

BTO 2007.045
23 oktober 2007

Toepassing keramische membranen voor grootschalige waterbehandeling

state-of-the-art rapport

BTO 2007.045
23 oktober 2007

Toepassing keramische membranen voor grootschalige waterbehandeling

state-of-the-art rapport

© 2007 Kiwa Water
Research
Alle rechten voorbehouden.
Niets uit deze uitgave mag
worden verveelvoudigd,
opgeslagen in een
geautomatiseerd
gegevensbestand, of
openbaar gemaakt, in enige
vorm of op enige wijze,
hetzij elektronisch,
mechanisch, door
fotokopieën, opnamen, of
enig andere manier, zonder
voorafgaande schriftelijke
toestemming van de
uitgever.

Kiwa Water Research
Groningenhaven 7
Postbus 1072
3430 BB Nieuwegein

Tel. 030 606 95 11
Fax 030 606 11 65
www.kiwawaterresearch.eu

Colofon

Titel

Toepassing keramische membranen voor
grootschalige waterbehandeling, state-of-the-art
rapport

Projectnummer

111635020

Projectmanager

Anneke Abrahamse

Opdrachtgever

CvO

Kwaliteitsborger(s)

Jan Hofman, Bas Heijman

Auteur(en)

David de Ridder

Dit rapport is verspreid onder BTO-participanten en is openbaar

Implementatie en samenvatting

Implementatie

Dit rapport geeft een overzicht van keramische membranen op het gebied van productiemethoden, materialen, reinigingsmethoden en uitvoeringsvorm, waarbij zowel de state-of-the-art als nieuwe ontwikkelingen aan bod komen. Bedrijven kunnen dit overzicht gebruiken om de kennis met betrekking tot keramische membranen up-to-date te houden.

Daarnaast worden in dit rapport aanbevelingen gedaan voor verder onderzoek. Deze zijn gebaseerd op de lacunes in de reeds aanwezige kennis die in dit rapport is vastgelegd, en de toekomstverwachtingen voor toepassing van keramische membranen bij drinkwaterbereiding. In het kader van BTO is onderzoek opgestart naar de relatie tussen membraanlading en NOM-vervuiling. Ook wordt op proefinstallatieschaal onderzocht of keramische membranen kunnen worden ingezet als laatste polishingstap waarbij hoge flux wordt toegepast. Een derde onderzoek richt zich op virusretentie en optimale flux bij keramische UF membranen.

Samenvatting

Bij drinkwaterproductie en zuivering van afvalwater kunnen membraantechnieken worden toegepast. Hiervoor zijn keramische of polymere membranen beschikbaar. Keramische membranen hebben gunstige eigenschappen, zoals hoge mechanische sterkte, chemische resistentie, hoge flux en een lange levensduur. Deze membranen worden echter beperkt ingezet bij drinkwaterproductie omdat de kosten per m² membraanoppervlak relatief hoog zijn.

Door ontwikkelingen in productiemethoden nemen de kosten per m² af en de kosten worden t.o.v. polymere membranen gespreid over een langere levensduur. Bovendien worden keramische membranen bij een hogere flux bedreven dan polymere membranen. Hierdoor is het benodigde membraanoppervlak lager waardoor investeringskosten lager zijn. Om deze redenen kunnen keramische membranen economisch toch interessant zijn voor drinkwaterproductie.

Praktijktoeepassingen van keramische membranen bij drinkwaterproductie zijn alleen bekend van microfiltratie membranen die bedreven worden met dead-end filtratie. Het te behandelen ruw water hoeft niet voorgezuiverd, en enkel een additionele coagulatiestap voorafgaand aan membraanfiltratie is voldoende. Een bezinkstap is overbodig.

Ultrafiltratie dient als absolute barriere tegen virussen. Keramische nanofiltratie membranen kunnen ingezet worden voor o.a. verwijdering van organische microverontreinigingen, ontzouting en voor ontharding. Aanbevolen wordt om van keramische UF en NF membranen de zuiveringsefficiëntie en optimale bedrijfsvoering vast te stellen.

Bij drinkwaterbereiding zijn keramische membranen geschikt voor behandeling van sterk vervuilende stromen, zoals spoelwater en concentraat. Ook innovatieve procescombinaties als O_3 /NF en poederkool/MF zijn met dit type membranen mogelijk.

Verder onderzoek naar vervuilingsmechanismen kan zich richten op membraanlading. Bij sterk geladen membranen (SiO_2 , SiC, Al_2O_3) kan repulsie van stoffen plaatsvinden aan het membraanoppervlak, waardoor irreversibele vervuiling minder zal zijn. Ook lange termijnexperimenten (> 1 jaar) dienen te worden uitgevoerd om vast te stellen hoeverre irreversibele vervuiling optreedt.

Inhoud

	Implementatie en samenvatting	2
	Inhoud	4
1	Inleiding	6
1.1	Doel	6
1.2	Werkwijze	7
2	Overzicht membraanfiltratie	8
2.1	Indeling membraantechnieken	8
2.2	Vergelijking polymere en keramische membranen	9
3	Ontwikkeling keramische membranen	12
3.1	Productiemethode	12
3.1.1	State-of-the-art.	12
3.1.2	Onderzoek en ontwikkeling	14
3.2	Materialen	16
3.2.1	State-of-the-art	16
3.2.2	Onderzoek en ontwikkeling	17
3.3	Uitvoering	21
3.3.1	State of the art	22
3.3.2	Onderzoek en ontwikkeling	23
3.4	Reiniging	24
3.4.1	State-of-the-art	24
3.4.2	Onderzoek en ontwikkeling	25
4	Toepassingen en case studies	30
4.1	Toepassingen industrie	30
4.2	Toepassing drinkwaterproductie	31
4.3	Onderzoek en ontwikkeling	32
4.4	Marktontwikkeling	34
4.5	Case studies drink- en afvalwaterzuivering	38
4.5.1	Pilotinstallatie poederkool/membraanfiltratie (PAC/MF)	38
4.5.2	Zuivering rivierwater met coagulatie/microfiltratie	40
4.5.3	Drinkwaterproductie in Oshio	42
4.5.4	Voorfiltratie afvalwaterzuivering Heidelberg-Neurott	46
5	Discussie, conclusies en onderzoeksvragen	48
5.1	Discussie	48
5.2	Conclusies	50

5.3	Onderzoeksvragen	51
6	Referenties	52
I	Leveranciers keramische membranen	60

1 Inleiding

In 1748 is het werkingsprincipe van membranen voor het eerst vastgesteld door de Fransman Jean-Antoine Nollet, door wijn te filtreren met een blaas van een dier. Bijna 260 jaar later worden membranen gebruikt voor een breed scala aan toepassingen, waaronder (afval)waterzuivering, gasreiniging, productie van zuivelproducten en vruchtensappen. Ook worden membranen gebruikt in kunstorganen en in batterijen.

Membranen kunnen uit organische of anorganische materialen bestaan. Dit rapport richt zich op de toepassing van anorganische membranen, aangeduid als “keramische membranen”, bij drinkwaterproductie en zuivering van afvalwater.

Keramische membranen hebben gunstige eigenschappen, zoals hoge mechanische sterkte, chemische resistentie en hoge flux. Ook kan het membraan intensief worden gereinigd en heeft het een lange levensduur. Deze membranen worden echter beperkt ingezet bij drinkwaterproductie omdat kosten per m² membraanoppervlak relatief hoog zijn.

Door ontwikkelingen in productiemethoden nemen de kosten per m² af (Garmash et al., 1995; Baruah, 2006) en de kosten worden t.o.v. polymere membranen gespreid over een langere levensduur. Bovendien worden keramische membranen bij een hogere flux bedreven dan polymere membranen. Hierdoor is het benodigde membraanoppervlak lager waardoor investeringskosten lager zijn. Om deze redenen kunnen keramische membranen economisch toch interessant zijn voor drinkwaterproductie.

In Japan zijn keramische membranen op praktijkschaal toegepast voor drinkwaterzuivering. In Nederland zijn keramische membranen voor deze toepassing tot nog toe alleen getest op pilotschaal (Schippers et al., 2006; Heijman en Bakker, 2007; Bichii, 2007).

1.1 Doel

Met dit rapport wordt een overzicht gegeven van de huidige stand en te verwachten toekomstige ontwikkelingen van keramische membranen, met de nadruk op toepassing bij drinkwaterproductie en afvalwaterzuivering. Aan de hand van dit overzicht wordt geprobeerd op de volgende, voor deze sector relevante vragen, een antwoord te vinden:

- Welke uitvoeringen van membraanelementen zijn beschikbaar?
- Wat zijn de belangrijkste toepassingen van keramische membranen bij drinkwaterbereiding?
- Wat zijn de exploitatiekosten?
- Wat is de effluentkwaliteit?
- Wat is de meest optimale wijze van bedrijfsvoering?
 - o Reinigingsprogramma/reinigingsfrequentie
 - o Flux
 - o Energieverbruik/chemicalienverbruik

1.2 Werkwijze

Middels literatuuronderzoek is de huidige stand van keramische membranen vastgesteld. Mogelijke toekomstige ontwikkelingen en een marktonderzoek zijn deels gebaseerd op literatuuronderzoek, en deels op informatie van leveranciers van keramische membranen.

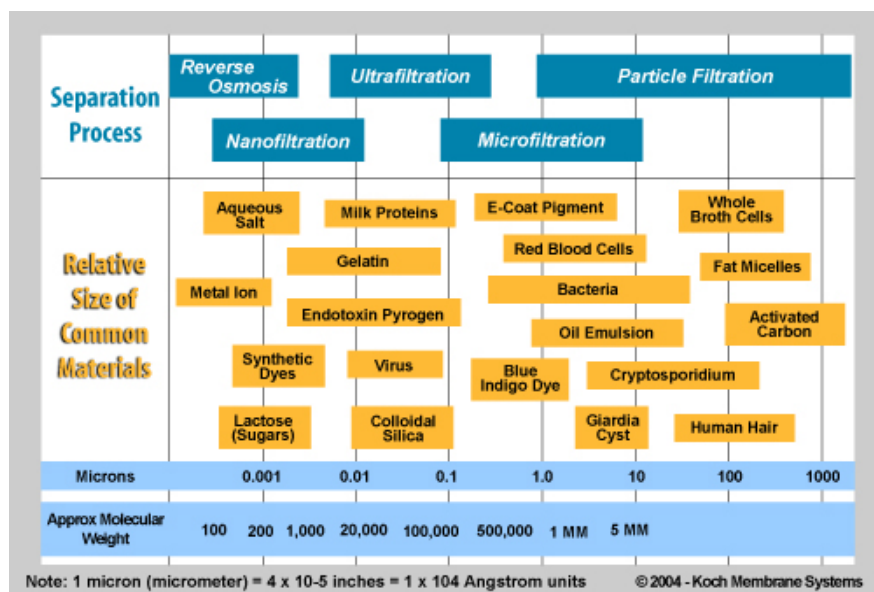
2 Overzicht membraanfiltratie

2.1 Indeling membraantechnieken

Membraanfiltratie is een techniek die wordt toegepast bij drink- en afvalwaterzuivering en bij processen in onder andere de voedings-, petrochemische industrie en biotechnologie.

Membranen zijn fysische barrières, welke alleen deeltjes doorlaten tot een bepaalde grootte. Bij membraanfiltratie wordt onderscheid gemaakt tussen de processen microfiltratie (MF), ultrafiltratie (UF), nanofiltratie (NF) en omgekeerde osmose (RO), waarbij de processen worden onderscheiden op basis van poriediameter van de membranen (zie figuur 2.1).

Een membraan dat bestaat uit een homogene filterlaag, wordt aangeduid als "symmetrisch". Om drukverliezen over het membraan te beperken, kan deze ook uit verschillende filterlagen worden opgebouwd, waarbij een dunne top laag met kleine poriediameter wordt aangebracht op filterlagen met grotere poriediameters. Dit type membranen wordt aangeduid als "asymmetrisch" (Strathmann, 2001).



figuur 2.1: Overzicht membraantechnieken (bron: Koch membrane systems)

Voor de productie van membranen kan gebruik gemaakt worden van organische polymeren en anorganische materialen (meestal keramische). In de drink-, proces- en afvalwaterzuivering wordt voornamelijk gebruik gemaakt van polymere membranen, terwijl keramische membranen meer voor industriële toepassingen worden ingezet (Bichii, 2007).

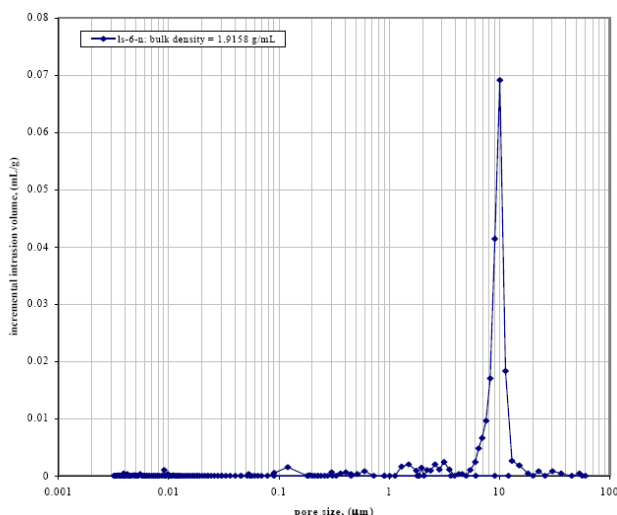
2.2 Vergelijking polymere en keramische membranen

Keramische membranen hebben een hogere hittebestendigheid en chemische resistentie dan polymere membranen (Tsuru, 2001). Hierdoor is het mogelijk de membranen bij extremere procescondities toe te passen. Daarnaast is de mechanische sterkte van de membranen hoger, waardoor membraanbreuk wordt beperkt. Deze eigenschappen maken het tevens mogelijk om intensieve reinigingsprogramma's toe te passen, waarbij agressieve reinigingsmiddelen en hoge drukken kunnen worden toegepast. Hierdoor kan permanente membraanvervuiling meer worden beperkt. Bovendien kan het waterverbruik tijdens de spoeling van keramische membranen worden beperkt, waardoor een hoge recovery van 99% kan worden bereikt (Heijman en Bakker, 2007, Kanaya *et al.*, 2007).

Keramische membranen hebben een hogere levensduur dan polymere membranen. Deze kan volgens Hsieh (1996) 10-15 jaar bedragen.

De conventionele productiemethode voor keramische membranen is het sol/gel proces. Hiermee kan een membraan worden gecreëerd met goed gedefinieerde poriediameterverdeling (zie figuur 2.2). Een nadeel van deze productiemethode is dat scheurvorming kan optreden in de filterlaag (Ke *et al.*, 2007; Tsuru *et al.*, 1998).

Een keramisch membraan is relatief stijf. Bij natuurlijke variaties van de temperatuur zal het membraan geen uitzetting of krimp vertonen. De behuizing van een membraanmodule bestaat meestal uit een metaal, wat juist wel gevoelig is voor temperatuurvariaties. Om lekkages te voorkomen, zal daarom gekozen moeten worden voor een flexibele afdichting tussen membraan en membraanbehuizing, welke in staat moet zijn de krachten die ontstaan bij deze zettingsverschillen op te vangen.



figuur 2.2: Typische poriediameterverdeling keramisch membraan (Ceramec)

Lee en Cho constateerden in 2004 dat keramische membranen een permeabiliteit hebben die factor 1,5 – 2 hoger is dan polymere membranen. Door de hogere permeabiliteit kan een hogere flux worden gerealiseerd. Dit wordt bevestigd door meetresultaten van Bodzek *et al.*, (1998). Uit Heijman en

Bakker (2007) en Bodzek *et al.* (1998) blijkt dat bij directe zuivering van oppervlaktewater een flux van 100 l/m²*h haalbaar is met keramische membranen.

Uit experimenten van Lee en Cho (2004) bleek dat keramische membranen effectiever waren voor de verwijdering van NOM dan polymere membranen. Deze hogere effectiviteit wordt verklaard door een hogere negatieve lading van het keramische membraan, waarbij door ladingrepulsie een hogere retentie wordt verkregen.

Bodzek *et al.* (1998) heeft zowel polymere (polypropyleen) als keramische MF membranen ingezet om rivierwater direct te zuiveren. Beide membranen hadden een poriediameter van 0,2 µm. Uit Tabel 2.1 blijkt dat keramische membranen betere zuiveringsresultaten gaven voor voornamelijk TOC -, Ca²⁺ en droge stofverwijdering. Retentie voor Cl⁻ en troebelheid is bij keramische membranen lager.

De voordelen en nadelen van keramische - ten opzichte van polymere membranen worden samengevat in Tabel 2.2.

Tabel 2.1: Retentie van stoffen bij behandeling van rivierwater met keramische en polymere membranen (in procenten)

	Polymeer	Keramisch
Fe	100	100
Mn	100	100
Ca ²⁺	5,7	15,6
Mg ²⁺	6,0	8,43
Cl ⁻	5,5	0
SO ₄ ²⁻	24,8	24,1
Droge stof	7,2	20,5
TOC	10,0	29,1
Troebelheid	97,9	93,3

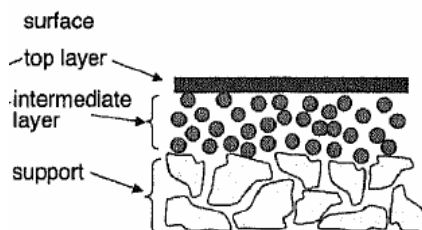
Tabel 2.2: Voordelen en nadelen van keramische membranen t.o.v. polymere membranen

Voordelen	Nadelen
Hogere flux	Hogere eisen constructie module
Hogere recovery	Hogere kosten per m ² membraanopp.
Beter hittebestendig	Scheurvorming in membraan bij productie
Hogere chemische resistentie	
Hogere mechanische sterkte	
Langere Levensduur	
Hoge selectiviteit door uniforme porieverdeling	
Hogere permeabiliteit	

3 Ontwikkeling keramische membranen

3.1 Productiemethode

Keramische membranen worden over het algemeen opgebouwd uit meerdere lagen (Tsuru, 2001). Een microporeuze filterlaag is bepalend voor de scheidende werking van het membraan. Om membraanweerstand te beperken, wordt een zo dun mogelijke filterlaag aangebracht (Gestel et al., 2002). Een macroporeuze supportlaag geeft het membraan structurele sterkte en zorgt voor snelle permeatafvoer. Deze lagen worden gescheiden door een mesoporeuze tussenlaag (zie Figuur 3.1).



Figuur 3.1: Opbouw keramisch membraan (bron: Tsuru 2001)

3.1.1 State-of-the-art.

Supportlaag

Een keramische pasta wordt aangemaakt door anorganisch poeder, organische additieven en water in de juiste verhoudingen op te mengen. De pasta dient voldoende flexibel te zijn om er vorm in aan te kunnen brengen, maar ook voldoende stijf om de aangebrachte vorm te kunnen behouden. De membraanvorm kan vervolgens aangebracht worden met extrusie, tape casting of isostatische druk (Larbot 1992).

Extrusie

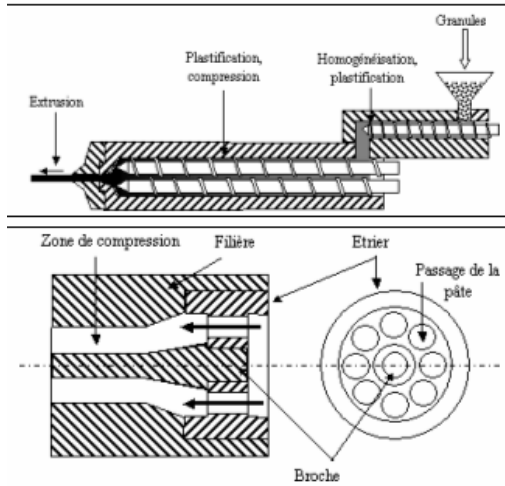
Onder druk wordt de pasta door een geperforeerde plaat gedrukt, waarbij de gewenste membraanvorm wordt verkregen (zie Figuur 3.2). De pasta wordt hierbij onder vacuum gehouden, om vorming van luchtbellens te voorkomen. Deze productiemethode wordt vooral voor tubulaire membranen toegepast.

Tape-casting

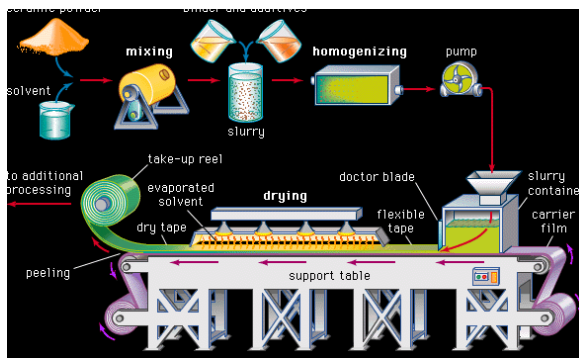
Met tapecasting wordt keramische pasta gladgestreken tot een dunne film ("tape") (zie Figuur 3.3). Belangrijke operationele parameters hierbij zijn de viscositeit van de keramische pasta en de afstrijkhoogte. Na drogen kan de keramische film opgerold worden. Deze productiemethode wordt vooral voor plaat membranen toegepast.

Isostatische druk

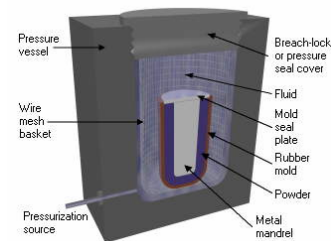
Keramisch poeder wordt in een flexibele mal geplaatst. Deze mal bevindt zich in een vat dat met een vloeistof is gevuld (zie Figuur 3.4). Vervolgens wordt isostatische druk uitgeoefend op de mal door de vloeistof samen te persen of door vloeistof in het vat te pompen. Het keramisch poeder wordt hierbij uniform gecompacteerd. Dit proces wordt gebruikelijk bij kamertemperatuur uitgevoerd, maar wordt ook bij hogere temperaturen uitgevoerd. Deze productiemethode wordt vooral voor tubulaire membranen toegepast.



Figuur 3.2: Productiemethode extrusie



Figuur 3.3: Productiemethode tape-casting



Figuur 3.4: Productiemethode Isostatische druk

Nadat de membraanvorm is aangebracht, worden de membranen gedroogd en daarna gesinterd. Bij sinteren worden bij hoge temperatuur ($>1000^{\circ}\text{C}$) water en organische additieven verwijderd en ontstaat binding tussen de keramische deeltjes.

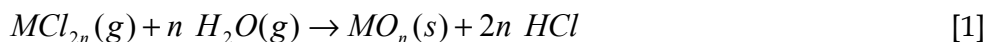
Tussenlaag en filterlaag

Voor het aanbrengen van de fijnere filterlagen wordt gebruik gemaakt van het sol-gel proces. Een oplossing van anorganische deeltjes, ofwel “sol” wordt in contact gebracht met het membraanoppervlak en vormt hierbij een laag die “gel” wordt genoemd. Voor het aanbrengen van deze laag kunnen verschillende technieken worden gebruikt (Guizard, 1992 ⁽¹⁾; Dong et al., 2006a⁽²⁾; Dong et al., 2006b⁽³⁾):

- Slip-casting ¹
- Dip-coating ^{1,2}
- Spin-coating ¹
- spray-coating ³
- tape-casting¹
- electrophorese¹

De gel-laag wordt vervolgens gedroogd en gesinterd. Het drogen van de gel is een tijdrovende, kritieke stap waarbij scheurvorming in de gellaag kan plaatsvinden. De uiteindelijke poriediameter van de filterlaag hangt af van de diameter van de anorganische deeltjes in de “sol” en van de temperatuur waarmee de “gel” wordt gesinterd (Tsuru, 2001; Chan, Brownstein, 1991).

Een andere techniek voor het aanbrengen van de filterlaag is chemical vapour deposition (CVD) (Cot et al., 2000). Hierbij worden metaaldeeltjes in gasfase over de supportlaag geleid. Tegelijk wordt een gasstroom met waterdamp toegevoerd. In een chemische reactie ([1]) worden vaste metaaldeeltjes gevormd die neerslaan in en op de supportlaag.



3.1.2 Onderzoek en ontwikkeling

Membraanproductie met centrifuge

Siu en Huang (2003) geven aan dat het produceren van keramische membranen met centrifuge voordelen biedt ten opzichte van traditionele productiemethoden, waarbij de filterlagen individueel worden aangebracht. Deze voordelen zijn als volgt:

Productiekosten zijn beperkt. Het aanbrengen van verschillende filterlagen wordt in één processtap gerealiseerd.

Materiaalkosten zijn beperkt, omdat keramische deeltjes met een grotere spreiding in diameter gebruikt kunnen worden.

Er is een geleidelijke scheiding tussen de filterlagen

De keramische deeltjes worden uniform verdeeld en de lagen hebben een regelmatige poriestructuur

Aanbrengen filterlaag met nanodeeltjes

Een alternatieve manier om filterlagen aan te brengen op een keramische supportlaag is door gebruik te maken van nanodeeltjes (Bottero et al., 2005). Nanodeeltjes worden gevormd uit een reactie tussen het basismateriaal (voor aluminium; boehmiet (AlOOH)) en carbonzuur.

Met de gevormde deeltjes kan een filterlaag geproduceerd, waarbij een hoge mate van invloed kan worden uitgeoefend op de structuur van de laag.

Membranen met een specifieke poriediameterverdeling zijn eenvoudiger te produceren dan met het huidige sol-gel proces. Daarnaast is het niet noodzakelijk om gebruik te maken van de (giftige) oplosmiddelen die in het sol-gel proces worden toegepast en is het energieverbruik bij productie van de filterlaag lager, zodat de productiekosten bij deze methode lager zijn.

Nanofibers

Filterlagen kunnen opgebouwd worden uit nanofibers (Ke et al., 2007). Met nanofibers kunnen zeer poreuze filterlagen worden geproduceerd (74 %). Met een nanofiber membraan dat een retentie van 97% had voor deeltjes van 60 nm is een flux van 600-900 l/m²h vastgesteld. Een keramisch membraan dat met conventionele productiemethoden is bereid, was de flux bij een gelijke retentie 76 l/m²h.

Daarnaast is het bij de productie van nanofiber membranen niet noodzakelijk om een tussenlaag aan te brengen tussen de support - en de toplaat. Ook is geen scheurvorming waargenomen bij de productie van de membranen.

Discussie

De drie ontwikkelde alternatieven voor het sol-gel proces lijken allen een verbetering te zijn voor membraanproductie. Bij alle methoden wordt een verlaging van de productiekosten voorzien ten opzichte van de gebruikelijke methode (sol/gel).

De productiemethode met centrifuge geeft aanzienlijke besparingen t.o.v. de sol-gel methode omdat de membranen in één vormings- en sinterstap kunnen worden gefabriceerd. Met deze methode worden echter elementen met één kanaal geproduceerd, zodat deze methode vooral geschikt lijkt voor hollow fiber membranen, welke bestaan uit meerdere individuele elementen. Membranen zijn gefabriceerd met poriediameters tot 0,15 µm (MF).

Membraanproductie met nanodeeltjes kan gespaard worden op kosten voor oplosmiddelen en energiekosten. Met deze productiemethode kunnen membranen gefabriceerd worden met poriediameters tot 15 nm (UF).

Met nanofibers kunnen membranen gefabriceerd worden waarmee een hoge flux kan worden gerealiseerd, tegen lagere productiekosten dan met de huidige methode. De poriediameter van dit membraan was 60 nm (UF).

Nanofiltratiemembranen zijn met deze technieken (nog) niet te fabriceren.

3.2 Materialen

3.2.1 State-of-the-art

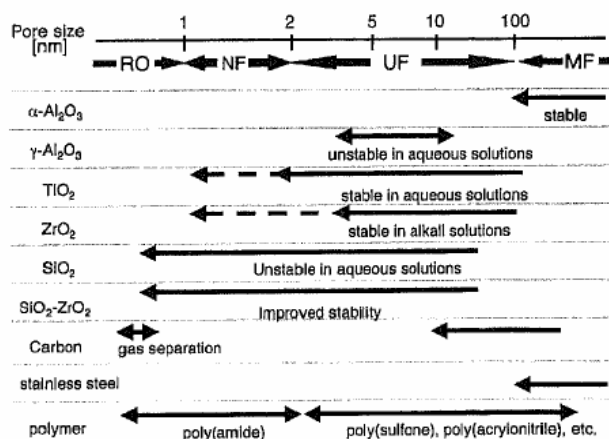
Tsuru (2001) geeft een overzicht van materialen die gebruikt worden bij productie van keramische membranen (Figuur 3.5).

α - Al_2O_3 is een gebruikelijk materiaal voor productie van keramische membranen. Het is zeer stabiel in zowel basisch als in zuur milieu. Boehmiet wordt als basismateriaal gebruikt, en afhankelijk van de toegepaste temperaturen in het productieproces ontstaat γ - Al_2O_3 ($> 400^\circ\text{C}$) of α - Al_2O_3 ($> 1000^\circ\text{C}$) (Burggraaf *et al.*, 1992). Vastgesteld werd dat bij de vorming van α - Al_2O_3 een toename van de poriediameter plaatsvond (tot ~ 80 nm).

Als poriediameters kleiner dan 80 nm gewenst zijn, kan gebruik gemaakt worden van TiO_2 , ZrO_2 , of SiO_2 .

Titania (TiO_2) en zirconia (ZrO_2) zijn stabiel in waterige oplossing. γ - Al_2O_3 en SiO_2 zijn daarentegen minder stabiel. Stabiliteit kan verbeterd worden door een ander metaaloxide, zoals TiO_2 toe te voegen. Een voordeel van SiO_2 is dat de poriediameter eenvoudig is te beïnvloeden bij de productie.

Verder kunnen keramische membranen bestaan uit silicium carbide (SiC), Silicium nitride (Si_3N_4), Aluminium nitride (AlN) (Bichii 2007). Toepassing van deze materialen is echter beperkt.



Figuur 3.5: Materialen en poriediameters keramische membranen

De lading van microporeuze keramische membranen kan een belangrijke rol spelen in de rejectie van zouten (Weber *et al.*, 2003). Indien de membranen ongeladen zijn is retentie van zouten beperkt.

De lading van keramische membranen hangt af van de pH. In Tabel 3.1 zijn de pH waarden weergegeven waarbij de membraanlading neutraal is. Deze kan worden bepaald via zeta-potentiaalmetingen ("point of zero charge", PZC) of via titratie ("iso-electrisch punt", IEP). Uit deze tabel kan worden afgeleid dat bij een pH van 7, Al_2O_3 positief geladen zal zijn. TiO_2 en ZrO_2 zijn neutraal tot licht negatief geladen en SiO_2 en SiC zijn sterk negatief geladen.

Tabel 3.1: Electrokinetische eigenschappen materialen

Materiaal	pH (PZC)	pH (IEP)	Referentie
Al ₂ O ₃	9	8-9,4	1,3,6
TiO ₂	5,5-6	5,8-6,2	1,6
ZrO ₂	5,5-6	7	2,8
SiO ₂	2-2,5	2-4	1,6
SiC	2,2	2,5-3,5	3,4,7
TiO ₂ /Al ₂ O ₃		6,5-7	5
Al ₂ O ₃ /TiO ₂ / SiO ₂		4,2-5,7	1

1. Mullet et al., 1997
2. Leong et al., 1993
3. Wang, Hirata, 2004
4. Sano et al., 1996
5. Weber et al., 2003
6. Raghaven, 1999
7. Yeh, Wan, 1994
8. Minghua et al., 1994

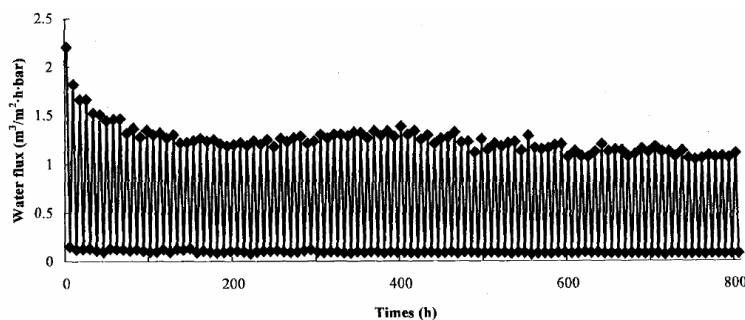
3.2.2 Onderzoek en ontwikkeling

In deze paragraaf worden onderzoeken besproken waarbij membranen gefabriceerd zijn van diatomaceous earth, zeolieten en diverse keramisch/polymeer combinaties. Ook wordt de toepassing van TiO₂ membranen in een TiO₂/UV geavanceerd oxidatieproces besproken.

Diatomaceous earth (DE)

“Diatomaceous earth” bestaat uit gefossileerde resten van microscopisch kleine schelpdieren die Diatomeeën worden genoemd. Deze fossiele resten bestaan hoofdzakelijk uit CaCO₃. Sui en Huang (2003) gebruikten DE als basismateriaal voor een keramisch membraan. Het DE membraan had een hoge porositeit (>65%) en een hoge flux kon worden bereikt (bij 1 bar: gemiddeld ~1500 l/m²*h).

Dead-end filtratie is toegepast, bij een druk van 1 - 3 bar. Ruwwater bestemd voor drinkwaterproductie is gefiltreerd. Elke 8 uur zijn de membranen gereinigd door mechanisch borstelen. De behaalde flux bij de experimenten is weergegeven in Figuur 3.6.

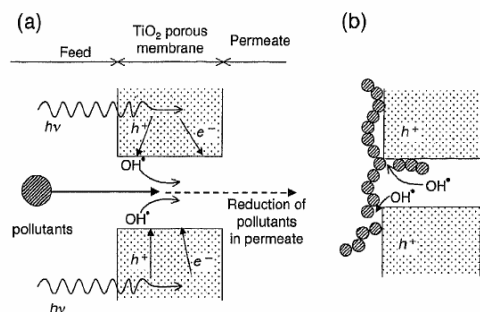


Figuur 3.6: Flux DE membraan bij reiniging door mechanisch borstelen

Het DE membraan was in staat om deeltjes >50 nm en (gedoseerde) pathogene bacteriën volledig te verwijderen. Mechanisch borstelen lijkt bij dit membraan een effectieve reinigingsmethode. Wel is vastgesteld dat de filterlaag van het membraan is afgesleten met 3 mm na 100 reinigingsbeurten.

TiO₂ en fotocatalytische activiteit

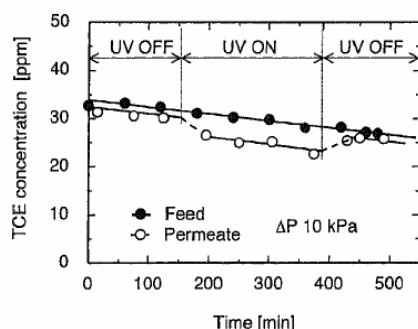
Titania membranen zijn fotocatalytisch actief. Bij bestraling met UV licht kunnen uit water OH radicalen gevormd worden, welke kunnen bijdragen aan de omzetting van organische verontreinigingen (Tsuru 2001). Hierdoor kunnen organische verontreinigingen worden verwijderd die niet fysisch worden afgevangen (Figuur 3.7(a)), maar ook kan vervuiling op het membraanoppervlak worden verwijderd waardoor hogere fluxen behaald kunnen worden (Figuur 3.7 (b)).



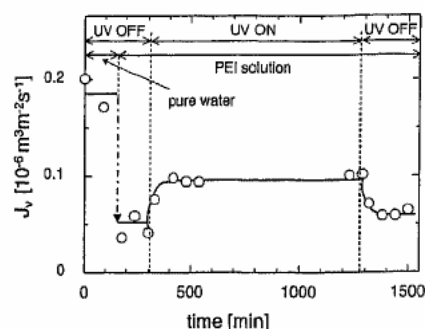
Figuur 3.7: Principe fotocatalytische verwijdering van organische verontreinigingen met TiO₂ membraan

In Figuur 3.9 is de concentratie trichloroethyleen (TCE) in het influent en permeaat weergegeven. Wanneer UV licht werd uitgezonden (golflengte 350 nm) was de TCE concentratie in het permeaat 5 ppm lager dan wanneer de UV lamp was uitgeschakeld.

Bij een experiment waarbij polyethyleenimine (PEI) is gedoseerd, is met uitgeschakelde UV lamp vastgesteld dat de flux afnam tot 25% van de waarde bij filtratie van puur water. Bij het inschakelen van de UV lamp steeg de flux naar 50% van de flux van puur water (zie Figuur 3.9).



Figuur 3.8: TCE verwijdering met UV-TiO₂ proces



Figuur 3.9: Invloed UV-TiO₂ proces op flux TiO₂ membraan

Zhang et al. (2006) voerden eveneens experimenten uit met TiO₂ membranen en UV licht. Een opvallende bevinding was dat na enkele experimenten degradatie van de TiO₂ microstructuur was gedetecteerd.

Zeolieten

Dong et al., (2006a) geeft aan dat zeolieten een interessant materiaal zijn voor keramische membraanconstructie, vanwege adsorptie- / ionenwisselingseigenschappen en de lage materiaalkosten. Ook kan het sinteren plaatsvinden bij relatief lage temperatuur (850 °C), waardoor productiekosten gereduceerd kunnen worden. Dong heeft bij een poriediameter van 0,54 µm een schoonwaterflux van 3200 lmhb vastgesteld bij een crossflow snelheid van 5 m/s.

Jia et al., (1993) geeft aan dat met zeolieten een filterlaag met zeer kleine poriediameters (5,2-5,8 Å ofwel 0,52-0,58 nm) gecreerd kan worden.

Polymeer-keramisch; Cyclodextrin en Polyglycerol

Allabashi et al., (2006) heeft laboratoriumonderzoek uitgevoerd met keramische membranen waarbij polymeren zijn toegevoegd aan de filterlaag. De polymeren adsorberen verontreinigingen, waardoor de verwijdering verbeterd. In Tabel 3.2 zijn resultaten samengevat van dit onderzoek. Hierbij is gebruik gemaakt van een Al₂O₃ membraan met een poriediameter van 3 µm en een flux van 45 l/m²*h.

Tabel 3.2: Verwijdering organische verontreinigingen door keramische membranen met polymeertoevoeging

Stof	Polymeer toegevoegd	Verwijdering blanco t = 0 min	Verwijdering t = 0 min	Verwijdering t = 55 min
Anthracene	Cyclodextrin	14 %	78%	74%
Atrazine	Polyglycerol	7%	15%	2%
BDCM	Cyclodextrin	21%	73%	30%
DBCM	Cyclodextrin	21%	75%	30%
Fluoranthene	Cyclodextrin	20%	78%	74%
MTBE	Cyclodextrin	20%	40%	25%
Simazine	Polyglycerol	4%	10%	3%

De verbetering van atrazineverwijdering lijkt beperkt te zijn. Fluoranthene- en Anthraceneverwijdering wordt echter aanzienlijk verbeterd. Na 55 minuten vindt afname van de adsorptie plaats. De membranen konden weer geregenereerd worden door te doorspoelen met verwarmd water.

Polymeer-keramisch; PVP en PVAc

Cohen (2000) experimenteerde met polymeer-keramische membranen voor ultrafiltratie van olie/water emulsies en voor verwijdering van organische stoffen uit water met pervaporatie. Hierbij is gebruik gemaakt van de polymeren PVP (Polyvinylpyrrolidone) en PVAc (Polyvinylacetate).

Onderzoeksgegevens gaven aan dat bij PVP-zirconia membranen de OH-groepen op het zirconia oppervlak werden afgedekt, zodat interactie van in het water opgeloste stoffen met deze OH-groepen niet optrad. Als gevolg hiervan is bij ultrafiltratie van olie/water emulsies met dit membraan geen irreversibele vervuiling waargenomen (Cohen 2000, Faibish en Cohen 2001). PVAc membranen bleken geschikt om vluchtige gechloreerde organische stoffen te verwijderen door pervaporatie

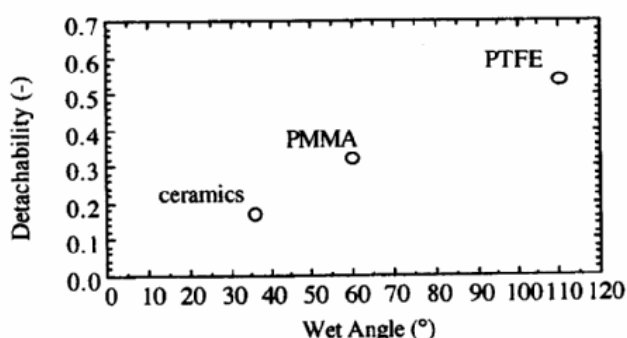
Polymeer-keramisch; PTFE en PMMA

Laboratoriumonderzoek van Nomura et al., (1997) richtte zich op de toepassing van polymeer-keramische membranen voor afvalwaterbehandeling.

Op het keramisch membraan is een filterlaag van PTFE of PMMA aangebracht. De poriediameter van de filterlaag van het keramische membraan was 0,1 μm . Bij het aanbrengen van de PTFE laag is deze teruggebracht tot ongeveer 0,03 μm .

De membranen zijn gevoed met synthetisch afvalwater. Ondanks de verschillen in poriediameters, was bij zowel de membranen met als zonder polymeertoevoeging de flux vergelijkbaar.

Bij het spoelen is de uitspoelbaarheid ("detachability") van slib bepaald. Dit is de verhouding van massa uitgespoeld slib op de totale slibmassa (uitgespoeld en residu op membraan) (zie Figuur 3.10).



Figuur 3.10: Uitspoelbaarheid slib bij keramische en polymeer-keramische membranen

Hydrofoob karakter van de membranen is gemeten met metingen van de contacthoek tussen een waterdruppel en het membraan. PMMA en met name PTFE hebben een grote contacthoek, en zijn zodoende meer hydrofoob dan het oorspronkelijke membraan. Uit Figuur 3.10 blijkt verder dat bij een membraan met een meer hydrofobe filtratielaag, relatief meer slib wordt uitgespoeld.

Nomura et al., geven aan dat naast het hydrofobe karakter, PTFE ook hoge chemische resistentie en hittebestendigheid toont.

Verdere materialen die interessant kunnen zijn voor constructie van keramische membranen:

- Mergel; thermisch stabiel en goedkoop omdat het eenvoudig te verkrijgen is (Khemakhem et al., 2004)
- IJzeroxide; voor adsorptie van zware metalen (Arufe et al., 2006)

Discussie

Met membranen gemaakt van DE kunnen hoge fluxen behaald worden. Er is echter niet onderzocht of DE membranen ook inzetbaar zijn bij hoge druk en welke levensduur behaald kan worden. De bij de experimenten toegepaste reinigingsmethode, mechanischborstelen, geeft onacceptabele slijtage.

Met zeolieten kunnen membranen gefabriceerd worden met zeer kleine poriediameters (0,5 nm). Ook kunnen deze membranen ingezet worden voor adsorptie. Bovendien zijn zeolieten een relatief goedkoop materiaal. Meer kennis is gewenst over de mechanische eigenschappen, de retentie en de regeneratie van deze membranen.

Polymeer-keramische membranen kunnen voornamelijk toegepast worden om slibhechting te verminderen en zodoende irreversibele membraanvervuiling te voorkomen. Deze hybride membranen zouden een alternatief kunnen zijn voor intensieve spoelprocedures. Wel moet nagegaan worden of deze membranen even robuust zijn als puur keramische membranen.

TiO₂/fotocatalyse lijkt niet effectief. De verbetering van TCE omzetting was beperkt met deze techniek. Bovendien is het noodzakelijk het gehele membraanoppervlak met UV licht te bestralen. Dit is alleen haalbaar bij membranen met relatief lage oppervlakten, zoals plaatmembranen of tubulaire membranen. Daarnaast is ook degradatie waargenomen van TiO₂ membranen bij bestraling met UV licht.

3.3 Uitvoering

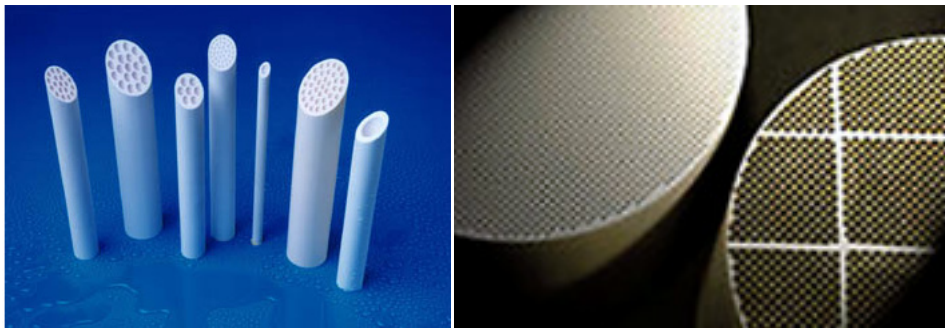
Keramische membranen kunnen cross-flow of dead-end bedreven worden. Bij cross-flow wordt een parallel aan het membraanoppervlak een dwarsstroming opgewekt waardoor vervuiling en concentratie-polarisatie worden tegengegaan. Deze opzet is geschikt om snelle membraanverstopping tegen te gaan bij behandeling van sterk vervuilende oplossingen. De energiekosten zullen bij cross-flow bedrijfsvoering hoger zijn dan bij dead-end bedrijfsvoering.

3.3.1 *State of the art*

Commercieel zijn verschillende configuraties van keramische membranen beschikbaar: monolieten, plaatmembranen en “hollow fiber” (Strathmann 2001, Chan and Brownstein 1991).

Monolieten

Monolieten zijn membranen die worden gevormd uit één stuk keramisch materiaal. Hieruit worden door extrusie kanalen uitgespaard (zie figuur 3.11, links). Een variant is het “honeycomb” membraan (zie figuur 3.11, rechts). Hierbij zijn de kanalen uitgevoerd als vierkant of zeshoek, zodat een hoger membraanoppervlak wordt gerealiseerd (Chan and Brownstein 1991). Monolieten hebben een zeer hoge mechanische sterkte en geven geen integriteitsproblemen. De pakingsdichtheid is bij tubulaire membranen echter beperkt.

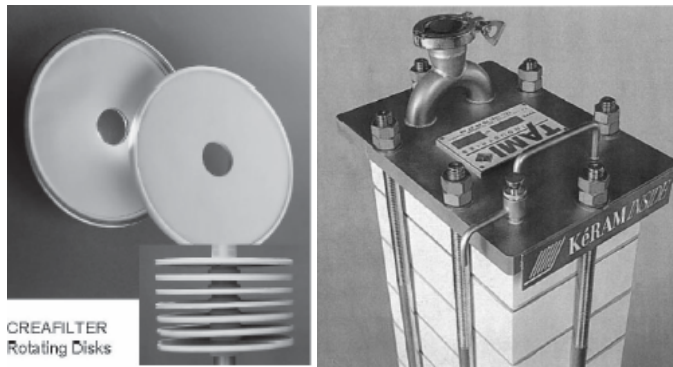


figuur 3.11: Tubulaire membranen (links) en “Honeycomb” membraan (rechts)

Plaatmembranen

Plaatmembranen kunnen gevormd worden als vlakke filterschijven (zie figuur 3.12, links) of als filtercassettes (Grangeon 2000) (zie figuur 3.12, rechts). De cross-flow wordt bij de weergegeven installatie met keramische filterschijven op een alternatieve wijze gerealiseerd. Gebruikelijk wordt een langsstroom gecreëerd door voedingswater langs het membraanoppervlak te pompen. Bij de installatie in figuur 3.12 wordt een langsstroom opgewekt door het membraanoppervlak zelf te bewegen door rotatie.

Plaatmembranen kunnen per element worden geïnspecteerd (non-destructief), gereinigd of vervangen worden. De stroomverdeling in een membraanelement is daarentegen ongunstig en is het specifiek membraanoppervlak relatief beperkt.

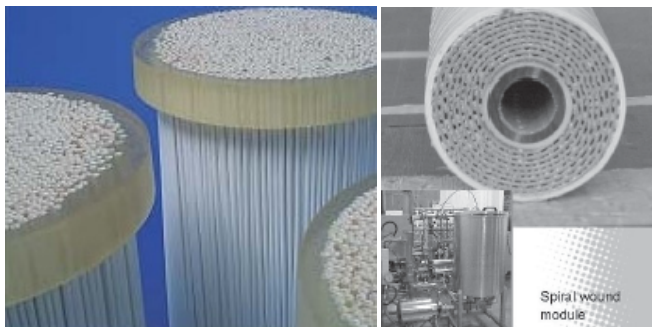


figuur 3.12: Keramische filterschijven (links) en Keramische filtercassettes (rechts)

Hollow fiber membranen

Dit type membranen is opgebouwd uit individuele membraanelementen (zie figuur 3.13, links). Een gebruikelijke diameter voor deze elementen is 2 tot 3 mm (Hyflux). Met deze membranen is de verhouding membraanoppervlak per volume zeer hoog (Peters *et al.*, 2005).

Hollow fiber membraanelementen moeten ingepot worden. Dit betekent dat er bij deze uitvoeringsvorm een grotere kans is op het optreden van lekkage.



figuur 3.13: Hollow fiber membranen (links) en spiraalgewonden keramisch membraan (rechts)

3.3.2 Onderzoek en ontwikkeling

Wenten (2002) geeft aan dat er nieuwe tubulaire membranen ontwikkeld worden met spiraalvormige kanalen. Hierbij wordt turbulentie bevorderd, waardoor membraanvervuiling kan worden beperkt.

Creavis heeft een productiewijze ontwikkeld waarbij een zeer dunne keramische membraanfilm kan worden gemaakt (Augustin *et al.*, 2002). Hierdoor is het mogelijk om spiraalgewonden keramische membranen te fabriceren (zie figuur 3.13, rechts). Spiraalgewonden membranen zijn robuust, eenvoudig te produceren en bevatten een groot membraanoppervlak per volume. Deze membranen zijn echter wel meer vervuilingsgevoelig dan tubulaire membranen (net als bij polymere membranen).

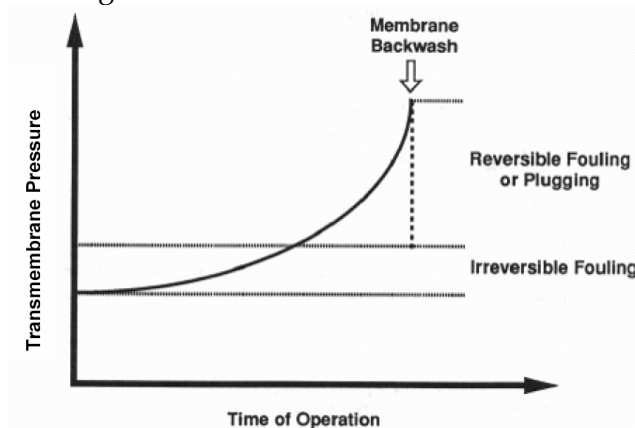
3.4 Reiniging

3.4.1 State-of-the-art

Membraanvervuiling

Bij bedrijfsvoering worden deeltjes door het membraan afgevangen, waardoor het drukverlies over het membraan stijgt.

Tijdens de membraanreiniging wordt geprobeerd de afgevangen deeltjes te verwijderen. Het deel van de vervuiling dat hierbij niet wordt uitgespoeld wordt aangeduid als “irreversibele vervuiling” (zie figuur 3.14). Irreversibele vervuiling verhoogt de kosten voor bedrijfsvoering en leidt tot eerder vervangen van membranen.



figuur 3.14: Transmembraandruk over membraan bij bedrijfsvoering en reiniging

Irreversibele membraanvervuiling kan worden beperkt door efficiënte spoelprocedures toe te passen. Membraanvervuiling kan ook beperkt worden door ruw water eerst voor te behandelen. Konieczny *et al.*, (2006) geeft aan dat door coagulatie met FeCl_3 en/of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ de permeaatflux bij bedrijfsvoering gelijk blijft aan de schoonwaterflux. Zonder coagulatie daalt de permeaatflux met 35% na 300 minuten bedrijfsvoering.

Membraanvervuiling kan gekarakteriseerd worden als (Schippers *et al.*, 2004):

- afgevangen deeltjes;
- organische stoffen;
- microbiologie;
- anorganische stoffen.

De karakteristieken van membraanvervuiling zijn afhankelijk van de kwaliteit van het behandelde water en kunnen zodoende voor elke toepassing verschillen.

Membraanreiniging

Door de hoge mechanische sterkte en chemische resistentie van keramische membranen kunnen deze membranen niet alleen ingezet worden bij meer extreme procescondities, maar kunnen ook intensievere reinigingsprogramma's worden toegepast.

Zo kan met hoge druk (500 kPa) worden teruggespoeld (Heijman en Bakker, 2007) en kan gereinigd worden met hogere concentraties en/of meer agressieve chemicaliën dan bij polymere membranen.

De effectiviteit van reinigingsmiddelen hangt af van de aard van de vervuiling. Zo zal bij vervuiling die voornamelijk biologisch van aard is, een desinfectiemiddel (bv. O₃) effectief zijn, terwijl bij de verwijdering van anorganische stoffen beter zuren (bv. oxaalzuur) toegepast kunnen worden (Liu *et al.*, 2004).

In Tabel 3.3 zijn reinigingsmethoden vermeld bij verschillende toepassingen van keramische membranen. De effectiviteit van de reinigingsmethoden is uitgedrukt in “permeaat recovery”. Dit is de permeaatflux na reiniging als percentage van de permeaatflux voor filtratie.

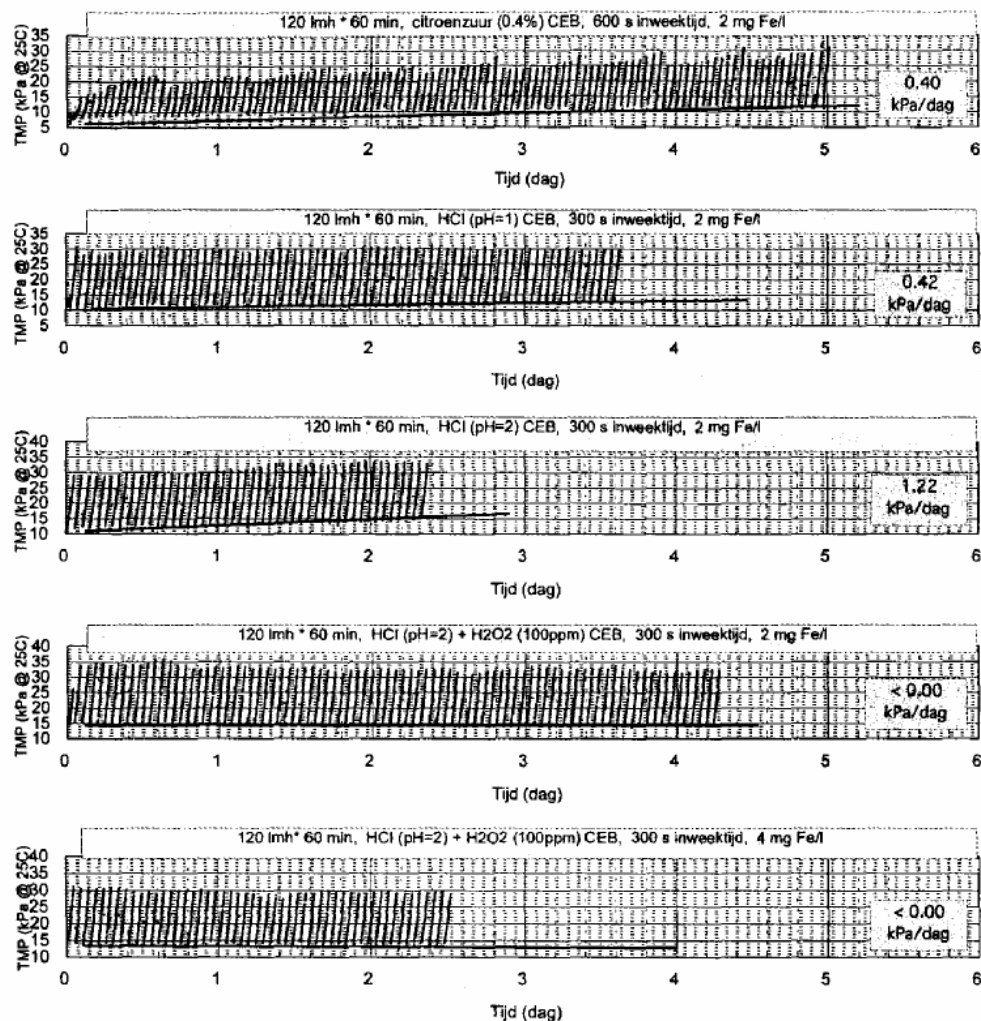
Tabel 3.3: Reinigingsmethoden

Toepassing	Reiniging	Permeaat recovery	Referentie
Drinkwaterproductie	Hoge druk teruggespoelen met permeaat en lucht	100 %	Kanaya et al., 2007
	HCl en H ₂ O ₂	100%	Schippers et al., 2006
	Chloor	100%	Bottino et al., 2001
	NaOH, HNO ₃	~80%	Zapata-Montoya et al., (2006)
Afvalwater papierindustrie	Frequente backpuls N ₂	60 %	Park et al., 2006
	Ultrasoon	98,9 %	Luonsi et al., 2002
	HNO ₃	100 %	
Zuur afvalwater met TiO ₂	Oxaalzuur	100 %	Zhao et al., 2002
Afvalwater schepen	Schoonwaterspoeling en NaOCl	~100 %	Tompkins et al., 1997
	Verhitten (500°C)	94 %	Benito et al., 2007

3.4.2 Onderzoek en ontwikkeling

Terugspoelprogramma's

Schippers et al. (2006) heeft de effecten van verschillende reinigingsprogramma's op membraanvervuiling onderzocht. De membranen zijn gevoed water uit het Twentekanaal. Na 12 hydraulische teruggspoelingen zijn spoelingen met chemicaliën uitgevoerd. Figuur 3.15 geeft de resultaten van deze experimenten.



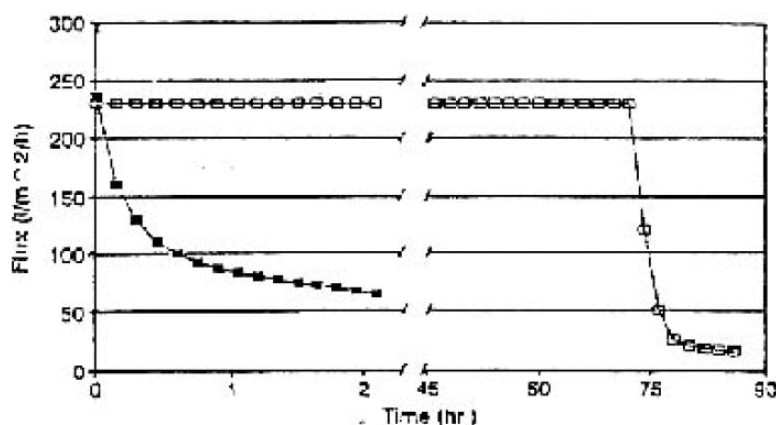
Figuur 3.15: Effectiviteit chemisch verbeterde terugspoeling

De testperiode voor deze experimenten was 5 maanden, waarbij elk reinigingsprogramma voor 1 maand is aangehouden.

Uit de resultaten blijkt dat met een spoeling waarbij HCl en H₂O₂ worden toegevoegd geen meetbare blijvende membraanvervuiling optreedt.

Backshock

Wenten (2002) stelt een reinigingsprogramma voor dat wordt aangeduid met “backshock” reinigen. Hierbij wordt frequent zeer kort teruggespoeld (0,1 s terugspoelen elke 5 seconden). In Figuur 3.16 worden een gewoon en een “reverse asymmetric” membraan (filtratie van grof naar fijn) met elkaar vergeleken. Hierbij is een crossflowsnelheid van 0,5 m/s aangehouden. De TMP over het gewone membraan was 0,2 bar. Over het reverse asymmetric membraan was de TMP 0,05 bar. Bij het reinigen van het reverse asymmetric membraan met backshock, is na 72 uur nog geen afname van de flux waargenomen. Na 72 uur is het experiment gestopt.



Figuur 3.16: Fluxafname gewoon en "reverse asymmetric" membraan met backschock reiniging

Ultrasoon reinigen

Chen et al., (2006) onderzocht op labschaal de toepassing van ultrasoon geluid om vervuiling van keramische membranen te beperken. Hierbij is een $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ membraan met een poriediameter van $0,02\ \mu\text{m}$ gebruikt. De ultrasoon bron zond geluidsgolven van 20 kHz uit. Als voedingswater voor het membraan is milliQ-water gebruikt, waaraan SiO_2 deeltjes zijn toegevoegd.

De effectiviteit van ultrasoon reinigen is uitgedrukt in "permeaat recovery". De permeaatflux bleek af te nemen bij hogere concentraties deeltjes, kleinere deeltjesdiameter en hydrofoob karakter (zie Tabel 3.4).

Chen et al., geeft aan dat voor de toepassing van ultrasoon reinigen van membranen bij waterzuiveringsinstallaties verder onderzoek noodzakelijk is waarbij praktijkwater wordt behandeld. Tevens dient onderzoek uitgevoerd te worden naar schaalvergroting van ultrasone systemen.

Tabel 3.4: Resultaten ultrasoon reinigen

Concentratie (g/l)	Diameter (μm)	Hydrofoob/hydrofiel	Permeaat recovery (%)
0,1	1,56	hydrofiel	92
0,3	0,16	hydrofiel	40
0,3	1,56	hydrofiel	75
0,3	1,56	hydrofoob	59
1,8	1,56	hydrofiel	34

Luonsi et al. geeft aan een ultrasone reiniging zeer effectief is bij membranen die papierpulp behandelen. De permeaat recovery was hierbij 98,9 %.

Lange termijneffecten chemisch reinigen

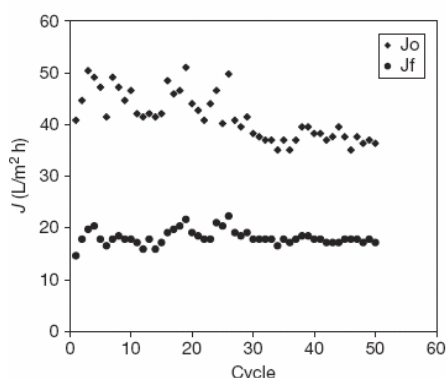
Lange termijneffecten van chemisch reinigen zijn op labschaal door Zapata-Montoya et al., (2006) onderzocht. Met een UF membraan (MWCO: 50 kDa) is eerst 2 uur melk gefiltreerd. Vervolgens is het membraan gedurende 2 uur gespoeld met een 20 g/l NaOH oplossing bij $50\ ^\circ\text{C}$ en 150 kPa. Daarna is

gedurende 15 minuten een reiniging met 0,3% HNO_3 uitgevoerd. Na een afsluitende waterspoeling start een nieuw cyclus van filtratie en reiniging. In totaal zijn 50 cycli uitgevoerd.

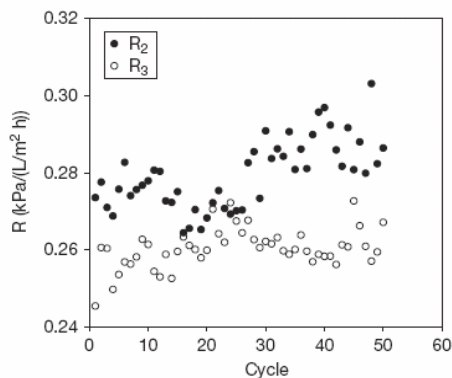
De eerste 25 cycli neemt de permeaatflux van het gereinigde membraan af. Bij de hieropvolgende cycli blijft de flux constant (zie Figuur 3.17). Aan het eind van de filtratiestap daalt de permeaatflux tot 20 $\text{L}/\text{m}^2\text{h}$.

De membraanweerstand na filtratie is 2,5 $\text{kPa}/(\text{l}/\text{m}^2\text{h})$. Deze neemt na reiniging af tot 0,26 $\text{kPa}/(\text{l}/\text{m}^2\text{h})$ (zie Figuur 3.18). De membraanweerstand na reiniging neemt de eerste 25 cycli toe als gevolg van irreversibele vervuiling.

Na 25 cycli vindt geen toename plaats van de weerstand (zie figuur Figuur 3.18). De transmissie van proteïnen was constant gedurende de cycli.



Figuur 3.17: Permeaatflux per cyclus (J_0 : $t=0$; J_f : $t=2$ uur)



Figuur 3.18: Membraanweerstand per cyclus (R_2 : alleen reiniging NaOH, R_3 : reiniging NaOH en HNO_3)

Discussie

De effectiviteit van het reinigingsprogramma hangt af van de kwaliteit van het te behandelen ruwwater. Uit Schippers et al. (2006) blijkt een $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ chemische reiniging effectief voor water uit het twentekanaal. Met lange termijn experimenten met verschillende waterkwaliteiten kan vastgesteld worden of deze reinigingsmethode universeel toepasbaar is.

Bij crossflow bedrijfsvoering en backshock reiniging, lijkt vervuiling beheersbaar. In deze experimenten is gebruik gemaakt van “reverse asymmetric” membranen, waarbij vuil niet alleen op de toplaag wordt afgevangen, maar in het gehele membraan. Mogelijk is hierdoor de vuilafvang meer verspreid, en zodoende de drukopbouw en fluxafname beperkt. Membraanvervuiling over langere termijn is niet onderzocht. De uitvoering van een backshock reiniging vergt frequente schakelingen van kleppen en een drukvat waarmee een korte, krachtige waterpuls kan worden opgewekt. Dit resulteert in een complexe, onderhoudsgevoelige installatie.

De effectiviteit van ultrasoon verwijderen van membraanvervuiling is afhankelijk van o.a. deeltjesconcentratie en deeltjesgrootte. Bij behandeling van afvalwater in de papier- en pulpindustrie blijkt deze methode effectief, maar bij behandeling van een modelwater varieert de effectiviteit tussen 34 en

92%. Ultrasoon reinigen is ongeschikt voor verwijderen van deeltjes $<0,16\ \mu\text{m}$, zodat NF en UF membranen niet volledig kunnen worden gereinigd met deze methode.

Verder is onbekend wat het energieverbruik van een ultrasoon installatie is, wat de effecten op membraanintegriteit zijn en welke maatregelen getroffen dienen te worden om geluidsoverlast te beperken.

4 Toepassingen en case studies

4.1 Toepassingen industrie

De hoge mechanische sterkte, hittebestendigheid en chemische resistentie van keramische membranen ten opzichte van polymere membranen, maken dit type membranen geschikt voor toepassing bij meer extreme procescondities. Daarom zijn het vooral industriële toepassingen waarvoor keramische membranen worden ingezet. Hierbij kan gedacht worden aan behandeling van afvalwater uit de textielindustrie (temperatuur: 50-95°C, pH 2-12), pulp en papierindustrie (bevat agressief oplosmiddel) en afvalwater van schepen (olierijk, bevat restanten verfverdunder).

Daarnaast kunnen keramische membranen met stoom gesteriliseerd worden, waardoor keramische membranen geschikt zijn in de voedingsmiddelenindustrie (Bolduan, Latz).

Keramische membranen kunnen gebruikt worden voor gasscheiding (Media and process technology, 1997).

In Tabel 4.1 wordt een overzicht gegeven van de mogelijke toepassingen van keramische membranen. Dit overzicht is niet uitputtend.

Tabel 4.1: Toepassingen keramische membranen

Toepassing	Membraantype	Referentie
Afvalwater visverwerking	MF	Ellouze et al., 2005
Afvalwater glasproductie	MF	Bolduan, Latz
Afvalwater pulp en papierindustrie	MF	Luonsi et al., 2002
	MF	Park et al., 2006
	UF/NF	Dafinov et al., 2005
Huishoudelijk afvalwater	MF	Weber, Seidel 2006
	MF/UF	Ahn et al., 1998
	UF	Cicek 2003
	UF	Yamamoto, Urase 1999
Afvalwater steenwinning	UF	Laitinen et al., 2002
Afvalwater scheepvaart	UF	Benito et al., 2007,
	UF	Tompkins et al., 1997
Afvalwater textielindustrie	NF	Voigt et al., 2001,
	NF	Weber et al., 2003
Productie vruchtensappen	MF/UF	Bolduan, Latz
	MF/UF	Fokumoto et al., 1998
Melkproductie	UF	Zapata-Montoya et al., 2006
	UF	Grangeon et al., 2000

4.2 Toepassing drinkwaterproductie

Huidige toepassingen

Membranen kunnen bij drinkwaterproductie ingezet worden als zuiveringsstap waarmee, afhankelijk van de poriegrootte, zwevende stoffen, micro-organismen, zouten en/of microverontreinigingen kunnen worden verwijderd. Daarnaast kunnen membranen ook ingezet worden voor de behandeling van spoelwater.

Bij drinkwaterproductie wordt voornamelijk gebruik gemaakt van polymere membranen. Keramische membranen zijn niet toegepast omdat de prijs per m² membraanoppervlak in het verleden hoog was (~750 €/m², Ciora, Liu 2003).

Toepassingen van keramische membranen op praktijkschaal voor drinkwaterproductie zijn zeer beperkt. Heijman en Bakker (2007) vermeld enkele productielocaties in Japan waar gebruik gemaakt wordt van keramische membranen. Er is geen informatie bekend van toepassingen voor drinkwaterproductie op praktijkschaal buiten Japan.

Mogelijke toekomstige toepassingen

Microfiltratie kan bij drinkwaterbereiding worden toegepast voor spoelwaterbehandeling, directe zuivering van oppervlaktewater en polishing t.b.v. verwijdering van deeltjes en bacteriën

Directe zuivering van oppervlaktewater met keramische MF lijkt aantrekkelijk. Gebruikelijke voorzuivering met coagulatie, sedimentatie en snelfiltratie kunnen worden vervangen door keramische membraanfiltratie, wat in een compactere, meer robuuste zuivering resulteert.

Bij toepassing van keramische MF als polishingstap voor verwijdering van deeltjes en bacteriën wordt een extra zuiveringsstap achter de bestaande zuivering toegevoegd. Omdat het te behandelen water reeds behandeld is, wordt verwacht dat membraanvervuiling beperkt is en dat een hoge flux toegepast kan worden wat resulteert in een kleine membraaninstallatie. Met een aanvullende polishingstap kan o.a. vervuiling van het distributienet worden tegengegaan, wat resulteert in lagere reiningskosten.

Ultrafiltratie kan evenals microfiltratie toegepast worden als polishingstap. Hoewel bij gecombineerde coagulatie en microfiltratie goede virusverwijdering is geconstateerd (5 logeenheden), is ultrafiltratie een absolute barrière voor virussen. Ook zou ultrafiltratie toegepast kunnen worden als voorzuivering voor RO membranen.

De verwachting is dat toepassing van keramische UF membranen voor drinkwaterbereiding beperkt zal zijn, door de vooralsnog hogere membraanprijzen en de beperkte voordelen boven microfiltratie membranen.

Nanofiltratie kan ingezet worden voor kleurverwijdering, ontharding en verwijdering van bestrijdingsmiddelen. Bij keramische membranen kan

minder NOM-vervuiling worden verwacht, en tevens kan vervuiling eenvoudiger worden verwijderd door intensievere spoelingen uit te voeren. Keramische membranen kunnen met hogere flux opereren dan polymere membranen. Bij keramische NF membranen dient onderzocht te worden wat de effecten van een hogere flux zijn op scaling. Daarnaast zijn keramische NF membranen tubulair uitgevoerd. Hierbij zou concentratie polarisatie een grotere invloed kunnen hebben dan bij spiraalgewonden membranen.

Concluderend biedt MF perspectief om ingezet te worden voor spoelwaterbehandeling. Directe voorzuivering van oppervlaktewater met keramische MF is interessant, maar zal pas overwogen worden als de huidige installaties zijn afgeschreven. Verder kan keramische MF ingezet worden als laatste polishingstap bij drinkwater. Voorwaarde hierbij is dat de extra zuiveringskosten beperkt zijn, wat alleen haalbaar bij bedrijfsvoering met hoge flux. De voordelen van UF boven MF zijn onvoldoende om veelvuldige toepassing van dit membraan te verwachten bij drinkwaterbereiding. Keramische NF lijkt aantrekkelijk voor een aantal toepassingen, maar meer onderzoek is noodzakelijk om o.a. effecten van scaling en concentratie polarisatie te onderzoeken bij dit type membranen.

4.3 Onderzoek en ontwikkeling

Microfiltratie

Verder onderzoek naar keramische MF membranen bij drinkwaterbereiding richt zich onder andere op optimaliseren van de voorzuivering met coagulatie (Lerch et al., (2005), Heijman en Bakker (2007)) of het combineren van zuiveringsprocessen als PAC/MF (Shioyama et al., (2001), Oh et al (2006), Konieczny, Klomfas (2002)). In § 4.5 zullen deze enkele van deze onderzoeken verder worden uitgewerkt.

Ultrafiltratie

Onderzoek naar keramische UF membranen voor drinkwatertoepassingen is beperkt. Een mogelijke oorzaak hiervoor kan zijn dat met MF/coagulatie al zeer goede zuiveringsresultaten zijn behaald voor virusverwijdering (Heijman en Bakker 2007). MF/coagulatie is echter geen absolute barrière.

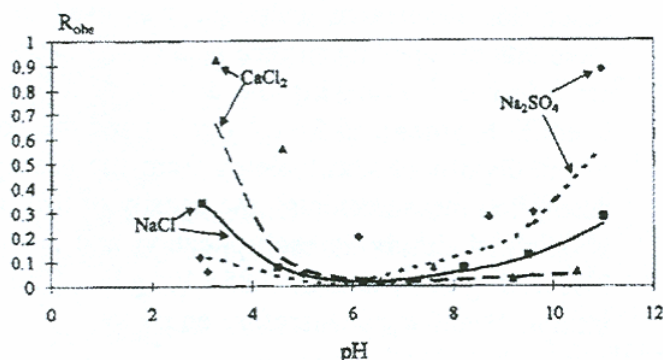
Nanofiltratie

Ook vindt ontwikkeling op het gebied van keramische nanofiltratie plaats. Keramische nanofiltratie zijn interessant voor drinkwaterbereiding omdat hiermee vergaande zuivering mogelijk is bij relatief hoge fluxen en met robuuste, intensief reinigbare membranen.

Zoutretentie

Diverse auteurs hebben verwijdering van zouten door keramische NF membranen onderzocht (Weber et al., 2003; Combe et al., 1997; Media en process technology, 1997; Gestel et al., 2002).

Geladen nanofiltratiemembranen kunnen selectief zouten verwijderen. Bij negatief geladen membranen wordt rejectie voornamelijk door kationen bepaald, terwijl anionen beter door positief geladen membranen worden tegengehouden. Dit is aangetoond door Combe et al. (1997), waarbij retentie van de zouten CaCl_2 , Na_2SO_4 en NaCl is bepaald. De membraanlading is gewijzigd door experimenten bij hoge pH (positieve membraanlading) of lage pH (negatieve membraanlading) uit te voeren. De zouten met bivalent kation (CaCl_2) of anion (Na_2SO_4), werden voornamelijk bij negatieve respectievelijk positieve membraanlading verwijderd. NaCl , met monovalente ionen, gaf bij zowel positieve als negatieve membraanlading een vergelijkbare verwijdering.

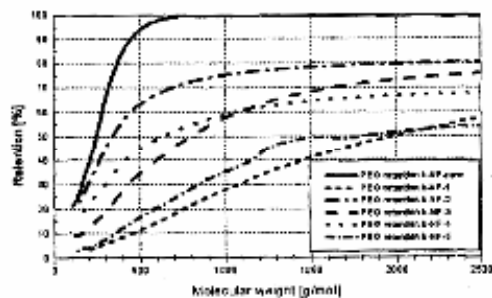


Figuur 4.1: Zoutretentie bij verschillende membraanlading

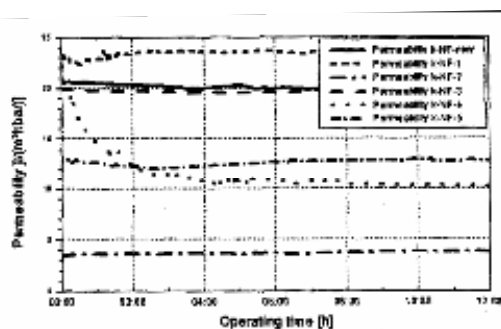
Gestel et al. meette slechts beperkte zoutretenties (10-40%) met een TiO_2 membraan bij een pH van 7. Bij deze pH is het membraan licht negatief geladen, het IEP van TiO_2 ligt bij een pH van 6. Bij sterker geladen membranen zijn hogere zoutretenties tot 72% waargenomen (media en proces technology).

Flux

Weber et al. (2003) ontwikkelde een NF membraan (TiO_2) met een MWCO van 450 D en bereikte hiermee een schoonwaterflux van 20 lmhb. Andere, commercieel verkrijgbare keramische NF membranen, hadden een aanzienlijk hogere MWCO (zie Figuur 4.2). Met deze membranen werd een vergelijkbare of zelfs lagere schoonwaterflux gehaald als met het ontwikkelde membraan (zie Figuur 4.3). Aangegeven wordt dat de flux van vergelijkbare polymere NF membranen over het algemeen 1-8 lmhb is.



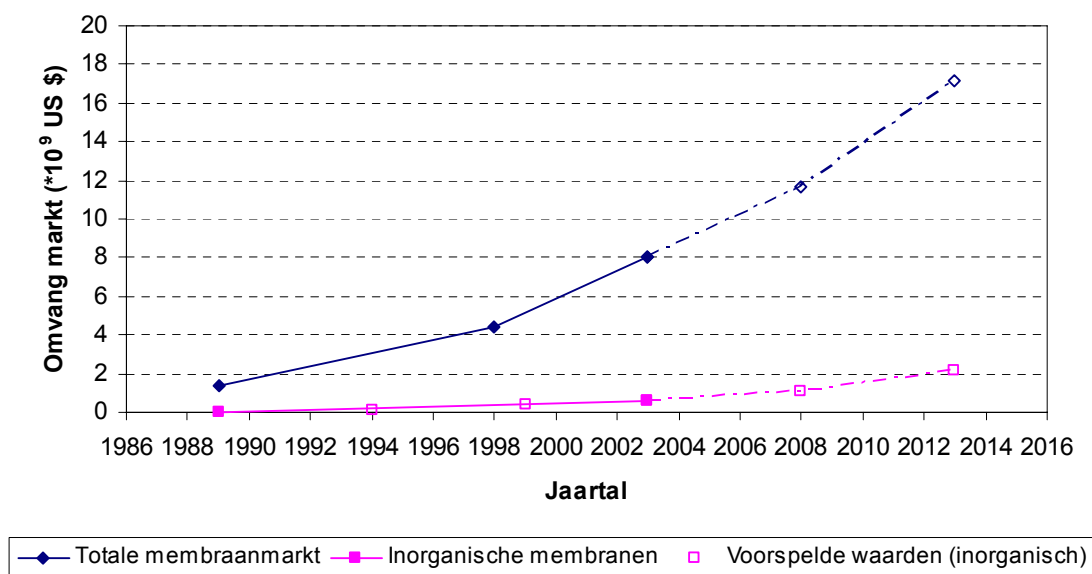
Figuur 4.2: PEG retentie keramische NF membranen



Figuur 4.3: Schoonwaterflux diverse keramische NF membranen

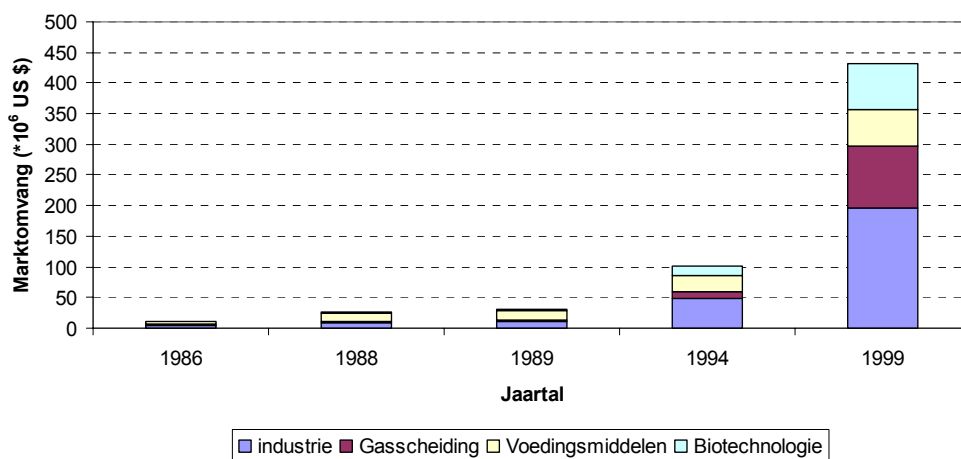
4.4 Marktontwikkeling

Een overzicht van de totale membraanmarkt en de markt voor inorganische membranen is weergegeven in Figuur 4.4. Deze figuur is samengesteld op basis van de artikelen van Chan en Brownstein (1989), Guizard (1992), Strathmann (2001) en Meinema et al. (2005). In de totale membraanmarkt worden alle mogelijke membraantoepassingen meegenomen. Naast toepassingen in de (afvalwater)zuivering, worden ook toepassingen in de chemische industrie, medische toepassingen en toepassingen in analytische/diagnostische apparatuur. In 2000 waren toepassingen van membranen in de biomedische sector (haemodialyse/filtratie) dominant (50% van de marktomvang) (Strathmann, 2001).



Figuur 4.4: Markt membranen 1989-2003

In zowel de totale membraanmarkt als de markt voor inorganische membranen vindt groei plaats. Het marktaandeel van inorganische membranen is toegenomen van 2% in 1989 naar 7% in 2003.



Figuur 4.5: Markt inorganische membranen per sector 1986-1999

Guizard heeft in 1992 de marktomvang van keramische membranen opgedeeld per toepassing (zie Figuur 4.5). Hierbij is onderscheid gemaakt tussen toepassingen bij de voedingsmiddelenindustrie, biotechnologie, gasscheiding en overige industriële toepassingen. De marktomvang in 1994 en 1999 was destijds een voorspelling, waarbij een gemiddelde jaarlijkse groei van 30% is aangehouden. Deze voorspelling blijkt realistisch te zijn geweest (zie Figuur 4.4).

Marktonderzoek wijst uit dat na 2003 de marktomvang voor keramische membranen verder zal groeien met 14% per jaar (Meinema *et al.*, 2005). Uit Figuur 4.5 blijkt dat keramische membranen voornamelijk worden toegepast bij biotechnologie en gasscheiding. Daarnaast is de groei in deze sectoren het hoogst.

Dit marktonderzoek is gebaseerd op slechts een beperkte hoeveelheid gegevens, welke niet zeer recent zijn (meest recente gegevens: 2003). Toch is duidelijk een groeiende markt voor keramische membranen waar te nemen. Met deze gegevens is de groeitrend (lineair of exponentieel) niet te voorspellen.

Kosten membranen

Ciora en Liu (2003) geeft aan dat de eerste generatie keramische membranen beperkt zijn toegepast, voornamelijk als gevolg van het grote prijsverschil t.o.v. polymere membranen ($\sim \text{€ } 750/\text{m}^2$ versus $\sim \text{€ } 50/\text{m}^2$). In 2007 is het prijspeil voor keramische UF en NF membranen nog steeds in de orde grootte $\text{€ } 750 - 1000/\text{m}^2$. Leverancier NWS, voormalig NGK, heeft productie van MF membranen geautomatiseerd, en kan deze membranen goedkoper aanbieden. Schippers *et al.* (2006) geeft aan dat deze membranen nog ongeveer 1,6 maal zo duur zijn als polymere membranen, waarbij de prijs voor deze membranen kan worden geschat op $\text{€ } 80 - 100 / \text{m}^2$.

Kosten installatie en exploitatie

Door Heijman en Bakker (2007) is een kostenschatting opgesteld van een keramische membraaninstallatie voor de behandeling van oppervlaktewater. De uitgangspunten voor deze berekening zijn weergegeven in onderstaande tabel.

Tabel 4.2: Uitgangspunten ontwerp membraaninstallatie

	Keramisch	Polymeer
Gemiddeld debiet	200 m ³ /h	200 m ³ /h
Maximaal debiet	320 m ³ /h	200 m ³ /h
Gemiddelde flux	94 l/m ² *h	75 l/ m ² *h
Maximale flux	150 l/m ² *h	90 l/ m ² *h
Membraanoppervlak	2130 m ²	2670 m ²
Recovery	97 %	94 %
Afschrijving membraan	10 jaar	5 jaar
Afschrijving installatie	15 jaar	15 jaar
Afschrijving gebouw	40 jaar	40 jaar

De kosten die worden geraamd voor de membraaninstallatie zijn weergegeven in Tabel 4.3.

Tabel 4.3: Opbouw exploitatiekosten keramische en polymere MF installatie

	Keramisch	Polymeer
Installatie	€ 1.160.000	€ 790.000
Gebouw	€ 350.000	€ 350.000
Membranen	€ 168.000	€ 145.000
Energie, chemicaliën, onderhoud (jaarlijks)	€ 51.250	€ 40.800
Concentraatverwerking (jaarlijks)	€ 22.000	€ 44.100
Exploitatiekosten	€ 0,14/m ³	€ 0,13/m ³

De investeringskosten voor de membranen zijn vergelijkbaar, waarbij de hogere investeringskosten voor de keramische membranen worden gecompenseerd door het kleinere benodigde membraanoppervlak. De afschrijving van polymere membranen is echter hoger, omdat een kortere afschrijvingstermijn wordt aangehouden.

Kosten voor energie en chemicaliën zijn hoger bij keramische membranen, maar daar tegenover staat dat de concentraatstroom kleiner is, waardoor de kosten voor concentraatverwerking lager zijn.

De totale exploitatiekosten van keramische membranen worden geschat op € 0,14/m³, wat vergelijkbaar is met polymere membranen.

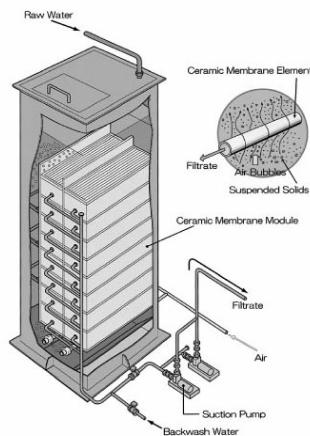
Opgemerkt moet worden dat voor de membraanprijs is uitgegaan van de door NWS aangeboden MF membranen (à € 80/m²). Indien UF of NF membranen worden toegepast, moet rekening worden gehouden met hogere membraankosten. Daarnaast is bij de kostenraming voor polymere membranen geen rekening gehouden met een piekfactor terwijl deze wel is meegenomen bij de kostenschatting voor keramische membranen. Ook is de aangegeven recovery van 97% bij keramische membranen een conservatieve waarde. Een recovery van 94% voor polymere membranen is daarentegen een optimistische aanname.

4.5 Case studies drink- en afvalwaterzuivering

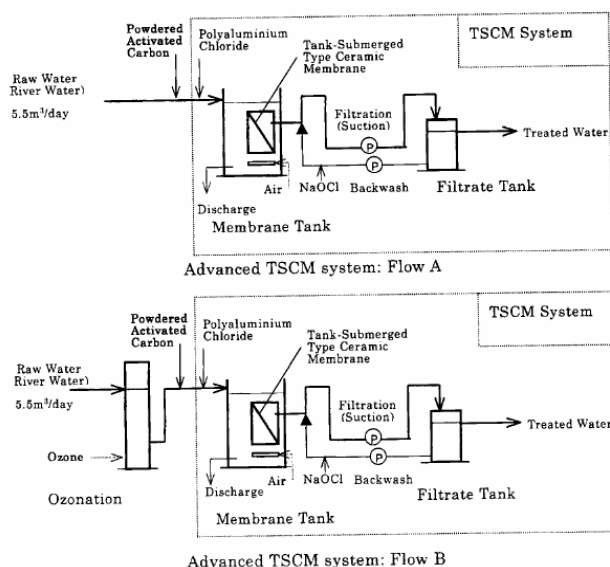
4.5.1 Pilotinstallatie poederkool/membraanfiltratie (PAC/MF)

Shiroyama et al., (2001) hebben pilotonderzoek uitgevoerd naar zuivering van rivierwater met keramische membraanfiltratie, gecombineerd met poederkool- en ozondosering. Poederkool kan DOC en organische microverontreinigingen adsorberen en tevens geur- en smaakverbetering geven. Ozon zorgt voor desinfectie en voorkomt biofouling van de membranen. Daarnaast is het coagulatiemiddel polyaluminiumchloride toegevoegd.

De keramische membranen zijn ondergedompeld in een tank (zie Figuur 4.6). Het water wordt continu belucht. Hierdoor ontstaat een langsstroming bij het membraanoppervlak, waardoor vervuiling wordt beperkt. Permeaat wordt uit de tank onttrokken bij onderdruk. De opzet van de pilotinstallatie is weergegeven in Figuur 4.7.



Figuur 4.6: Weergave PAC/MF systeem



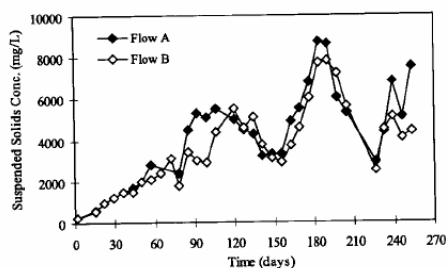
Figuur 4.7: Zuiveringsschema PAC/MF systeem

In Tabel 4.4 zijn gegevens van de gebruikte membranen en van de bedrijfsvoering opgenomen.

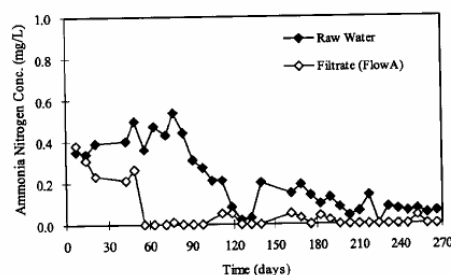
Tabel 4.4: Gegevens membranen en bedrijfsvoering PAC/MF

Parameter	Eenheid	Waarde
Membraanoppervlakte/filter	m ²	5,5
Poriediameter	µm	0,1
Maximum debiet	l/h	229
Flux	l/m ² *h	41,7
Recovery	%	99,6
TMP	bar	0,25
poederkool dosering	mg/l	5 en 10
Contacttijd poederkool	uur	Leiding: 1 Tank: 240
Ozon dosering	mg/l	1 en 2
Uitvoer reiniging	-	Terugspoelen met filtraat, dosering NaOCl
Type membraan		filtercassette
Materiaal		Al ₂ O ₃
Fabrikant		Kobuta

Bij de bedrijfsvoering vindt accumulatie van gesuspendeerde stoffen plaats. De maximale concentratie is hierbij 8000 mg/l, waarvan 2500 mg/l poederkool (zie Figuur 4.8). Na 30 dagen bedrijfsvoering is voldoende biomassa geaccumuleerd in de tank om ammonium biologisch om te zetten (zie Figuur 4.9; hierbij geen ozondosering).

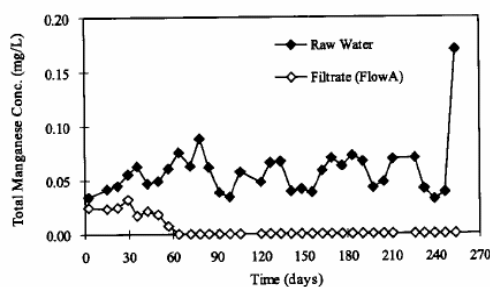


Figuur 4.8: Verloop concentratie gesuspendeerde stoffen

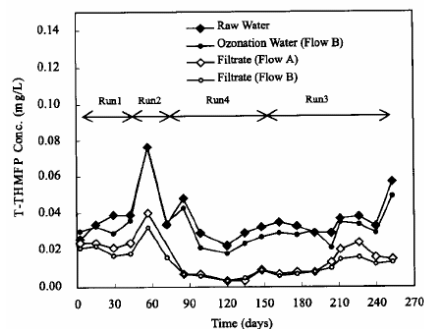


Figuur 4.9: verloop concentratie ammonium

Volledige verwijdering van ijzer en mangaan bleek mogelijk (mangaan; zie Figuur 4.10), en was onafhankelijk van de poederkool dosering. De THM formation potential werd tot 75% gereduceerd bij een dosering van 10 mg/l poederkool (zie Figuur 4.11).



Figuur 4.10: Verloop concentratie mangaan

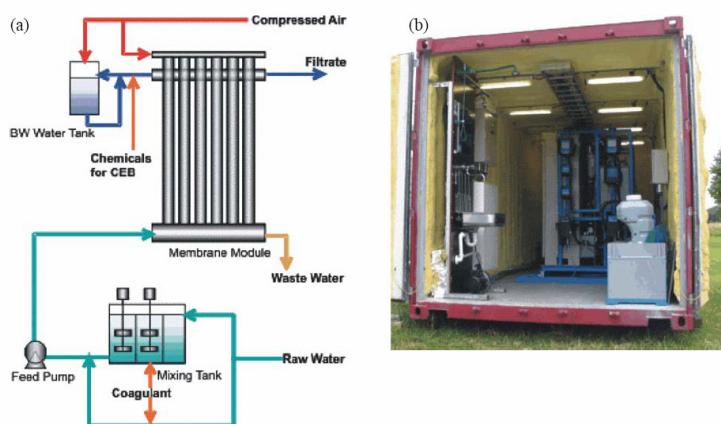


Figuur 4.11: Verloop concentratie THM formation potential

De auteurs concluderen dat efficiënt gebruik gemaakt wordt van poederkool. Naast verwijdering van troebelheid, bacteriën, ijzer, mangaan en ammonium, is verwijdering van THM formation potential en andere organische verontreinigingen mogelijk.

4.5.2 Zuivering rivierwater met coagulatie/microfiltratie

Door Lerch et al., (2005) is pilotplant onderzoek uitgevoerd naar zuivering van rivierwater (Ruhr) met behulp van een gecombineerd coagulatie/microfiltratieproces. Als coagulant is polyaluminiumchloride (PACl) gedoseerd. De proefopzet is weergegeven in Figuur 4.12.



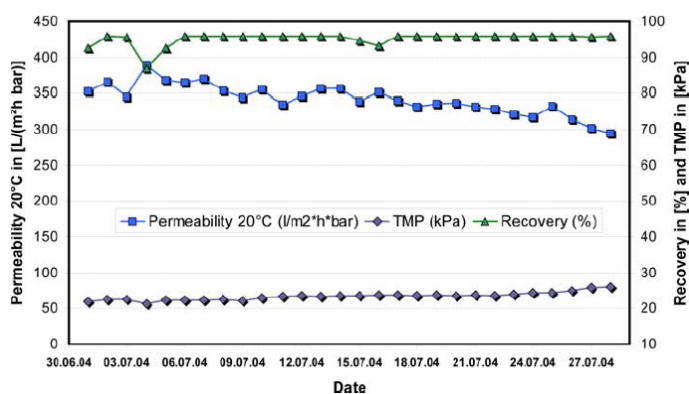
Figuur 4.12: Proefopzet coagulatie/microfiltratie proces

In Tabel 4.5 zijn gegevens van de gebruikte membranen en van de bedrijfsvoering opgenomen.

Tabel 4.5: Gegevens membranen en bedrijfsvoering coagulatie/MF

Parameter	Eenheid	Waarde
Diameter	m	0,03
Lengte	m	1
Aantal modules	-	6
Membraanoppervlakte/module	m ²	0,4
Poriediameter	µm	0,1
Maximum debiet	l/h	192
Flux	l/m ² *h	80
Recovery	%	96,6
TMP	kPa	20-25
PACl dosering	mg Al ³⁺ /l	1,5
Retentietijd PACl	min	7
Uitvoer reiniging	-	Water: filtraat, 10-30 seconden spoelen bij 500 kPa, daarna luchtspoeling Chemisch: 5 min weken in zwavelzuuroplossing, gevolgd door conventionele spoeling
Terugspoelfrequentie	-	Water: elke 2 uur Chemisch: elke 6 uur
Type membraan		Tubulair (55 kanalen; 2,5 mm diameter)
Materiaal		
Fabrikant		NGK Insulators, Ltd.

Uit de meetgegevens die gedurende een maand zijn verzameld, blijkt dat de TMP met ongeveer 0,12 kPa/dag toeneemt als gevolg van membraanvervuiling (zie Figuur 4.13). Verder is gebleken dat het reguliere terugspoelprogramma even effectief was als de chemische reiniging. Aangenomen wordt dat de vervuiling hoofdzakelijk wordt veroorzaakt door adsorptie van organische stoffen, welke met een zuurreiniging beperkt worden verwijderd.



Figuur 4.13: Permeabiliteit, TMP en recovery uitgezet tegen de tijd

De pilotinstallatie is vervolgens geoptimaliseerd. Hierbij is de menging van de coagulant verbeterd, is de dosis coagulant bijna verdubbeld en is chemisch gereinigd met zowel zuur als base. Bij deze geoptimaliseerde pilotinstallatie is geen toename van de TMP gemeten.

4.5.3 Drinkwaterproductie in Oshio

In Oshio (Fukui, Japan) is 's werelds grootste drinkwaterzuiveringsinstallatie waarbij keramische membranen worden toegepast in december 2006 in bedrijf genomen (Kanaya et al., 2007) (zie figuur 4.14 (l)). De capaciteit van deze installatie is 1600 m³/h, en zal in 2010 worden uitgebreid tot 2100 m³/h. Het ruw water wordt onttrokken uit de Hinogawa rivier. De waterkwaliteit van het ruw water is weergegeven in figuur 4.14 (r)).

De voorzuivering bestaat uit dosering van coagulant (PACl). Additioneel kan poederkool gedoseerd worden, maar dit wordt alleen tijdens het zomerseizoen gedaan, wanneer geurverbetering gewenst is. Het voorgezuiverde water wordt direct gefiltreerd door de keramische membranen; sedimentatie is overbodig.

Een overzicht van het zuiveringsschema wordt gegeven in

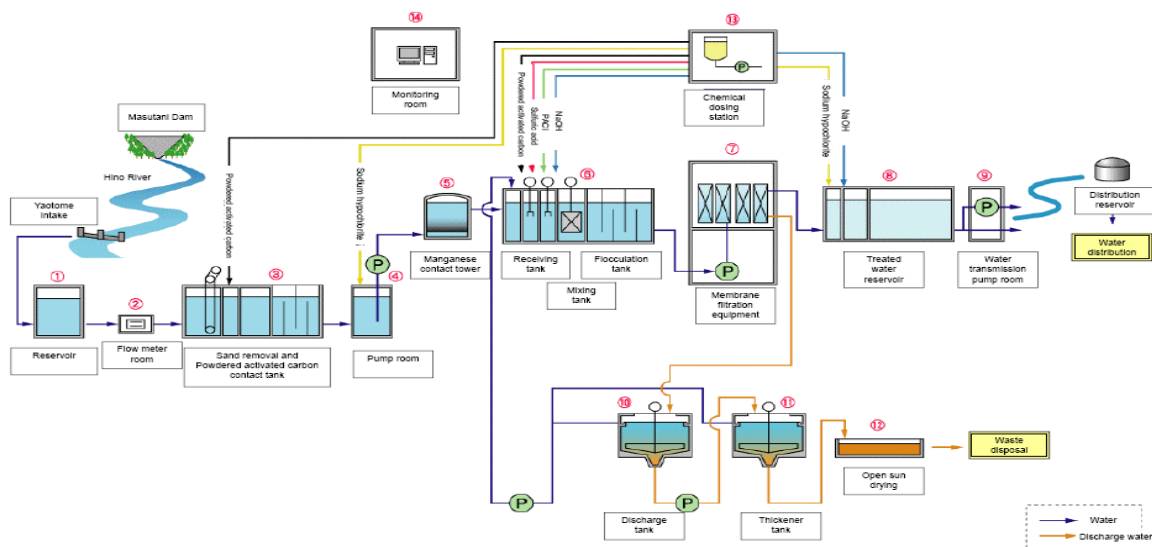


figuur 4.14: Keramische membraanfiltratie in Oshio (links), Ruwwaterkwaliteit (Hinogawa rivier) (rechts)



Items	Unit	Mean	Max	Min	Notes
Temp.	°C	15	30	2	
Turbidity	NTU	10	500	1	
Color	degree	5	50	2	
pH		7.5	9.0	6.5	
Alkalinity	mg/L	20	40	10	
Oder (2-MIB)	ng/L	-	100	0.0	ca. 1 month a year
N-NH ₃	mg/L	0.05	0.30	0.00	
THM forming potential	mg/L	0.03	0.05	0.02	
Dis. Fe	mg/L	0.1	0.5	0.0	
Dis. Mn	mg/L	0.02	0.05	0.01	always contained

figuur 4.14: Keramische membraanfiltratie in Oshio (links), Ruwwaterkwaliteit (Hinogawa rivier) (rechts)



Figuur 4.15: Zuiveringsschema drinkwaterzuiveringsinstallatie in Oshio

De specificaties deze membraaninstallatie zijn opgenomen in Tabel 4.6.

Tabel 4.6: Gegevens membraaninstallatie Oshio

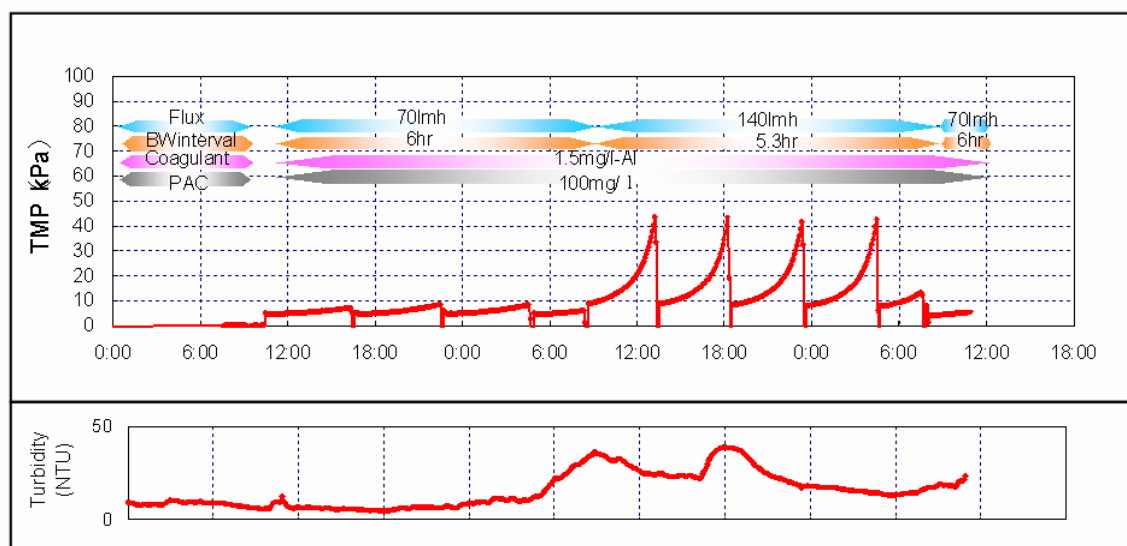
Parameter	Eenheid	Waarde
Diameter	m	0,18
Lengte	m	1 (reeds verouderd type*)
Aantal elementen	-	1800 (6 straten, met elk 30 modules. 10 elementen per module)
Membraanoppervlakte/element	m ²	15 (totaaloppervlak: 27.000)
Poriediameter	µm	0,1 (nominaal)
Maximum debiet	m ³ /h	1620
Flux	l/m ² *h	67-71
Recovery	%	99
TMP	kPa	10-100
PACl	mg/l Al	0,75-2,0
Poederkool	mg/l	5-20
Uitvoer reiniging	-	Terugspoelen met permeaat bij 5 bar, vervolgens terugspoelen met lucht bij 2 bar. Tijd terugspoelen <10 seconden. Elke 4 ^e spoeling met 0,5-2,0 ppm chlooradditie
Terugspoelfrequentie	-	Elke 6 uur
Type membraan		Monoliet
Materiaal		Al ₂ O ₃
Fabrikant		NGK Insulators, Ltd.

*NGK geeft aan dat de gepresenteerde elementen inmiddels verbeterd zijn. De huidige standardelementen hebben een membraanoppervlak van 25 m² en een lengte van 1,5 m.

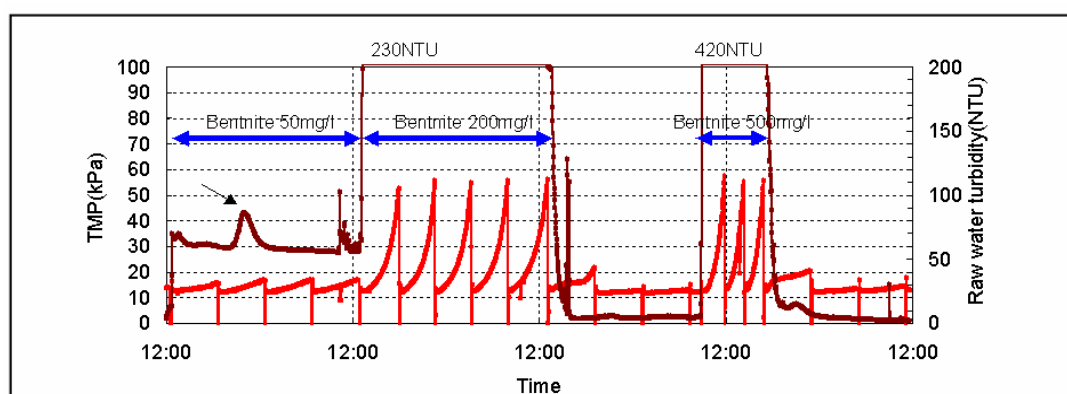
In voorafgaand pilotonderzoek is de invloed van flux en troebelheid op membraanvervuiling onderzocht (Kanaya et al., 2007)(zie Figuur 4.16 respectievelijk Figuur 4.17). Lange termijneffecten van het voorgestelde spoelprogramma zijn te zien in Figuur 4.18.

Uit Figuur 4.16 en Figuur 4.17 blijkt dat bij een verhoging van de flux en verhoging van de troebelheid een snellere membraanvervuiling tot gevolg hebben. In alle experimenten was na de spoeling de initiële transmembraandruk volledig hersteld.

Tabel 4.7 is afgeleid uit figuren Figuur 4.16 en Figuur 4.17, en geeft de gemiddelde toename van de transmembraandruk gedurende 1 uur bij verschillende flux en troebelheid.



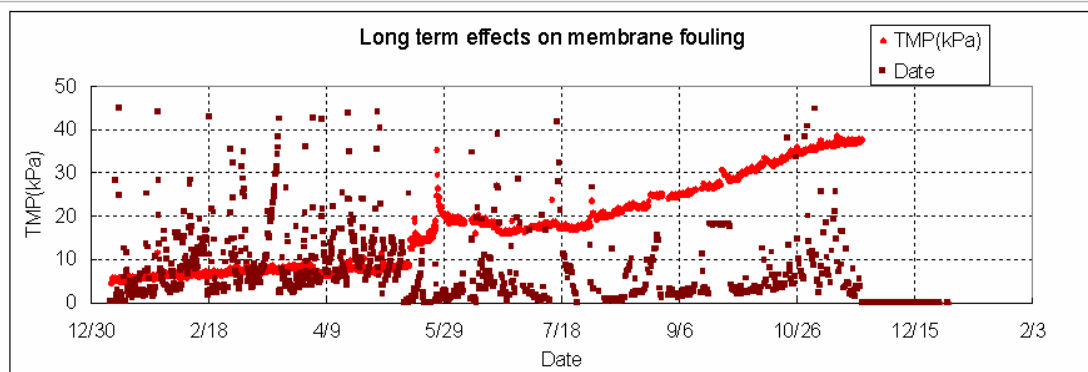
Figuur 4.16: Effecten van flux, terugspoel frequentie op membraanvervuiling



Figuur 4.17: Effecten van troebelheid op membraanvervuiling bij 65 l/m²h

Tabel 4.7: Gemiddelde roename transmembraandruk in 1 uur

Flux (l/m ² *h)	Troebelheid (NTU)	Toename transmembraandruk (kPa/h)
68	6-9	0,5
136	15-35	7
68	6-9	1
68	200	8
68	400	16



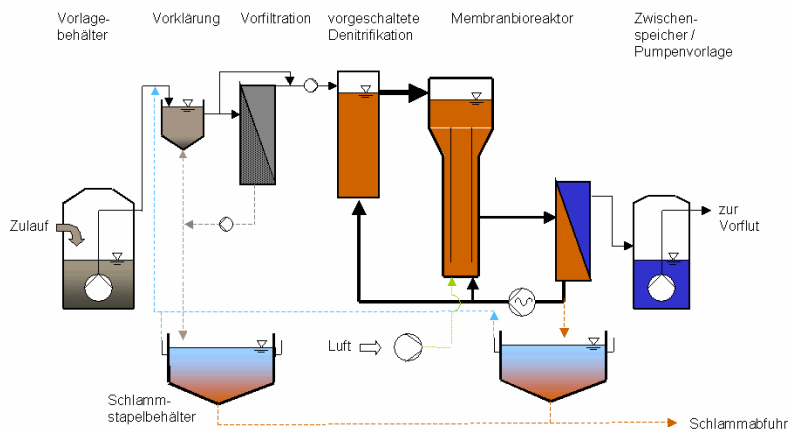
Figuur 4.18: Lange termijn effecten membraanvervuiling bij 83 l/m²h

Membraanvervuiling over langere termijn blijkt beperkt te zijn. Na 1 jaar bedrijfsvoering bij een flux van 83 l/m²*h blijkt de transmembraandruk vlak na reiniging te zijn opgelopen tot 0,4 bar. NGK hanteert als criterium voor chemische reiniging een drukverlies van 1 bar. Uitgaande van dit criterium is een chemische reiniging na 1 jaar bedrijfsvoering nog niet noodzakelijk.

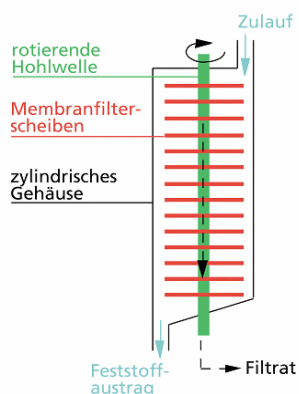
4.5.4 Voorfiltratie afvalwaterzuivering Heidelberg-Neurott

Neurott is een landelijk gelegen nederzetting, waar decentraal afvalwater wordt gezuiverd. De zuiveringsinstallatie is kleinschalig; deze is gedimensioneerd op verwerking van maximaal 9,9 m³ afvalwater per dag.

De zuiveringsopzet is weergegeven in Figuur 4.19. De voorfiltratie wordt hierbij gerealiseerd door keramische rotatiefilters (Figuur 4.20).



Figuur 4.19: Zuiveringsschema afvalwaterzuivering Heidelberg-Neurott



Figuur 4.20: Schematische weergave rotatiefilters

Gegevens over de uitvoering en bedrijfsvoering van deze filters zijn opgenomen in Tabel 4.8.

Tabel 4.8: Gegevens uitvoering en bedrijfsvoering voorfilters

Parameter	Eenheid	Waarde
Diameter	m	0,4
Lengte	m	1,8
Aantal filters	-	3
Membraanoppervlakte/filter	m ²	7,4
Poriediameter	µm	0,2
Maximum debiet	l/h	148
Flux	l/m ² *h	20
Recovery	%	75
TMP	mbar	0,1 - 0,3
Rotatiesnelheid	wentelingen/min	300
Uitvoer reiniging	-	60 seconden terugspoelen met filtraat
Terugspoelfrequentie	-	Elke 5 uur
Type membraan		Filterschijven, rotatiegedreven
Materiaal		
Fabrikant	Eigen productie	Fraunhofer IGB

Sinds de ingebruikname in september 2005 is het zuiveringsproces zeer stabiel. De effluentkwaliteit voldeed te allen tijde aan de norm.

5 Discussie, conclusies en onderzoeksvragen

5.1 Discussie

In § 1.1 is als doel is gesteld om bij toepassing van keramische membranen bij drinkwaterproductie en afvalwaterzuivering de volgende vragen te beantwoorden:

Welke uitvoeringen van membraanelementen zijn beschikbaar?

Wat is de effluentkwaliteit?

Wat is de meest optimale wijze van bedrijfsvoering?

Energieverbruik/chemicaliënverbruik
flux

Reinigingsprogramma/reinigingsfrequentie

Welke vervuilingsmechanismen treden op?

Wat zijn de exploitatiekosten?

Wat zijn de belangrijkste toepassingen van keramische membranen bij drinkwaterbereiding?

Uitvoeringen

Keramische membranen zijn verkrijgbaar als:

monoliet

plaat membraan

“hollow fiber” membraan

Hollow fiber membranen hebben een hoog specifiek membraanoppervlak. Deze is $> 1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ bij een uitwendige diameter van 3 mm (Peters et al., 2005). De membraanelementen worden bijeen gehouden door een epoxy-potting. Hierdoor is de kans op lekkage bij dit type membranen hoger dan bij monolieten of plaatmembranen. Op het moment worden hollow fiber membranen aangeboden met een maximum membraanoppervlak van 5 m^2 per module, wat onvoldoende is voor grootschalige toepassingen.

Plaat membranen kunnen op per element geïnspecteerd (non-destructief), gereinigd of vervangen worden. De stroomverdeling in een membraanelement is daarentegen ongunstig, en ook is het specifiek membraanoppervlak relatief beperkt.

Monolieten hebben geen integriteitsproblemen. Tubulaire membranen zijn eenvoudig te reinigen maar hebben een relatief beperkt specifiek membraanoppervlak (typisch $< 500 \text{ m}^2/\text{m}^3$; Peters et al., 2005). Honeycomb membranen hebben daarentegen een hoog specifiek membraanoppervlak, welke op basis van leveranciersinformatie geschat kan worden op $\sim 750 \text{ m}^2/\text{m}^3$ bij kanalen met een diameter van 2 mm.

Effluentkwaliteit

Huidige keramische membranen hebben een relatief kleine poriediameterverdeling, waardoor hoge selectiviteit verwacht kan worden. Uit § 2.2 blijkt dat keramische membranen een beter zuiveringsresultaat geven dan polymere membranen met gelijke (nominale) poriediameter.

Optimale bedrijfsvoering

In dit rapport zijn twee casevoorbeelden beschreven waar oppervlaktewater uit de rivieren Ruhr en Hinogawa wordt gezuiverd. Tevens zijn resultaten van zuivering van water uit het twentekanaal opgenomen in Heijman en Bakker (2007).

De gebruikte membranen hadden in al deze gevallen een poriediameter van 0,1 µm (MF), hadden alleen een coagulatiestap als voorzuivering en werden dead end bedreven.

Tabel 5.1: Bedrijfsvoering keramische MF membranen bij verschillende oppervlaktewaters

	Lerch et al.(2005)	Kanaya et al.(2007)	Heijman en Bakker (2007)
Oppervlaktewater	Ruhr	Hinogawa	Twentekanaal
Flux (l/m ² *h)	80	67-71	150
Dosering coagulant	1,5 mg Al/l PACl	0,75-2,0 mg Al/l PACl	4 mg Fe/l FeCl ₃
TMP (kPa)	20-25	10-20	20-40 kPa
Spoel programma	Permeaat: 10-30 sec, 5 bar Luchtspoeling Chemisch: 5 min weken in HCl	Permeaat: 5 bar Lucht: 2 bar Totaal < 10 sec Chemisch: spoelen met chlooradditie (0,5 – 1 ppm)	Permeaat: 2-20 sec Lucht: 2-3 sec, 2 bar Chemisch: spoeling met HCl (pH=2) en H ₂ O ₂ (100 ppm)
Spoel Frequentie	Hydraulisch: 2 uur Chemisch: 6 uur	Hydraulisch: 6 uur Chemisch: 24 uur	Hydraulisch: 0,8 uur Chemisch: 9,6 uur
Recovery (%)	96,6	99	96,7

Uit deze Tabel 5.1 blijkt dat hoge fluxen haalbaar zijn (Heijman en Bakker, 2007). Hierbij zullen de membranen sneller vervuilen, waardoor de TMP hoger is en vaker gespoeld moet worden.

De spoelprogramma's zijn vergelijkbaar, met enige variatie in de chemicalienkeuze. Heijman en Bakker (2007) en Kanaya et al. (2007) stelden vast dat bij deze spoelprogramma's de TMP volledig werd hersteld naar de oorspronkelijke waarde. Lerch et al. (2005) diende de chemische spoeling uitgevoerd te worden met zowel HCl als met (opvolgend) een base om dit te bereiken. De effectiviteit van spoelprogramma's hangt af van het type membraanvervuiling, welke per watersoort kan verschillen.

Heijman en Bakker (2007) schat het energieverbruik bij dead-end filtratie op minder dan 0,1 kWh/m³. Chemicalienverbruik voor coagulatie kan 2 g Al/m³ (met PACl) of 4 g Fe/m³ (met FeCl₃) bedragen.

Heijman en Bakker (2007) geeft aan dat de exploitatiekosten voor zuivering met keramische MF membranen (inclusief coagulatie) zo'n € 0,14/m³ bedragen bij een gemiddelde flux van 100 l/m²*h (Heijman en Bakker, 2007). Deze exploitatiekosten zijn sterk afhankelijk van de toegepaste flux. Er zijn onvoldoende gegevens beschikbaar om de exploitatiekosten voor UF en NF membranen te kunnen berekenen.

Belangrijkste toepassingen van keramische membranen bij drinkwaterbereiding

Keramische membranen zijn robuust en kunnen intensief gereinigd worden, waardoor dit type membranen zeer geschikt is voor concentraat- en spoelwaterbehandeling.

Gecombineerde processen waarvoor polymere membranen ongeschikt zijn, kunnen met keramische membranen worden uitgevoerd. Het gecombineerde O₃/NF proces is mogelijk met keramische membranen. De ozon vermindert vervuiling van het membraanoppervlak, terwijl het NF membraan de gevormde bijproducten kan verwijderen. Met poederkool/MF kunnen tevens organische microverontreinigingen, DOC, kleur, geur- en smaakstoffen worden verwijderd met poederkool. Het membraan scheidt het poederkool weer van het behandelde water.

Ten slotte kan een voorzuivering bestaande uit coagulatie, flocculatie en snelfiltratie vervangen worden door coagulatie/MF. Dit resulteert in een compactere installatie. Het is economisch gezien pas interessant als de bestaande installatie (gedeeltelijk) is afgeschreven.

5.2 Conclusies

- Keramische membranen presteren ten opzicht van polymere membranen beter op de vlakken: chemische resistentie, mechanische sterkte, levensduur, permeabiliteit.

Nadelen van keramische membranen zijn dat meer aandacht besteed moet worden aan de membraanbehuizing en dat keramische membranen relatief duur zijn.

- Bij drinkwaterbereiding zijn keramische membranen geschikt voor behandeling van sterk vervuilende stromen, zoals spoelwater en concentraat. Ook innovatieve procescombinaties als O₃/NF en poederkool/MF zijn met dit type membranen mogelijk.

- Keramische membranen zijn ongeveer 1,6 maal zo duur als polymere membranen. Deze kosten kunnen verder teruggedrongen worden door goedkopere productiemethoden. De exploitatiekosten zijn ongeveer € 0,14/m³ bij een gemiddelde flux van 100 l/m²*h, hetgeen concurrerend is met polymere membranen.

- De lading van keramische membranen kan sterk positief (Al_2O_3), neutraal (ZrO_2), negatief (TiO_2) of sterk negatief (SiO_2 , SiC) zijn. De membraanlading beïnvloedt retentie van geladen deeltjes en membraanvervuiling.
- Alleen een coagulatiestap is voldoende voorzuivering voor keramische membranen. Een bezinkingsstap is overbodig.
- Een gebruikelijk spoelprogramma voor keramische membranen bij drinkwaterproductie is een hoge druk permeaatspoeling gevolgd door een luchtspoeling. Uitvoering van chemische spoelingen met $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$ of chloor kunnen irreversibele vervuiling beperken.

5.3 Onderzoeksvragen

Aanbevolen wordt om nader onderzoek uit te voeren naar de volgende aspecten:

- Effectiviteit keramische UF filtratie bij drinkwaterproductie (bv. virusverwijdering). Bij gebruik van hollow fibermembranen, tevens optimaliseren bedrijfsvoering en controle integriteit.
- Vervuilingsmechanismen; hierbij wordt een verband gezocht tussen membraanlading en membraanvervuiling.
- Lange termijneffecten (> 1 jaar) spoelprogramma, om vast te stellen in hoeverre irreversibele vervuiling optreedt.
- Effectiviteit NF en polymeer/keramische membranen voor verwijdering van organische microverontreinigingen die relevant zijn in drinkwaterbronnen.
- Vaststellen chemische resistentie, levensduur, mechanische sterkte van membranen gemaakt van DE en van zeolieten.

6 Referenties

Ahn, K.-H., J.-H. Song, H.-Y. Cha, "Application of tubular ceramic membranes for reuse of wastewater from buildings". Water science & technology, vol. 38, nr. 4-5, pp 373-382, 1998.

Allabashi, R., M. Arkas, G. Hörmann, D. Tsiourvas, "Removal of some organic pollutants in water employing ceramic membranes impregnated with cross-linked silylated dendritic and cyclodextrin polymers". Water research, vol. 41, iss. 2, pp 476-486, 2006.

Anderson, M.A., "Green technology for the 21st century: ceramic membranes". Water chemistry program university of Wisconsin-Madison.
<http://www.p2pays.org/ref/10/09066.pdf>

Arufe, G., E. Berkenwald, N. Chalup, N.G. Eiras, M.J. Fernandez, C.R. Mendez, M.M.F. de Cortalezzi, "Ceramic membranes for the removal of heavy metals in water". 2006.
http://dpi.eq.ufrj.br/ciaiq_22/CD/formCrCongreso/papers/11c/11c_46.pdf

Augustin, S., V. Hennige, G. Hörpel, C. Hying, "Ceramic but flexible: new ceramic membrane foils for fuel cells and batteries". Desalination, vol. 146, pp 23-28, 2002.

Baruah, G.L., A. Nayak, G. Belfort, "Scale-up from laboratory microfiltration to a ceramic pilot plant: Design and performance". Journal of membrane science, vol. 274, issues 1-2, pp 56-63, 2006.

Benito, J.M., M.J. Sanchez, P. Pena, M.A. Rodriguez, "Development of a new high porosity ceramic membrane for the treatment of bilge water". Desalination, vol. 214, pp 91-101, 2007.

Bichii, A.K., "Application of ceramic microfiltration membranes for surface water treatment". Unesco-IHE master thesis, 2006.

Bladergroen, B.J., V.M. Linkov, "Electroosmosis ceramic based membranes for water treatment". Separation and purification technology, vol 25, iss. 1-3, pp 347-354, 2001.

Bodzek, M., K. Konieczny, "Comparison of ceramic and capillary membranes in the treatment of natural water by means of ultrafiltration and microfiltration". Desalination, vol. 119, iss. 1-3, pp 191-197, 1998.

Bolduan, P., M. Latz, "Filtration by means of ceramic membranes – practical examples from the chemical and food industries". Website leverancier Atech:
<http://www.atech-innovations.com/13.0.html?&L=1>

Bottero, J.-Y., J. Rose, M.R. Wiesner, *"Nanotechnologies: tools for sustainability in a new wave of water treatment processes"*. Integrated environmental assessment and management, vol. 2, nr. 4, pp 391-395, 2006.

Bottino, A., C. Capannelli, A. Del Borghi, M. Colombino, O. Conio, *"Water treatment for drinking purpose: ceramic microfiltration application"*. Desalination, vol. 141, iss. 1, pp 75-79, 2001.

Burggraaf, A.J., K. Keizer, R.R. Bhawe, *"Synthesis of inorganic membranes"*. Advanced course on membrane technology, Universiteit Twente, 1992.

Chan, K., A.M. Brownstein, *"Ceramic membranes – growth prospects and opportunities"*. American ceramic society bulletin, vol. 70, nr. 4, pp 703-707, 1991.

Chen, D., L.K. Weavers, H.W. Walker, *"Ultrasonic control of ceramic membrane fouling: Effect of particle characteristics"*. Water Research, vol 40, iss. 4, pp 840-850, 2006.

Cicek, N., *"A review of membrane bioreactors and their potential application in the treatment of agricultural wastewater"*. Canadian biosystems engineering, vol. 45, pp 6.37-6.49, 2003.

Ciora, R.J., P.K.T. Liu, *"Ceramic membranes for environmental related applications"*. Fluid/Particle separation journal, vol. 15, nr. 1, pp 51-60, 2003.

Cohen, Y., *"Novel ceramic-polymer composite membranes for the separation of liquid waste"*. Annual progress report for U.S. department of energy, 2000.

Combe, C., C. Guizard, P. Aimar, V. Sanchez, *"Experimental determination of four characteristics used to predict the retention of a ceramic nanofiltration membrane"*. Journal of membrane science, vol. 129, pp. 147-260, 1997.

Condom, S., A. Larbot, S.A. Younssi, M. Persin, *"Use of ultra and nanofiltration ceramic membranes for desalination"*. Desalination, vol. 168, pp 207-213, 2004.

Cot, L., A. Ayral, J. Durand, C. Guizard, N. Hovnanian, A. Julbe, A. Larbot, *"Inorganic membranes and solid state sciences"*. Solid state sciences, vol. 2, iss. 3, pp 313-334, 2000.

Dafinov, A., J. Font, R. Garcia-Valls, *"Processing of black liquors by UF/NF ceramic membranes"*. Desalination, vol. 173, no. 1, pp. 83-90, 2005.

Daub, K. G. Emig, M.-J. Chollier, M. Callant, R. Dittmeyer, *"Studies on the use of catalytic membranes for reduction of nitrate in drinking water"*. Chemical engineering science, vol. 54, iss. 10, pp 1577-1582, 1999.

- Dong, Y., S. Chen, X. Zhang, J. Yang, X. Liu, G. Meng, "Fabrication and characterization of low cost tubular mineral-based ceramic membranes for micro-filtration from natural zeolite". *Journal of membrane science*, vol. 281, iss. 1-2, pp 592-599, 2006a.
- Dong, Y., X. Liu, Q. Ma, G. Meng, "Preparation of cordierite-based porous ceramic micro-filtration membranes using waste fly ash as the main raw materials". *Journal of membrane science*, vol. 285, iss. 1-2, pp 173-181, 2006b.
- Ellouze, E., R.B. Amar, A.H.B. Salah, "Cross-flow microfiltration using ceramic membranes applied to cuttlefish effluents treatment: effect of operating parameters and the addition of pre or post-treatment". *Desalination*, vol. 177, nr. 1-3, pp 229-240, 2005.
- Faibish, R.S., Y. Cohen, "Fouling and rejection behavior of ceramic and polymer-modified ceramic membranes for ultrafiltration of oil-in-water emulsions and microemulsions". *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, vol. 191, iss. 1-2, pp 27-40, 2001.
- Fukumoto, L.R., P. Delaquis, B. Girard, "Microfiltration and ultrafiltration ceramic membranes for apple juice clarification". *Journal of food science*, vol. 63, nr. 5, pp 845-850, 1998.
- Garmash, E.M.P., Y.N.M. Kryuchkov, V.N.M. Pavlikov, "Ceramic membranes for ultrafiltration and microfiltration (review)". *Glass and ceramics*, vol 52, nr. 6, pp. 150-152, 1995.
- Gestel, T. van, C. Vandecasteele, A. Buekenhoudt, C. Dotremont, J. Luyten, R. Leysen, B. van der Bruggen, G. Maes, "Salt retention in nanofiltration with multilayer ceramic TiO₂ membranes". *Journal of membrane science*, vol. 209, pp. 379-389, 2002.
- Grangeon, A., P. Lescoche, "Flat ceramic membranes for the treatment of dairy products: comparison with tubular ceramic membranes". *Lait*, vol. 80, pp 5-14, 2000.
- Guizard, C., "Sol-gel processing of inorganic membranes". Advanced course on membrane technology, Universiteit Twente, 1992.
- Heijman, S.G.J., S. Bakker, "Ceramic microfiltration as the first treatment step in direct surface treatment". *Techneau rapport*, 2007.
- Hsieh, H.P., "Inorganic membranes for separation and reaction". Elsevier Science BV, Amsterdam, 1996.
- Jia, M.-D., K.-V. Peinemann, R.-D. Behling, "Ceramic zeolite composite membranes. Preparation, characterization and gas permeation". *Journal of membrane science*, vol. 82, nr. 1-2, pp 15-26, 1993.

- Kanaya, S., S. Fujiura, Y. Tomita, H. Yonekawa, *"The world largest ceramic membrane drinking water treatment plant"*. AWWA conference on membrane technology, Tampa, USA, 2007
- Karnik, B.S., K.C. Chen, D.R. Jaglowski, S.H. Davies, M.J. Baumann, M.J. Masten, *"Combined ozonation-nanofiltration for drinking water treatment"*. Powerpoint presentatie Michigan state university.
- Ke, X.B., H.Y. Zhu, X.P. Gao, J. W. Liu, Z.F. Zheng, *"High-performance ceramic membranes with a separation layer of metal oxide nanofibers"*. Advanced materials, vol. 19, pp. 785-790, 2007.
- Khemakhem, S., R. Ben Amar, R. Ben Hassen, A. Larbot, M. Medhioub, A. Ben Salah, L. Cot, *"New ceramic membranes for tangential waste-water filtration"*. Desalination, vol 167, pp 19-22, 2004
- Konieczny, K., M. Bodzek, M. Rajca, *"A coagulation-MF system for water treatment using ceramic membranes"*. Desalination, vol. 198, pp 100-109, 2006.
- Konieczny, K., G. Klomfas, *"Using activated carbon to improve natural water treatment by porous membranes"*. Desalination, vol. 147, pp 109-116, 2002.
- Labbez, C., P. Fievet, A. Szymczyk, F. Thomas, C. Simon, A. Vidonne, J. Pagetti, A. Foissy, *"A comparison of membrane charge on a low nanofiltration ceramic membrane determined from ionic retention and tangential streaming potential measurement"*. Desalination, vol. 147, pp 223-229, 2002.
- Laitinen, N., M. Kulovaara, E. Levaenen, A. Luonsi, N. Teilleria, M. Nystroem, *"Ultrafiltration of stone cutting mine wastewater with ceramic membranes – a case study"*. Desalination, vol. 149, no. 1-3, pp 121-125, 2002.
- Larbot, A., *"Processing of ceramic porous support and microfiltration membrane"*. Advanced course on membrane technology, Universiteit Twente, 1992.
- Lee, S., J. Cho, *"Comparison of ceramic and polymeric membranes for natural organic matter (NOM) removal"*. Desalination, vol. 160, iss. 3, pp 223-232, 2004.
- Lee, S., J. Cho, M.B. Gu, *"Evaluation of ceramic membrane application for drinking water treatment based on NOM/membrane characterizations"*. Annual AWWA conference, Denver, 2000.
- Leong, Y.K., N. Katiforis, D.B. O'C Harding, T.W. Healy, D.V. Boger, *"Role of rheology in colloidal processing of ZrO₂"*. Journal of materials processing & manufacturing science, vol. 1, pp 445, 1993
- Lerch, A., S. Panglisch, P. Buchta, Y. Tomita, H. Yonekawa, K. Hattori, R. Gimbel, *"Direct river water treatment using coagulation/ceramic membrane microfiltration"*. Desalination, vol. 179, iss. 1-3, pp 41-50, 2005

Liu, C., S. Caothien, J. Hayes, T. Caothuy, T. Otoyoy, T. Ogawa, "Membrane chemical cleaning: from art to science". Proceedings of membrane technology conference, March 4-7, San Antonio, 2004.

<http://www.pall.com/variants/print/pdf/mtcpaper.pdf>

Luonsi, A., N. Laitinen, K. Beyer, E. Levaenen, Y. Poussade, M. Nystroem, "Separation of CTMP mill-activated sludge with ceramic membranes". Desalination, vol. 146, nr. 1-3, pp 399-404, 2002.

Meinema, H.A., R.W.J. Dirrix, H.W. Brinkman, R.A. Terpstra, J. Jekerle, P.H. Kösters, "Ceramic membranes for gas separation – recent developments and state of the art". Interceram, vol. 54, pp. 86-91, 2005

Minghua, M., D. Fornasiero, J. Ralston, R. ST. C. Smart, S. Slawek, "Electrochemistry of the zircon-water interface". Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects, vol. 85, nr. 1, pp 37-49, 1994.

Media and process technology inc., "Molecular sieving hollow fiber ceramic membranes for reverse osmosis/nanofiltration applications". Water treatment technology program report no. 40, 1997.

Mullet, M., P. Fievet, J.C. Regiani, J. Pagetti, "Surface electrochemical properties of mixed oxide ceramic membranes: Zeta-potential and surface charge density". Journal of membrane science, vol. 123, iss. 2, pp 255-265, 1997.

Nomura, T., T. Fujii, M. Suzuki, "Application of the ceramic membrane with hydrophobic skin layer to separation of activated sludge". Water science & technology, vol. 35, iss. 8, pp 137-144, 1997.

Oh, H.K., S. Takizawa, S. Ohgaki, H. Katayama, K. Oguma, M.J. Yu, "Removal of organics and viruses using hybrid ceramic MF system without draining PAC". Desalination, vol. 202, pp 191-198, 2006.

Park, J.Y., S.J. Choi, B.R. Park, "Effect of N₂-back-flushing in multichannels ceramic microfiltration system for paper wastewater treatment". Desalination, vol. 202, pp 207-214, 2006.

Peters, T.A., J. Fontalvo, M.A.G. Vorstman, N.E. Benes, R.A. van Dam, Z.A.E.P. Vroon, E.L.J. van Soest-Vercammen, J.T.F. Keurentjes, "Hollow fiber microporous silica membranes for gas separation and pervaporation. Synthesis, performance and stability". Journal of membrane science, vol. 248, pp 73-80, 2005.

Raghaven, S., "Wet etching and cleaning: Surface considerations and process issues". Powerpoint presentation, Department of chemical and environmental engineering, university of Arizona, 1999.

Sano, S., T. Banno, M. Maeda, K. Oda, Y. Shibasaki, "Slip casting and sintering of silicon carbide. (Part 1): Slip preparation of silicon carbide powder produced by Acheson method". Nippon seramikku kyokai gakujutsu ronbunshi, vol. 104, nr. 10, pp 984-988, 1996.

Schippers, J.C., J.C. Kruithof, M.M. Nederlof, J.A.M.N. Hofman, S.T. Taylor, "Integrated membrane systems". AWWA research foundation, 2004.

Schippers, D., S.G.J. Heijman, S. Bakker, "Opperolaktewaterzuivering door middel van keramische membranen". H₂O, vol. 14/15, pp 45-48, 2006

Shioyama, M., T. Kawanishi, S. Yokouama, M. Nuno, T. Yamamoto, "Development of advanced ceramic membrane filtration system combined with ozonation and powdered activated carbon treatment". Water supply, vol. 1, nr. 5-6, pp 91-96, 2001.

Strathmann, H., "Membrane separation processes: current relevance and future opportunities". AIChE journal, vol. 47, iss. 5, pp 1077-1087, 2000.

Sui, X., X. Huang, "The characterization and water purification behavior of gradient ceramic membranes". Separation and purification technology, vol. 32, iss. 1-3, pp 73-79, 2003.

Tompkins, K.T., L.P. Murphy, B.L. Owsenek, R.P. Pignataro, A.T. Rodriguez, "Ultrafiltration membrane polishing system for shipboard treatment of oily wastewater". Report US Navy, Naval sea systems command, research and development programs division, 1997.
<http://www.p2pays.org/ref/21/20781.pdf>

Tsuru, T., "Inorganic porous membranes for liquid phase separation". Separation and purification methods, vol. 30, nr. 2, pp 191-220, 2001.

Tsuru, T., S.-I. Wada, S. Izumi, M. Asaeda, "Silica-zirconia membranes for nanofiltration". Journal of membrane science, vol. 149, pp. 127 - 135, 1998.

Voigt, I., M. Stahn, St. Wohner, A. Junghans, J. Rost, W. Voigt, "Integrated cleaning of coloured waste water by ceramic NF membranes". Separation and purification technology, vol. 25, pp 509-512, 2001.

Wang, X.H., Y. Hirata, "Colloidal processing and mechanical properties of SiC with Al₂O₃ and Y₂O₃". Journal of the ceramic society of Japan, vol 112, nr 1, pp 22-28, 2004.

Weber, R., H. Chmiel, V. Mavrov, "Characteristics and application of ceramic nanofiltration membranes". Annals of the new york academy of sciences, vol. 984, pp 178-193, 2003.

Weber, J., T. Seidel, "Membranklaranlage Heidelberg-Neurott. Planung, bau und betrieb". Intern rapport Abwasserzweckverband Heidelberg, 2006

Wenten, I.G., *"Development in membrane science and its applications"*. Membrane science and technology, vol 24, pp 1009-1024, 2002.

Wiesner, M.R., S. Chellam, *"The promise of membrane technology"*. Environmental science and technology, vol. 33, iss. 17, pp 360-366, 1999.

Yeh, S.H., C.C. Wan, *"Codeposition of SiC powders with nickel in a Watts bath"*. Journal of applied electrochemistry, vol. 24, no. 10, pp/ 993-1000, 1994

Zapata-Montoya, J.E., E.M. Gaudix, A. Gaudix, *"Long-term effects of chemical cleaning in the performance of ultrafiltration ceramic membranes"*. Desalination, vol. 200, iss. 1-3, pp 316-318, 2006.

Zhang, H., X. Quan, S. Chen, H. Zhao, Y. Zhao, *"Fabrication of photocatalytic membrane and evaluation its efficiency in removal of organic pollutants from water"*. Separation and purification technology, vol. 50, pp. 147-155, 2006.

Zhao, Y., J. Zhong, H. Li, N. Xu, J. Shi, *"Fouling and regeneration of ceramic microfiltration membranes in processing acid wastewater containing TiO₂ particles"*. Journal of membrane science, vol. 208, iss. 1-2, pp 331-341, 2002.

I Leveranciers keramische membranen

Leverancier	Membraan type	Poriediameter/ MWCO	Oppervlak per module (m ²)
Atech innovations GmbH	Tubulair	5 kD – 1,2 µm	0,05 – 31,74
Ceramem corporation	Honeycomb	5 nm – 0,5 µm	0,13 – 10,7 (planning: tot 50)
Ceparation BV	Hollow fiber	0,3 nm – 1,4 µm	0,001 - 5
ECO Ceramics BV	tubulair	6 nm – 0,5 µm	tot 4
Fairey industrial ceramics, Ltd.	tubulair	0,2 – 1,2 µm	0,06 – 99 (1 – 300 elementen)
Inopor-membranen	tubulair	0,9 nm – 1 µm	0,026 – 3,01
ItN Nanovation	tubulair	600 D – 4,0 µm	0,025 – 65 (1 – 114 elementen)
Kerafol keramische folien GmbH	schijf	7 nm – 2 µm	1 – 10 (opschalen tot 100 m ² mogelijk)
Mempro ceramic filtration	tubulair	5 kD – 1,2 µm	0,025 – 31,8
MPtech	Hollow fiber	4 nm - 0,2 µm	0,4 – 3,1
NGK insulators, Ltd.	Monoliet	0,1 en 1 µm	25
PCI membranes	tubulair	5 nm – 8 µm	0,024 – 10,5
Tami industries	tubulair	1 kD – 1,4 µm	0,2 – 49,5 (1 – 99 elementen)

Atech innovations GmbH www.atech-innovations.com

Bellmer <http://www.bellmer.de/>

Ceramem corporation www.ceramem.com

Ceramiques techniques et industrielles www.ctisa.fr

Ceparation BV www.ceparation.com

Creavis www.creavis.com

ECO Ceramics BV www.ecoceramics.nl

Fairey industrial ceramics, Ltd. www.faireyceramics.co.uk

GEA filtration www.geafiltration.com

Genesis membrane sepratech www.indiamart.com/genesismembrane

Ibmem www.ibmem.com

Inopor-membranen www.inopor.com

Ionics www.ionics.com

ItN Nanovation <http://www.itn-nanovation.com>

Jiangsu Jiuwu High-tech development co.

http://www.jiuwu.com.cn/home_en.asp

Kerafol keramische folien GmbH www.kerafol.com

Kubota Ltd. www.kubota.jp/english/index.html

Mempro ceramic filtration www.memproceramics.com

MPtech www.mediaandprocess.com

NGK insulators, Ltd. www.ngk.co.jp/english/

Novasep www.novasep.com

Pall www.pall.com
Pall Schumacher GmbH www.schumacher-filters.de
Pall Exekia www.exekia.fr
PCI membranes www.pcimem.com
Société des Céramiques Techniques (SCT) <http://www.sct-ceramics.com/>
SpinTek filtration www.spintek.com
Springhead industry and commerce co.
http://www.businessinfo.cn/cecdb/data/N01502_1.html
Tami industries www.tami-industries.com
Techsep
US filter www.usfilter.com
Westfalia separator membraflow www.membraflow.de