

Waterwinning zonder verspilling

Geert-Jan Witkamp*, Bas Hof^s** , Sara Salvador*

*Technische Universiteit Delft, afd. Biotechnologie; Wetsus Leeuwarden; KWR Watercycle Research, Nieuwegein

** KWR Watercycle Research, Nieuwegein

Introductie

In een realistisch scenario zullen wij in de toekomst onze energie (accruater:exergie) voornamelijk van de zon betrekken, onze organische grondstoffen uit biomassa, terwijl anorganische stoffen als metalen, zouten en water vooral door recycling beschikbaar blijven. Idealiter zullen wij in staat zijn om alle waterige processtromen te scheiden in zuivere componenten, met een energieverbruik dat dicht tegen het thermodynamische minimum aanligt.

Voor water betekent dit Zero Liquid Discharge (ZLD) als streven, of nog iets ambitieuzer, Complete Component Recovery, al is het realistisch om voorlopig van Maximal Product Recovery te spreken. Daarbij worden naast water ook vaste stoffen geproduceerd zoals zouten van Ca, Ba, Sr, carbonaten, sulfaten, fosfaten en silicaten, gevolgd door Na, Li, K, Br, Cl houdende zouten bij de hoogste recoveries. Daarnaast zijn er humuszuren, biomassa door fouling, en sporen van organische stoffen en metalen.

Dit geldt niet alleen voor zeewater, maar ook voor zoet- en brakwaterbronnen als grondwater, rioolwater, en industrieel water.

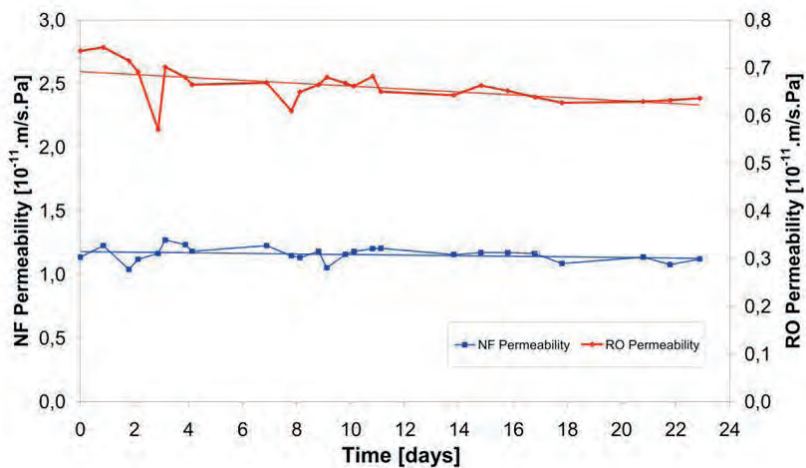
Preventie: Zoals de minst belastende vorm van energie die energie is welke niet meer nodig is, zo is waterbesparing de meest duurzame vorm van watergebruik. Een voorbeeld hiervan is het in Delft ontwikkelde textielverven met behulp van superkritisch kooldioxide in plaats van water. Per jaar wordt zo'n 30 miljard kilogram textiel geleverd, waarbij per kg ongeveer 100 liter schoon water verbruikt wordt dat omgezet wordt in chemisch afval met daarin resten van verfstof (soms wel 30% van hetgeen was toegevoegd) en producten van nevenreacties. Het water vrije verven is aanzienlijk goedkoper, sneller, efficiënter in verfgebruik en energiezuiniger, en wordt nu commercieel toegepast o.a. voor Nike en Adidas in Thailand.



Geert-Jan Witkamp
TU Delft



Waterwinning zonder verspilling



Figuur 1 - Permeabiliteiten van de RO en NF membranen.

Volledige omzetting water: Wanneer dan toch water noodzakelijk is, is het elegant dit te doen zonder daarbij afval te creëren. Als voorbeeld wordt hieronder experimentele resultaat en een mogelijk basiontwerp ontwerp gepresenteerd van een systeem met 98% recovery. Hiervoor worden verschillende technologieën gecombineerd als nanofiltratie, omgekeerde osmose, eutectische vrieskristallisatie (EFC). Daarbij wordt wel ingegaan op scaling (aankorstring door kristallisatie), maar nog niet op biofouling.

Andere technologieën met groot potentieel zijn ultra hoge druk filtratie, ofwel omgekeerde osmose bij >400 bar waarbij opgeloste zouten uitkristalliseren en membraandestillatie.

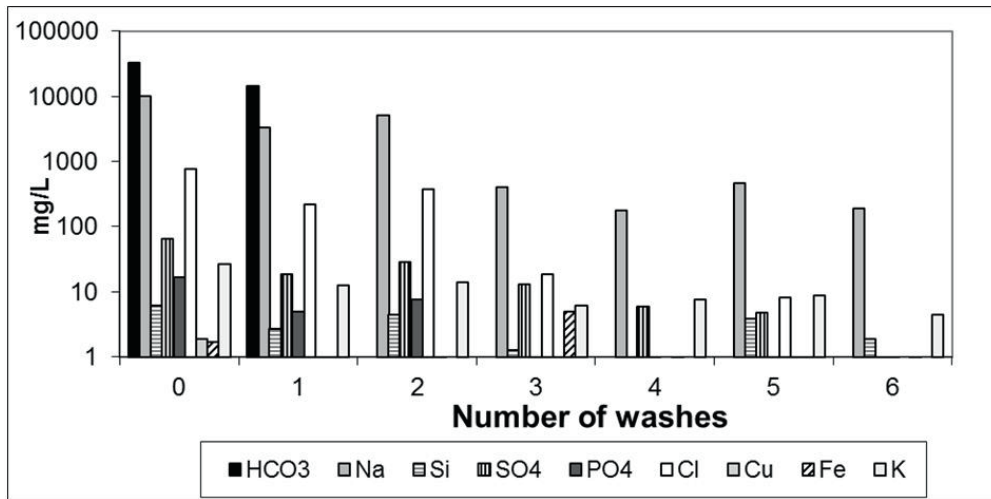


Figuur 2 - NaHCO_3 gekristalliseerd onder eutectische condities.

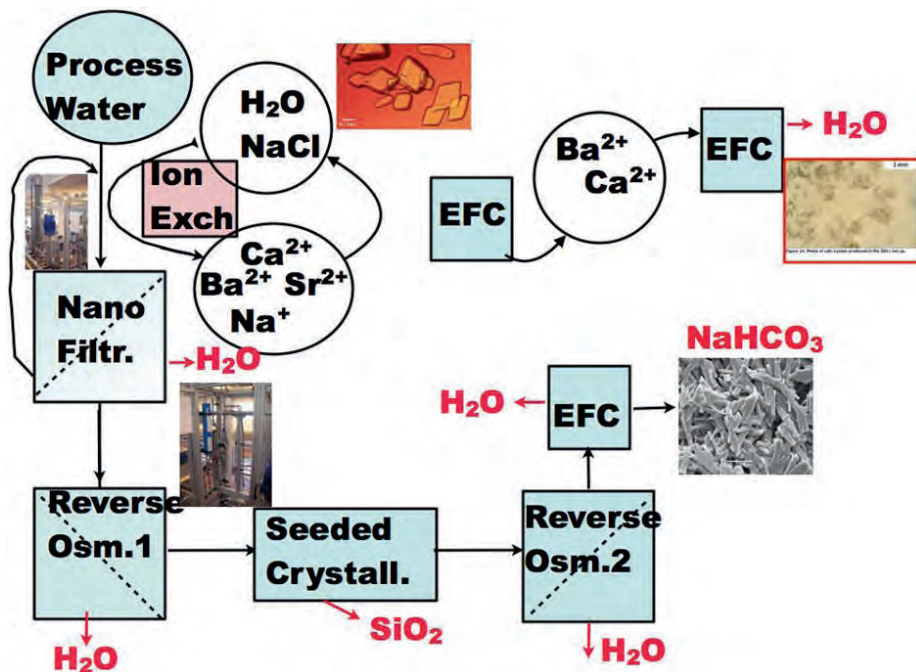
Voorbeeld: Systeem met 98% recovery

Experimenteel

De hoge recovery werd onderzocht in een pilotstelling, welke is beschreven in Salvador Cob et al., 2012 . Een ionenwisselaar (CIEX) verwijdert eerst de tweewaardige kationen uit de voeding (kraanwater Nieuwegein), waarna eerst door nanofiltratie (NF) 86% werd gewonnen, en vervolgens uit het NF concentraat door omgekeerde osmose (RO), waardoor in totaal 98% rendement werd verkregen. De overgebleven 2% bevatte HCO_3^- (0.9 wt%) en Na (0.3 wt%) en werd met Eutectic Freeze Crystallisation (EFC) behandeld (uitgelegd EFC in de bijlage), in deze experimenten na zesvoudige preconcentratie door indamping. In de praktijk kan deze stroom rechtstreeks met EFC worden omgezet. Het gefilterde concentraat werd in een 1 L plastic beker gebracht met daarin een precisie Pt-100 (uitgelezen door een ASL F-250 op 0.001 K, gelogd met LabView) welke in een dubbelwandig gethermostreerd (Lauda RE207) 2 L vat met een bovenroerder geplaatst werd. De temperatuur van het koelmiddel rond de beker was -10°C . Tijdens de kristallisatie van ijs en zout werden er mosters getrokken en gefiltreerd, het ijs werd gewassen met water van ca nul graden. Elementanalyse was met ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry) met maximaal 5% afwijking, en titratie met ca 10%,



Figuur 3 - Afnemende concentratie van verontreinigingen in het ijsproduct bij meerdere wasstappen.



Figuur 4 - Een van de mogelijke paden voor het omzetten van feedwater in zouten en zuiver water.

Waterwinning zonder verspilling

kristallen werden gefotografeerd met SEM (Scanning Electron Microscopy), en met röntgendiffractie (XRD) gekarakteriseerd.

Resultaten

De membraanpermeabiliteiten van de NF en de RO (onderste resp. bovenste lijn in fig. 1) vertoonden slechts een lichte daling gegeven de hoge recovery, hetgeen erop duidt dat de aankorsting binnen de perken bleef.

EFC van het concentraat liet eerst kristallisatie van ijs zien waarna het eutectische punt werd bereikt bij $-3.9\text{ }^{\circ}\text{C}$, met 2.8 wt% Na^+ , 4.2 wt% HCO_3^- , and 1.8 wt% CO_3^{2-} in de oplossing. Het zout (figuur 2) bestond uit NaHCO_3 .

In figuur 3 is logaritmisch de zuiverheid van het ijsproduct (bestaande uit ijskristallen plus aanhangend moederloog plus aanhangend waswater) weergegeven als functie van het aantal wasstappen met zuiver water. Alhoewel de afname niet voor ieder element op dezelfde wijze verloopt, kan toch worden geconcludeerd dat door het wassen de verontreinigingen steeds beter verwijderd worden, en dat deze zich oorspronkelijk in het aanhangende moederloog bevonden en niet in de ijskristallen zelf. Dit is in lijn met eerdere bevindingen van o.a. van der Ham (1999).

Wanneer dit proces continu wordt uitgevoerd, zal het werkpunt theoretisch uiteindelijk op een eutectisch punt terechtkomen, bepaald door de ingangssamenstelling. Daarbij kristalliseren alle zouten uit als afzonderlijke kristallen (eventueel met vorming van dubbelzouten), en al het water als ijs, waardoor een Zero Liquid Discharge proces verkregen wordt. In de praktijk zullen de condities van een EFC proces zich vanzelf instellen op een eutectische lijn, waarbij de hoofdcomponent(en) uitkristalliseren, en de sporencomponenten waaronder waardevolle stoffen uit een recycle vanaf het ijs of het zoutfilter kunnen worden verwijderd door bijvoorbeeld een fluïde bed kristallisator, een ionenwisselaar of extractieunit, al naar gelang de aard en concentratie van de betreffende stof. Niet-kristalliserende stoffen als humuszuren zullen

zich (als deze niet uit de bovengenoemde recycle worden gehaald) ophopen in de moederloog, en als hooggeconcentreerde oplossing beschikbaar komen. In figuur 4 is een voorbeeld gegeven van een mogelijk pathway van de zouten en het water.

Conclusie

Maximal Component Recovery is reeds mogelijk, bijvoorbeeld met een combinatie van technieken die aankorsting voorkomt en zo de opbrengst van RO maximaliseert, met een techniek als EFC waarbij het concentraat wordt omgezet in zouten en zuiver water, en een kleine geconcentreerde stroom waarin de niet-kristalliseerbare stoffen zijn gesuspenderd of opgelost.

Referenties

Salvador Cob, S., Beaupin, C., Hofs, B., Nederlof, M.M., Harmsen, D.J.H., Cornelissen, E.R., Zwijnenburg, A., Genceli Güner, F.E., Witkamp, G.J., 2012. Silica and silicate precipitation as limiting factors in high-recovery reverse osmosis operations. *Journal of Membrane Science* 423–424, 1-10.

Over watervrij verven met kooldioxide: zie bijvoorbeeld http://www.nike.com/us/en_us/c/better-world/stories/2012/09/water-free-dyeing of <http://www.forbes.com/sites/davidferris/2012/08/30/nike-adidas-want-to-color-your-shirt-with-no-water/>

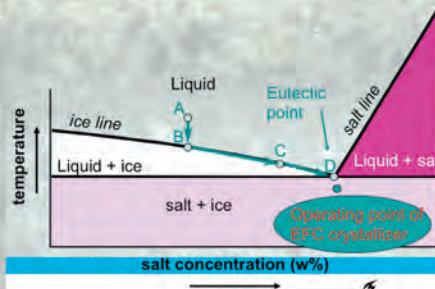
Eutectic Freeze Crystallisation (EFC)

In EFC, salty solutions such as RO retentates are cooled down to produce extremely pure ice, upon which the salt concentration in the remaining mother liquor increases, up to the (so called eutectic) point where salt starts to crystallise next to the ice.

Ice floats, salt sinks. These crystals are filtered and washed, while the filtrate is fed back to the crystalliser. In this way 100% of the salt and water are obtained separately, without waste.

Often hydrated salts are formed which may need to be recrystallised to lower hydrate forms.

Mixtures of salts may be obtained partly separately, depending on type and concentration. Further fractionation is possible.

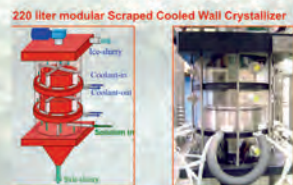


EFC has been successfully performed on various industrial systems such as potassium nitrate, sodium nitrate, potassium sulfate, nitric acid, potassium dihydrogen phosphate, magnesium sulfate, copper sulfate, copper ammonia sulfate, sodium bicarbonate, sodium chloride, nickel sulfate.

The energy costs are up to 90% lower compared to evaporative crystallisation (50% lower compared to triple stage evaporation), corrosion is much less severe and operation is safer since no steam or hot liquids are involved.

By nature of the process, the crystallisation is well controlled, the obtained water is very pure, and the salt mostly as well.

New crystallizer design SCWC-2



Construction details SCWC-2



World's first 200 L eutectic crystalliser



Pilot demo of soda crystallisation at AVR, Rotterdam