



Arne Verliefde, TU Delft

Emile Cornelissen, KWR Watercycle Research Institute

Jasper Verberk, TU Delft

Hans van Dijk, TU Delft

Zijn membranen een waterdichte oplossing voor organische microverontreinigingen?

De aanwezigheid van organische microverontreinigingen in de bronnen van het drinkwater is een groot (en nog groeiend) probleem voor de drinkwaterbedrijven. Omdat de verontreinigingsbronnen divers zijn en er vaak geen alternatieven voor het gebruik voorhanden zijn, worden steeds meer organische microverontreinigingen in steeds hogere concentraties in het oppervlaktewater (en ook in het grondwater) aangetroffen¹⁾.

Voor sommige organische microverontreinigingen zijn al gezondheidsstreefwaarden voor drinkwater afgeleid, voor andere stoffen bestaat nog heel wat onzekerheid over mogelijke gezondheidsrisico's. Tot nu toe voldoen de meeste Nederlandse drinkwaterzuiveringen ruimschoots aan de streefwaarden voor organische microverontreinigingen. Toch moet worden opgemerkt dat grote onzekerheid bestaat rond het synergistische effect van een cocktail van deze stoffen op de volksgezondheid. Bovendien is de drinkwaterzuivering in Nederland zo geavanceerd dat hoge concentraties in de bronnen nog niet noodzakelijk een probleem vormen voor het drinkwater (een voorbeeld hiervan is de recente uitbreiding van de zuivering van PWN in Heemskerk met UV/peroxide en actief kool). In andere landen, waar het concept van de 'meervoudige zuivering' nog niet zo ver doorgedrongen is, kunnen hoge concentraties verontreinigingen in de bronnen grote problemen in de drinkwaterzuivering opleveren.

Daarom wordt tegenwoordig (onder andere via de Kaderrichtlijn Water en het DrinkwaterDecreet) veel aandacht besteed aan het vrijwaren van de oppervlakte- en grondwateren, en specifiek de wateren die voor de drinkwaterzuivering gebruikt worden. Het doel is de productie en/of lozing

van bepaalde problematische verontreinigingen zodanig aan te pakken dat de kwaliteit van de bronwateren sterk verbetert. Er is echter nog steeds grote politieke moed nodig om bepaalde beslissingen te nemen, omdat vele verontreinigingen ofwel een groot economisch bereik hebben (bijvoorbeeld voor de producenten van bestrijdingsmiddelen) ofwel een groot maatschappelijk nut vervullen (bijvoorbeeld voor geneesmiddelen). Vaak blijkt dat toch weer een calamiteit nodig is vooraleer het probleem in de media terechtkomt en politici er aandacht aan besteden.

In Nederland hanteren de drinkwaterbedrijven het voorzorgsprincipe, waardoor de drinkwaterzuiveringen hier behoorlijk geavanceerd zijn en de organische microverontreinigingen in drinkwater voorlopig nog geen probleem vormen. Sporadisch worden geneesmiddelen in het drinkwater aangetroffen, ruimschoots onder de norm²⁾.

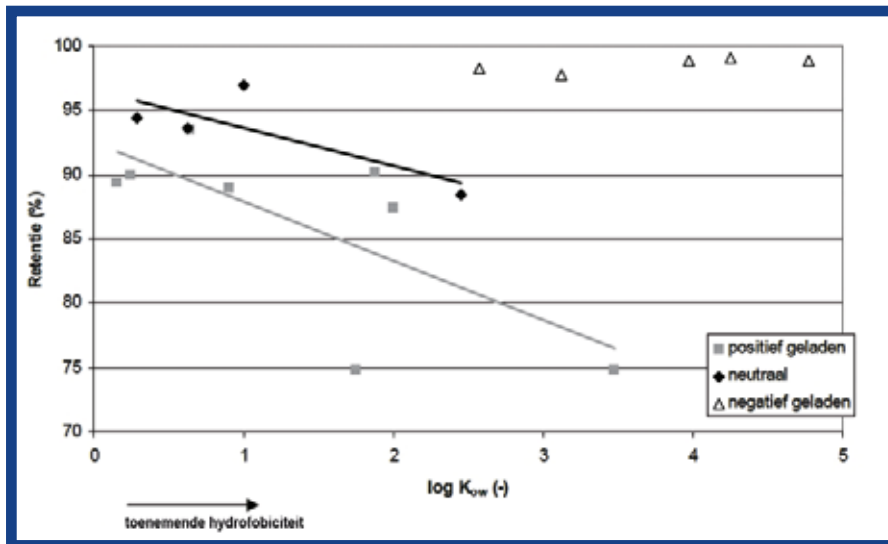
Huidige/efficiënte zuiveringstechnieken

Vanwege de aangetroffen microverontreinigingen, en ook omwille van de stijgende concentraties in de bronnen, wordt veel aandacht besteed aan onderzoek naar mogelijke verwijderingstechnieken voor organische microverontreinigingen. Het aantal beschikbare (en geïmplemen-

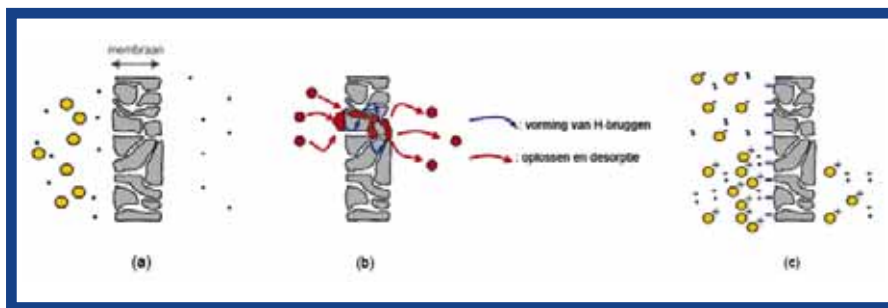
teerde) zuiveringstechnieken voor deze microverontreinigingen is relatief beperkt. Ze kunnen op één hand geteld worden: actief koolfiltratie, biologische afbraak, oxidatieve- en filtratieprocessen.

Elke techniek heeft zijn voor- en nadelen, zowel wat betreft het scala aan stoffen dat verwijderd kan worden als de kosten en de kwaliteit van het geproduceerde water. Zo zijn bijvoorbeeld UV/peroxide en ozon goed in staat om vele organische microverontreinigingen af te breken, maar bestaat het risico dat de afbraakproducten gevaarlijker zijn dan de oorspronkelijke verontreinigingen. Bovendien kunnen deze oxidatieve processen ook reageren met natuurlijk organisch materiaal in de voeding of met bromide (bij ozonisatie kan bijvoorbeeld het toxische bromaat gevormd worden). Actief koolfiltratie verwijdert voornamelijk apolaire stoffen door adsorptie aan de kool en verwijdert slechts in heel beperkte mate polaire stoffen. Aangezien de meeste nieuwe, onbekende verontreinigingen voornamelijk polaire stoffen zijn, zullen deze stoffen een probleem vormen bij actief kool.

Tot op heden worden hogedruk-membraanprocessen, zoals nanofiltratie en zeker omgekeerde osmose, vaak beschouwd als ultieme barrières voor organische microverontreinigingen. Deze membraanprocessen worden echter niet veelvuldig toegepast in Nederlandse drinkwater-



Afb. 1: Invloed van lading en hydrofobiciteit op de verwijdering van geneesmiddelen bij nanofiltratiemembraan (enkel membraanelement op tien procent recovery).



Afb. 2: Effect van zeefwerking (a), membraanaffiniteit (b) en ladingsinteracties (c) op verwijdering van organische microverontreinigingen met membranen.

zuiveringen vanwege de (relatief) hoge investerings- en productiekosten. Bovendien blijft bij deze membraanprocessen een geconcentreerde afvalstroom achter, die niet altijd aan de lozingsnormen voldoet.

Het promotieonderzoek dat in dit artikel beschreven wordt, is uitgevoerd als onderdeel van het gemeenschappelijk bedrijfstakonderzoek (BTO) van de drinkwaterbedrijven, in samenwerking tussen Kiwa Water Research, TU Delft en de Katholieke Universiteit Leuven, met co-financiering van Delft Cluster. Onderwerp van dit onderzoek was de verwijdering van organische microverontreinigingen met behulp van nanofiltratie en omgekeerde osmose. Het doel was na te gaan hoe de verwijdering van organische microverontreinigingen door membranen precies verloopt. Uit voorgaand onderzoek³⁾ blijkt namelijk dat van sommige organische verontreinigingen nog sporen aangetroffen worden in het geproduceerde water, terwijl voor andere verontreinigingen de verwijdering wel volledig is.

De eerste fase van het onderzoek bestond uit het in kaart brengen van de verwijderingsmechanismen van organische microverontreinigingen door nanofiltratie en omgekeerde osmose. De tweede fase was erop gericht deze verwijderingsmechanismen in een mathematisch model te gieten, waarmee op basis van de structuur van een verontreiniging, de verwijdering met

een specifiek membraan in een specifieke installatie voorspeld kan worden. Dit komt overeen met de methodiek van het opstellen van een kwantitatieve structuuractiviteitsrelatie (een QSAR).

Verwijdering met NF/RO enkel gevolg zeefeffect?

Nanofiltratie en omgekeerde osmose worden vaak beschouwd worden als een soort 'zeef': de scheiding van stoffen door membranen wordt verklaard op basis van de grootte van de stof. Dit klopt ook in zekere mate: als de verontreiniging groter is dan de grootte van de poriën in het membraan, dan wordt deze verontreiniging goed verwijderd; als de verontreiniging kleiner is, zal de verwijdering ook lager zijn.

Omdat het doel van dit onderzoek was om een QSAR-model op te stellen (met andere woorden op basis van de structuur en/of eigenschappen van een stof de verwijdering voorspellen), werd tijdens de eerste fase een mix van modelstoffen gedoseerd, allemaal met een verschillende structuur en verschillende eigenschappen, om na te gaan of al deze stoffeigenschappen een effect hebben op de verwijdering. Verschillende geneesmiddelen werden geselecteerd, die verschilden in grootte, in polariteit/hydrofobiciteit en in lading. Door het doseren van deze mix van geneesmiddelen bleek dat, naast de scheiding op basis van grootte, ook andere mechanismen een heel belangrijke rol spelen bij de verwijdering van organische

microverontreinigingen door nanofiltratie en omgekeerde osmose. Uit de resultaten kwam namelijk naar voren dat hydrofobe stoffen minder goed verwijderd worden dan hydrofiel stoffen, en dat positief geladen stoffen minder goed verwijderd worden dan neutraal geladen stoffen, die dan op hun beurt weer minder goed verwijderd worden dan negatief geladen stoffen (zie afbeelding 1).

Ontfanelen verwijderingsmechanismen bij NF/RO

In tegenstelling tot wat vaak beweerd wordt in de literatuur, zijn nanofiltratie en omgekeerde osmose dus niet enkel gewone 'zeef'-membranen, maar treden ook andere effecten op, die ervoor zorgen dat de verwijdering van stoffen met dezelfde grootte, niet noodzakelijk hetzelfde is.

In grote lijnen kunnen drie effecten onderscheiden worden:

- Onmiskenbaar is er sowieso nog altijd een onderliggend 'zeef'-effect: als een organische verontreiniging groter is dan de poriën in het membraan, dan zal deze stof goed verwijderd worden. Als een stof kleiner is dan de poriën van een membraan, zal de verwijdering niet volledig zijn. Dit effect leidt tot een S-vormige curve als de verwijdering van organische stoffen uitgezet wordt ten opzichte van hun molecuulgewicht (of hun grootte). De S-vorm is te verklaren door het feit dat de poriën in het membraan geen uniforme grootte hebben. (afbeelding 2a). Dit mechanisme wordt dus bepaald door de grootte (of het molecuulgewicht) van de organische stof, in vergelijking met de grootte van de membraanporiën, een door de membraanfabrikant opgegeven molecuulgewicht, waarboven de verwijdering van stoffen groter dan 90 procent zou moeten zijn.

- Voor stoffen die een zekere affiniteit met het membraanoppervlak vertonen (dit zijn meestal hydrofobe stoffen, aangezien het membraanoppervlak ook hydrofoob is), zorgen Van der Waals-aantrekkingskrachten ervoor dat de stoffen makkelijker in het membraan dringen ('oplossen'). Onder andere door het vormen van waterstofbruggen kunnen de stoffen die opgelost zijn in het membraan, dan makkelijk door het membraan heen bewegen. Het gevolg hiervan is een verhoogd transport door het membraan en dus een lagere verwijdering van organische stoffen met een grote affiniteit voor het membraan (afbeelding 2b). Dit mechanisme wordt dus bepaald door de affiniteit tussen de stof en het membraan. Eventuele modelparameters om dit te beschrijven zijn de hydrofobiciteit van de stof (uitgedrukt als $\log K_{ow}$) en die van het membraan (uitgedrukt als de contacthoek tussen het membraan en een waterdruppel op het membraanoppervlak). Hydrofobe stoffen kunnen ook adsorberen aan hydrofobe membranen en in de membraanporiën⁴⁾. Deze adsorptie kan de verwijdering van de stof ook tijdelijk

beïnvloeden: zoals bij actief koolfiltratie zal de verwijdering hoog zijn als de stof in hoge mate adsorbeert. Het grote verschil met actief koolfiltratie is dat de adsorptiecapaciteit van het membraan beperkt is en dat snel doorbraak optreedt.

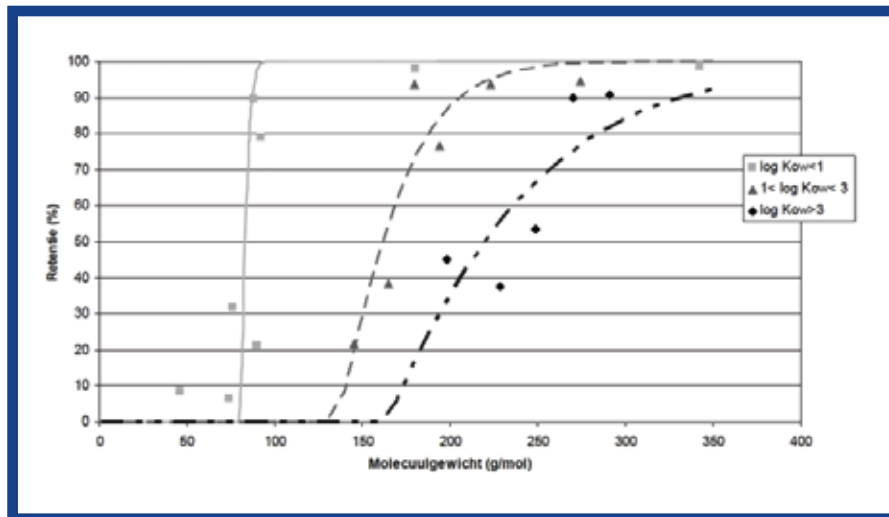
- De meeste NF- en RO-membranen zijn negatief geladen in een watermatrix bij neutrale pH, door de dissociatie van zure functionele groepen op het membraanoppervlak. Daardoor speelt nog een derde effect mee bij de verwijdering van geladen organische stoffen door membranen: een ladingseffect. Uit de resultaten blijkt dat de hoogste verwijdering gevonden wordt voor organische stoffen die negatief geladen zijn. Dit kan verklaard worden door electrostatische afstotingskrachten tussen de negatief geladen stof en het negatief geladen membraanoppervlak. De verwijdering blijkt in grote mate afhankelijk te zijn van de pH van het voedingswater, omdat zowel de lading van het membraan als de lading van de stof via de pK_a -waarde (de zuurconstante) van hun functionele groepen, afhankelijk is van de pH. Voor positief geladen organische stoffen treedt echter het tegenovergestelde op: de positief geladen stoffen worden aangetrokken tot het membraanoppervlak, waardoor hun concentratie aan het membraanoppervlak toeneemt (afbeelding 2c). Door deze hogere concentratie zal ook de concentratie in het geproduceerde water toenemen, wat resulteert in een lagere verwijdering als de verwijdering berekend wordt ten opzichte van de voedingsconcentratie. De parameters die dit laatste mechanisme bepalen, zijn dus de lading van de organische stof, in verhouding tot de lading van het membraanoppervlak (die kan uitgedrukt worden als zeta potentiaal).

Vertalen verwijderingsmechanismes naar wiskundig model

Naast het identificeren van de verwijderingsmechanismes die optreden bij verwijdering van organische microverontreinigingen door nanofiltratie en omgekeerde osmose, was het tweede doel van het onderzoek om deze mechanismes wiskundig te beschrijven, zodat een voorspellend model voor de verwijdering van een specifieke organische verontreiniging met een specifiek membraan opgesteld kon worden. Voor praktisch gebruik moet dit model gebaseerd zijn op eenvoudig te bepalen fysisch-chemische eigenschappen van de desbetreffende stof en van het membraan.

Door gericht doseren van ongeladen organische modelstoffen met specifieke eigenschappen kon voor verschillende membranen bepaald worden hoezeer de verwijdering afhankelijk is van de fysisch-chemische eigenschappen van de stoffen en de membranen.

Een voorbeeld hiervan is in afbeelding 3 afgebeeld voor een specifiek membraan: drie categorieën van stoffen met verschillende hydrofobiciteit zijn gedoseerd: hydrofiele stoffen ($\log K_{ow} < 1$); hydrofobe stoffen ($\log K_{ow} > 3$) en stoffen met een gemiddelde



Afb. 3: Verwijdering van organische modelstoffen met verschillende hydrofobiciteit, als functie van hun molecuulgewicht (enkel Trisep TS80 membraanelement).

hydrofobiciteit ($1 < \log K_{ow} < 3$). In elke categorie van hydrofobiciteit is een aantal stoffen gedoseerd met toenemend molecuulgewicht. Voor elke categorie van stoffen is vervolgens een modelcurve opgesteld.

Op basis van deze figuur kan een benaderende uitspraak gedaan worden over de verwijdering van een nieuwe stof met een bepaalde grootte en een bepaalde hydrofobiciteit. Wat duidelijk is, is dat voor hydrofobe stoffen een extra affiniteitsinteractie optreedt tussen de stof en het membraan, terwijl voor hydrofiele stoffen de verwijdering voornamelijk door de grootte van de stof bepaald wordt. Hierdoor is de verwijdering van hydrofobe stoffen lager bij een bepaald molecuulgewicht. Het probleem met deze figuur is dat ze enkel geldig is voor een specifiek membraan, dus in essentie zou voor elk membraan een nieuwe figuur moeten gemaakt worden.

Daarom is in het proefschrift ook een meer ingewikkeld model opgesteld. Dit model voorspelt de affiniteit tussen stof en membraan, op basis van contacthoekmetingen tussen de stof en het membraan. Door deze affiniteit te integreren in een wiskundige vergelijking voor stoftransport, kon een nauwkeurig voorspellend model opgesteld worden voor ongeladen organische stoffen.

Voor geladen stoffen is een apart model opgesteld, dat zich richt op de verschillende concentratieprofielen van positief en negatief geladen stoffen aan het membraanoppervlak, van waaruit dan de verwijdering weer kan afgeleid worden. Op basis van colloid-chemie kon een model opgesteld worden dat de verdeling van stoffen tengevolge van ladingsinteracties beschrijft (*in se* is dit een Boltzmann-verdeling). Voor positief geladen stoffen stijgt de concentratie aan het membraanoppervlak; voor negatief geladen stoffen daalt ze.

Beide modellen voor geladen en ongeladen stoffen zijn vervolgens gecombineerd in een algemeen model. Dit model was in eerste instantie enkel geldig voor enkelvoudige

membraanelementen. Door dit model echter te combineren met massabalansen en de vormgeving van typische praktijkinstallaties voor membranen, kon een overkoepelend model opgesteld worden dat de verwijdering van onbekende organische stoffen (ongeladen én geladen) in praktijkinstallaties binnen een marge van circa tien procent nauwkeurig kan voorspellen, op basis van eenvoudig te bepalen stof- en membraaneigenschappen (grootte, lading en membraanaffiniteit).

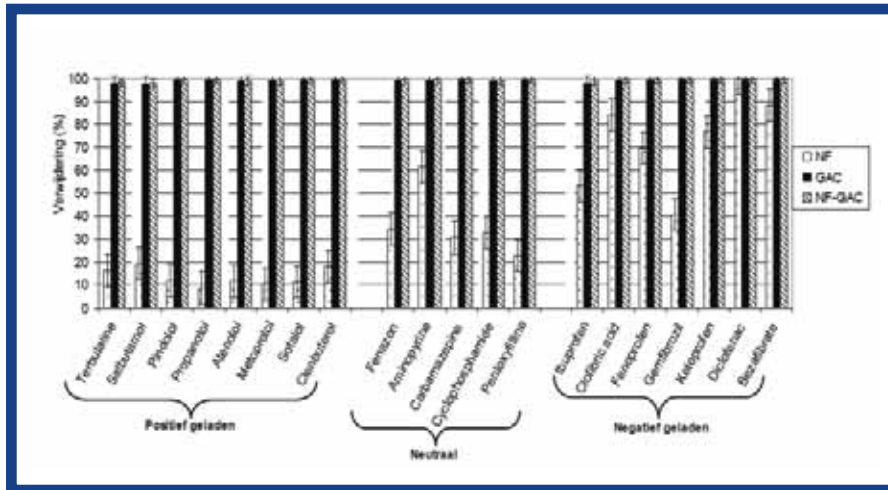
Zuivering met membranen in de toekomst

De belangrijkste conclusie van het onderzoek is dat membranen nooit een volledig ondoordringbare barrière zullen zijn voor organische microverontreinigingen. De verwijdering van hele kleine organische verontreinigingen, van kleine tot middelgrote hydrofobe organische verontreinigingen en van kleine, positief geladen organische verontreinigingen is niet volledig.

Een oplossing voor dit probleem is het combineren van nanofiltratie en omgekeerde osmose met een andere zuiveringsstap. Tijdens het onderzoek werd aandacht besteed aan één specifieke extra zuiveringsstap, namelijk nageschakelde actief koolfiltratie. Omdat nanofiltratie en omgekeerde osmose voornamelijk hydrofiele stoffen goed verwijderen, zullen zij complementair zijn met actief koolfiltratie, dat voornamelijk hydrofobe stoffen goed verwijdert.

Bovendien zal, door de verwijdering van natuurlijk organisch materiaal in de NF/RO-stap, minder competitie optreden tussen dit materiaal en de organische microverontreinigingen, voor adsorptieplaatsen op het actief kool. Ook zal minder porieblokkering van de kool door natuurlijke organisch materiaal optreden. Dit alles heeft als gevolg dat de looptijd van de actief kool voor de verwijdering van organische microverontreinigingen veel langer kan zijn. Dit verlaagt de kosten voor regeneratie van de kool.

Afbeelding 4 toont verwijderingsrendementen voor verschillende geneesmiddelen



Afb. 4: Verwijdering van geneesmiddelen bij NF-membraan (proefinstallatie op 80 procent recovery); verwijdering door actief kool na NF-voorbehandeling en gecombineerde verwijdering door een combinatie van nanofiltratie en actief koolfiltratie.

op een pilotschaal nanofiltratie-unit (bij 80 procent opbrengst) en op de nageschakelde actief koolfiltratie. Ook het totaal verwijderingsrendement van beide stappen samen is weergegeven. Hieruit blijkt duidelijk dat de combinatie NF/RO met actief koolfiltratie goede vooruitzichten biedt.

Een andere oplossing voor de beperkte verwijdering van hydrofobe (apolaire) stoffen door NF/RO-membranen, is het construeren van meer hydrofiele membranen. De verwijdering van hydrofobe stoffen is meestal lager door de interactie van deze stoffen met de hydrofobe membraanmatrix. Door meer hydrofiele membranen op de markt te brengen (bijvoorbeeld door het gebruik van allerlei nano-materialen) kan deze interactie beperkt worden. Dit moet echter niet als panacee gezien worden, omdat bij meer hydrofiele membranen meer interactie van hydrofiele (polaire) stoffen met deze membranen zal optreden.

Implicaties voor toekomstig onderzoek

Bij rechtstreeks of onrechtstreeks hergebruik van afvalwater, wordt vaak gebruik gemaakt

van omgekeerde osmose, omdat hoge eisen gesteld worden aan het geleverde water. Omdat afvalwater vaak hoge concentraties aan geneesmiddelen en hormonen bevat (door een onvolledig metabolisme in het menselijk lichaam), en deze verontreinigingen in de klassieke afvalwaterbehandeling slechts zeer beperkt verwijderd worden, wordt verwijdering van geneesmiddelen en hormonen door omgekeerde osmose bij hergebruik zeer belangrijk. Afvalwater bevat echter, naast hogere concentraties aan microverontreinigingen, ook vaak hogere concentraties organisch materiaal, wat kan resulteren in membraanvervuiling of adsorptie van dit organisch materiaal aan het membraanoppervlak. Dit kan de eigenschappen van het membraanoppervlak veranderen en zo de retentie van de microverontreinigingen beïnvloeden. Meer onderzoek is nodig om deze effecten volledig te begrijpen.

Daarnaast stelt zich bij membraanfiltratie nog altijd het probleem van het lozen van het concentraat. Om het concentraatvolume dat moet geloosd worden te verminderen, wordt (onder andere in Nederland)

onderzoek verricht naar het verhogen van de opbrengst van NF/RO-installaties. Hoe hoger die opbrengst, des te lager de retentie van organische microverontreinigingen. Er zal dus altijd moeten gezocht worden naar een zeker evenwicht tussen een hoge verwijdering van organische microverontreinigingen en een laag concentraatvolume.

De gevolgde QSAR-methodologie (het gebruiken van verschillende stoffen met weloverwogen stoffeigenschaften om de verschillende verwijderingsmechanismes te onderzoeken) kan in principe relatief eenvoudig vertaald worden naar andere zuiveringsprocessen (bijvoorbeeld actieve kool). Zo zal het in de toekomst mogelijk worden om voor alle zuiveringsprocessen te gaan voorspellen wat de verwijdering van een onbekende organische verontreiniging zal zijn (als zijn structuur bekend is). Zo kan elk drinkwaterbedrijf, op basis van de organische microverontreinigingen die in hun bronnen aangetroffen worden, gaan kiezen welke zuiveringsstappen noodzakelijk zullen zijn om die stoffen te gaan verwijderen.

LITERATUUR

- 1) Verliefe A., L. Puijker, B. van der Bruggen en H. van Dijk (2005). Organische microverontreinigingen en de watervoorziening. H₂O nr. 7, pag. 54.
- 2) Versteegh J., N. van der Aa en E. Dijkman (2007). Geneesmiddelen in drinkwater en drinkwaterbronnen - Resultaten van het meetprogramma 2005/2006. RIVM-rapport 703719016/2007.
- 3) Bellona C., J. Drewes, P. Xu en G. Amy (2004). Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment - a literature review. Water Research nr. 38, pag. 2795.
- 4) Kimura K., G. Amy, J. Drewes and Y. Watanabe (2003). Adsorption of hydrophobic compounds onto NF/RO membranes - an artifact leading to overestimation of rejection. Journal of Membrane Science nr. 221, pag. 221.

advertentie

FIBER FILTRATION

"De specialist in filtratie" ook voor IBA Systemen

- DE ENIGE LEVERANCIER VAN DE ORIGINELE **FILTOMAT®**
- AUTOMATISCHE FILTRATIE MET FIBERTECHNOLOGIE TOT **3 MICRON**
- ZELFDENKENDE **ROBOTFILTER MCFM (DIS)CONTINU** REINIGEND TOT **15 MICRON**
- GROF AUTOCLEAN FILTERS, TROMMELFILTERS EN ZEEFDEKKEN
- KAARSEN, ZAKKEN EN FILTERMEDIA

ALLES VINDT U OP : WWW.FIBERFILTRATION.COM

