

De toepasbaarheid van de SUR-meting voor ultrafiltratie van rwzi-effluent

Arie Janssen¹ en Jaap van der Graaf²,

^{1,2}Technische Universiteit Delft; ¹Hoogheemraadschap van Rijnland; ² Witteveen+Bos
E-mail: arie.janssen@hotmail.com

Trefwoorden: flux, membraanfiltratie, rwzi-effluent, SUR-meting, TMP, (membraan)vervuiling, weerstand

Het onderzoek naar de toepassing van SUR-metingen ter bepaling van de specifieke filtratieweerstand van rwzi-effluent voor ultrafiltratie richt zich op twee aspecten van (dead-end) ultrafiltratie van rwzi-effluent: voorbehandeling en performance. Voorbehandeling (coagulatie, filtratie, etc.) is gericht op het verbeteren van de initiële filtreerbaarheid van rwzi-effluent. Een goede initiële filtreerbaarheid van rwzi-effluent is een voorwaarde voor een stabiele bedrijfsvoering van ultrafiltratie-installaties. Tijdens het onderzoek zijn verschillende voorbehandelingstechnologieën met elkaar vergeleken en beoordeeld op hun prestatie. Het tweede onderwerp van onderzoek, de performance, heeft betrekking op de relatie tussen de SUR-waarde en de prestatie van ultrafiltratie-installaties. De prestaties van ultrafiltratie installaties die rwzi-effluent zuiveren is afhankelijk van de SUR-waarde. Om te opereren met hogere fluxen (60 – 80 L/m²·h) zijn SUR-waarden kleiner dan 5 · 10¹² m⁻² een voorwaarde voor 'subcritical' proces performance. Wanneer de SUR-waarde rond de 10 · 10¹² m⁻² is dan zijn lager fluxen (40 – 60 L/m²·h) nodig voor 'subcritical' proces performance. Voorzuivering van rwzi-effluent door middel van coagulatie/flocculatie, multimediafilter en granulaire actieve koolfiltratie resulteerde in een kleine afname van de SUR-waarde. Voorzuivering van rwzi-effluent met een 1-STEP® filter resulteerde in een grotere afname van de SUR waarde (SUR ≤ 5 · 10¹² m⁻²) die onafhankelijk was van de initiële SUR-waarde. In tegenstelling tot multimediafiltratie en granulaire actieve koolfiltratie tonen de resultaten van het 1-STEP® filter een significante verwijdering van zowel de fractie 0,1 – 0,2 µm als > 0,45 µm.

Inleiding

Door de verwachte toekomstige lokale en wereldwijde waterschaarste wordt rioolwaterzuiveringsinstallatie (rwzi) effluent steeds vaker beschouwd als een bron voor hergebruiktoepassingen, zoals de industrie en landbouw. Hierbij speelt membraanfiltratie een belangrijke rol. Het onderzoek, beschreven in dit artikel, gaat in op de toepassing van ultrafiltratie voor de nabehandeling van rwzi-effluent. Een beperking van dit proces is het vervuilen van de membranen tijdens het filtreren. Deze vervuiling resulteert in productieverlies en daarom moeten de membranen regelmatig hydraulisch en chemisch gereinigd worden wat onder andere resulteert in een verslechtering van membraaneigenschappen. Om inzicht te verkrijgen in het proces van membraanvervuiling is de Specifieke Ultrafiltratie Weerstand (SUR)-parameter ontwikkeld. De SUR geeft een indicatie van de filtreerbaarheid van rwzi-effluent en wordt op labschaal bepaald gedurende een periode van 30 minuten.

Het onderzoek beschreven in dit artikel richt zich op twee aspecten van (dead-end) ultrafiltratie van rwzi-effluent: voorbehandeling en performance. Voorbehandeling (coagulatie, filtratie, etc.) is gericht op het verbeteren van de initiële filtreerbaarheid van rwzi-effluent. Een goede initiële filtreerbaarheid van rwzi-effluent is een voorwaarde voor een stabiele bedrijfsvoering van ultrafiltratie-installaties. Tijdens het onderzoek zijn verschillende voorbehandelingstechnologieën met elkaar vergeleken en beoordeeld op hun prestatie. Het tweede onderwerp van onderzoek, de performance, heeft betrekking op de relatie tussen de SUR-waarde en de prestatie van ultrafiltratie-installaties. Omdat de performance van ultrafiltratie-installaties afhankelijk is van de filtratie-eigenschappen van rwzi-effluent is onderzocht welk verband deze hebben.

In het eerste deel van dit artikel wordt de achtergrond van membraanvervuiling beschreven en wordt ook uitleg gegeven over meetmethode van de SUR-parameter. Het grootste deel van dit artikel behelst als de eerste de relatie tussen de SUR-waarde en de performance en als tweede het effect van voorbehandeling op de SUR-waarde. Het artikel wordt afgesloten een samenvatting van de conclusies van het onderzoek.

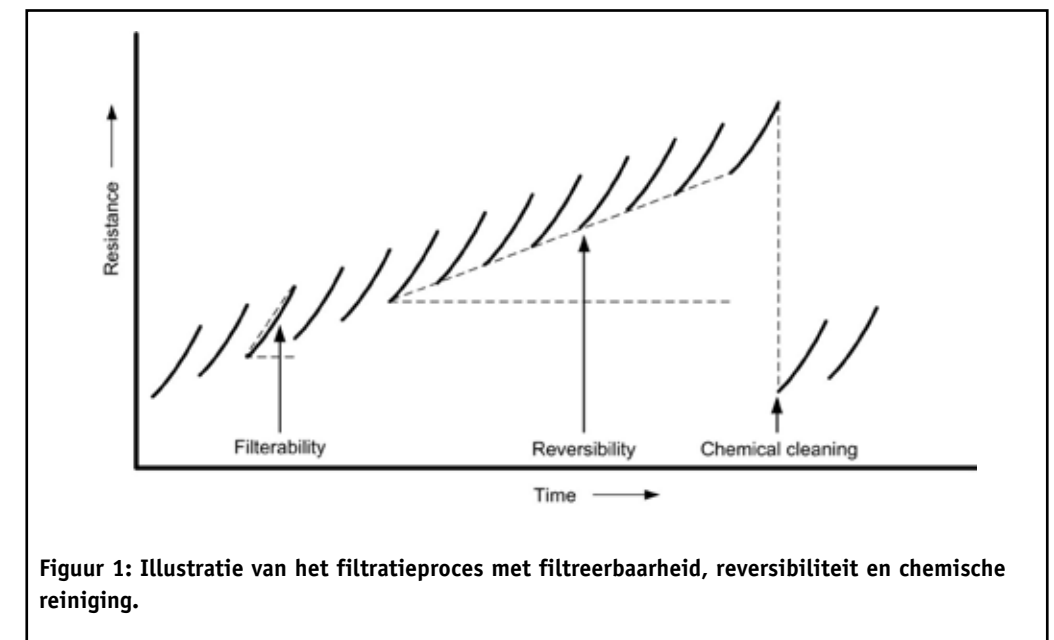
Membranvervuiling

Membranvervuiling kan ruwweg worden onderscheiden in korte en lange termijn vervuiling. De korte termijn vervuiling, ofwel de filtreerbaarheid, is gedefinieerd als weerstandstoename over een filtratieperiode tussen twee hydraulische reinigingen. Een hydraulische reiniging kan op verschillende manieren (back flush, forward flush, air flush, etc.) worden uitgevoerd. In dit artikel is de hydraulische reiniging beperkt tot een back flush. Tijdens een back flush wordt het membraan gedurende enige tijd teruggespoeld om zodoende aanwezige vervuiling op het membraan (hydraulisch) te verwijderen.

De lange termijn vervuiling, ofwel de reversibiliteit, is gedefinieerd als de blijvende weerstand na een hydraulische reiniging. Reversibel is het filtratieproces als de filtratieweerstand na een back flush gelijk is aan de weerstand aan begin van de voorafgaande filtratieperiode. Omgekeerd wordt gesteld dat het filtratieproces volledig irreversibel is, als de filtratieweerstand vlak voor en na een hydraulische reiniging gelijk is.

Voor het verwijderen van irreversibele vervuiling moet chemische reiniging worden toegepast. Tijdens chemische reiniging oxideert de organische verontreiniging (NaOCl of H₂O₂) of lost de verontreinigingen op door de pH aan te passen (HCl of NaOH).

In figuur 1 is het filtratieproces inclusief filtreerbaarheid, reversibiliteit en chemische reiniging geïllustreerd.

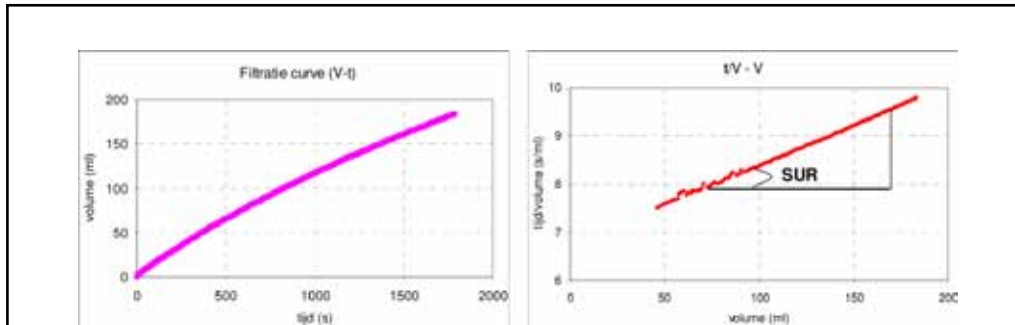


Figuur 1: Illustratie van het filtratieproces met filtreerbaarheid, reversibiliteit en chemische reiniging.

SUR-parameter

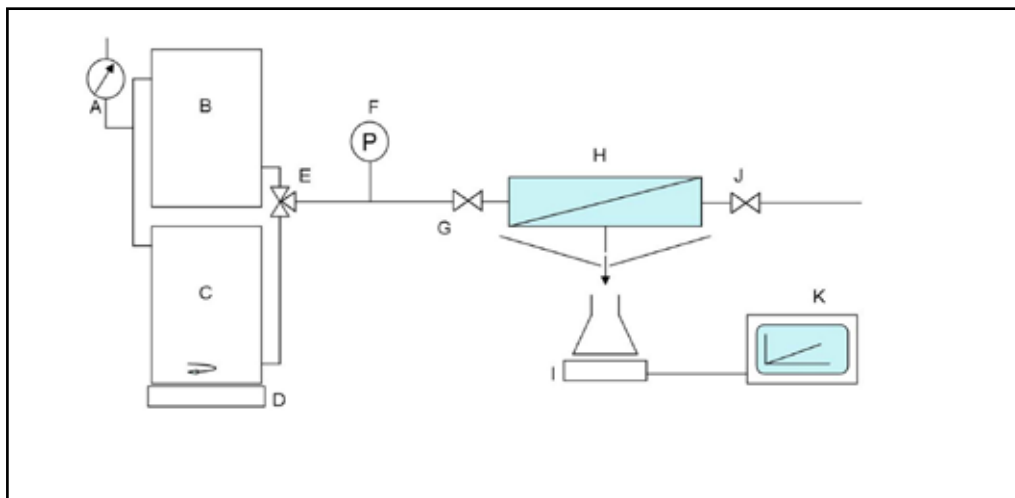
De SUR-parameter is aan de TU Delft door onder anderen Roorda (2004) ontwikkeld om de filtreerbaarheid van rwzi-effluent te karakteriseren. De SUR-parameter gaat uit van koefiltratie als het belangrijkste filtratiemechanisme en is een product van de gemiddelde specifieke koefweerstand en de concentratie deeltjes in het effluent en wordt uitgedrukt als weerstand per meter gefiltreerd water (m⁻²). De SUR

wordt verkregen uit de helling van de gemeten filtratiecurve (figuur 2). Een hoge waarde voor de SUR geeft een snelle membraanvervuiling aan, dat wil zeggen een slechte filtreerbaarheid.



Figuur 2: Bepaling van de SUR uit de filtratiecurve. In de linker figuur is de filtratiecurve weergegeven als volume tegen tijd; in de rechter figuur is de getransformeerde filtratiecurve weergegeven, waaruit de SUR af te leiden is als helling van de curve.

De filtratiecurve zoals weergegeven in figuur 2 wordt gemeten in een testopstelling op laboratoriumschaal. De gebruikte opstelling is weergegeven in figuur 3 en bevat een ultrafiltratie membraan met een membraanoppervlak van circa 10 cm². Het filtratieproces wordt dead-end bedreven bij constante druk (0,5 bar) en een filtratietijd van 30 minuten. Twee drukvaten zijn parallel geplaatst om zo van type voedingswater te kunnen wisselen: gedemineraliseerd water (voor de schoonwaterflux) en het te testen voedingswater (het effluent). De voedingsdruk wordt gemeten met een manometer. De permeaatdruk is gelijk aan de atmosferische druk. Het permeaat wordt opgevangen in een erlenmeyer op een (digitale) massabalans, waarmee de hoeveelheid gefiltreerd water kan worden gemeten als functie van de tijd.



Figuur 3: Schematische laboratoriumopstelling van de SUR-meting met; A drukregelklep, B deminwater vat, C rwzi-effluent vat, D magneetroerder, E driewegklep, F digitale drukmeter, G connector, J schakelklep voor filtratie (cross-flow → dead-end), H membraan module, I massa-balans met Erlenmeyer en K computer met meetprogramma.

Proces performance van ultrafiltratie-installaties

Kwalificatie proces performance

Zoals gezegd is de performance van ultrafiltratie-installaties afhankelijk van filtreerbaarheid van het voedingswater. Roorda (2004) was de eerste die de relatie tussen de flux en SUR-waarde heeft onderzocht en stelde dat SUR-waarden kleiner dan $10 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2}$ nodig zijn voor een stabiele performance bij hoge fluxen ($\geq 100 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$). De definitie van een stabiele performance was echter in het onderzoek van Roorda (2004) onduidelijk en daarom zijn tijdens het onderzoek beschreven in dit artikel nieuwe criteria ontwikkeld. Het ontwikkelen van criteria is echter lastig, omdat in de literatuur geen gestandaardiseerde of algemene criteria zijn te vinden. Om toch een kwalificatie van de performance te kunnen geven, is tijdens het onderzoek de $\Delta R_{\text{max}}/t_{\text{min}}$ geïntroduceerd. Deze parameter, de maximaal toegestane snelheid van de filtratieweerstandstoename ($1/\text{m} \cdot \text{h}$), is vergeleken met de werkelijke snelheid van de filtratieweerstandstoename tussen twee chemische reinigingen. De $\Delta R_{\text{max}}/t_{\text{min}}$ is afgeleid van de datasheet van de membraanleverancier. De maximale theoretische filtratieweerstand ($R_{\text{max,th}}$) is gebaseerd op een transmembraandruk van 1 bar bij een constante flux en temperatuur. Vervolgens is de $R_{\text{max,th}}$ gedeeld door 24 uur wat resulteert in de $\Delta R_{\text{max}}/t_{24\text{h}}$. Deze berekende maximale filtratieweerstandstoename impliceert een chemisch reinigings interval van 24 uur. Deze keuze is arbitrair maar ook toegepast door te Poele (2005) bij vergelijkbare experimenten.

Om het ultrafiltratieproces te kwalificeren, is de theoretische $\Delta R_{\text{max}}/t_{24\text{h}}$ waarde vergeleken met actuele snelheid van de filtratieweerstandstoename tussen twee chemische reinigingen ($\Delta R/\Delta t$). Deze vergelijking resulteert in drie categorieën van performance: sub critical, critical and super critical. 'Sub critical' performance betekent dat het filtratieproces stabiel en 'super critical' houdt een instabiel proces in. 'Critical' performance, de middencategorie, betekent dat de performance zowel 'sub' als 'super critical' kan zijn. In deze categorie is de performance afhankelijk van externe factoren als de efficiëntie van chemische reinigingen en conditie van membranen.

In tabel 1 is een overzicht gegeven van de kwalificatie van het ultrafiltratieproces.

Tabel 1: Kwalificatie van het ultrafiltratieproces gebaseerd op de $\Delta R_{\text{max}}/t_{24\text{h}}$ en $\Delta R/\Delta t$ waarden.

| Qualification process performance | Value |
|-----------------------------------|---|
| Sub critical | $\Delta R_{\text{max}}/t_{24\text{h}} > \Delta R/\Delta t$ |
| Critical | $\Delta R_{\text{max}}/t_{24\text{h}} \sim \Delta R/\Delta t$ |
| Super critical | $\Delta R_{\text{max}}/t_{24\text{h}} < \Delta R/\Delta t$ |

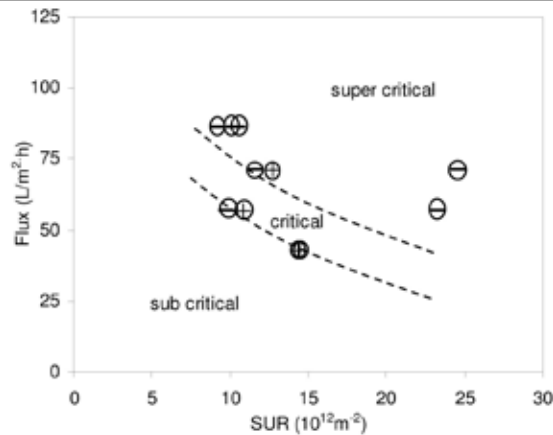
SUR versus flux

De resultaten van Roorda (2004) zijn deels bevestigd tijdens het onderzoek. In tegenstelling tot Roorda (2004) werd tijdens dit onderzoek vastgesteld dat significant lagere SUR-waarden ($< 5 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2}$) nodig zijn voor een 'sub critical' proces performance. Bij deze SUR-waarde is het ook mogelijk om een flux van $60 - 80 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ te bereiken. Wanneer de SUR-waarde echter hoger wordt ($10 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2}$) dan daalt de operationele tot $40 - 60 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ voor '(sub)critical' procesperformance. Bij dezelfde SUR-waarde ($10 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2}$) behaalde Roorda (2004) een significant hogere flux ($100 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$), maar zoals gezegd zijn de gebruikte criteria hiervoor discutabel.

In figuur 4 (operationeel venster) en tabel 2 zijn de waarnemingen zoals hierboven beschreven gepresenteerd en geïllustreerd. Dit figuur laat de relatie zien tussen de flux en de SUR-waarde van het voedingswater. De + symbolen illustreren een 'subcritical' performance bij de gegeven SUR-waarde en flux, terwijl de - symbolen een 'supercritical' performance aangeven. Uit de figuur blijkt dat bij hoge SUR-waarden ($> 20 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2}$)

Tabel 2: De SUR-waarde van voedingswater versus de operationele flux.

| SUR feedwater (10^{12} m^{-2}) | Flux ($\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) |
|--|---|
| ≤ 5 | 60 – 80 |
| 5 – 10 | 40 – 60 |
| 10 – 15 | 20 – 40 |
| ≥ 15 | ≤ 20 |



Figuur 4: Operationeel procesvenster.

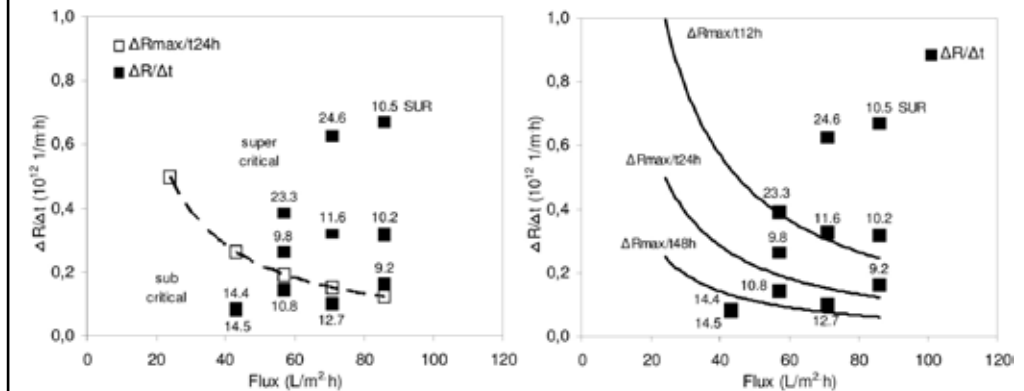
Effect chemische reiniging

Het effect van verschillende chemische reiniging intervallen op de proces performance is geïllustreerd in figuur 5. In de linkergrafiek van deze figuur is de actuele filtratieweerstandstoename ($\Delta R/\Delta t$) vergeleken met de maximale filtratieweerstandstoename gedurende 24 uur ($R_{\text{max}}/t_{24\text{h}}$). In dezelfde figuur - maar dan in de rechtergrafiek - is de tijd van 24 uur oftewel het reinigingsinterval gevarieerd ($R_{\text{max}}/t_{12\text{h}}$ and $R_{\text{max}}/t_{48\text{h}}$). Een verlenging van het reinigingsinterval (24 \rightarrow 48 uur) leidt 'supercritical' proces performance bij lagere SUR-waarden en het verkorten (24 \rightarrow 12 hours) leidt tot 'subcritical' performance bij hogere SUR-waarden. Dit effect moet goed in acht worden genomen wanneer het ultrafiltratieproces wordt geëvalueerd aan de hand van SUR-waarden.

Effect voorbehandeling

Naast hydraulische - en chemische reiniging is de voorbehandeling van voedingswater ook een mogelijkheid om membraanvervuiling te beheersen. Zoals eerder gesteld is een SUR-waarde van $\leq 5 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2}$ nodig voor sub kritische bedrijfsvoering bij hogere fluxen. Om deze SUR-waarden te halen, moet rwzi-effluent worden voorbehandeld aangezien onbehandeld rwzi-effluent in de meeste gevallen een hogere SUR-waarde heeft.

In voorgaand onderzoek Roorda (2004) en ook in dit onderzoek is aangetoond dat met name colloïdale deeltje van rwzi-effluent (0,1 - 0,2 μm) de filtreerbaarheid bepalen. Bij voorbehandeling is het dus noodzakelijk dat juist deze fractie wordt verwijderd en/of omgezet. Om dit te onderzoeken, is van het rwzi-effluent vóór en na een voorbehandelingsstap de SUR waarde bepaalt. Naast de SUR-waarde van het hele monster is ook afzonderlijk van verschillende fracties de filtreerbaarheid bepaalt. De fracties waren; $<0,1\mu\text{m}$, 0,1 - 0,2 μm , 0,2 - 0,45 μm en $>0,45\mu\text{m}$.

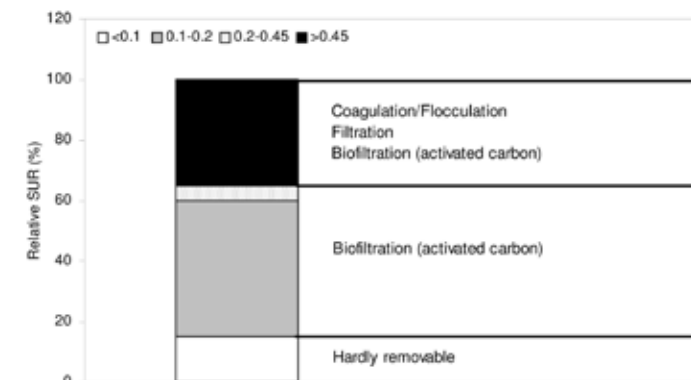


Figuur 5: Proces performance ($\Delta R/\Delta t$) en SUR-waarden vergeleken met de maximale filtratieweerstandstoename gedurende 24 uur (links) en het effect van verschillende chemische reinigings intervallen (rechts) ($R_{\text{max}}/t_{24\text{h}}$).

Op twee rwzi's is het onderzoek naar het effect van voorbehandeling uitgevoerd. De voorbehandelingsstappen waren drie filtratietechnologieën: granulair actieve kool, multimediafilter en 1-STEP® filter. Het 1-STEP® filter kan min of meer worden vergeleken met biologische actieve koolfiltratie, ofwel biofiltratie.

Tijdens granulair actieve koolfiltratie werd een grote verwijdering (74%) van de fractie $>0,45\mu\text{m}$ gemeten en een kleine verwijdering (11%) van de fractie 0,1 - 0,2 μm . Dezelfde resultaten werden min of meer gemeten met het multimediafilter. Echter de resultaten van het 1-STEP® filter waren anders. Na 1-STEP® filtratie werd een grote verwijdering van de fracties $>0,45\mu\text{m}$ (68%) én 0,1 - 0,2 μm (50%) gemeten. Hierdoor was het mogelijk om gedurende bijna heel de experimentele periode SUR-waarden $\leq 5 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2}$ te halen onafhankelijk van de initiële SUR-waarde.

In figuur 6 zijn deze bevindingen en andere samengevat in één plaatje. Dit figuur laat zien dat met coagulatie/flocculatie, filtratie en biofiltratie de fractie $>0,45\mu\text{m}$ goed te verwijderen of om te zetten is. Maar deze fractie draagt maar voor gemiddeld 35% bij aan de totale SUR-waarde van rwzi-effluent. De



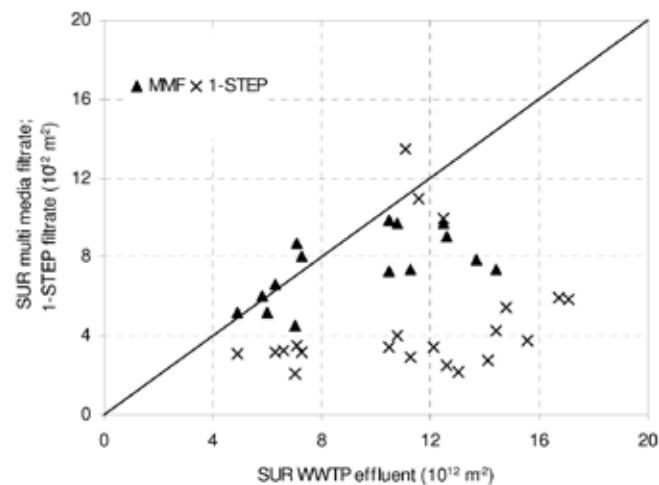
Figuur 6: De relatieve SUR per deeltjesgroottefractie van rwzi-effluent en het effect van voorbehandeling.

belangrijkste fractie, 0,1 - 0,2 μm , kan alleen worden verwijderd door biofiltratie en de kleinste fractie $<0,1 \mu\text{m}$ blijkt zeer moeilijk te verwijderen.

Tijdens de experimentele periode is geen dieper onderzoek gedaan naar de onderliggende oorzaak van de verschillende resultaten. Echter, vergelijkbare resultaten zijn beschreven door Zheng et al. (2009). Tijdens langzaam zandfiltratie (biofiltratie) constateerde hij ook een aanzienlijke afname van de (ultra) filtratieweerstand veroorzaakt door de fractie 0,026 - 0,45 μm .

Tijdens de experimenten kwam ook naar voren dat in sommige situaties voorbehandeling weinig invloed heeft op filtreerbaarheid van rwzi-effluent. Dit wordt geïllustreerd in figuur 7.

Figuur 7 laat zien dat wanneer SUR-waarden van rwzi-effluent kleiner dan $10 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2}$ zijn er geen verandering plaatsvindt tijdens multimediafiltratie. Is de initiële SUR-waarde echter hoger dan is de gemiddelde SUR-waarde afname 28%. Overigens is deze afname ook gemeten door Roorda (2004) in zijn onderzoek. Echter tijdens de experimenten met het 1-STEP® filter is de SUR-waarde afname onafhankelijk van de initiële SUR-waarde. Gedurende bijna al de metingen is gemiddelde SUR-waarde afname 56%. Het verschil tussen het multimediafilter en het 1-STEP® filter kan mogelijk verklaart worden door de 0,1 - 0,2 μm . Het 1-STEP® filter heeft de mogelijkheid om deze fractie te verwijderen of om te zetten terwijl het multimediafilter dat niet heeft.



Figuur 7: Relatie tussen de SUR-waarden van rwzi-effluent en de SUR-waarden van multimediafiltraat en 1-STEP® filtraat.

Conclusies

- De prestaties van ultrafiltratie installaties die rwzi-effluent zuiveren is afhankelijk van de specifieke filtratieweerstand weergegeven als de SUR-waarde. Om te opereren met hogere fluxen (60 – 80 L/m²·h) zijn SUR-waarden kleiner dan $5 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2}$ een voorwaarde voor 'subcritical' proces performance. Wanneer de SUR-waarde rond de $10 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2}$ is dan zijn lager fluxen (40 – 60 L/m²·h) nodig voor 'subcritical' proces performance.
- Voorzuivering van rwzi-effluent door middel van coagulatie/flocculatie, multimediafilter en granulair actieve koolfiltratie resulteerde in een kleine afname van de SUR-waarde. Voorzuivering van rwzi-effluent met een 1-STEP® filter resulteerde in een grotere afname van de SUR-waarde (SUR $\leq 5 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2}$) die onafhankelijk was van de initiële SUR-waarde.

- In tegenstelling tot multimediafiltratie en granulair actieve koolfiltratie tonen de resultaten van het 1-STEP® filter een significante verwijdering van zowel de fractie 0,1 – 0,2 μm als $> 0,45 \mu\text{m}$. ■

Literatuur

- Janssen, A.N. (2011). The applicability of the SUR measurement for ultrafiltration of WWTP effluent. PhD thesis, Department of Sanitary Engineering, Delft University of Technology, The Netherlands.
- Poele, S. te (2005) Foulants in ultrafiltration of wwtpp effluent. PhD thesis, Department of Sanitary Engineering, Delft University of Technology, Delft, The Netherlands.
- Roorda, J.H. (2004). Filtration characteristics in dead-end ultrafiltration of WWTP effluent. PhD thesis, Department of Sanitary Engineering, Delft University of Technology, The Netherlands.
- Zheng, X., Ernst, M. and Jekel, M. (2009). Identification and quantification of major organic foulants in treated domestic wastewater affecting filterability in dead-end ultrafiltration. Water Research. 43, 1, 238 – 244.