

# Waarde uit water: de terugwinning van humuszuren uit de reststroom van de ontkleuring van drinkwater

*Peter Sjoerdsma, Alexander Laarman, Rik Thijssen, Bob Bolt (Vitens)*

**Humuszuren in veenbodems geven het drinkwater een onaantrekkelijke gele kleur. Drinkwaterbedrijf Vitens ontkleurt het water met ionenwisseling, maar deed tot voor kort niets nuttigs met het afvalwater dat daarbij vrij kwam. Inmiddels blijkt het bruikbaar om de landbouw te voorzien van een uitstekende bodemverbeteraar.**

Het drinkwater van een drietal productiebedrijven van Vitens wordt ontkleurd met ionenwisselaars om de onaantrekkelijke gele kleur te verwijderen. Bij het ontkleuringproces komt een reststroom vrij van water met daarin opgelost keukenzout en humuszuur. Deze reststroom wordt met tanktransporten afgevoerd naar de AVR in Rijnmond. Kosten: een half miljoen per jaar. Afhankelijk van de samenstelling en de concentratie heeft humuszuur echter een enorme marktwaarde. Met een pilotonderzoek heeft Vitens aangetoond dat het mogelijk is om met diafiltratie de reststroom grotendeels te reduceren: 80% van het water en bijna al het zout wordt onttrokken, het zoute residu kan worden opgewerkt tot een concentratie die weer gebruikt kan worden als regeneratiemiddel voor de ontkleuringinstallatie, en de humuszuren worden opgewaardeerd tot een grondstof voor de agrarische sector. Deze pilot heeft ertoe geleid dat in 2013 op locatie Spannenburg een installatie operationeel zal zijn, die een Zero Liquid Discharge bedrijfsproces (ZLD) van deze reststroom realiseert. Vitens heeft hiermee een nieuw business model waarbij duurzaamheid, toegepaste innovatie en economische drive hand-in-hand gaan.

## **Ontkleuring**

Het grondwater van de productielocaties Oldeholtgade, Spannenburg en Sint Jans klooster wordt gekenmerkt door relatief hoge kleur- en TOC-concentraties. Deze kleur wordt veroorzaakt door organische stof die ook wel **humuszuur** wordt genoemd. Op Oldeholtgade is in 2006 de eerste ontkleuringinstallatie op basis van ionenwisseling in bedrijf genomen [1], in 2010 en 2011 volgden de andere twee locaties. Belangrijke kenmerken van de installaties zijn de relatief zware belasting van de IEX-hars, het drievoudig hergebruik van het regeneratiemiddel en het beperken van de reststroom door toepassing van nanofiltratie.

Door de IEX-hars relatief hoog te belasten, tot 150 g  $\text{KMnO}_4$ /l hars, in combinatie met een hoge snelheid, tot 60 m/uur, is het mogelijk volledige ontkleuring in een naar verhouding kleine installatie te realiseren. Na verloop van 2 tot 3 weken zijn de harsbedden verzadigd en worden ze geregenereerd met een keukenzoutoplossing, waarbij de startconcentratie 10% bedraagt. Door de hoge startconcentratie en het drievoudig hergebruik blijft het benodigde volume aan regeneratiemiddel op de productielocaties beperkt. Toepassing van nanofiltratie zorgt voor een grote volumevermindering van de reststroom en hergebruik van keukenzout.

De reststroom heeft een totale omvang van 4100 m<sup>3</sup>/j (tabel 1). Dit is gezien de productiecapaciteit van de locaties een geringe reststroom. Echter door de hoge concentraties aan natriumchloride (3-4%) en organische stof (5-8%) mag het materiaal niet worden geloosd op de gemeentelijke riolering. Daardoor was het noodzakelijk een andere oplossing te zoeken. Toen alleen Oldeholtgade in bedrijf was, werd de reststroom per tanktransport afgevoerd naar de rwzi te Harlingen. Na de inbedrijfstelling van de installatie te Spannenburg werd de reststroom dusdanig hoog dat de kwaliteit van het rwzi-effluent negatief werd beïnvloed. Sinds begin 2011

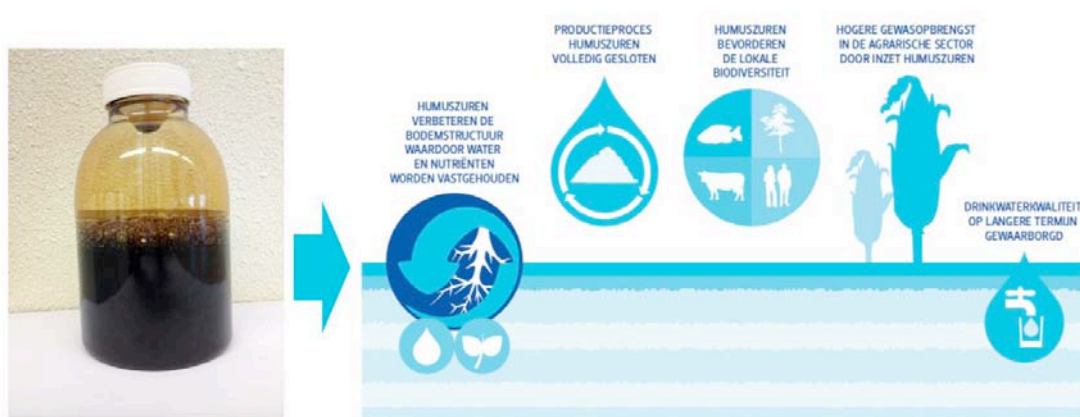
is Vitens genoodzaakt de reststroom van alle drie locaties per tanktransport af te voeren naar AVR Rozenburg. De kosten voor de afvoer van deze reststroom liggen rond de half miljoen per jaar.

**Tabel 1. Jaarlijkse reststroom van de ontcleuringinstallaties**

Productiebedrijf	Jaarproductie	Ontcleuring in bedrijf	Reststroom
Oldeholtpade	6 Mm <sup>3</sup> /j	2006	800 m <sup>3</sup>
Spannenburg	25 Mm <sup>3</sup> /j	2010	2500 m <sup>3</sup>
Sint Jansklooster	5 Mm <sup>3</sup> /j	2011	800 m <sup>3</sup>
<b>Totaal</b>	<b>36 Mm<sup>3</sup>/j</b>		<b>4100 m<sup>3</sup></b>

### Onderzoek naar ZLD bedrijfsvoering

Al kort na de inbedrijfname van de eerste installatie in 2006 is gezocht naar een methode om de reststroom zoveel mogelijk te beperken en bij voorkeur te streven naar een Zero Liquid Discharge (ZLD) bedrijfsvoering. Hierbij is gefocust op de afbraak van humuszuren (het probleem) zodat het zout kan worden hergebruikt voor het regeneratieproces. Verschillende methoden zijn onderzocht, echter allen waren in de praktijk moeilijk realiseerbaar.



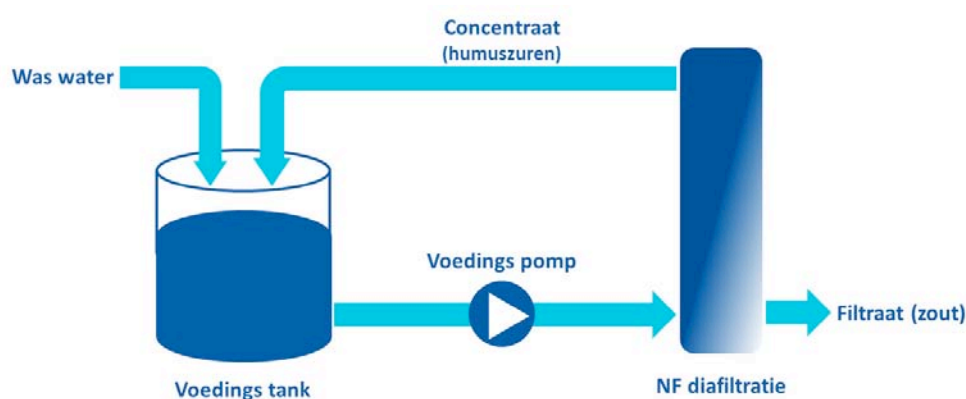
**Afbeelding 1. Waardevolle eigenschappen van humuszuren**

### Humuszuren: de markt

De oplossing lag in het omdraaien van onze focus. Het probleem niet als probleem maar als kans te zien. Intern is een dedicated team opgericht met als doel om de markt te verkennen vanuit het 'groene weideprincipe'. Niet te denken vanuit het product maar vanuit de markt. Door de afdeling Business Development van Vitens is een uitgebreide marktscan uitgevoerd. Daaruit kwam naar voren dat humuszuren juist waardevolle stoffen zijn, met uiteenlopende toepassingen in de land- en tuinbouw, zaadveredeling en zelfs als supplement in de diervoeding [2]. De meest voorkomende toepassing is als bodemverbeteraar. Humuszuren staan bekend om hun waardevolle eigenschappen (zie afbeelding 1) [3]. Ze verbeteren de bodemstructuur, waardoor water en nutriënten worden vastgehouden en deze beter worden opgenomen door gewassen. De humuszuren die in Nederland worden verkocht zijn met name afkomstig uit de VS. Deze humuszuren worden via een chemisch procedé uit bruinkool gewonnen. Humuszuren uit de reststroom van drinkwaterontcleuring zijn veel zuiverder en

kunnen in de agrarische sector worden ingezet als 100% duurzame en hoogwaardige bodemverbeteraar. Dit betekent grote logistieke voordelen en lagere kosten. Bovengronds profiteert de boer direct van de toepassing van humuszuren door een hogere gewasopbrengst en reductie van gebruik van bestrijdingsmiddelen en meststoffen. Ondergronds verbetert de grondwaterkwaliteit door de verminderde uitspoeling van meststoffen en bestrijdingsmiddelen en door een bevordering van de lokale biodiversiteit. Bovendien wordt als belangrijk neveneffect de drinkwaterkwaliteit op lange termijn gewaarborgd.

Om deze kans te realiseren moest de reststroom op twee punten aangepast worden aan de vraag van de markt: 1) verlaging van het zoutgehalte en 2) verhoging van de humuszuurconcentratie. In het onderzoek naar een ZLD-bedrijfsvoering van drinkwaterontkleuring is daarom gericht gezocht naar een proces waarin het zout in de reststroom gescheiden wordt van de humuszuren. Hierdoor wordt niet alleen de mogelijkheid gerealiseerd van hergebruik van het zout als regeneratiemiddel, maar ook van de verrijking (valorisatie) van humuszuren als waardevolle grondstof.



**Afbeelding 2. Diafiltratie is een uitwasproces gebaseerd op membraanfiltratie**

Het membraan wordt zo geselecteerd dat de gewenste stof (in dit geval de organisch stof) zo volledig mogelijk wordt tegengehouden. Het membraan dient de ongewenste stof (in dit geval natriumchloride) bij voorkeur volledig door te laten. Tijdens diafiltratie wordt de ongewenste component voortdurend uitgewassen door drinkwater aan de voedingstank toe te voegen. Hoe langer er wordt uitgewassen, des te zuiverder wordt de oplossing met de gewenste stof(fen).

**Diafiltratie pilot**

Diafiltratie is een scheidingstechniek die vaak wordt toegepast binnen de zuivelindustrie en de (bio)farmacie. Om te bepalen in hoeverre diafiltratie geschikt is als scheidingstechniek voor het ontzouten van de reststroom is een pilotonderzoek uitgevoerd. Hiervoor is een batch van 200 liter reststroom van productiebedrijf Spannenburg gebruikt. Bij diafiltratie is de keuze van het membraan cruciaal. In het verleden heeft onderzoek aangetoond dat het TrisepXN45-membraan een bijna volledige retentie heeft voor organische stof en tegelijkertijd volledig permeabel is voor natrium- en chloride-ionen. Deze nanofiltratiemembranen worden reeds toegepast in de DENF-installaties op Spannenburg en Sint Jansklooster en zijn voor het pilotonderzoek gebruikt.

Met een recirculatiepomp is een cross-flow over het membraan gecreëerd om te voorkomen dat het organisch materiaal in de oplossing fouling zou veroorzaken op het membraanoppervlak. De omvang van de cross-flow is gelijk gehouden aan die in de nanofiltratie-installaties op Spannenburg en Sint Jansklooster. Tijdens het onderzoek is de voedingsdruk

lager gehouden dan 15 bar, ook dit is conform de maximale voedingsdruk van de bestaande praktijkinstallaties. Om de robuustheid van de techniek te kunnen vaststellen zijn er meerder batches behandeld met diafiltratie.

**Tabel 2. Resultaten van de diafiltratie-pilot**

Parameter	Eenheid	Waarde
<b>Uitgangsmateriaal</b>	<b>l</b>	<b>200</b>
TOC	mg/l	45.000
Kleur	mg PtCo/l	180.000
NaCl	g/l	40
<b>Diafiltratie product</b>		
	<b>l</b>	<b>200</b>
TOC	mg/l	42.000
Kleur	mg PtCo/l	170.000
NaCl	g/l	0,8
<b>Diafiltratie filtraat</b>		
	<b>l</b>	<b>550</b>
TOC	mg/l	500
Kleur	mg PtCo/l	70
NaCl	g/l	25
<b>Procesparameters</b>		
Voedingsdruk	bar	10-13
Membraanflux	l/m <sup>2</sup> .uur	10-25
Recirculatie	l/uur	2500

### Eerste ervaringen in de pilot

Uit de pilot bleek dat reststroom (40 g NaCl/l) met diafiltratie te ontzouten is tot een concentratie minder dan 1 g NaCl/l (zie tabel 2), vrijwel zonder verlies van humuszuren. Het volume waswater benodigd om deze zoutconcentratie te bereiken was 550 l, dus minder dan driemaal het uitgangsvolume. Het filtraat had een concentratie van 25 g NaCl/l (gemiddeld). Naarmate het diafiltratieproces langer doorliep, werd de concentratie NaCl in het filtraat steeds lager. Op een bepaald moment was het gehalte zo laag dat de opvang van het permeaat gestaakt is, in feite was het drinkwater.

De TOC-concentratie van het diafiltratieproduct bleef nagenoeg gelijk aan die van het uitgangsmateriaal. Het geringe verlies van TOC was grotendeels te wijten aan opwarming. Het membraan wordt daardoor meer permeabel voor de relatief grote humuszuur moleculen. Deze opwarming tot ca. 30 °C werd veroorzaakt door de pompenergie, deze werd met de toegepaste pilotinstallatie weg gesmoord.

Voor reiniging van de diafiltratiemembraan kon worden volstaan met enkel een waterreiniging. Dit komt overeen met de ervaring die is opgedaan met de bestaande installaties. Ook deze hebben sinds de in bedrijfstelling geen chemische reiniging ondergaan terwijl de membraan-performance na twee jaar (Spannenburg) niet is verslechterd.

### Voortzetting pilot: concentratie na diafiltratie

Wanneer een dergelijk systeem in de praktijk zou worden toegepast zou weliswaar het product bestaan uit grotendeels ontzout organisch materiaal, maar het volume zou nog steeds gelijk zijn aan de startsituatie. Daarom is het pilotonderzoek voortgezet door het diafiltratieproduct, de humuszuuroplossing, verder te concentreren. Voor deze stap zijn dezelfde procesomstandigheden gebruikt, met uitzondering van de toegepaste voedingsdruk. Een steeds

hogere druk is nodig om de flux te handhaven, omdat tijdens het concentratieproces de hoeveelheid droge stof in de te behandelen vloeistof toeneemt. Tijdens het onderzoek is de druk stapsgewijs opgevoerd tot de maximale toelaatbare druk van 45 bar.

Met deze procesomstandigheden is het oorspronkelijke volume van 200 l gereduceerd tot 55 l, een indikkingfactor van bijna 4 (tabel 3). Net als tijdens de diafiltratie was de toename van de temperatuur van grote invloed. Tijdens het concentratieproces nam de druk toe tot 45 bar, waardoor de temperatuur van de vloeistof navenant steeg tot 40°C. Het gevolg hiervan was dat het gehalte organisch materiaal in het filtraat door de hogere permeabiliteit van het membraan toenam. Dit leverde een ongewenst verlies van 21% humusmateriaal en een sterk energieverlies op.

**Tabel 3. Samenvatting van de pilot: diafiltratie en concentratie**

	Eenheid	Oorspronkelijk materiaal	Diafiltratie	Concentratie	Gezamenlijk permeaat
TOC	mg/l	45.000	42.000	120.000	
Kleur	mg PtCo/l	180.000	170.000	500.000	1.500
Drogestof	g/l	130		220	
NaCl	g/l	40	0,8	2,4	25
Zuurgraad	pH	8,15	8,34	8,14	9,5
Volume	l	200	200	55	700
Voedingsdruk	bar		okt-13	16-45	
Recirculatie-debiet	l/uur		2500	2500	
Flux	l/m <sup>2</sup> .uur		10-25	10-25	
Temperatuur	°C	15	15-30	25-40	

#### **Laatste stap in de pilot: hergebruik van zout en water door middel van Reverse Osmose**

Voor verlaging van het zoutgehalte met een factor 40 was een waswatervolume nodig van ongeveer 3 maal het uitgangsvolume. Om zoveel mogelijk te voldoen aan een ZLD-bedrijfsvoering werden ook het zoute filtraat van het diafiltratieproces en het licht-zoute restwater van het concentratieproces behandeld, met omgekeerde osmose (RO). Hierbij werd het zoutgehalte zodanig verhoogd dat hergebruik in het regeneratieproces van de ontkleuringsinstallatie mogelijk werd. Het niet-zoute waterige restant uit de RO-installatie bleek geschikt als waswater in het diafiltratieproces.

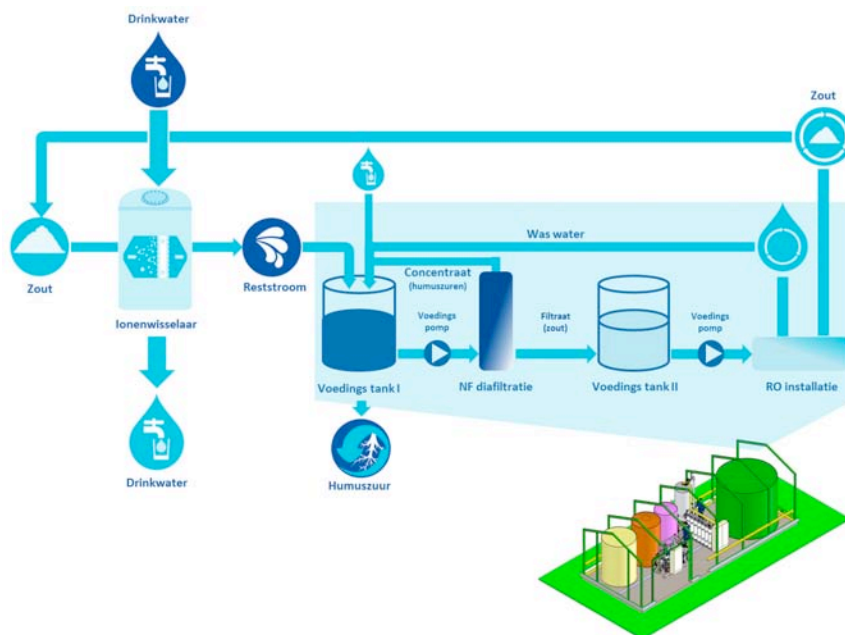
#### **Opschaling: een nieuwe installatie op Spannenburg**

Gebaseerd op het pilotonderzoek wordt op productiebedrijf Spannenburg een installatie gerealiseerd die de totale reststroom van de drie productielocaties Spannenburg, Oldeholtspade en Sint Jansklooster zal verwerken. Deze installatie is in juli 2013 operationeel en zal, inclusief opslagtanks voor de verschillende media, worden geplaatst in een apart gebouw (afbeelding 2). Ten opzichte van het pilotonderzoek zal de praktijksituatie uitgevoerd worden met een aantal aanpassingen teneinde de efficiency te vergroten.

1. Diafiltratie is een batchproces. De installatie die op Spannenburg zal worden gebouwd (zie afbeelding 3) zal gebaseerd zijn op de dagelijkse aanvoer van reststroom van de drie locaties. Omdat de totale reststroom van de drie locaties ongeveer 4100 m<sup>3</sup>/j bedraagt wordt er een installatie gerealiseerd die ruim 11 m<sup>3</sup> per dag kan verwerken. Om de omvang van de nieuw te bouwen installatie zoveel mogelijk te beperken is het van groot belang dat de te verwerken vloeistofstromen zo gering mogelijk zijn. Daarom is gekozen om de concentratiestap als eerste uit te

voeren. Hierdoor wordt de hoeveelheid uitgangsmateriaal voor diafiltratie gereduceerd met een (beoogde) factor 4. De benodigde hoeveelheid waswater voor de diafiltratie wordt dan eveneens een factor 4 lager. De verwerking van het permeaat van zowel de concentratiestap als de diafiltratiestap door de RO-installatie, levert waswater op voor het diafiltratieproces (hergebruik) en regeneratiezout voor de ionenwisselaar. Net zoals tijdens het pilotonderzoek worden concentratie en diafiltratie in één installatie uitgevoerd, wat inhoudt dat de diafiltratietank zal worden uitgevoerd als hogedruktank die bestand is tegen een druk tot 50 bar. Dit beperkt de footprint van het totaal.

2. Om een zo hoog mogelijke energie-efficiency te bereiken wordt de recirculatie binnen het hogedruksysteem gehouden. Aangezien de recirculatieflow (waswater) relatief hoog is t.o.v. het voedingsdebiet (het uitgangsmateriaal) is het dan enkel nodig de voedingsflow op de gewenste hogedruk te brengen. De recirculatiepomp zorgt voor een grote flow bij een relatief lage druk, de voedingspomp zorgt voor de hoge druk bij een laag debiet. Dit is analoog aan de bestaande DENF-installaties op de drie locaties. Dit zorgt ervoor dat het energieverbruik beperkt blijft en het ongewenste neveneffect van opwarming van de te behandelen vloeistof niet optreedt. Het verlies van organisch materiaal in het filtraat zal dan ook minder sterk optreden dan in de pilotsituatie
3. Tijdens het diafiltratieproces wordt door uitwassing het zoutgehalte in het filtraat lager naarmate het proces vordert. Op een bepaald moment is de concentratie dermate laag dat het niet rendabel is om dit met RO te concentreren. Dit moment wordt bepaald door het elektrisch geleidingsvermogen te meten. Is de concentratie laag genoeg, dan wordt deze stroom weggemengd met drinkwater.



**Afbeelding 3. De nieuwe installatie in Spannenburg** Waswater wordt alleen toegevoegd aan Voedingstank I tijdens de diafiltratie-stap (dus niet tijdens de concentratie van het uitgangsmateriaal die daaraan voorafgaat).

Als we de resultaten van de pilot extrapoleren naar de nieuwe installatie op Spannenburg, dan zal deze de totale reststroom van 4.100 m<sup>3</sup> omzetten in 810 m<sup>3</sup> humuszuurproduct per jaar. Dit product bestaat uit minder dan 0,25% zout en 20% humuszuur. Met dit product is een eerste veldproef met witte kool gedaan om de effectiviteit als meststof te bepalen. Uit de resultaten is naar voren gekomen dat toepassing van deze humuszuren zeer effectief is en een meeropbrengst van 7% gaf ten opzichte van standaardbemesting. Het volume, de samenstelling en de effectiviteit voldoen hiermee ruim aan de producteisen voor de toepassing van humuszuren als bodemverbeteraar voor de gehele Nederlandse markt. Vitens wordt hierdoor naast grootproducent van de waardevolle grondstof water, nu ook producent van de waardevolle grondstof humuszuren.

### **Conclusie**

Een vraag in de markt naar grondstoffen (i.c. humuszuren) leidde tot innovatieve oplossingen in een drinkwaterbedrijf: een reststroom wordt omgezet in waardevolle producten, water, zout en humuszuur. Met diafiltratie wordt de reststroom van de ontkleuringinstallatie grotendeels ontzout en het volume sterk gereduceerd. Het zoute residu kan vervolgens, na opwerking via RO, worden gebruikt als regeneratiemiddel. De geconcentreerde humuszuuroplossing zal worden gebruikt als grondstof: een bodemverbeteraar voor de Nederlandse land- en tuinbouw. Uiteindelijk worden zo alle grondstoffen in de reststroom volledig hergebruikt.

### **Literatuur**

1. Schippers D. en Sjoerdsma P. (2007). Kwaliteitsverbetering op meerdere fronten door ontkleuring via ionenwisseling. H<sub>2</sub>O nr. 20, pag. 38-40.
2. New Ag International (2003). Humic and Fulvic acid: the black gold of agriculture? New Ag International, Product and Trends 22-34.
3. Trevisan S. et al. (2010). Humic substances biological activity at the plant-soil interface. Plant Signalling & Behavior 5:6, 635-643.