

E4Water – efficiënt, economisch, ecologisch waterbeheer in de chemische industrie

Niels Groot (Dow), Wilbert van den Broek, Jorg Trampé en Eva Koper (Evides Industrierwater), Tessa Steenbakker (HZ University of Applied Sciences)

Via zes demo-projecten streeft het Europese E4Water-project naar een nieuwe norm voor waterbeheer binnen de chemische industrie in Europa. Eén van de zes is de pilot bij Evides/Dow in Terneuzen. Deze pilot richt zich op een milde en kosteneffectieve ontziltling van lokaal beschikbaar brak water ten behoeve van (her)gebruik in de industrie. De eerste resultaten met nanofiltratie en *electrodialysis reversal* zijn veelbelovend en laten zien dat ook water van mindere kwaliteit inzetbaar is en daarmee interessant voor regio's die te kampen hebben met waterstress.

In Europa is de industrie verantwoordelijk voor 12% van de zoetwaterinname. De sector is daarmee een aanzienlijke waterverbruiker ten opzichte van de andere sectoren als landbouw en huishoudens[1]. Industriën zijn meestal geconcentreerd in een klein gebied, waardoor het relatieve waterverbruik door die sector op die plek nog dominant is. De chemische industrie heeft zich binnen Europa georganiseerd in de European Chemical Industry Council (CEFIC) die duurzaamheidsthema's ontwikkelt via SusChem (www.suschem.org). Vanuit de samenwerking tussen Suschem en het Europese watertechnologieplatform WssTP (www.wsstp.eu) heeft een aantal grote industriële en publieke partijen het initiatief genomen voor het opzetten van een onderzoeksprogramma om een doorbraak te creëren in industrieel waterbeheer.

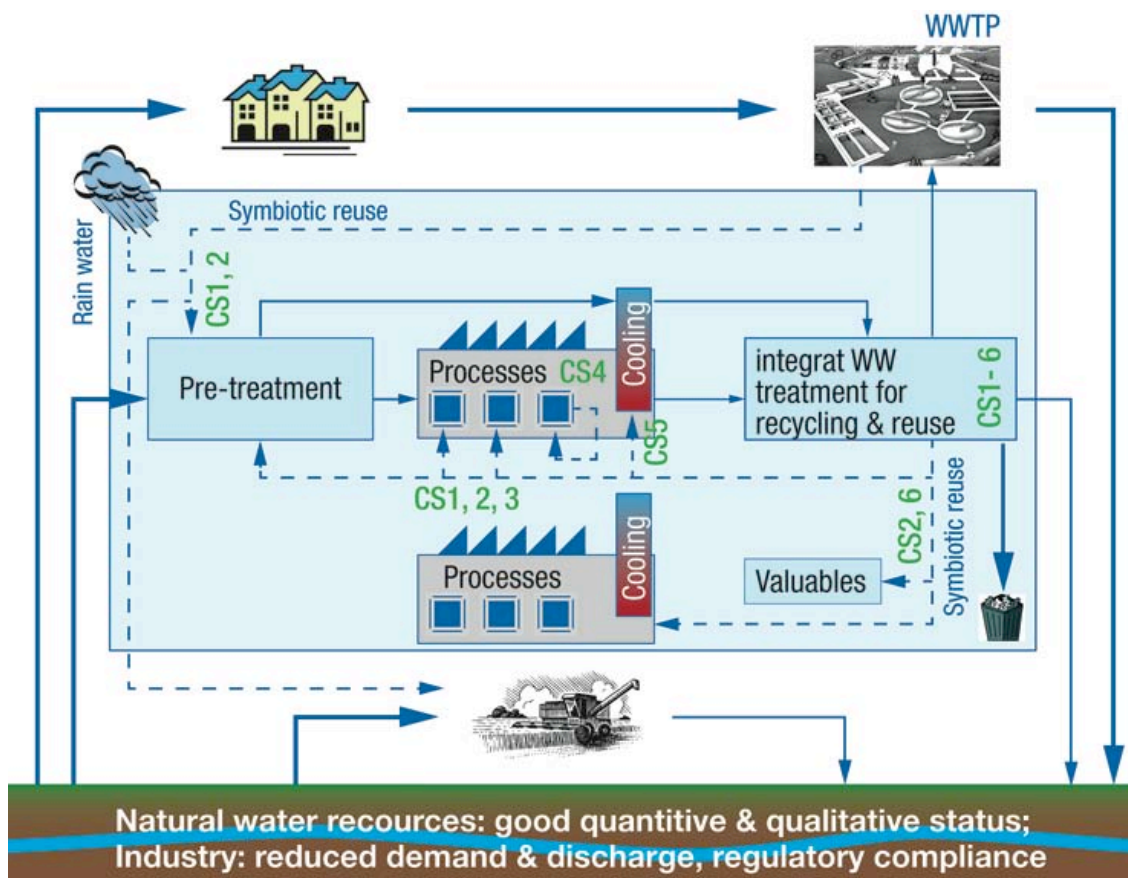
Het resultaat hiervan is het E4Water FP7 project (www.E4Water.eu), waarin grote chemische bedrijven, belangrijke waterleveranciers, onderzoeksinstituten en universiteiten participeren. Het Duitse Dechema is coördinator van dit programma. De gezamenlijke ambitie is een nieuwe standaard te zetten voor duurzaam en energie-efficiënt waterbeheer binnen de chemische industrie. Centraal in dit project van ca. 19 miljoen euro (met 11 miljoen aan EU-subsidie) staan de zes demonstratieprojecten bij de deelnemende industriële partners, ondersteund door onderzoeksprogramma's die worden gecoördineerd door de kennisinstellingen. Sommige bedrijven en instellingen kijken meer naar hergebruik van water, andere juist naar het opwerken van geconcentreerde afvalwaterstromen en een efficiënter verloopende zuivering. Door vanuit verschillende invalshoeken te kijken naar de diverse aspecten binnen het scala aan waterstromen komt een geïntegreerde aanpak dichterbij en komen nieuwe mogelijkheden in beeld. Een wezenlijk onderdeel is het ontsluiten en delen van opgedane kennis, waardoor de deelnemers van elkaars projecten kunnen leren.

Dit artikel geeft een beknopt overzicht van de verschillende deelprojecten en belicht in meer detail het demonstratieproject 'Milde Ontziltling' (met een grote Nederlandse inbreng).

Het E4Water project is gestart op 1 mei 2012 en wordt op 19/20 april 2016 afgesloten met een conferentie in Brussel.

I. E4WATER PROJECT – DE ZES DEMONSTRATIE PROJECTEN

Onder de paraplu van E4Water worden op zes locaties verschillende aspecten van duurzaam industrieel watergebruik getest en rijp gemaakt voor grootschalige implementatie. In afbeelding 1 is dit conceptueel weergegeven voor een industrieel systeem, waarbij de accenten van de demonstratieprojecten (casestudies CS 1 t/m 6) zijn aangegeven.



Afbeelding 1. Conceptueel overzicht duurzaam industrieel watergebruik

Deze case studies omvatten:

- 1) Dow Terneuzen (Nederland), CS1 – Demonstratie en ontwikkeling van ‘milde ontzilting’ van verschillende brakwaterstromen voor hergebruik in industrie of landbouw. De demo-installaties worden bedreven door Evides Industrierwater. Het belangrijkste doel is een industriewaterkwaliteit te produceren die ingezet kan worden als koeltorenvoedingwater, tegen een concurrerende prijs van maximaal 0,40 €/m³. Ondersteuning wordt geleverd door TNO, TU Delft en de Fachhochschule Nord-West Schweiz.
- 2) INOVYN Antwerpen-Lillo (België), CS2 – Afvalwater, regenwater en brak rivierwater worden opgewerkt tot gedemineraliseerd water voor gebruik in het productieproces,

waardoor het drinkwaterverbruik met 20-60% kan worden gereduceerd. Evides Industriewater bedrijft hiervoor bij Antwerpen twee demo-plants en wordt hierbij technologisch ondersteund door de Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek (VITO). Daarnaast is er een derde installatie, waarin een geconcentreerde zoute afvalwaterstroom wordt opgewerkt en ingezet als grondstof voor de loog- en chloorproductie.

- 3) INOVYN Martorell (Spanje), CS3 – Hooggeconcentreerd afvalwater van een PVC-productieinstallatie wordt behandeld in een membraanbioreactor (MBR) voor verregaande zuivering en hergebruik binnen het proces; daarmee wordt volledige kringloopsluiting nagestreefd. De universiteit van Madrid en VITO leveren de technische kennis op het gebied van membraanfiltratie en MBR's.
- 4) Procter & Gamble (Tsjechië), CS4 – Het was- en afvalwater van een installatie die shampoos en zepen produceert, wordt via intensieve nabehandeling geschikt gemaakt voor hergebruik binnen het proces. Technische knowhow op het gebied van watertechnologie en desinfectietechnieken wordt ingebracht door respectievelijk VITO en Campden BRI (UK).
- 5) Total (Frankrijk), CS5 – Ondersteund door Ondeo/Suez GdF richt het onderzoek zich op het verder sluiten van de waterkringloop binnen een chemiecomplex. Hergebruik van afvalwater en het opwerken van koeltorensuiwater moet resulteren in 40% reductie op zoetwaterinname. TNO onderzoekt de technologische mogelijkheden voor de behandeling van de geproduceerde concentraatstromen.
- 6) Kalundborg (Denemarken), CS6 – Industriële symbiose: industrieel afvalwater wordt ingezet als voedingsbodem voor algen. Met behulp van onder meer microfiltratie worden uit de algen waardevolle stoffen geoogst, die kunnen dienen als grondstof voor andere industriële installaties. De universiteit van Kopenhagen levert de benodigde biologische kennis.

Naast deze case-studies vindt onderzoek plaats dat aanvullend is op de demonstratieprojecten, zoals:

- a) verwerken en valoriseren van anorganische concentraat- en spuiwaterstromen, die vrijkomen bij de diverse waterbehandelingsstappen; geleid door VITO in samenwerking met TNO;
- b) modelleren van industriële hergebruiksmogelijkheden op basis van de resultaten van de casestudies door TU Berlin;
- c) life cycle assessment-studie (o.l.v. IVL uit Stockholm) van de demo-locaties, waarbij een vergelijking wordt gemaakt tussen de huidige situatie en de situatie na implementatie van de technologieën uit E4Water;
- d) analyseren van beperkingen en problemen die mogelijk ontstaan op het gebied van wet- en regelgeving bij grootschalig industrieel hergebruik van water; geleid door CEFIC.

II. DEMO-PROJECT MILDE ONTZILTING DOW-EVIDES INDUSTRIEWATER

Het chemiecomplex van Dow in Terneuzen (Zeeuws-Vlaanderen) bevindt zich in een regio waar zoet water schaars is. Samen met haar regionale partners werkt Dow aan het optimaliseren van de waterhuishouding met als doel het verkleinen van Dows waterfootprint. Door hergebruik van gereinigd afvalwater van zowel Dow als de gemeente Terneuzen is de inname van zoet water al aanzienlijk teruggedrongen. Dow is voor zijn watervoorziening echter nog voor een deel afhankelijk van water uit de Biesbosch, 120 km van de locatie.

Het is Dows ambitie om volledig te kunnen draaien op lokaal beschikbaar water. Daarvoor wordt in een brede publiek-private samenwerking met o.a. provincie Zeeland, waterschap Scheldestromen en Evides Industriewater (waterpartner voor de industrie in de Benelux en leverancier van proces- en demiwater aan Dow) verkend welke waterstromen die nu rechtstreeks op de Westerschelde worden geloosd, in aanmerking kunnen komen voor hergebruik binnen de regio. Kenmerkend voor al deze stromen is het verhoogde zoutgehalte, zodat een zekere ontzilting vereist is om ze geschikt te maken voor hergebruik in de industrie of andere sectoren, zoals de landbouw. Omdat voor de meeste toepassingen binnen industriële processen of de landbouw geen volledig zoutvrij water nodig is, spreken we van een deelontzouting of milde ontzilting. Van de geïdentificeerde stromen, gezamenlijk goed voor bijna tien miljoen m³ op jaarbasis en daarmee ruimschoots toereikend om aan de lokale vraag te voldoen, zijn er drie geselecteerd om binnen het E4Water project te worden getest op pilotschaal:

1. Regenwater, dat in wisselende hoeveelheden en met een variatie in zoutgehalte opgevangen wordt in een spuikom op het Dow-terrein: spuikomwater. Nadeel is dat onder invloed van zonlicht algengroei optreedt, wat kan leiden tot verstoppingen in de waterbehandelingsinstallatie.
2. Koeltorensputwater, dat kan worden betrokken van Dow procesinstallaties en van de warmtekrachtcentrale ELSTA. Koeltorensputwater heeft een duidelijk andere kwaliteit dan oppervlaktewater, omdat het water is ingedikt en waterbehandelingschemicaliën zijn toegevoegd.
3. Effluent afkomstig van de zoete afvalwaterzuivering van Dow, genaamd 'bioxwater'. Dit water wordt nu al ingezet als suppletiewater voor de koeltorens van Dow wanneer het niet te zout is.

Het realiseren van een milde ontziltingsstap is de kern van het demonstratieproject van Dow en Evides, dat moet leiden tot een werkzaam concept, en dat bovendien moet voldoen aan de wens om industriewater te produceren tegen een concurrerende prijs (maximale productiekosten van 0,40 €/m³).

Waterkwaliteiten

Tabel 1 geeft de gemiddelde waterkwaliteiten weer zoals deze aan de pilot zijn gevoed.

Het koeltorensputwater heeft de hoogste geleidbaarheid en organische-koolstof (TOC)-gehalte. Dit water bevat een hoge concentratie aan zouten en daarnaast meerdere waterbehandelingschemicaliën die gebruikt worden in de koelwaterconditionering (biocides,

antiscalants, bio-dispergenten en corrosie-remmers). Deze chemicaliën kunnen mogelijk interactie vertonen met de geselecteerde membraantechnologie, waardoor deze bron een grote uitdaging vormt.

Het spuiwater wordt aangevoerd via een sloot, waardoor er via kwel invloed is van grondwater. Daarnaast is de kwaliteit ook meer seizoensafhankelijk.

Ten tijde van de pilots had het bioxwater weliswaar een lage geleidbaarheid, maar de matrix van overige componenten is representatief voor de uiteindelijk te behandelen stroom.

Tabel 1. Gemiddelde waterkwaliteiten en productwaternorm voor de meest relevante parameters

		Spuiwater	Biox	Spuiwater koeltoren	Eis "mild ontzilt" eindproduct
Temperatuur	°C	13	25	21	
Troebelheid	NTU	7	2	7	
Gesuspendeerde stoffen	mg/l	9	4	8	<1
pH	-	7,5	7,2	7,7	6,5-8,5
Geleidbaarheid 25°C	µS/cm	1470	780	3400	<1000
Chloride	mg/l	250	134	456	<150
Sulfaat	mg/l	50	140	1080	
Waterstofcarbonaat	mg/l	435	136	94	
TOC	mg/l	10	11	54	<15
Ortho fosfaat	mg/l P	0,2	0,2	1,6	<1

Voorstudie

In het eerste jaar van het E4Water-project vond de voorselectie plaats van ontziltingstechnieken die in aanmerking komen voor een demonstratiepilot met een capaciteit van 2-4 m³/uur [2]. Omdat de uitgangstromen zeer verschillend zijn qua samenstelling en variabiliteit was bijzondere aandacht vereist voor de voorbehandeling om met een redelijke kans op succes een ontziltingstechniek te kunnen toepassen.

De eerste stap in de selectieprocedure, geleid door TU Delft, betrof een literatuur-/bureau-studie om voor de meest gangbare ontziltingstechnieken factsheets te ontwikkelen met relevante kenmerken, referenties, kengetallen voor energie- en chemicaliënverbruik en grootte-orde van investeringskosten [3]. Na toetsing aan de genoemde waterstromen kwam een vijftal technieken in aanmerking voor verdere uitwerking in testen op labschaal: membraandestillatie, nanofiltratie, ionenwisseling, capacitatieve deïonisatie en *electrodialysis reversal*. Het experimentele werk op laboratoriumschaal voor ontzilting werd uitgevoerd door

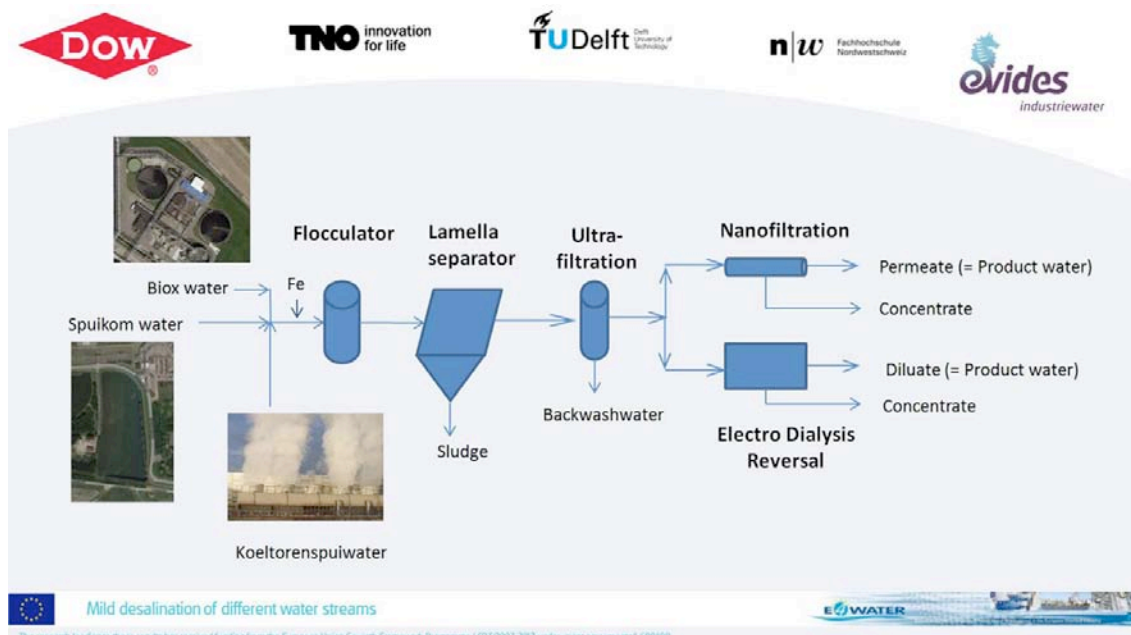
TNO en TU Delft. De Fachhochschule Nord-West Schweiz heeft zich vooral gericht op de vereiste voorbehandeling met coagulatie/flocculatie, actief-kool-adsorptie en ultrafiltratie, gevolgd door nanofiltratie/reversed *osmosis*. Vervolgens is voor elk van deze technieken een processchema uitgewerkt voor de productie van 100 m³/uur water met een maximaal elektrisch geleidend vermogen van 1 mS/cm. Op basis van factsheets en aanvullend experimenteel werk zijn vervolgens kengetallen voor kosten en prestaties en potentiële showstoppers geëvalueerd [2].

Als meest kansrijke technologieën zijn daarbij nanofiltratie (NF) en *electrodialysis reversal* (EDR) geselecteerd:

- NF is een techniek waarbij onder druk water door een membraan wordt geperst en het merendeel van de zouten en grotere moleculen als concentraatstroom achterblijft. De techniek kent vele industriële toepassingen,
- In EDR worden onder invloed van een potentiaalverschil ionen via ion-selectieve membranen verwijderd uit het voedingswater. Door met regelmaat de polariteit te wisselen wordt snelle vervuiling van de electrodes en membranen voorkomen. Deze techniek wordt nog weinig industrieel toegepast.

Pilot milde ontzilting

De toepasbaarheid van de geselecteerde milde ontziltingstechnieken wordt onderzocht door gebruik te maken van opschaalbare waterzuiveringstechnieken in een pilotinstallatie (afbeelding 2). Evides is verantwoordelijk voor de bedrijfsvoering van de pilotinstallatie, die zich bevindt in een onderzoekshal op de proces- en demiwaterproductielocatie van Evides Industriewater. Evides wordt daarin ondersteund door medewerkers van de HZ UAS (Vlissingen). De drie onderzochte waterstromen – spuiwater, koeltorensuiwater en bioxwater – kunnen afzonderlijk of gemengd worden ingezet als voedingswater.



Afbeelding 2. Schematisch overzicht van de opstelling voor de pilot milde ontzilting met de drie onderzochte voedingwaterstromen

Om zo veel mogelijk zekerheid te hebben dat de voorzuivering voor alle waterstromen en beide ontzoutingstechnieken geschikt is, was een robuuste voorzuivering nodig. Omdat TOC-verwijdering een belangrijk aspect is, is gekozen voor een coagulatie- en sedimentatiestap. Deze bestaat uit een vlokmiddeldosering (ijzerchloride), een flocculator en een lamellenseparator. Daarna volgt een drukgedreven dead-end ultrafiltratiestap voor de verwijdering van resttroebeling en zwevend stof, waarna het water mild wordt ontzilt in de NF en EDR. Voor de ultrafiltratie zijn Inge MB 0,9 mm PES inside-out membranen getest. Als nanofiltratiemembranen zijn Dow NF90-4040 modules gebruikt (met concentraat recycle). Voor de EDR is de GE AQ 3-1-4-50//35 BAS module toegepast.

Onderzoeksplan

De pilot is gestart in november 2013 en wordt beëindigd in maart 2016. Het onderzoek is verdeeld in vier fases.

In de eerste fase worden de waterstromen kort afzonderlijk getest om te komen tot een stabiele bedrijfsvoering. In de tweede fase worden alle zuiveringsstappen per watersoort geoptimaliseerd en worden kengetallen bepaald voor de operationele en ontwerpparameters, zoals chemicalieëndosering, membraanflux en recovery (percentage product vs. voedingwater). In de derde fase worden de diverse waterstromen getest in verschillende mengverhoudingen. Doel hiervan is om te komen tot een mengverhouding die in overeenstemming is met de waarschijnlijke beschikbaarheid van de verschillende voedingwaterstromen. Tenslotte worden duurtesten gedaan met de gewenste mix van waterkwaliteiten en de optimale combinatie van instellingen en zuiveringsconfiguratie.

Voorlopige resultaten

Voorzuivering

In de coagulatie-/flocculatie-stap is een dosering van 10 mg/l Fe effectief om in de nageschakelde ultrafiltratie module een stabiele bedrijfsvoering te realiseren. De ultrafiltratieprestaties worden geëvalueerd met behulp van de TMP (trans-membrane pressure). Een flux van 70 l/m².uur blijkt haalbaar bij filterruns van 20 minuten (voor spuikom- en koeltorenspuiwater) en 45 minuten voor bioxwater. Deze kengetallen zijn overeenkomstig de verwachtingen van de leverancier.

Nanofiltratie

Prestaties van de nanofiltratie worden gemeten aan de hand van NPD (normalized pressure drop), MTC (mass transfer coefficient) en NSP (normalized salt passage).

Stabiliteit van de nanofiltratie blijkt sterk afhankelijk van de wisselingen in voedingwaterkwaliteit. Wanneer er aanwijzingen zijn voor permanente vervuiling (zoals bij toenemende drukval of afnemende flux), wordt overgegaan tot het uitvoeren van een CIP (cleaning in place) met zuur en/of loog. Na ongeveer 14 maanden bedrijf zijn de membranen vervangen en is een membraan-autopsie uitgevoerd op de vervangen modules. De analyses wijzen op vervuiling met zowel organische als anorganische stoffen, die de doorlaatbaarheid van de NF beïnvloedt. Dit wordt vooral toegeschreven aan organische componenten in het koeltorenspuiwater en het spuikomwater.

De waterkwaliteit na de nanofiltratie voldoet, met o.a. een geleidbaarheid kleiner dan 0.1 mS/cm, ruim aan alle producteisen.

In verband met variaties in voedingwatersamenstelling moeten enigszins conservatieve waarden worden aangehouden voor de te behalen recoveries. Voor spui- en bioxwater zijn recoveries van 75% reëel, voor koeltorenspuiwater 58%.



Afbeelding 3. Pilotopstelling nanofiltratie (links) en *electrodialysis reversal* (rechts)

Electrodialysis reversal

Net als voor nanofiltratie zijn voor het meten van de prestaties van de EDR significante indicatoren nodig. Gebruikmakend van de expertise binnen het consortium zijn hiervoor NMR (normalized membrane resistance), NCE (normalized current efficiency), en NPD (normalized pressure drop) ontwikkeld.

De EDR geeft een stabiele bedrijfsvoering bij 85% recovery op zowel spui- en bioxwater. Ook op het spuiwater van de koeltoren is een stabiele bedrijfsvoering mogelijk bij een recovery van 70%, al treedt soms toch een toename van de membraanweerstand op.

Het diluaat van de EDR voldoet aan de gestelde eisen voor het spui- en bioxwater. Voor het spuiwater van de koeltoren overschrijdt het TOC-gehalte de gestelde norm. Om het TOC-gehalte in het EDR-diluaat te verlagen zal een aanvullende (voor- of nageschakelde) behandeling moeten worden toegepast.

Vervolgstappen

Ter afronding van het project staan nog de volgende activiteiten gepland:

- aanvullend onderzoek naar geschikte technieken om het TOC-gehalte in het EDR-diluaat verder te reduceren;
- onderzoek naar de oorzaken van de afnemende doorlaatbaarheid van de nanofiltratiemembranen;
- mengen van de waterstromen, waarmee de mengverhouding naar rato van de beschikbaarheid van de verschillende voedingswaterstromen wordt onderzocht;
- definiëren van operationele en ontwerpparameters voor opschaling van de behandeling van de verschillende watersoorten;
- uitvoeren van een duurtest op de geselecteerde mix van waterstromen onder realistische procescondities;

- full-scale ontwerp met CAPEX- en OPEX-berekeningen, waarop de haalbaarheid van een productieprijs van 0,40 €/m³ kan worden geëvalueerd;
- evaluatie van de life cycle assessment-studie.

Conclusies

Intensief testen van individuele waterstromen op de demo 'Milde Ontzilting' heeft al een goed inzicht gegeven in de ontwerpparameters voor een full-scale installatie.

Acceptabele recoveries en productkwaliteit worden behaald met nanofiltratie en *electrodialysis reversal (EDR)*, mits de voorbehandeling goed wordt afgestemd op het te behandelen water.

Het koeltorenspuwater blijkt lastig te behandelen, met name door de aanwezigheid van een variëteit aan organische componenten. Stabiliteit van de nanofiltratiestap is zelfs bij lage recoveries op koeltorenspuwater moeilijk te realiseren. EDR is op dit water wel relatief stabiel bij een acceptabele recovery, maar een hoog TOC-gehalte in het effluent vereist een aanvullende behandeling voor TOC-verwijdering of verlaging van het TOC-gehalte middels het mengen van waterstromen.

Het blijkt goed mogelijk zeer verschillende, maar algemeen beschikbare waterstromen op te werken tot een kwaliteit die aantrekkelijk is voor industrieel hergebruik. Dit biedt perspectief voor implementatie van milde ontziltingstechnieken binnen een chemisch complex.

Dankwoord

Dank gaat uit naar de medewerkers van TU Delft, TNO, Fachhochschule Nordwest Schweiz en VITO voor hun aandeel in dit onderzoek, alsmede naar de ELSTA warmtekrachtcentrale voor het beschikbaar stellen van de koeltorenspuistroom aan de pilotinstallatie.

Dit onderzoek kwam tot stand met steun van het European Union Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) onder grant agreement n° 280756.

Referenties

1. <http://epthinktank.eu/2015/06/02/water-use-in-the-eu/>, ref July 2015.
2. Groot, C.K., Van den Broek, W.B.P., Loewenberg, J., Koeman-Stein, N., Heidekamp, M., and De Schepper, W. (2015). Mild desalination of various raw water streams. *Water Science and Technology* Vol 72 No 3 pp 371–376.
3. Heidekamp, M. (2013). Mild desalination of cooling tower blowdown water with electro dialysis and membrane capacitive deionization: a comparative study, Department of Water Management. Faculty of Civil Engineering and Geosciences, Delft University of Technology, Delft, June 20th 2013.