumps should be made of non-corroding materials: plastic or stainless steel. If compressed air is used to pressurize the backwash water, do not allow a two-phase air/water mixture to enter the module.
- To avoid mechanical damage, do not subject the membrane module or element to sudden temperature changes, particularly decreasing. Do not exceed 40 °C process temperature. Bring the module or element back to ambient operating temperature slowly (typical value 1 °C/min). Failure to adhere to this guideline can result in irreparable damage.

PROCESS CHARACTERISTICS (WATER, 20 °C)

module type	hydraulic membrane diameter [mm]	cross-flow flow rate (*) [m³/h]	pressure-drop across module at 1 m/s [kPa]	pressure-drop across module at 2 m/s [kPa]
S-150 FSFC PSU	0.8	16.8 x v	48	100
S-150 FSFC PSU	1.5	19.0 x v	14	56
S-225 FSFC PVC	0.8	16.8 x v	72	150
S-225 FSFC PVC	1.5	19.0 x v	21	84

(*) - superficial velocity (v) in m/s

For more information please write or call to:

X-Flow B.V.
P.O.Box 141
7670 AC VRIEZENVEEN
The Netherlands

Phone: + 31 (0)546 581800
Fax: + 31 (0)546 581818
E-mail: info@xflow.nl
Web site: www.xflow.nl



Note: The information and data contained in this document are based on our general experience and are believed to be correct. They are given in good faith and are intended to provide a guideline for the selection and use of our products. Since the conditions under which our products may be used are beyond our control, this information does not imply any guarantee of final product performance and we cannot accept any liability with respect to the use of our products. The quality of our products is guaranteed under our conditions of sale. Existing industrial property rights must be observed.



CAPF-AQF-FSFC-PVC-0145