

ELECTRODIALYSE
EN DE NEDERLANDSE
DRINKWATERVOORZIENING

door dr.ir.D.Kuiper

Mededeling nr. 49 van het KIWA

Rapport van de
Commissie Electrodialyse

Rijswijk, november 1976
U.D.C. 628.165.064.087.97

<u>INHOUD</u>	blz.	
1	SUMMARY	2
2	SAMENVATTING	4
3	INLEIDING	6
4	GRONDSLAGEN	9
4.1	Algemeen	9
4.2	Energieverbruik	11
4.3	Polarisatie	15
4.4	Rendement	18
4.5	Membranen	20
4.6	Temperatuur	22
4.7	Brijn en elektroden spoelsysteem	23
4.8	Stroomsnelheid	25
5	EXPERIMENTEN	27
5.1	Proefopzet	27
5.2	Uitvoering en resultaten	29
5.2.1	Onderzoek bij het CTI-TNO	29
5.2.2	Onderzoek in Rotterdam en Dordrecht	33
5.2.3	Onderzoek met proefinstallatie op de Berenplaat	39
5.2.3.1	Resultaten en conclusies	43
5.2.3.2	Verschillen in ionverwijdering	45
5.2.3.3	Het elektrodenspoelsysteem	46
5.2.3.4	Het effect van de celpaarspanning, de watersnelheid en de temperatuur	47

	blz.
6 KOSTEN	51
7 EINDCONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	53
8 LITERATUUR	56
Tabel 1	57
Tabel 2	58
Tabel 3	59
Grafiek 1	60
Grafiek 2	61

1 SUMMARY

Investigations with four small and one big testplant proved that the process of electrodialysis can be applied for the desalination of Rhine water and brackish groundwater having a high concentration of organic compounds.

When treating these types of water an intensive membrane fouling occurs which influences the process unfavourably.

It appeared that the membrane fouling is caused by both, humic substances, colloidal flocks and various dissolved organic compounds.

Phenolic substances with a low molecular mass cause no membrane fouling, where as high molecular mass compounds with polar groups do.

Such a compound is ABS which is widely used as a detergent and which causes membrane fouling when its concentration exceeds 0.2 to 0.3 mg/l.

The membrane fouling can be controlled by both an extensive pre-treatment and proper operation conditions. The pre-treatment should be as intensive as applied for the production of potable water. Even this type of water causes membrane fouling, but this can be controlled by a periodical change in the electrical polarity e.g. three times per week or more.

The essential process parameters of the electro-dialysis process are the cell pair voltage, the water velocity in the cells and the temperature. Of these parameters the cell pair voltage is the dominant factor. When using the semi technical pilot plant it was demonstrated that the efficiency at the usually applied cell pair voltage of 2 V is much smaller than that at 1 V. Hence the installation was operated at a cell pair voltage of one volt.

The electro-dialysis treatment mainly depends on the quantity of salt to be removed. In case of brackish water with a relatively low salinity the cost of a 50% salt reduction is 16 to 32 cents per m^3 . These costs include investment of the electro-dialysis plant, membrane replacement and energy consumption, but exclude the costs of personnel, chemicals and civil works which depend on the local situation. The great difference between the two given figures reflects the differences in the expected membrane lifetime (2 to 10 years) and the plant capacity (10 to 1000 m^3/h).

2 SAMENVATTING

Onderzoek met een viertal kleine proefinstallaties en met één semi technische proefinstallatie heeft aangetoond dat het electrolyseproces kan worden toegepast voor het ontzouten van Rijnwater en van brak grondwater met een hoog gehalte aan organische stoffen.

Bij de behandeling van deze soorten water treedt een sterke membraanvervuiling op die het proces ongunstig beïnvloedt.

De membraanvervuiling blijkt te kunnen worden veroorzaakt door humuszuren, vlokken en opgeloste organische stoffen die in een biologische zuivering of tijdens een breekpuntschlooring worden gevormd. Fenolen met een lage molecuulmassa geven geen membraanvervuiling; deze wordt wel veroorzaakt door hoog moleculaire verbindingen met polaire groepen. Daaronder valt ook ABS dat als detergent wordt gebruikt en dat boven concentraties van 0,2 à 0,3 mg/l membraanvervuiling veroorzaakt.

De membraanvervuiling kan worden beheerst door een uitgebreide voorbehandeling in combinatie met een geschikte procesvoering. De voorbehandeling dient intensief te zijn, zoals plaatsvindt bij de zuivering tot goed drinkwater. Zelfs dit soort water geeft nog een membraanvervuiling maar die kan worden tegengegaan door de elektrische spanning periodiek

om te polen, bijvoorbeeld drie maal per week of vaker.

De essenriële bedrijfsparameters van de electrodi-lytische waterontzouting zijn de celpaarspanning, de vloeistofsnelheid en de temperatuur. Het is gebleken dat de celpaarspanning van overwegende invloed is. Bij de semi technische proef is gebleken dat bij de gebruikelijke celpaarspanning van 2 V een aanzienlijk lager energierendement werd verkregen dan bij een lagere spanning zoals 1 V. Het was daarom gewenst de celpaarspanning bij deze proeven te beperken tot deze laatste waarde.

De kosten van het proces hangen nauw samen met de hoeveelheid zout die moet worden verwijderd. Om het zoutgehalte van drinkwater te halveren zijn volgens huidige gegevens van leveranciers de kosten van investering, membraanvervanging en energie samen 16 à 32 ct per m³ produkt (medio 1976). Hierin worden niet begrepen de kosten van voorzuivering, chemicaliën, personeel en civieltechnische werken. Het verschil tussen deze twee bedragen wordt veroorzaakt door verschillen in de aangenomen levensduur van de membranen (van twee tot tien jaar) en de capaciteit van de installaties (tussen 10 en 1000 m³/h).

3 INLEIDING

De Nederlandse drinkwatervoorziening is de laatste decennia geconfronteerd met toenemende problemen om aan de kwalitatieve en kwantitatieve behoefte te voldoen. De beschikbare hoeveelheden grondwater van goede kwaliteit zijn beperkt, waardoor de waterleidingbedrijven bij een toenemende kwantitatieve vraag meer en meer worden gedwongen om drinkwater te produceren uit andere bronnen. Daarvoor komt in de eerste plaats het oppervlaktewater in aanmerking en verder eventueel ook brak grondwater en zelfs zeewater. Het Nederlandse oppervlaktewater is voor het grootste deel afkomstig van de Rijn. Deze rivier is de laatste decennia steeds meer vervuild, waarbij één van de hoofdproblemen is de toename van het zoutgehalte gekenmerkt door een toename van het chloridegehalte tot 200 à 400 mg chloride per liter, terwijl de aanbeveling van de VEWIN 150 mg per liter is met een voorkeur voor nog lagere waarden. In dit licht zijn het KIWA en het RID in 1968 een gezamenlijk onderzoek begonnen naar de toepassingsmogelijkheden van ontzoutingstechnieken ten behoeve van de Nederlandse drinkwatervoorziening. Dit onderzoek is uitgevoerd door het KIWA en werd gedurende de eerste jaren begeleid door een Commissie met drie werkgroepen.

In een later stadium werd deze Commissie opgeheven en werden de bestaande werkgroepen omgezet in drie commissies, t.w. voor flashverdamping, electrodia-

lyse en hyperfiltratie.

Het electrodiaalyseproces is een ontzoutingstechniek, die speciaal geschikt is voor toepassing op brak water. Het is daarom één van de processen, die in Nederland gebruikt zouden kunnen worden voor de produktie van drinkwater uit brak of licht brak water, zoals IJsselmeerwater, Rijnwater, de wateren van de Zeeuwse meren of brak grondwater. Een belangrijk deel van de ontwikkeling van het proces heeft in Nederland plaatsgehad, waardoor zowel wetenschappelijke kennis als industriële ervaring aanwezig is.

Bij het begin van de werkzaamheden van de Commissie Electrodialyse was het duidelijk, dat twee aspecten van belang zijn: de kosten en de technische toepasbaarheid. De kosten worden in hoofdzaak bepaald door het energieverbruik en door investeringskosten. De technische toepasbaarheid van het proces wordt overheersend beïnvloed door de mogelijke vervuiling van membranen door in het water aanwezige stoffen, zoals bijvoorbeeld humuszuren, kleideeltjes, ijzervlokken en oppervlakte-actieve stoffen (zepen).

De Commissie Electrodialyse heeft daarom gedurende de afgelopen jaren een uitgebreid onderzoek uitgevoerd, dat vooral op deze aspecten was gericht. Dit rapport geeft een samenvatting van de resultaten van dit onderzoek en beoogt op grond daarvan een technisch-economische evaluatie mogelijk te maken van het electrodialyseproces voor toepassing onder Nederlandse omstandigheden.

Leden van de Commissie Electrodialyse waren:

- | | |
|-------------------------------------|--|
| ir. L. van der Burg,
voorzitter | - Gemeenschappelijke Vuil-
verbranding Dordrecht en
omgeving |
| ing. P.J. van Winsen,
secretaris | - Keuringsinstituut voor
Waterleidingartikelen
KIWA N.V. |
| ir. C.J. Duyverman | - Centraal Technisch
Instituut - TNO |
| W.A.G. Hoeting | - Stork Werkspoor Water B.V. |
| ir. P.L. Knoppert
tot 11-10-72 | - Drinkwaterleiding der
gemeente Rotterdam |
| dr. E.J.M. Kobus | - Keuringsinstituut voor
Waterleidingartikelen
KIWA N.V. |
| ir. H.W. Kockx | - Drinkwaterleiding der
gemeente Rotterdam |
| dr.ir. D. Kuiper | - Wafilin B.V. |
| prof.dr.ir. C.F. Lerk
tot 1-8-68 | - Keuringsinstituut voor
Waterleidingartikelen
KIWA N.V. |
| ir. J.R.A. Ludert
tot 29-9-72 | - Centraal Technisch
Instituut - TNO |
| ing. J.R. Olie
tot 22-2-68 | - Bronswerk Feyenoord
International |
| drs. J.J. Rook | - Drinkwaterleiding der
gemeente Rotterdam |
| ir. A.G. van Steeden
tot 1-10-72 | - Centraal Technisch
Instituut - TNO |
| ir. A. de Vos
tot 1-7-72 | - Kon.Mij „De Schelde" N.V. |

4 GRONDSLAGEN

4.1 Algemeen

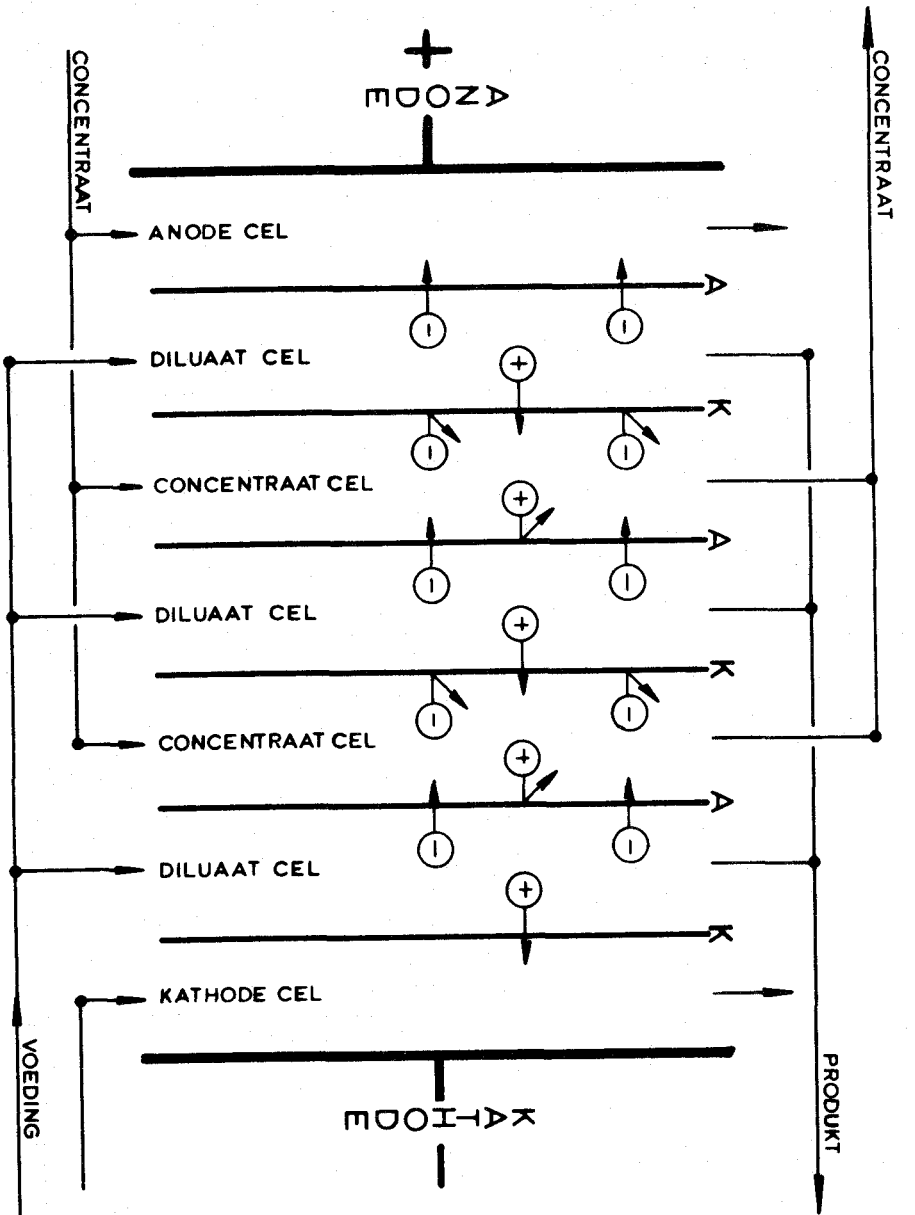
Bij het electro-dialyse-proces worden zouten uit het water verwijderd onder invloed van een elektrische spanning (gelijkstroom).

Daarbij wordt gebruik gemaakt van ionselectieve membranen, dit zijn kunststoffoliën, die de eigenschap hebben, dat ze doorlatend zijn voor positief geladen kationen (zoals Na^+) en negatief geladen anionen (zoals Cl^-) tegenhouden, of omgekeerd.

In een electro-dialyse-apparaat worden kationselectieve en anionselectieve membranen om en om geplaatst op korte afstand van elkaar (bijvoorbeeld 1 à 2 mm). Tussen de membranen stroomt water. Een groot aantal van deze membraanparen wordt samengevoegd tot een pakket, dat aan beide zijden wordt begrensd door elektroden. Een en ander wordt geïllustreerd in figuur 1.

Onder invloed van een elektrische spanning ontstaat in een oplossing van zouten een elektrische stroom. Deze stroom vindt plaats door transport van ionen (en niet van elektronen zoals in metalen).

Als dus in de situatie van figuur 1 een spanningsverschil wordt aangelegd tussen de twee elektroden, zullen de positieve of kationen in het voedingwater zich in de richting van de negatief geladen kathode begeven en de negatieve of anionen in de tegenovergestelde richting. Ze kunnen slechts één membraan passeren en zullen zich dus ophopen in de naastge-



A = ANIONSELECTIEF MEMBRAAN
K = KATIONSELECTIEF MEMBRAAN

PRINCIPE SCHEMA
VAN DE WERKING VAN EEN MEMBRAANPAKKET

FIGUUR 1

legen compartimenten. Zo ontstaan afwisselend compartimenten waaruit zout wordt verwijderd, de z.g. diluaatcellen, en compartimenten waarin zout wordt opgehoopt, de z.g. concentraatcellen. Het voedingswater stroomt met een zekere snelheid door de diluaatcompartimenten en wordt als produktwater afgevoerd (ook wel diluaat genoemd). Het concentraat wordt gerecirculeerd en afgevoerd als een sterk geconcentreerde zoutoplossing, die brijn wordt genoemd.

De verschillende factoren, die technisch en economisch van belang zijn voor de bedrijfsvoering van een elektrodialyseproces zullen hierna in het kort worden behandeld.

4.2 Energieverbruik

De elementaire eenheid van een elektrodialyseinstallatie is een celpaar, bestaande uit een diluaat-, een concentraatcompartiment en twee membranen. Voor zo'n celpaar geldt:

$$v = I \times r \quad (1)$$

waarin:

v = de celpaarspanning. Deze ligt doorgaans in de grootteorde van enkele volts.

I = de stroomsterkte in ampères.

r = de celpaarweerstand, uitgedrukt in ohms.

In plaats van de stroomsterkte I wordt vaak de

stroomdichtheid i gebruikt, dat is de stroomsterkte per cm^2 membraanoppervlak, dus:

$$i = \frac{I}{O} \quad (2)$$

waarin:

O = membraanoppervlak in cm^2 . In de praktijk varieert de stroomdichtheid afhankelijk van de zoutconcentratie tussen 5 en 50 mA/cm^2 .

Voor een volledig pakket, bestaande uit N celparen geldt:

$$V = I \times R \quad (3)$$

waarin:

V = de spanning over het pakket : $V = N \times v$

R = de weerstand over het pakket: $R = N \times r$

Aan de hand van deze vergelijkingen zullen een aantal stellingen worden gegeven, die van belang zijn voor het ontwerp en de bedrijfsvoering van een elektrodialyseinstallatie. Daarbij wordt verondersteld, dat de membranen een constante afmeting en afstand hebben en dat het voedingwater met een constante snelheid door de compartimenten wordt gevoerd.

De weerstand r van het celpaar wordt in hoofdzaak bepaald door de weerstand van het diluaat, want de weerstand van het concentraat en de twee membranen is zeer gering. Voor (licht) brak water is de weerstand (dus de diluaatweerstand) omgekeerd evenredig

aan het zoutgehalte. Bij een gelijke celpaarspanning v zal een hoger zoutgehalte resulteren in een lagere weerstand r en volgens vergelijking (1) in een hogere stroomsterkte I . Omdat de elektrische stroom plaatsvindt door ionentransport is de stroomsterkte een maat voor de ontzouting: een stroomsterkte van 1 A betekent, dat per seconde een lading van 1 Coulomb wordt getransporteerd, hetgeen overeenkomt met een transport van 0,0373 geg per uur (voor NaCl betekent dit 2,18 g per uur) door ieder vlak loodrecht op de stroomrichting, dus ook door de membranen.

Stelling 1

Bij een gelijke celpaarspanning heeft een hogere zoutconcentratie van het diluaat tot gevolg, dat de stroomsterkte toeneemt en daarmee de hoeveelheid zout, die wordt verwijderd. Het percentage zout, dat wordt verwijderd, blijft echter gelijk.

Het energieverbruik E per celpaar wordt gegeven door

$$E = v \times I \quad (4)$$

Zoals hiervoor reeds is vermeld, is de stroomsterkte I evenredig met de hoeveelheid zout Z die per tijdseenheid wordt verwijderd, dus:

$$E = v \times Z \quad (5)$$

Hieruit volgt:

Stelling 2

Het energieverbruik is evenredig met de hoeveelheid verwijderd zout bij eenzelfde celpaarspanning;

Stelling 3

Het energieverbruik per hoeveelheid verwijderd zout is recht evenredig met de celpaarspanning mits geen polarisatie optreedt (zie pag. 15).

De laatste stelling geeft aan, dat het energieverbruik laag kan worden gehouden door een lage celpaarspanning aan te leggen. Het nadeel daarvan is, dat een lage celpaarspanning gepaard gaat (vergelijking 1) met een lage stroomsterkte en dus met een geringe ontzouting. Daaraan kan tegemoet worden gekomen door evenredig meerdere membraanpakketten achter elkaar te plaatsen, waardoor het totale membraanoppervlak van de installatie evenredig wordt vergroot.

Stelling 4

Onder overigens gelijke omstandigheden kan men het energieverbruik per hoeveelheid verwijderd zout met een bepaalde faktor vermindern door het membraanoppervlak met een zelfde faktor te vergroten en de celpaarspanning met deze faktor te verlagen.

Uit deze stelling volgt, dat men de energiekosten kan afwegen tegen investeringskosten.

Een andere constructieve mogelijkheid om het energieverbruik te verminderen is de afstand tussen de membranen te verkleinen, want de celpaarweerstand r is recht evenredig met de membraanafstand.

De celpaarweerstand is bepalend voor het energieverbruik E , zoals volgt uit de vergelijkingen 1 en 4:

$$E = I^2 \times r$$

of

$$E = Z^2 \times r$$

Stelling 5

Voor de verwijdering van een bepaalde hoeveelheid zout is het energieverbruik evenredig met de membraanafstand.

De membraanafstand kan om constructieve redenen niet ongelimiteerd worden verkleind, in de praktijk wordt een afstand van 1 à 2 millimeter toegepast.

4.3 Polarisation

Polarisation is een effect, dat aan het membraanoppervlak optreedt en dat een belangrijke invloed

heeft op de bedrijfsvoering van het elektrodialyseproces. Het voedingwater stroomt met een zekere snelheid tussen de membranen door, waardoor het voortdurend wordt gemengd. Deze menging wordt nog versterkt door de „spacer“, dat is een gaasachtig materiaal dat dienst doet om de membranen op de gewenste afstand van elkaar te houden. Geen menging treedt echter op in de grenslaag aan het membraanoppervlak en in dit laagje doet zich het verschijnsel van de polarisatie voor. Deze polarisatie wordt veroorzaakt door de elektrische stroom die, zoals eerder vermeld, plaatsvindt door transport van positief en negatief geladen ionen.

In de vloeistof zorgen beide ionen voor een deel van de stroomsterkte. In de membranen echter is dit niet het geval, want vanwege de ionselectiviteit van de membranen is het maar slechts voor één soort ion mogelijk om een bepaald membraan te passeren. Hierdoor ontstaan aan het oppervlak van het membraan concentratieverschillen.

Deze worden tegengegaan door diffusie en door menging, maar zoals gezegd, is de menging direkt aan het membraanoppervlak gering.

Het polarisatieverschijnsel treedt sterker op naarmate de celpaarspanning hoger, en de zoutconcentratie lager is.

De polarisatie heeft nadelige effecten op het elektrodialyseproces. In de eerste plaats wordt de weerstand aan het membraanoppervlak sterk verhoogd waardoor de weerstand van het gehele celpaar nadelig wordt beïnvloed. Bovendien treedt het ver-

schijnsel op, dat het ionentransport aan het membraanoppervlak niet meer volledig plaatsvindt door zoutionen, maar door H_3O^+ en OH^- ionen, die ontstaan door dissociatie van watermoleculen. Het preferentiële transport van één van deze twee ionen door het membraan heeft tot gevolg dat er sterke veranderingen van de pH kunnen voorkomen aan het membraanoppervlak. Dit op zich kan weer tot gevolg hebben, dat bepaalde stoffen, die in het voedingwater aanwezig zijn, door de veranderde pH aanleiding geven tot neerslagvorming op het membraan.

Zelfs onder goed gekozen omstandigheden is polarisatie niet geheel te vermijden.

Stelling 6

Concentratiepolarisatie neemt toe als de stroomdichtheid toeneemt.

Stelling 7

Concentratiepolarisatie kan de oorzaak zijn dat bepaalde zouten of organische verbindingen op het membraan als een soort vuillaag neerslaan en concentratiepolarisatie kan bovendien de oorzaak zijn van een verhoogde weerstand aan het membraanoppervlak, waardoor de totale celpaarweerstand wordt verhoogd. Neerslagvorming op het membraan zal concentratiepolarisatie extra stimuleren, omdat menging in de vuillaag op het membraan erg beperkt is.

Stelling 8

Concentratiepolarisatie kan worden verminderd door de turbulentie te verhogen. Dit kan o.a. worden gerealiseerd door het gebruiken van een betere spacer en door het voedingwater met grotere snelheid door de diluaatcellen te voeren, waardoor de grenslaagdikte wordt verminderd.

Stelling 9

De vervuiling van de membranen kan worden voorkomen door de vervuilende stoffen uit het voedingwater te verwijderen door het voedingwater voor elektrodialyse aan een goede voorzuivering te onderwerpen. Dit is van belang voor het ontzouten van oppervlaktewater zoals dit onder de Nederlandse omstandigheid zou kunnen voorkomen.

4.4 Rendement

Het stroomrendement is een maat voor de kwaliteit van de membranen en van de installatie. Tot nu toe is aangenomen dat het stroomrendement 100% was, d.w.z. dat voor iedere ampère die door het water werd gevoerd de theoretische hoeveelheid zout werd verwijderd. Dit is berekend als NaCl 2,18 g per uur bij een stroomsterkte van 1 A. In de praktijk is dit niet zo; het stroomrendement bedraagt ca. 85%. Het stroomrendement wordt beïnvloed door verschillende oorzaken:

1- Er kan lekkage van de elektrische stroom op-

treden door contact via de aan- en afvoerleidingen van het voedingwater en van de brijn.

2- Er kunnen elektrische stroomlekken optreden langs de afdichting van de membranen.

3- Het transport van ionen door de membranen vindt theoretisch volledig plaats òf door kationen òf door anionen. In werkelijkheid bedraagt de ion-selectiviteit van goede membranen ca. 98%.

Het energierendement is mede bepalend voor het energieverbruik en hangt sterk af van de bedrijfscondities, en speciaal van de mate waarin polarisatie optreedt. Het energierendement is gedefinieerd als de hoeveelheid verwijderd zout per watt uur. Als polarisatie optreedt wordt daardoor de celpaarweerstand verhoogd, hetgeen resulteert in een hoger energieverbruik per hoeveelheid verwijderd zout. Het is dus van groot belang om de bedrijfscondities zodanig in te stellen, dat het energierendement een hoge waarde heeft, waardoor de energiekosten laag zijn.

Stelling 10

Het stroomrendement wordt bepaald door de constructie van de installatie en door de membraankwaliteit.

Het energierendement wordt vooral bepaald door de polarisatie.

4.5 Membranen

Bij elektrodialyse worden ionselectieve membranen gebruikt, dat zijn dunne, poreuze foliën van ionenwisselaars. Er zijn zowel kationselectieve membranen als anionselectieve membranen.

Bij de kationselectieve membranen zit een aniongroep gefixeerd aan het membraan. Het tegenion van deze aniongroep het kation, kan vrij dissociëren en in gedissocieerde vorm door het membraan bewegen. Bij het anionwisselende membraan is het kation gefixeerd en kan het anion zich vrij langs de kationplaatsen bewegen door het membraan heen.

Er zijn twee typen membranen beschikbaar: heterogene membranen en homogene membranen. Bij de heterogene membranen worden ionenwisselaardeeltjes gemengd met een hars en uitgestreken of gekalanderd tot een membraan of op een drager, zoals polyestervezeldoek, samengebracht. Bij homogene membranen bestaat het volledige membraan uit continu ionenwisselaarmateriaal. Dit wordt verkregen door actieve kation- of anionwisselende groepen aan te brengen in een reeds bestaand membraan of door uit kation- en anionwisselende materialen direkt een membraan te gieten of uit te strijken.

De afgelopen decennia is een tamelijk groot aantal fabrikanten op de markt geweest met ionselectieve membranen. Dit waren een aantal Amerikaanse fabrikanten, een aantal Japanse en een Nederlands bedrijf, Bronswerk, dat de membranen betrok van TNO. De Bronswerkactiviteiten werden als gevolg van

fusies overgebracht naar Werkspoor Water; dit bedrijf heeft daarna membranen betrokken uit Japan, van Asahi Glass Co.

Momenteel bestaan er nog slechts enkele fabrikanten van ionselectieve membranen in de wereld. Dit zijn vooral Japanse en Amerikaanse bedrijven.

Bekend is Ionics uit de Verenigde Staten, dat het grootste deel van de thans in bedrijf zijnde installaties heeft geleverd. Dit bedrijf fabriceert echter alleen membranen op maat voor de elektro-dialyseinstallaties die het zelf bouwt; deze membranen konden derhalve niet bij het onderzoek worden betrokken.

Bij de beoordeling van de membraankwaliteit is een aantal eigenschappen van belang, te weten:

- de elektrische weerstand
- de uitwisselingscapaciteit
- de selectiviteit, d.i. de mate waarop een membraan volledig kation-of volledig anionwisselend is
- de weerstand tegen diffusie van elektrolyten
- de mechanische eigenschappen.

Bij de beoordeling van de membranen voor dit onderzoek is op deze eigenschappen gelet.

Stelling 11

Omdat de eigenschappen van commercieel verkrijgbare membranen kunnen verschillen dient

voor iedere toepassing het optimale membraan-type te worden gekozen.

4.6 Temperatuur

De temperatuur heeft een belangrijke invloed op de bewegelijkheid van de zoutionen in het water. Dit heeft tot gevolg, dat de stroomdichtheid toeneemt als de temperatuur wordt verhoogd bij een zelfde celpaarspanning. De toename van de stroomsterkte bedraagt ongeveer 2% per graad celcius. Dit betekent ook dat per graad celcius temperatuurverhoging ca 2% meer zout verwijderd wordt. Bij een temperatuurverhoging van bijvoorbeeld 20 à 25 °C betekent dit, dat de mate van ontzouting ca. 50% groter wordt. Dit is een aanzienlijke toename en het leidt tot de vraag of het voordelig is het voedingwater te verwarmen. Men zou de toegevoerde warmte deels weer terug kunnen winnen uit het produktwater met behulp van warmtewisselaars. Het verlies dat daarbij optreedt (5 à 7 °C), moet worden gecompenseerd door extra toevoer van warmte. De daarmee gepaard gaande kosten dient men af te wegen tegen de extra opbrengst van de ontzouting. Mocht dit ongunstig uitkomen voor verwarming, dan kan het de moeite waard zijn te onderzoeken of gebruik gemaakt kan worden van afvalwarmte. Ook al is dit slechts mogelijk voor enkele graden celcius, dan zal het toch nog een duidelijk effect hebben op de mate van ontzouting en dus op de kosten van het proces.

Stelling 12

Verwarming van het voedingwater heeft tot gevolg dat de mate van ontzouting bij een zelfde celpaarspanning wordt verhoogd waardoor de energiekosten worden verlaagd.

Het is daarom bij iedere toepassing van belang om de mogelijkheden tot verwarming te onderzoeken.

4.7 Brijn en elektrodenspoelsysteem

De brijn (het concentraat) wordt met voldoende snelheid door de concentraatcompartimenten gevoerd om polarisatie te verminderen. Een deel van de brijn wordt continu of periodiek gespuid en wel zodanig dat de concentratie op een constant hoog niveau wordt gehandhaafd.

Deze hoge brijnconcentratie wordt om verschillende redenen nagestreefd. In de eerste plaats betekent een hoge zoutconcentratie dat de totaal te spuien hoeveelheid brijn gering is. Dit is van belang omdat daarmee minder water verloren gaat dat als voedingwater moet worden aangevoerd en eventueel al een voorzuivering heeft ondergaan, of is verwarmd. Het is verder noodzakelijk dat de brijn geconcentreerd wordt tot een behoorlijk niveau, omdat dan de weerstand zeer gering is of verwaarloosbaar ten opzichte van de weerstand van het voedingwater.

De mate waarin de brijn kan worden geconcentreerd wordt echter beperkt doordat naast de in het voe-

dingwater aanwezige andere zouten ook calciumzouten in de brijn worden geconcentreerd. Naast calciumsulfaat geeft calciumcarbonaat problemen omdat het kan neerslaan en aanleiding geeft tot afzettingen in de concentraatcompartimenten en in het leidingstelsel. Om afzettingen tegen te gaan, kan de brijn worden aangezuurd tot een pH-waarde van ongeveer 2. Dit brengt extra kosten met zich mee, maar deze moeten worden afgewogen tegen de voordelen die een sterke indikking van de brijn met zich mee brengt.

Andere mogelijkheden om kalkafzetting van calciumzouten tegen te gaan zijn de dosering van polyfosfaten en het zeer frequent ompolen van de spanning (bijvoorbeeld eenmaal per 30 minuten).

De brijnconcentratie en de brijnafvoer dienen dus voor iedere toepassing te worden geoptimaliseerd. Het membranepakket wordt aan beide kanten ingesloten door twee elektroden, de kathode en de anode. Bij stroomdoorgang door het pakket treedt aan deze elektroden een elektrochemische reactie op, waardoor gassen ontstaan. Aan de kathode is dit in hoofdzaak waterstof en aan de anode zijn dit in hoofdzaak zuurstof en chloor. Deze gassen dienen te worden afgevoerd en daarom is het gebruikelijk om de brijn (het concentraat) niet alleen door de concentraatcellen te voeren, maar ook door de elektrodencompartimenten. De brijn die door de anodecel is gestroomd wordt met het agressieve chloorgas afgevoerd en kan als continuspui dienen.

Zoals zal blijken uit de resultaten van de experimenten is dit systeem voor de ontzouting van licht brak water niet of moeilijk toepasbaar en is het noodzakelijk een apart elektrodespoelsysteem toe te passen.

Stelling 13

De meest geschikte brijnconcentratie dient voor iedere toepassing afzonderlijk te worden vastgesteld.

4.8 Stroomsnelheid

De stroomsnelheid met name van het diluaat is van groot belang voor de bedrijfsvoering van een electrodiaalyseinstallatie, omdat de polarisatie kan worden beperkt door de stroomsnelheid te verhogen. Dit kan echter maar in beperkte mate, omdat een verhoogde stroomsnelheid gepaard gaat met een sterke toename van hydraulische weerstanden, hetgeen weer extra energiekosten met zich meebrengt. Bovendien geven zeer hoge stroomsnelheden constructieve problemen bij de afdichtingen langs de membraanranden.

Voor iedere toepassing zal daarom de stroomsnelheid dienen te worden geoptimaliseerd. In het algemeen wordt een snelheid in de orde van grootte van 10 cm/s toegepast.

Daarbij is bovendien van belang de vorm van de "spacer", dat is het gaasachtig materiaal dat tussen de membranen wordt aangebracht en dat de stro-

ming en de turbulentie in hoge mate kan beïnvloeden. Ten minste zo belangrijk zijn de plaats en de vorm van de in- en de uitstroomopeningen, zoals is aangetoond door het onderzoek van het CTI-TNO, verricht in opdracht van de Commissie Elektrolyse.

Men dient zich voorts te realiseren dat verhoging van de watersnelheid tot gevolg heeft, dat het diluaat minder wordt ontzout. Immers, de hoeveelheid zout, die per tijdseenheid door een celpaar wordt verwijderd zal hetzelfde blijven, maar door de verhoogde snelheid zal meer voedingwater door het celpaar stromen.

Voor een technisch ontwerp betekent dit, dat men bij verhoging van de snelheid minder membraanpakketten parallel moet zetten, maar meer pakketten in serie, terwijl het totale aantal gelijk blijft.

Stelling 14

De stroomsnelheid van het water in de diluaatcellen beïnvloedt in hoge mate het rendement en dient daarom voor iedere toepassing te worden geoptimaliseerd.

5 EXPERIMENTEN

5.1 Proefopzet

De Commissie Elektrodialyse heeft in de afgelopen jaren onderzoek verricht naar de prestaties van elektrodialyseapparatuur onder Nederlandse omstandigheden, speciaal voor de behandeling van oppervlaktewater. Onderzocht is de invloed van de verschillende procesparameters in verband met de technische en economische optimalisatie van het proces. Het onderzoek was daarom gericht op de volgende drie aspecten:

- Membranen. Bij het begin van het onderzoek was een aantal membraantypen verkrijgbaar. De prestaties van deze membranen zijn nagegaan om het meest geschikte type te kunnen selecteren.
- Membraanvervuiling. Uit oriënterende experimenten is gebleken, dat membraanvervuiling in sterke mate kan optreden bij het elektrodialyseproces. Onderzocht is wanneer en in hoeverre de vervuiling optreedt, waardoor deze wordt veroorzaakt en hoe deze is te voorkomen.
- Energieverbruik. Van belang voor het energieverbruik zijn de celpaarspanning, de temperatuur, de brijnconcentratie en de snelheid van de waterstromen.

Het onderzoek is uitgevoerd in 3 verschillende fasen:

1. Bij het CTI-TNO zijn de elektrochemische eigenschappen onderzocht van een aantal typen membranen, en heeft men voorts proeven van korte duur uitgevoerd met deze membranen bij gebruik van brak modelwater waaraan "vervuilende" modelstoffen waren toegevoegd. Dit onderzoek is uitgevoerd met een aantal kleine proefinstallaties.

2. Bij het pompstation aan de Honingerdijk van de Drinkwaterleiding der gemeente Rotterdam is het gedrag van een aantal membraantypen onderzocht bij gebruik van verschillende soorten praktijkwater.

Bij het Gemeentelijke Energiebedrijf Dordrecht is een soortgelijk onderzoek gedaan met aldaar beschikbaar grondwater.

Voor het onderzoek aan de Honingerdijk en in Dordrecht zijn een viertal kleine proefinstallaties gebruikt. Deze installaties bevatten ieder 10 celparen. De afmetingen van de membranen waren 2,5 x 1 dm.

3. Op het pompstation De Berenplaat van de Drinkwaterleiding der gemeente Rotterdam is onderzoek verricht met een grote proefinstallatie naar de invloed van een aantal bedrijfsparameters.

Dit apparaat was ontworpen, gebouwd en beschikbaar gesteld door Stork Werkspoor Water B.V. en bevatte 50 celparen. De afmetingen van de membranen waren 10 x 4 dm en de afstand tussen de

membranen bedroeg 1,3 mm.

De doorvoer van deze installatie is gevarieerd van 4 tot 12 m³ per uur.

Met deze installatie is de invloed van de volgende procesparameters onderzocht:

- de celpaarspanning
- de temperatuur
- de vloeistofstroomsnelheid
- de concentratie en de pH van het concentraat
- de invloed van periodiek omkeren van de spanning (ompolen).

5.2 Uitvoering en resultaten

5.2.1 Onderzoek bij het CTI-TNO

Membraaneigenschappen

In totaal zijn 5 verschillende membraancombinaties onderzocht:

Neosepta CL-2,5 T en AV-4 T van Tokuyama Soda Co.

Selemion CMV en AMV van Asahi Glass Co.

MC-3470 XL en MA-3475 van Ionac Chemical Co.

Selemion CMV en AMT van Asahi Glass Co.

Membranen van Organo Japan.

Tijdens het onderzoek werd bekend dat de membranen Organo-Japan identiek waren aan de Neosepta membranen en dat het Selemion AMT uit de markt zou worden genomen. De hierna vermelde resultaten zullen daarom alleen betrekking hebben op de eerste drie membraancombinaties.

Onderzocht zijn de volgende eigenschappen:

- de elektrische weerstand
- de chemische uitwisselingscapaciteit
- de selectiviteit
- de elektrolytische diffusie

De conclusie uit de metingen is, dat de Selemion en Neosepta membranen weinig verschil vertoonden, maar dat de Ionac membranen belangrijk minder goede eigenschappen hadden en wel vooral een veel hogere elektrische weerstand.

Membraanvervuiling met modelwater

Deze experimenten zijn uitgevoerd met gedemineraliseerd water, waaraan organische stoffen waren toegevoegd, en dat bovendien met keukenzout op een geleidbaarheid van 1 mS/cm was gebracht.

De organische stoffen zijn toegevoegd tot een concentratie, waarbij het "permanganaatverbruik" 50 mg/l bedroeg. Dit is een hoge concentratie vergeleken met praktijkwater.

De bedoeling daarvan was om met relatief kort durende experimenten (100 uur) een eerste kwalitatieve indruk te krijgen van de membraanvervuilende eigenschappen van de betreffende stoffen.

Deze vervuiling blijkt uit een verhoging van de elektrische weerstand.

De proeven zijn met een viertal parallel geschakelde apparaten uitgevoerd, die alle van verschillende membraantypen waren voorzien. De celpaarspanning werd constant gehouden op 1,5 V. Het

diluaat en concentraat werden uit eenzelfde voorraadvat betrokken en daar door een circulatiesysteem weer in teruggevoerd, zodat beide vloeistoffen dezelfde samenstelling hadden. De beoordeling van de resultaten vond plaats door bepaling van de elektrische celpaarweerstand en door middel van de zogenaamde "NaCl"-proef, een praktisch-experimentele methode, die jarenlang is toegepast, maar waar in de loop van deze experimenten van werd afgezien op praktische en theoretische gronden.

Er zijn drie groepen van verbindingen onderzocht:

- Fenolen.

De volgende verbindingen zijn gekozen:

4-chloor fenol

4-chloor-m-kresol

het mononatriumzout van 8-amino-1-naftol-3,6-disulfonzuur (H-zuur)

- Humuszuren.

Onderzocht zijn:

een veenextract van pH = 7, hetgeen naar verwachting fulvinezuren bevat;

een veenextract van pH = 12, dat voor gebruik werd aangezuurd tot pH = 10, hetgeen volgens verwachting naast fulvinezuren humuszuren bevat;

de beladen regeneratievloeistof van een scavengerionenwisselaar van het GEB Dordrecht, die vele soorten organische stoffen uit het oppervlaktewater bevat.

Bij de uitvoering van de experimenten bleken deze stoffen vaak uit te vlokken, zowel in de leidingen

als in de membraancompartimenten, hetgeen verstoppingen tot gevolg had, waardoor de hydraulische weerstand sterk toenam. Deze neerslagen waren echter weer gemakkelijk te verwijderen.

- Detergenten.

Er zijn verschillende synthetische zeepmengsels onderzocht, maar tijdens deze experimenten bleek dat het alkylbenzeensulfaat (ABS) steeds verantwoordelijk was voor de optredende vervuiling. Daarom zijn in een later stadium de experimenten vervolgd met alleen ABS.

De niet-ionogene detergenten blijken geen vervuilende werking te hebben.

De experimenten konden met de beschikbare proefopzet niet bevredigend worden uitgevoerd, omdat bleek dat het ABS in hoge mate bacteriëngroei bevorderde, waardoor een slijm laag op de membranen ontstond, die op zich weer een belangrijke verhoging van de hydraulische weerstand tot gevolg had. Toch kunnen nog kwalitatieve conclusies worden getrokken.

Conclusies uit de experimenten

- Laag moleculaire fenolische verbindingen, zoals chloorfenol en chloorkresol bleken bij alle drie soorten membraanpakketten geen merkbare vervuiling te geven.
- Een hoger moleculaire geïoniseerde verbinding, zoals H-zuur, had een duidelijk vervuilend effect op alle membranen.

- Het veenextract, pH 7, (fulvinezuren) veroorzaakte een gedeeltelijke uitvlokking van de fulvinezuren, hetgeen bij alle membranen een verhoging van de elektrische en hydraulische weerstand tot gevolg had.

Na reiniging van de pakketten bleek steeds dat de membranen niet merkbaar vervuild waren.

- Het veenextract, pH 12, en de scavengervloeistof gaven een aanwijzing voor een beginnende vervuiling bij de Neosepta- en Ionac-membranen. Bij de Selemion-membranen kon dit niet worden geconstateerd.

- Het ABS had een sterk vervuilende werking bij concentraties van 1 mg/l en hoger.

De vervuiling trad alléén op aan het anionselectieve membraan.

Bacteriële slijmvorming maakte meer nauwkeurige waarnemingen met de gebruikte opstelling niet mogelijk.

- De Ionac-membranen bleken minder bestand tegen vervuiling dan de Selemion- en de Neoseptamembranen, die onderling ongeveer gelijke eigenschappen vertoonden.

5.2.2 Onderzoek in Rotterdam (Honingerdijk) en Dordrecht

Bij dit onderzoek werd vastgesteld in hoeverre membraanvervuiling optreedt bij gebruik van verschillende kwaliteiten water en verschillende soorten membranen. Het onderzoek is uitgevoerd met

een viertal proefinstallaties, ieder met 10 cellen en membraanafmetingen van 2,5 x 1 dm; de celspanning was steeds 1,5 V.

Honingerdijk

Bij het pompstation aan de Honingerdijk van de Gemeentewaterleiding Rotterdam zijn drie verschillende soorten water onderzocht:

a- Chemisch gezuiverd water. Dit water was afkomstig uit het spaarbekken van de Berenplaat dat gevoed werd met water uit de Oude Maas en de volgende behandelingen op de Honingerdijk had ondergaan: breekpuntschloring, coagulatie, bezinking en snelfiltratie. Bij het aftappunt bedroeg het gehalte aan vrij chloor 2 à 5 mg/l. In de loop van het onderzoek is de nadelige invloed van het hoge chloorgehalte onderkend, waarna dit voor het gebruik werd verwijderd met behulp van hydrazine.

b- Chemisch gedeeltelijk gezuiverd water. Dit was eveneens water uit het Berenplaatbekken, het had geen breekpuntschloring ondergaan, maar wel coagulatie, bezinking en snelfiltratie.

c- Biologisch gezuiverd water. Dit was hetzelfde water als het chemisch gedeeltelijk gezuiverde water; het had bovendien nog een langzame zandfiltratie ondergaan.

Het effect van deze drie zuiveringsmethoden is kwalitatief het volgende: Bij het chemisch gezuiverde water is alle zwevende en gesuspendeerde stof verwijderd door de coagulatie, maar bovendien is

veel opgelost organisch materiaal, door de breekpuntschloring in meer of mindere mate geoxydeerd, waarna het eveneens door de coagulatie is verwijderd. Bovendien is uiteraard het ammoniak verwijderd.

Het effect van de breekpuntschloring treedt niet op bij het chemisch gedeeltelijk gezuiverd water dat nog oxydeerbare organische stoffen zal bevatten. Het biologisch gezuiverde water zal minder oxydeerbare organische stoffen bevatten, omdat deze door biologische oxydatie zijn verwijderd.

De volgende vier membraantypen zijn onderzocht:

- Selemion AMV en CMV van Asahi Glass CO.
- Selemion AMT en CMV van Asahi Glass Co.
- Neosepta CL-2,5 T en AV-4 T van Tokuyama Soda CO.
- Ionac MC-3470 XL en MA-3474 XL van Ionac Chemical Co.

De vier membraantypen zijn aanvankelijk in de vier parallel geschakelde proefinstallaties getest met chemisch gezuiverd water en chemisch gedeeltelijk gezuiverd water. Bij deze experimenten bleek dat de hoge concentratie chloor in het chemisch gezuiverde water een nadelige invloed had op de membranen. Het chloor werd daarom in de volgende experimenten verwijderd met hydrazine. Voorts bleek in de kathode-ruimte een neerslag te ontstaan van magnesiumhydroxyde. Dit is daarna voorkomen door de pH van de elektrodenpoelvlloeistof te verlagen van een

waarde van 2 à 3 tot 1 à 2. Bovendien bleek de interpretatie van de resultaten moeilijk wegens de temperatuurschommelingen van het water. Dit is verholpen door het aanbrengen van een temperatuurregelsysteem dat de watertemperatuur constant hield op 20 °C.

Uit deze eerste experimenten bleek dat de Selemion en Neosepta membranen het meest belovend waren. In een vergelijkend onderzoek zijn deze twee membraantypen daarna nogmaals onderzocht met chemisch gezuiverd water. Daarbij bleek dat alleen de Selemion membranen blijvend goede resultaten opleverden. Het verdere onderzoek is daarom met deze membranen uitgevoerd.

Vervolgens is de invloed van detergenten (ABS) in "praktijk" water onderzocht in vergelijkende experimenten met twee apparaten die beide werden gevoed met chemisch gezuiverd water, maar waarbij aan één van de apparaten ABS werd toegevoerd.

Tenslotte is een vergelijkend onderzoek uitgevoerd naar de invloed van de drie soorten water die hierboven zijn vermeld. Omdat twee apparaten reeds naar Dordrecht waren geplaatst, waren voor dit onderzoek ook nog slechts twee apparaten beschikbaar. Daarom is in een eerste proefperiode het chemisch gezuiverde water vergeleken met het biologisch gezuiverde water en in een tweede periode het chemisch gezuiverde water met het chemisch gedeeltelijk gezuiverde water.

Resultaten Honingerdijk

Bij gebruik van chemisch gedeeltelijk gezuiverd water trad bij de eerste vier soorten membranen na enkele honderden uren een sterke vervuiling op als de spanning niet periodiek werd omgepoold. Deze vervuiling bestond uit gevlokt organisch materiaal dat veel ijzer en mangaan bevatte en had een sterke verhoging van de elektrische en hydraulische weerstand tot gevolg. Toen de spanning wel periodiek werd omgepoold (driemaal per week) nam de stroomdichtheid gedurende 2400 uur niet af bij de Selemion membranen, maar wel duidelijk bij de andere drie soorten membranen.

De daling van de stroomsterkte tussen twee omelingen bedroeg 10 à 30 %.

Gebruik makend van de Selemion membranen zijn de verschillen tussen de drie soorten water onderzocht. Terwijl de stroomdichtheid bij chemisch volledig gezuiverd water gelijk bleef over een periode van 1800 uur nam deze bij biologisch gezuiverd water 15% af en bij chemisch gedeeltelijk gezuiverd water was de afname 40% over dezelfde periode.

Bij de Selemion membranen had de toevoeging van 0,2 à 0,3 mg/l ABS aan de voeding, chemisch gezuiverd water, geen nadelige invloed op de stroomdichtheid als periodiek werd omgepoold. Bij toevoeging van 1 mg/l ABS onder dezelfde omstandigheden trad een duidelijke daling van de stroomdichtheid op. Zie grafiek 1, blz. 60.

Uitvoering Dordrecht

Bij het Gemeentelijk Energiebedrijf te Dordrecht zijn eveneens vier soorten water onderzocht:

a- Gedeeltelijk gezuiverd grondwater dat de volgende behandelingen had ondergaan: beluchting, coagulatie met $\text{Ca}(\text{OH})_2$, bezinking, snelfiltratie en droogfiltratie.

b- Grondwater dat een zelfde zuivering had ondergaan met als laatste fase bovendien een langzame zandfiltratie.

c- Grondwater dat de zuivering als onder a. had ondergaan, echter zonder droogfiltratie.

d- Geozoniseerd water. Dit is het volledig gezuiverde grondwater waaraan na de langzame zandfiltratie ozon is toegevoegd.

Het onderzoek is gestart met 2 apparaten, beide voorzien van Selemion membranen. Er werd weer gewerkt bij 20°C en een celpaarspanning van 1,5 V. Bij het onderzoek met het gezuiverde en gedeeltelijk gezuiverde grondwater zijn de twee apparaten parallel gebruikt. Eén van de apparaten werd driemaal per week omgepoold, het andere niet. Na deze experimenten is één van de apparaten verplaatst naar de Berenplaat. Met het andere apparaat werd begonnen met het onderzoek van geozoniseerd water waarbij driemaal per week wordt omgepoold.

Resultaten Dordrecht

Het gedeeltelijk gezuiverd grondwater veroorzaakte binnen honderd uur sterke afzettingen van orga-

nische stoffen op de membranen. Daardoor nam de weerstand met 100% toe. Het ompolen had daarop weinig invloed.

Bij gezuiverd grondwater bleef de stroomdichtheid gedurende de proefperiode van 1900 h constant bij ompolen. Als niet werd omgepoold trad een lichte daling van de stroomdichtheid op.

Het gezoniseerde water gaf minder goede resultaten. De stroomdichtheid nam sneller af na ompolen dan bij het chemisch gezuiverde water en de cellen raakten na 2300 uur verstopt met nitrobacteriën.

5.2.3 Onderzoek met proefinstallatie (WD 10 x 4) op de Berenplaat

Opzet en uitvoering (zie figuur 2, blz. 41)

De proefinstallatie (WD 10 x 4) is gedurende een periode van circa 2 jaar in bedrijf geweest op het terrein van de Berenplaat. De installatie is ontworpen, gebouwd en ter beschikking gesteld door Stork Werkspoor Water B.V. en bevatte 50 celparen. De afmetingen van de membranen waren 10 x 4 dm en de afstand tussen de membranen bedroeg 1,3 mm. Bij het apparaat was een verwarmingsinstallatie met twee warmtewisselaars geplaatst, waardoor het mogelijk was om het voedingwater te verwarmen en te regelen op iedere temperatuur tot 40 °C. Het voedingwater, het gezuiverde water van de Berenplaat, was gezuiverd Rijnwater (zie tabel 1, blz. 57). De zuivering bestond uit: breekpuntschloring,

poederkooldosering, coagulatie/sedimentatie, snel-filtratie, beluchting en nachloring.

De opzet van de experimenten was te onderzoeken, in hoeverre het elektrodialyseproces op technische schaal gedurende lange perioden bevredigende bedrijfsresultaten oplevert en wat daarbij de invloed van de verschillende bedrijfsparameters is, opdat de optimale bedrijfsomstandigheden kunnen worden bepaald. Daartoe werden de hiernavolgende bedrijfsparameters gevarieerd, zoals aangegeven:

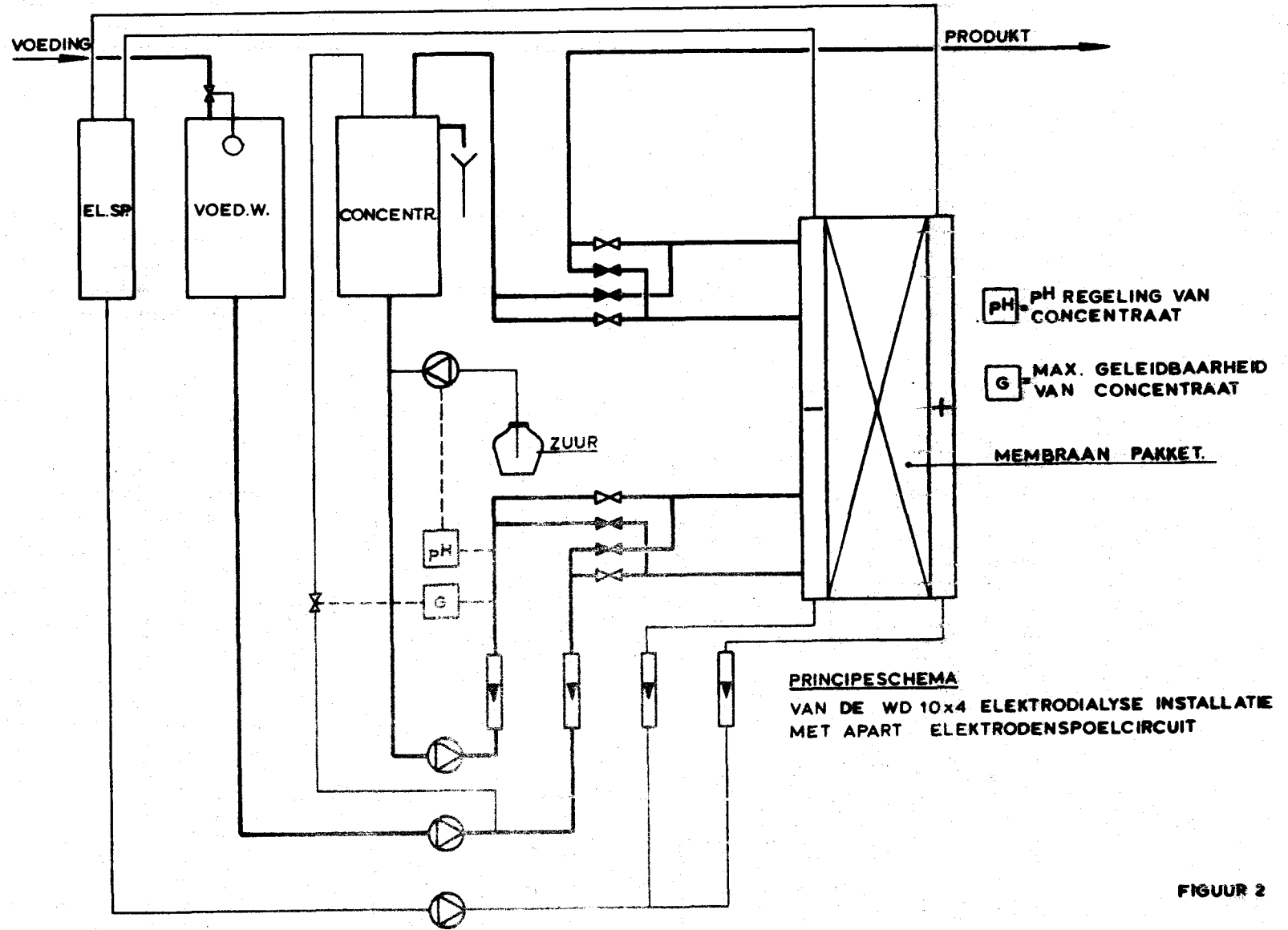
- de celpaarspanning tussen 1 en 4 volt
- de temperatuur tussen 10 °C en 40 °C
- de vloeistofstroomsnelheid tussen 5 en 15 cm/s
- de concentratie en de pH van het concentraat tot zo gunstig mogelijke waarden.

Op grond van de verkregen resultaten met de vier kleine proefinstallaties zijn Selemion AMV en CMV membranen gebruikt.

De membraanvervuiling werd bestreden door de spanning periodiek om te polen (driemaal per week).

De uitvoering van de experimenten kan worden onderscheiden in 2 fasen:

1. Een bedrijfsperiode van 7700 uur, waarin vooral aandacht werd besteed aan het effect van hoge temperatuur (40 °C).
In deze periode zijn de verschillende bedrijfsparameters slechts in beperkte mate gevarieerd.
2. De hiernavolgende periode werd de invloed van de verschillende bedrijfsparameters systematisch



FIGUUR 2

onderzocht. Een 20-tal verschillende bedrijfscondities werd achtereenvolgens ieder gedurende één week onderzocht (zie tabel 3, blz. 59).

De membraanprestaties zijn beoordeeld aan de hand van de stroomsterkte, de zoutverwijdering en de chlorideverwijdering.

De stroomsterkte bij een bepaalde spanning en dus ook de elektrische weerstand, is een maat voor de toestand van de membranen. Meting van de stroomsterkte kan op twee manieren plaatsvinden: onder bedrijfsomstandigheden, en bij een vaste geleidbaarheid van het voedingwater van b.v. 0.5 mS/cm. De laatste methode is geschikt voor onderlinge vergelijking van resultaten, omdat daarmee de fluctuatie in de geleidbaarheid van het voedingwater wordt opgeheven. De geleidbaarheid van 0,5 mS/cm kan worden verkregen door het produktwater te recirculeren tijdens het ontzouten.

De zoutverwijdering en de chlorideverwijdering zijn in principe niet aan elkaar gelijk, omdat naast natriumchloride nog andere zouten in het water aanwezig zijn. Toch worden beide grootheden gebruikt, omdat de zoutverwijdering makkelijk door een geleidbaarheidsbepaling te bepalen is en de chlorideverwijdering analytisch moet worden bepaald. De variaties van de twee grootheden zijn wel vrijwel congruent.

5.2.3.1 Resultaten en conclusies

a. Membraanprestaties bij lange bedrijfstijd en hoge temperatuur

Selecion AMV en CMV membranen hebben gedurende een periode van 7700 uur een bevredigende prestatie geleverd. Behoudens een periode van twee maanden was de temperatuur van het voedingwater steeds 40 °C.

Na de genoemde 700 uur bleken sommige van de CMV membranen te lekken, hetgeen veroorzaakt werd doordat de hars in het stroomveld had losgelaten van de steunlaag. De oorzaak van dit defect kan worden toegeschreven aan het chloorgehalte van het voedingwater. Dit vrij chloorgehalte bedroeg enige tienden mg/l, omdat het voedingwater slechts kon worden afgetapt na de chloring. De resultaten geven wel aan dat bij een laag vrij chloorgehalte, bijvoorbeeld lager dan 0,1 mg/l, de membranen aanzienlijk langer in bedrijf kunnen zijn.

Conclusies

- De gebruikte Selecion AMV en CMV membranen leveren óók bij een temperatuur van 40 °C een goede prestatie gedurende langere perioden: tenminste één jaar en waarschijnlijk meerdere jaren.
- De membranen zijn gevoelig voor vrij chloor; het chloorgehalte dient bij voorkeur kleiner dan 0,1 mg/l te zijn.

- Bij hoge temperatuur kunnen eerder membraan-defecten ontstaan dan bij lage temperatuur. Bij het gebruikte WD 10 x 4 apparaat manifesteerde zich dit duidelijk tengevolge van de inhomogene stroming van het water.

b. Het concentraat

Het was gebruikelijk, dat het concentraat werd geconcentreerd tot een geleidbaarheid van 20 mS/cm en dat zuur werd gedoseerd tot pH = 2. Met behulp van één van de kleine proefinstallaties is in 1971 nagegaan tot hoever het concentraat kan worden ingedikt en tot welke waarde de pH kan worden verhoogd, vóórdat neerslagvorming optreedt. Op basis van deze resultaten werd bij de grote installatie, die werd bedreven bij 40 °C, 2,2 V spanning per celpaar en een vloeistofsnelheid van 10 cm/s, de geleidbaarheid van het concentraat opgevoerd van 20 mS/cm naar 40 mS/cm en de pH van 2 naar 2,5. Onder deze condities deden zich geen moeilijkheden voor. Als gevolg van de pH-verhoging nam het zuurverbruik (zoutzuur) af van 105 naar 55 ml per m³ produktwater.

Conclusie

Bij behandeling van gezuiverd Berenplaatwater hoeft het concentraat niet verder te worden aangezuurd dan tot pH = 2,5.

c. Vervuiling van de membranen en periodiek ompolen

Er treedt een duidelijke vervuiling op, die zich uit in een belangrijke verlaging van de stroomsterkte. Het is echter gebleken, dat door het ompolen van de spanning, waarbij de concentratiecellen overgaan in diluatiecellen en omgekeerd, het ampèrage weer op de oorspronkelijke waarde kan worden teruggebracht. Reeds in de eerste bedrijfsperiode werd duidelijk, dat door frequent ompolen, 1x per dag, de gemiddelde stroomsterkte kon worden opgevoerd. Zie grafiek 2 blz. 61.

Conclusie

Het gezuiverde Berenplaatwater (zie tabel 1 blz. 57) veroorzaakt een aanzienlijke membraanvervuiling, die resulteert in een geringere stroomsterkte en ontzouting. Deze bezwaren kunnen worden opgeheven door de spanning dagelijks, of frequenter, om te polen.

5.2.3.2 Verschillen in ionverwijdering

Niet iedere ionsoort wordt in gelijke mate verwijderd. Bij een spanning van 2,2 V, een temperatuur van 40 °C en een stroomsnelheid van 10 cm/s was de procentuele verwijdering van de verschillende ionen globaal als volgt:

Cl ⁻	35%	Ca ²⁺	34%
HCO ₃ ⁻	29%	Mg ²⁺	30%
SO ₄ ²⁻	8%	K ⁺	25%
NO ₃ ⁻	35%	Na ⁺	19%
		meq. totaal	28%

Bij een celspanning van 3 V liggen alle waarden iets hoger, maar de onderlinge verhoudingen wijken nauwelijks af. In de literatuur worden ook andere percentages opgegeven. Zie ook tabel 2, blz. 58.

Conclusie

Er treden belangrijke verschillen op tussen de verwijdering van verschillende ionen.

5.2.3.3 Het elektrodenspoelsysteem

Bij de gebruikelijke toepassingen op brak water met hogere zoutgehalten dan het Berenplaatwater wordt het concentraat gecirculeerd door alle concentracellen en door de elektrodenruimten. Het doorspoe-len van de elektrodenruimten is noodzakelijk ter verwijdering van de gassen die aan de elektroden vrijkomen vooral van het agressieve chloorgas, dat aan de anode vrijkomt. Dit deel van het concentraat wordt gespuid.

Bij de toepassing van het proces op het Berenplaatwater, met een relatief laag zoutgehalte, bleek dat indien voor de noodzakelijke spui voor de verwijdering van de elektrodengassen concentraat wordt gebruikt, de concentratie van het concentraat dermate laag bleef, dat het concentraat een wezelijke bijdrage leverde tot de totale weerstand van het membraanpakket. Het spoelsysteem werd daarom gesplitst in twee gescheiden circulatiesystemen, één voor het concentraat en één voor de elektrodenspoelvloeistof. Voor dit laatste werd gebruikt een natrium-

nitraat oplossing die met salpeterzuur was aangezuurd tot pH 2-2,5, waarvan de geleidbaarheid gelijk was aan die van het concentraat. De concentratie van het concentraat kon daarna worden ingesteld en automatisch op het meest gewenste niveau worden gehouden.

Conclusie

Bij behandeling van water met een relatief laag zoutgehalte dient het elektrodenspoelsysteem te worden gescheiden van de concentraatcirculatie.

5.2.3.4 Het effect van de celpaarspanning, de watersnelheid en de temperatuur

Het energieverbruik en het elektrisch rendement worden in hoge mate bepaald door de celpaarspanning, de waterstroomsnelheid in de cellen en de temperatuur. Het effect van ieder van deze parameters is daarom uitvoerig onderzocht. De resultaten staan weergegeven in tabel 3, blz. 59, waaruit het volgende valt af te leiden.

a. De chlorideverwijdering

De chlorideverwijdering uitgedrukt in procenten is vanzelfsprekend afhankelijk van de verblijftijd van het water in de elektrolyseinstallatie en daarom ook van de watersnelheid en dus van de doorvoer. Het produkt van de chlorideverwijdering en de doorvoer zal bij een gelijke celpaarspanning constant zijn en niet

afhankelijk van de celpaarspanning zolang er tenminste geen polarisatie optreedt. Uit tabel 3 blijkt dat dit produkt bij geen van de gebruikte condities onafhankelijk is van de snelheid hetgeen betekent dat steeds enige polarisatie optreedt. Deze is het grootste bij hoge temperaturen en bij een hoge celpaarspanning. Om polarisatie zoveel mogelijk te beperken was het gewenst dat de spanning niet hoger werd dan 1 V bij een gemiddelde snelheid ten minste 10 cm/s.

b. Het elektrisch rendement

Het elektrisch rendement is de hoeveelheid verwijderd chloride per Wh

$$\frac{(\% \text{ chlorideverwijdering} \times \text{doorvoer})}{\text{Wh}}$$

Wh

Dit rendement bleek sterk afhankelijk van de celpaarspanning en in slechts veel geringere mate van de snelheid en de temperatuur. Bij 20 °C was het rendement bij een celpaarspanning van 1 V ca. tweemaal zo hoog als bij 2 V. Dit betekent, dat voor een zelfde chlorideverwijdering bij 2 V per celpaar ongeveer evenveel membraanoppervlak nodig is als bij 1 V per celpaar, met andere woorden, dat de investeringskosten globaal hetzelfde zullen zijn, terwijl het opgenomen vermogen bij 2 V per celpaar bijna 2x hoger is dan bij 1 V per celpaar.

c. De stroomsterkte

De stroomsterkte, gemeten tijdens de experimenten blijkt hier slechts weinig afhankelijk te zijn van de spanning, hetgeen weer aangeeft, dat bij de toegepaste celpaarspanning van 2 V een aanzienlijke polarisatie optreedt. Zoals uit tabel 3 blijkt is de stroomsterkte gemeten bij een voeding met een geleidendheid van 0,5 mS/cm sterker afhankelijk van de celpaarspanning. Dit zou een aanwijzing zijn voor minder sterke polarisatie bij 0,5 mS/cm. Voor het vaststellen van de meest geschikte bedrijfscondities verdient het echter de voorkeur uit te gaan van de resultaten verkregen tijdens de experimenten.

d. De invloed van de temperatuur

Op grond van de theorie bedraagt de invloed van de temperatuur ca. 2,5% per 1°C.

Wegens de variaties in de resultaten kon de invloed van de temperatuur niet bepaald worden.

e. Watersnelheid

De watersnelheid is bij de proeven gevarieerd tussen 5, 10 en 15 cm/s.

Zoals hiervoor onder a. reeds is vermeld blijkt uit tabel 3 dat een verhoging van de watersnelheid een gunstige invloed heeft op het produkt van de chlorideverwijdering en de doorvoer.

De waarde van dit produkt neemt meer toe als de snelheid van 5 naar 10 cm/s wordt verhoogd dan

van 10 naar 15 cm/s.

Het effect van de watersnelheid op het energierendement vertoont een soortgelijk beeld, maar veel minder uitgesproken.

De conclusie moet zijn dat de watersnelheid onder de toegepaste bedrijfsomstandigheden tenminste 10 cm/s moet zijn en bij voorkeur hoger.

Conclusies

De hier beproefde elektrodialyseinstallatie, die gevoed werd met voorgezuiverd Rijnwater, werkte optimaal bij een celpaarspanning van 1 V. Bij hogere spanning werd het rendement belangrijk lager.

6 KOSTEN

De kosten van het elektrodialyseproces worden in hoofdzaak bepaald door drie posten: investeringen, membraanvervanging en energieverbruik. Om inzicht te krijgen in de hoogte van deze kosten zijn prijsopgaven gevraagd aan een tweetal leveranciers van elektrodialyseapparatuur.

De opgegeven samenstelling van het voedingwater (in mg/l) was als volgt:

Na ⁺	120	Cl ⁻	250
Ca ²⁺	90	HCO ₃ ⁻	160
Mg ²⁺	19	SO ₄ ²⁻	80

De vereiste ontzouting is 50 % en de capaciteit 100 m³/h resp. 1000 m³/h.

Uit de gegevens die de beide leveranciers medio 1976 hebben verstrekt blijkt dat er onderling verschillen bestaan.

Zo hanteerde leverancier A een celpaarspanning van 1 Volt en leverancier B van 2 Volt, terwijl voor de ontzouting resp. 40 % en 50 % opgegeven werd en de membraanafstand resp. 1,0 en 2,0 mm.

De stroomsnelheid bedroeg in beide gevallen ca. 10 cm/s.

De membraanleeftijd wordt door beide leveranciers op 5 à 10 jaar gesteld. In onderstaande tabel worden de verkregen gegevens weergegeven waarbij is uitgegaan van een rente van 10 % en een afschrij-

ving van 10 jaar voor de installatie, en van 2,5 en 10 jaar voor de membranen. Voor energiekosten 10 10 ct per kWh gerekend.

Kosten in centen per m ³ , produkt				
Kapaciteit	100 m ³ /h		1000 m ³ /h	
Leverancier	A	B	A	B
Investering installatie exclusief membranen	16	10	8	4
Membraanvervanging:				
2 jaar	10	10	8	10
5 jaar	4	4	3	4
10 jaar	2,5	2,5	2	2,5
Energieverbruik:				
pompen	4	6,5	4	6,5
ontzouting	2	4	2	4
totaal	6	10,5	6	10,5

Het blijkt dat de kosten voor investeringen, membraanvervanging en energieverbruik liggen tussen 16 en 32 ct per m³ produkt water.

Kosten voor chemicaliën, personeel, civieltechnische werken en voorzuivering zijn daarbij niet inbegrepen.

7 EINDCONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

1. Algemeen

Het elektrodialyseproces kan technisch worden toegepast voor de ontzouting van licht brak water zoals Rijnwater en brak grondwater dat organische stoffen bevat. Daarbij dienen de juiste bedrijfsomstandigheden in acht te worden genomen. Van belang zijn het membraantype, de voorzuivering van het water, het ompolen van de spanning, de celpaarspanning, de waterstroomsnelheid en de temperatuur.

2. Membranen

De Selemion membranen voldoen goed onder bedrijfsomstandigheden; ze kunnen bij 40 °C tenminste gedurende één jaar worden gebruikt en waarschijnlijk langer. Bij normale temperaturen kunnen deze meerdere jaren worden gebruikt. De Neosepta en Ionac membranen toonden minder goede eigenschappen, vooral wat betreft de membraanvervuiling.

3. Membraanvervuiling en voorzuivering

Er treedt steeds membraanvervuiling op bij de behandeling van Rijnwater ook al is dit intensief voorgezuiverd. Dit is ook het geval bij grondwater met een hoog organische stofgehalte.

Deze membraanvervuiling kan in voldoende mate worden beheerst door de spanning periodiek om te polen, bijvoorbeeld eenmaal per twee dagen of vaker. Daarbij dient wel gebruik gemaakt te worden

van geschikte membranen.

De vervuiling wordt veroorzaakt door zwevende stof, vlokken, slijm, bacteriën en organische stoffen zoals humuszuren. In het algemeen veroorzaken organische stoffen met een hoge molecuulmassa en geïoniseerde groepen vervuiling. Daaronder vallen ook detergenten zoals ABS (bij concentraties boven ca. 0,3 ppm). Laagmoleculaire fenolen veroorzaken geen vervuiling.

De zuivering dient zodanig te zijn dat het water niet meer zwevende en organische stof bevat dan voor een goede drinkwaterkwaliteit gebruikelijk is.

4. Temperatuur

Verhoging van temperatuur resulteert in een betere ontzouting; globaal geldt dat de stroomsterkte toeneemt met 2 à 2,5 % per graad Celcius. Een bedrijfsvoering bij 40 °C resulteert daarom in aanzienlijk lagere elektriciteitskosten dan bij 20 °C; deze dienen te worden afgewogen tegen de kosten voor verwarming.

5 Het energierendement

Het energierendement is sterk afhankelijk van de bedrijfscondities, in het bijzonder van de celpaarspanning. Tengevolge van de polarisatie mocht deze niet hoger zijn dan 1 Volt, bij een waterstroomsnelheid van 10 cm/s of hoger. Uit gegevens over nieuwe ontwikkelingen blijkt dat een hogere celpaarspanning mogelijk is geworden.

6. Kosten

De belangrijkste kostenbepalende factoren zijn de investeringen, de membraanvervanging en de energiekosten.

Deze kosten gezamenlijk variëren tussen 32 en 16 ct per m³ produkt water, afhankelijk van de capaciteit van de installatie (100 - 1000 m³/h), de membraanleeftijd (2 tot 10 jaar) en de energiekosten (verbruik ca. 1 kWh per m³).

Uitgegaan werd hierbij van het prijspeil medio 1976 terwijl de stroomkosten op f. 0,10/kWh werden gesteld.

8 LITERATUUR

- 1) Wilson, J.R., Demineralisation by electrodi-
lysis,
Butterworths scientific publications, London
(1960) p. 50

- 2) Kobus, E.J.M., Enkele aspecten van de ver-
giftiging van anionselectieve membranen
Proefschrift ter verkrijging van de graad van
doctor in de technische wetenschappen aan de
T.H. te Delft (1973)

- 3) Solt, G.S., Wegelin, E., Chapman, C.V.G.,
Electrodialysis S.E. Unit Operation
British Chemical Engineering, Vol. 8, July
1963, p. 485.

Analyse van het drinkwater bereid op de Berenplaat.
 Gemiddelde waarden van drie analyses in 1972.

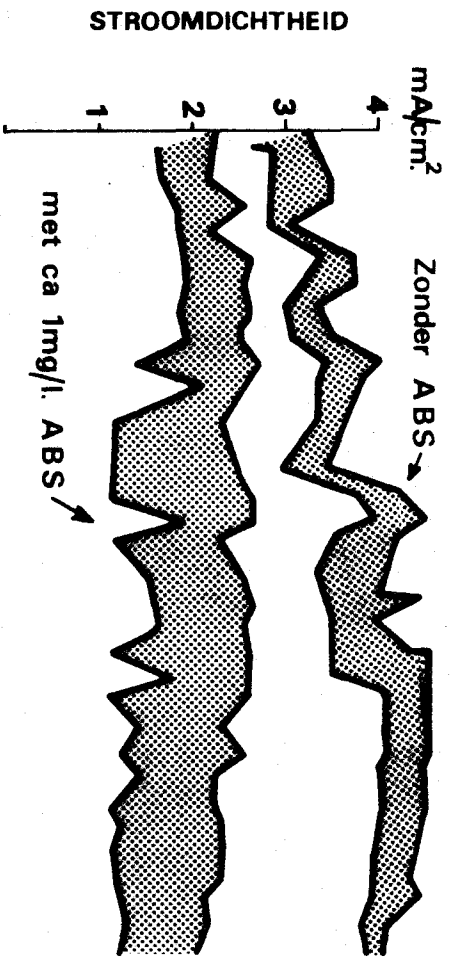
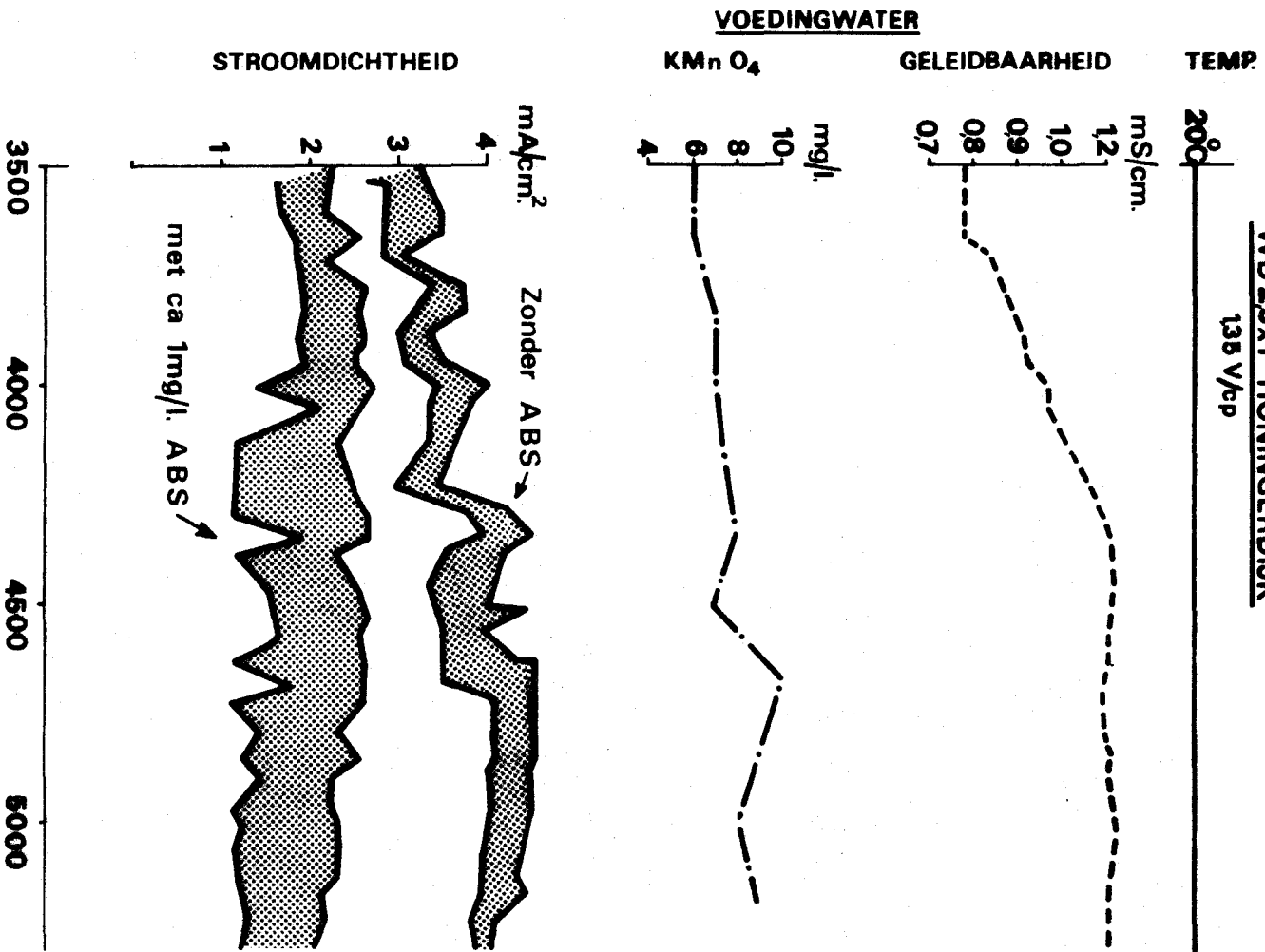
kleur mg Pt	0 ÷ 5		geleidingsverm. mS x 10 ⁶ (18°C)	1132
reuk	chloor		pH berekend	7,8
helderheid	helder		agressiviteit	neg.
Kation	meq/l	mg/l	Anion	meq/l mg/l
NH ₄ ⁺		0,06	F ⁻	0,05
Na ⁺	5,45		Cl ⁻	8,32
K ⁺	0,23		NO ₂ ⁻	<0,03
Ca ⁺	} 6,62		NO ₃ ⁻	0,23
Mg ²⁺			SO ₄ ²⁻	2,66
Fe		0,05	HCO ₃ ⁻	2,57
Mn		< 0,03	totale hardheid	6,65
KMnO ₄ verbruik		15	org. NH ₄ (één analyse)	0,21
			vrij chloor (in de machinekamer)	0,4 ÷ 0,6

Tabel 2

PREFERENTE IONENVERWIJDERING

Bedrijfs-omstandigheden	2,3 V/cp 10cm/s			2,8 V/cp 10cm/s		2,8 V/cp 8cm/s	
Bedrijfsuren van de membranen	1600	1677	3225	1130	2458	2713	2780
% verwijdering 1 uur na ompolen							
Cl ⁻	38,3	37,7	37,4	40,8	43,6	42,8	42,8
HCO ₃ ⁻	33	31,1	27,8	31,8	32,4	40,1	33,6
SO ₄ ²⁻	5,1	7,5	12,7	5,7	9,0	4,9	6,8
NO ₃ ⁻	38	40	41,4	36,9	39,5	43,8	43,2
Ca ²⁺	37	33,7	35,3	35	37,3	40,2	38,4
Mg ²⁺	34	40	15,4	40	30	30	10
K ⁺	28	21,1	35,3	25	21,4	28,3	39,7
Na ⁺	16	21,7	26,5	13,8	23,5	31,5	29,8
Meq tot.	24,4	29,7	26,4	29,2	30,7	35,4	32,8
% verwijdering 24 uur na ompolen							
Cl ⁻	32,8	32,6	34,6	37	40	40,5	41,5
HCO ₃ ⁻	37,3	30,2	25,5	27,4	28,1	37	30,2
SO ₄ ²⁻	4,5	4,7	15,2	3,4	10,4	2,4	3,3
NO ₃ ⁻	33	34,8	35,2	32	39,5	35	43
Ca ²⁺	31,3	30,8	33	32,8	35	37,4	37,9
Mg ²⁺	29	30	31	20	30	45	10
K ⁺	18	11,6	28,2	14,3	14,3	19,3	40,9
Na ⁺	11,7	19,3	22,8	9,2	19,1	28,2	27,9
Meq tot.	24,7	25,9	28,1	24,2	28,9	33,2	32,8

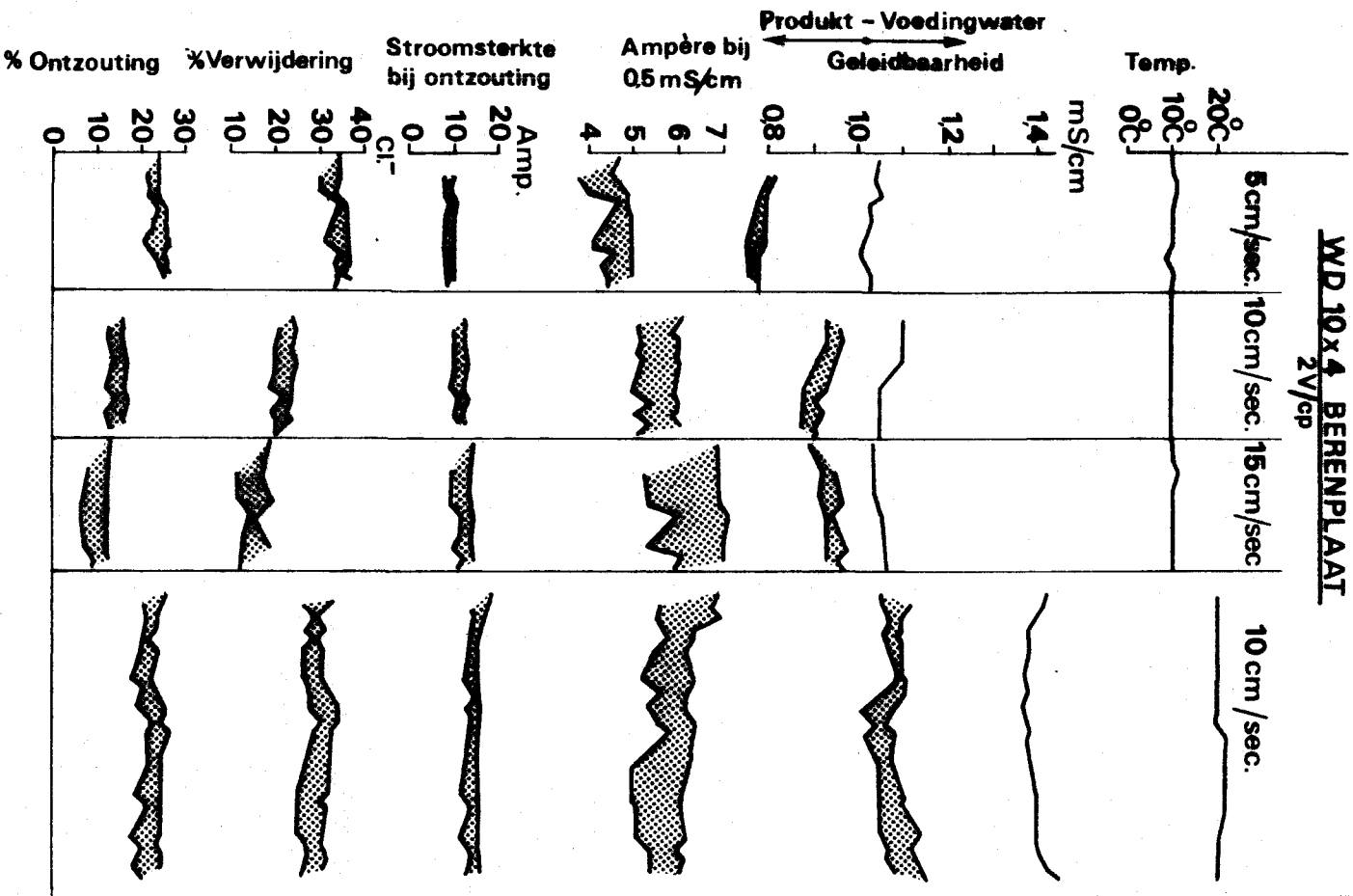
WD 25x1 HONINGERDIJK
135 V/tp



GRAFIEK 1

De breedte van de grafieken geeft de afname
weer van de stroomdichtheid gedurende de
openvolgende poolstanden.

WD 10x4 BERENPLAAT
2V/cp



GRAFIEK 2

De breedte van de grafieken geeft de afname weer van de betreffende waarden gedurende de opeenvolgende poolstanden.