



Bedrijfstakonderzoek
BTO 2020.066 | April 2021

**Voorspelling en
validatie van de
verwijdering van
organische
microverontreinigingen
uit water; deel 3:
membraanprocessen**

Rapport

Voorspelling en validatie van de verwijdering van organische microverontreinigingen uit water; deel 3: membraanprocessen

BTO 2020.066 | April 2021

Dit onderzoek is onderdeel van het collectieve Bedrijfstakonderzoek van KWR, de waterbedrijven en Vewin.

Opdrachtnummer

402045/030

Projectmanager

Erwin Beerendonk

Opdrachtgever

BTO - Bedrijfsonderzoek

Auteurs

Roberta Hofman-Caris, Bas Wols, Dirk Vries, Martin Korevaar, Danny Harmsen, Emile Cornelissen

Kwaliteitsborger

Jan Hofman

Verzonden naar

Dit rapport is verspreid onder BTO-participanten.

Een jaar na publicatie is het openbaar.

Keywords

microverontreinigingen, QSPRs, drinkwaterzuivering, membraanfiltratie, modellering

Jaar van publicatie
2021

Meer informatie
dr. ir. C.H.M. Hofman-Caris
T 0653198167
E roberta.hofman-caris@kwrwater.nl

PO Box 1072
3430 BB Nieuwegein
The Netherlands

T +31 (0)30 60 69 511
F +31 (0)30 60 61 165
E info@kwrwater.nl
I www.kwrwater.nl

KWR

April 2021 ©

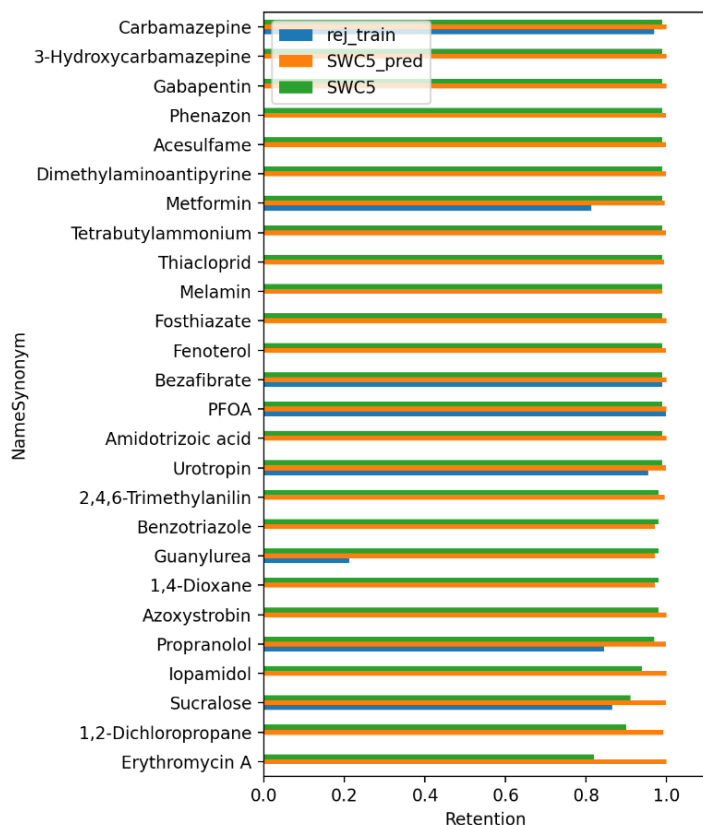
Alle rechten voorbehouden aan KWR. Niets uit deze uitgave mag - zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van KWR - worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier.

BTO Managementsamenvatting

Membraanmodellen met QSPRs maken verwijdering van OMV goed voorspelbaar

Auteurs Roberta Hofman-Caris, Bas Wols, Dirk Vries, Martin Korevaar, Wolter Siegers.

In dit onderzoek zijn modellen ontwikkeld waarmee de verwijdering van organische microverontreinigingen (OMV) door membraanfiltratie kan worden voorspeld. Gebruik is gemaakt van QSPRs (Quantitative Structure Property Relationships), wat veel tijd en geld spaart omdat de doorlaatbaarheid voor opgeloste stoffen niet experimenteel hoeft te worden bepaald, maar voorspelbaar is op grond van de moleculaire structuur van een component. Met behulp van deze aanpak kwam de voorspelde verwijdering van OMV in de meeste gevallen heel goed overeen met de werkelijke, experimenteel vastgestelde verwijdering. In het model wordt rekening gehouden met verschillende typen membranen (spiraalgewonden membranen voor nanofiltratie en omgekeerde osmose, en een capillair nanofiltratiemembraan), en met de moleculaire structuur van de OMV. Het membraanmodel is gebaseerd op twee parameters: de doorlaatbaarheid voor water (A) en voor opgeloste stoffen als OMV (B). Met behulp van QSPRs kan B voor een stof voorspeld worden. Gebruik van de membraanmodellen zal toekomstig onderzoek naar de effectiviteit van membraanfiltratie voor OMV-verwijdering in de drinkwaterzuivering veel efficiënter en goedkoper maken.



Voorspelde (oranje) en gemeten (groene) verwijdering van OMV met een RO-membraan; de blauwe balkjes geven de gemiddelde verwijdering met andere membranen aan

Belang: vooraf inschatten hoe goed OMV zijn te verwijderen

Drinkwaterbedrijven worden steeds vaker geconfronteerd met de aanwezigheid van onbekende organische microverontreinigingen (OMV). Hiervoor zijn verschillende behandelingsopties met oxidatie mogelijk, maar het is vooraf vaak niet te zeggen welke methode het meest effectief is. Experimenteel onderzoek om dit vast te stellen is erg duur. Met de hier ontwikkelde methode is een betrouwbare voorspelling mogelijk, waarmee het onderzoek kan worden toegespitst op een beperkt aantal veelbelovende opties. Dit maakt het onderzoek efficiënter en goedkoper.

Aanpak: ontwikkeling membraanmodellen en QSPRs

Voor spiraalgewonden NF- en RO-membranen waren al eerder modellen ontwikkeld. In het huidige onderzoek is het membraanmodel uitgebreid voor de nieuwere capillaire NF-membranen. Bovendien zijn QSPRs ontwikkeld om de doorlatendheid van membranen voor OMV aan de hand van hun moleculaire structuur te kunnen voorspellen. Deze voorspellingen zijn geverifieerd met experimentele data.

Resultaten: goede voorspellingen mogelijk voor verschillende processen

De ontwikkelde membraanmodellen bleken de werkelijke verwijdering van OMV goed te kunnen voorspellen. Door met QSPRs een berekening te maken van de doorlatendheid (B) van de membranen voor bepaalde OMV op basis van de moleculaire structuur, bleek van die verwijdering ook een betrouwbare inschatting gemaakt te kunnen worden zonder B vooraf experimenteel vast te stellen. In verreweg de meeste gevallen was voor alle drie de typen membranen in dit onderzoek de afwijking tussen voorspelde en gemeten verwijdering $\leq 10\%$.

Toepassing: voorspelling van OMV-verwijdering in drinkwater

Voor verschillende typen membranen zijn de modellen goed in staat te voorspellen hoe effectief deze zijn in het verwijderen van OMV middels filtratie. Hoewel verbetering mogelijk is, zullen de membraanmodellen toekomstig onderzoek naar de effectiviteit van membraanfiltratie voor OMV-verwijdering in de drinkwaterzuivering veel efficiënter en goedkoper maken.

Het rapport

Dit onderzoek is beschreven in het rapport *Voorspelling en validatie van de verwijdering van organische microverontreinigingen uit water* (BTO-2020.066).

Dit rapport is deel 3 uit een serie van vier rapporten over modellering van drinkwaterzuiveringsprocessen. Deel 1 (BTO 2020.056) gaat over de selectie van modelstoffen, deel 2 (BTO 2020.063) over oxidatieprocessen, en deel 4 over adsorptie op actieve kool.

Bedrijfsparagraaf

In de bedrijfsparagraaf wordt de relevantie van het onderzoek voor de drinkwaterbedrijven beschreven. Kennis en inzicht in de verwijdering van organische microverontreinigingen is om meerdere redenen relevant voor drinkwaterbedrijven:

Nieuwe stoffen in het nieuws

Er is een toename van OMV in bronnen voor drinkwater. Door verbeterende analysetechnieken worden deze in steeds lagere concentraties gedetecteerd. De laatste jaren is er bijna elk jaar wel een “nieuwe” microverontreiniging die het nieuws haalt of in ieder geval in een deel van de waterwereld voor opschudding zorgt. Op dergelijke momenten worden er direct dure meetcampagnes gestart om te kunnen uitzoeken of, en in welke mate, een dergelijke stof door onze zuiveringen wordt verwijderd en dus of deze microverontreiniging uiteindelijk in het drinkwater terechtkomt. Het zou een geweldige stap vooruit zijn als we op basis van stofeigenschappen al direct met een grote mate van waarschijnlijkheid kunnen zeggen in hoeverre een dergelijke microverontreiniging door onze zuiveringen wordt verwijderd. Dit onderzoek draagt bij aan de ontwikkeling van die tool.

Keuze over innamestops of bijschakelen zuivering

Voor onbekende nieuwe stoffen is het lastig in te schatten wanneer we dan daadwerkelijk extra zuiveringstechnieken in moeten zetten, en ook hoe goed die dan werken. We hebben behoefte aan een duidelijke, volledige en nauwkeurige voorspellingstool. Dit kan helpen bij de inschatting hoe goed de aanwezige processen werken, of een extra zuiveringstechniek moet worden toegepast, of dat het beter is over te gaan tot een innamestop. Dit is relevant voor de drinkwaterbedrijven of we de inname MOETEN staken, of KUNNEN staken.

Voorkómen, verwijderen, chemisch omzetten

Bescherming van de bron is belangrijk om ervoor te zorgen dat ongewenste stoffen zo min mogelijk aanwezig zijn in het oppervlakte- of grondwater bestemd voor de productie van drinkwater. Als dat niet of in beperkte mate mogelijk is en de stoffen toch in het ruwwater aanwezig zijn, wordt door veel bedrijven ingezet op verwijdering van de desbetreffende stoffen. Alleen wanneer ook verwijdering onvoldoende mogelijk is, zal overwogen worden zuiveringsstappen in te zetten die deze stoffen omzetten. Deze aanpak (waar mogelijk stoffen niet omzetten, maar inzetten op bronbescherming en verwijdering) wordt gehanteerd uit voorzorg, omdat het bij omzetting mogelijk is ongewenste (en onbekende) stoffen te vormen met toxische eigenschappen.

Voorzorgsprincipe

Vanuit het voorzorgsprincipe is het van belang om te weten wat er op ons afkomt: wat er niet in onze bronnen komt hoeven we er ook niet uit te halen, en hoe eerder we inzicht hebben wat er op ons afkomt des te meer tijd we hebben om te kunnen reageren. Indien de zuivering uitgebreid moet worden, is het van belang om te weten hoe de verschillende zuiveringsprocessen de relevante stoffen kunnen omzetten. Een voorspellingsmodel voor verwijdering van (organische) microverontreinigingen met verschillende zuiveringstechnieken in diverse watermatrices kan de drinkwaterbedrijven hierbij ondersteunen.

Samenvatting

Drinkwaterbedrijven zien zich regelmatig geconfronteerd met de aanwezigheid van nieuwe organische microverontreinigingen (OMV), of OMV die er mogelijk al langer waren, maar niet eerder gedetecteerd konden worden. Om vast te stellen of deze verwijderd kunnen worden in de bestaande zuivering, of om te bepalen welke additionele zuiveringstechniek het effectiefst zou zijn om dergelijke OMV te verwijderen, zijn meestal kostbare experimenten nodig. Indien het mogelijk zou zijn om vooraf met enige zekerheid te kunnen voorspellen hoe deze OMV zich in een zuiveringsproces gedragen, zou dat een forse besparing, zowel in geld als in tijd, betekenen. Dit geldt zeker ook voor membraanprocessen, het onderwerp van dit rapport, dat het derde deel is uit de serie over het ontwikkelen van modellen voor veel toegepaste of nieuwe behandelingstechnieken voor drinkwater (filtratie over actieve kool, (geavanceerde) oxidatie, en dus ook membraanfiltratie).

De afgelopen jaren heeft KWR modellen ontwikkeld waarmee de verwijdering van OMV door spiraalgewonden membranen voor NF of RO kan worden voorspeld. Hiervoor is een membraanmodel ontwikkeld dat uitgaat van A (waterdoorlaatbaarheid)- en B (doorlaatbaarheid voor opgeloste stoffen)-factoren gebaseerd op het oplos-diffusie scheidingsmechanisme. De B-waarden voor te verwijderen OMV werden tot voor kort experimenteel vastgesteld, wat wel betrouwbare voorspellingen opleverde in de modellen, maar een kostbare en tijdrovende procedure vergde. Met behulp van wiskundige beschrijvingen van de relevante moleculaire eigenschappen van een representatieve set aan OMV is nu geprobeerd QSPRs te ontwikkelen voor die B-waarden. Op deze manier kan de verwijdering van een stof door een bepaald membraan ook worden voorspeld zonder dat er eerst experimenten zijn gedaan.

Deze modellering is toegepast op drie verschillende typen membranen: twee spiraalgewonden exemplaren (ESNA1 voor nanofiltratie en SWC5 voor omgekeerde osmose), en voor een nieuw type capillair NF-membraan (NF40). Voor een beperkt aantal stofjes (1-5, afhankelijk van het type membraan) werd een afwijking van 10-20% waargenomen, waarbij de ene keer het model een te hoge, en de andere een te lage verwijdering voorspelde. In alle drie de gevallen werd echter voor de meeste OMV een goede overeenkomst gevonden tussen voorspelde en gemeten verwijdering ($\leq 10\%$ afwijking).

Inhoud

BTO Managementsamenvatting	1
-----------------------------------	----------

Bedrijfsparagraaf	6
--------------------------	----------

Samenvatting	6
---------------------	----------

Inhoud7

1 Algemene introductie	8
-------------------------------	----------

1.1 Modellen en QSPRs voor drinkwaterbehandelingstechnieken	8
--	---

1.2 Leeswijzer	11
----------------	----

2 Modelleren van membraanprocessen	12
---	-----------

2.1 Membraanmodel met A- en B-factoren	12
--	----

2.2 Vereenvoudigd model	15
-------------------------	----

3 Experimenten	16
-----------------------	-----------

3.1 Experimentele omstandigheden	16
----------------------------------	----

3.1.1 Membranen	16
-----------------	----

3.1.2 Oplossingen	18
-------------------	----

3.1.3 Analysemethoden	18
-----------------------	----

3.1.4 Uitvoering van de experimenten	18
--------------------------------------	----

3.2 Experimentele resultaten	19
------------------------------	----

4 Modelleringsresultaten	24
---------------------------------	-----------

4.1 Modelleren van membraanprocessen	24
--------------------------------------	----

4.2 Berekenen van QSPRs	29
-------------------------	----

4.3 Validatie met behulp van experimenten	30
---	----

5 Conclusies en aanbevelingen	35
--------------------------------------	-----------

5.1 Conclusies	35
----------------	----

5.2 Aanbevelingen	35
-------------------	----

6 Referenties	36
----------------------	-----------

I Berekening van A en B	38
-------------------------	----

II Meetdata membranen	40
-----------------------	----

1 Algemene introductie

1.1 Modellen en QSPRs voor drinkwaterbehandelingstechnieken

Bronnen voor drinkwater bevatten steeds hogere concentraties (organische) microverontreinigingen, en bovendien neemt het aantal stoffen, dat wordt aangetroffen, alsmaar toe. Een aantal jaar geleden werd al becijferd dat het om een jaarlijkse vracht van 300 miljoen ton zou gaan (Schwarzenbach, Escher et al. 2006). De afgelopen jaren is er wereldwijd uitgebreid onderzoek gedaan naar diverse technologieën om dergelijke verontreinigingen te verwijderen, en ook in Nederland, in het kader van het Bedrijfstakonderzoek, zijn diverse projecten uitgevoerd. Technologieën die in dit kader zijn onderzocht, zijn bijvoorbeeld filtratie over granulaire actieve kool, toevoeging van poederkool, geavanceerde oxidatie (UV/H₂O₂, O₃, UV/O₃, O₃/H₂O₂), ultrafiltratie en omgekeerde osmose. Van tientallen stoffen is inmiddels bekend hoe ze zich in dergelijke processen gedragen. Voor nieuwe c.q. onbekende stoffen is het soms mogelijk om op basis van ervaring en het vergelijken van moleculaire structuren te voorspellen welke verwijderingstechniek effectief zou kunnen zijn, maar in veel gevallen zijn toch experimenten nodig om echt uitsluitsel te kunnen geven.

Dergelijke experimenten zijn erg duur, en het zou dus zeker een voordeel zijn als betrouwbaardere voorspellingen gedaan zouden kunnen worden. In dit verband lijken QSPRs een oplossing te kunnen bieden. “QSPR” staat voor “Quantitative Structure Property Relationship”. Het betekent dat er gezocht wordt naar een statistisch verband tussen de moleculaire structuur van een stof en zijn gedrag in bepaalde situaties. Die moleculaire structuur wordt wiskundig beschreven aan de hand van diverse parameters, waaronder afmetingen, aanwezigheid van functionele groepen, polariteit, lading, molmassa, enzovoort. Dergelijke verbanden kunnen alleen op een betrouwbare manier worden verkregen, als ze gebaseerd worden op een groot aantal experimentele gegevens. Daarnaast is een onafhankelijke set gegevens nodig om te controleren of een ontwikkelde QSPR ook inderdaad voldoet voor andere situaties of stoffen. Dit betekent dat er een grote set goed gedocumenteerde data nodig is, om een betrouwbare QSPR te kunnen ontwikkelen, en goede voorspellingen te kunnen doen.

Membranefiltratie wordt steeds meer toegepast in de drinkwaterzuivering, omdat membranefiltratie een robuuste en compacte techniek is. Met het juiste membranefiltratieproces kan in één stap water worden ontsmet, ontzout, onthard en worden ontdaan van deeltjes en opgeloste organische stoffen. Met hoge druk membranefiltratie zoals nanofiltratie (NF) en omgekeerde osmose (RO) kunnen ook laag moleculaire organische stoffen worden verwijderd zoals organische microverontreinigingen. NF/RO membranen bestaan namelijk (meestal) uit dunne polymere vellen, waarbij de scheiding optreedt aan het oppervlak in de zeer dunne actieve scheidingslaag. NF/RO membranen waren tot voor kort spiraalgewonden, maar tegenwoordig zijn ook capillaire NF membranen beschikbaar. Scheiding vindt plaats op basis van verschillende scheidingsmechanismen, waarvan oplos-diffusie (homogeneous solution-diffusion) de meest prominente is. Laag moleculaire organische stoffen lossen (deels) op in de dunne actieve scheidingslaag van het membraan en worden op basis van diffusie getransporteerd naar de andere zijde. De mate waarin dit gebeurt hangt af vooral van het type organische stof en het type membraan. Daarnaast spelen de lading van het membraan en de te scheiden stof een belangrijke rol. De eigenschappen van de organische microverontreinigingen worden beschreven in een QSPR model, en het type membraan wordt gekarakteriseerd met standaardexperimenten.

Modellering van membranefiltratie heeft al vele jaren aandacht bij KWR. Hierbij is al lange tijd aandacht besteed aan het modelleren van retenties van stoffen in membraaninstallaties en het voorspellen van verwijdering van OMVs door de membranen. In de jaren 90 en 00, was de aandacht daarbij vooral gericht op bestrijdingsmiddelen (Taylor, Hofman et al. 1994). Daarbij werd gebruik gemaakt van metingen op labschaal met vlakke membraancellen, die vervolgens gebruikt werden om de prestaties van een membraaninstallatie op bedrijfsschaal

te voorspellen. Gezocht is naar het opstellen van QSPRs, maar met de toenmalige onderzoeksmiddelen heeft dat indertijd maar beperkt bruikbare resultaten opgeleverd. Van der Meer heeft in 2003 een uitgebreid model ontwikkeld voor de berekening van fluxen en retenties in membraaninstallaties (van der Meer 2003). Meer succesvol daarna waren de pogingen van Arne Verliefde in 2008 bij het modelleren van nanofiltratie op basis van stoffeigenschappen (Cornelissen, Verdouw et al. 2005, Hofman, Gijsbertsen-Abrahamse et al. 2007, Verliefde, Heijman et al. 2007, Verliefde 2008, Verliefde, Cornelissen et al. 2008, Verliefde, Heijman et al. 2008, Verliefde, Cornelissen et al. 2009, Verliefde, Cornelissen et al. 2009, Verliefde, Cornelissen et al. 2009, Yangali-Quintanilla, Verliefde et al. 2009)

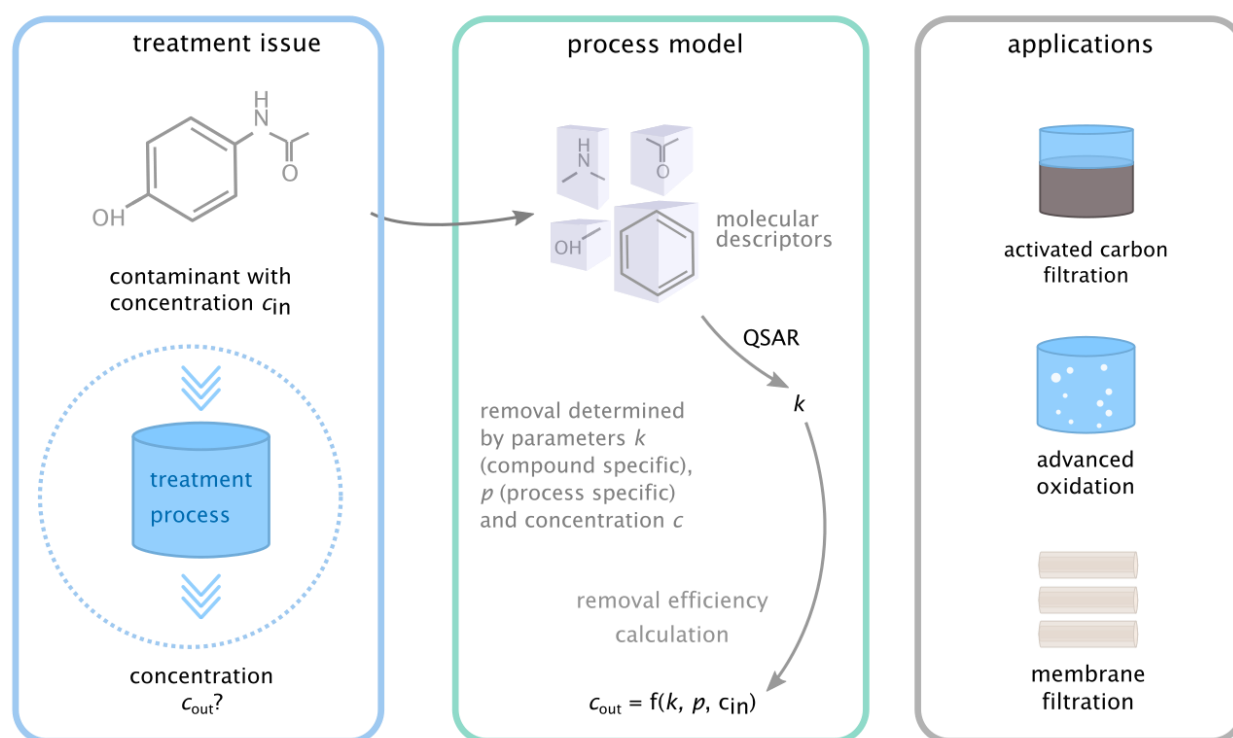
Ook recenter is bij KWR onderzoek gedaan naar de ontwikkeling van QSPRs voor nanofiltratie en geavanceerde oxidatie (Wols and Vries 2012, Vries, Wols et al. 2013, Vries, Wols et al. 2017). Er is echter nog meer onderzoek (zowel experimenteel als modelmatig) nodig, om betrouwbare voorspellingen te kunnen doen voor allerlei waterbehandelingstechnieken, zoals andere typen oxidatieprocessen, membraanprocessen waarin andere typen membranen worden toegepast, en adsorptie op actieve kool, waarbij de invloed van opgelost organisch koolstof (natuurlijk organisch materiaal NOM) wordt meegenomen.

Om een representatieve set aan stoffen te verkrijgen, waarmee dit onderzoek kan worden uitgevoerd, is een speciale selectieprocedure gevolgd. Deze is beschreven in deel 1 van deze serie (Hofman-Caris, Wols et al. 2020).

Modellen om (geavanceerde) oxidatieprocessen (UV/H₂O₂, UV, O₃, O₃/H₂O₂ en eventueel UV/O₃) te beschrijven zijn beschreven in deel 2 van deze serie (Hofman-Caris and Wols 2020). Modellen om adsorptie van organische microverontreinigingen (OMV) op actieve kool te voorspellen, waarbij geprobeerd wordt ook de invloed van NOM mee te nemen, zullen worden beschreven in deel 4 van deze serie.

Het onderhavige rapport gaat over de modellering van membraanfiltratieprocessen.

Een overzicht van de toegepaste modelbenadering die voor alle behandelingsmethoden is gebruikt, is gegeven in Figuur 1.



Figuur 1: modelbenadering voor alle waterbehandelingsprocessen, gebruik makend van QSARs/QSPRs.

Het idee is dus om met behulp van moleculaire software de stofeigenschappen van moleculen te bepalen (de zogenaamde "descriptor"). Een statistisch model legt vervolgens verband tussen deze stofeigenschappen en een eigenschap of reactieconstante in een proces. Voor een nieuwe stof kunnen dan de stofeigenschappen berekend worden, en daarmee kan de eigenschap of reactieconstante voor die stof worden voorspeld. Met behulp van het procesmodel leidt dit tot een voorspelde verwijdering van de stof in een zuiveringsproces.

Om goede QSPRs te kunnen ontwikkelen, is het nodig een representatieve stoffenset te gebruiken, waarin alle eigenschappen worden vertegenwoordigd die van invloed zijn op het gedrag van stoffen in een zuivering. Daarom was de eerste taak binnen dit project het vaststellen van een dergelijke representatieve lijst.

In dit onderzoek is gekeken naar de toepassing van modellen op spiraalgewonden RO en NF-membranen, en capillaire NF-membranen. De meeste NF/RO membranen worden ontwikkeld als vlakke membranen, die dan worden verpakt en opgerold tot een spiraal gewonden membraanmodule. Een nieuwe ontwikkeling is het gebruik van capillaire ultrafiltratie membranen die worden behandeld met polyelectrolyet oplossingen. Om en om worden polyanionen en polycationen als lagen (layer by layer of LBL) aangebracht op een capillair membraan, zolang dat er een capillaire nanofiltratie membraan ontstaat. Modellen voor membraanfiltratie zijn ontwikkeld voor zowel traditioneel spiraal gewonden membranen als voor capillaire nanofiltratie membranen kunnen worden toegepast. De resultaten van deze modellering en de experimentele validatie zijn weergegeven in dit rapport.

1.2 Leeswijzer

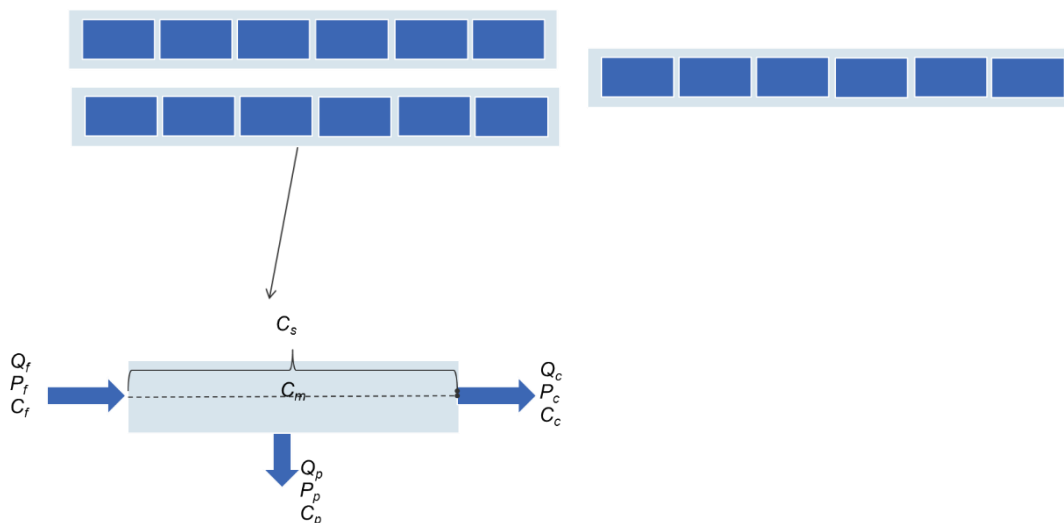
Dit rapport is het derde deel van een serie over het voorspellen van het effect van zuiveringstechnieken voor water, en de validatie van de gebruikte modellen. In dit rapport worden membraanprocessen behandeld. Voorspellingen worden vergeleken met experimentele data die op labschaal zijn verkregen. Hiervoor is gebruik gemaakt van de selectie aan stoffen die beschreven is in deel 1 van deze serie.

Het project is begeleid door een groep drinkwaterexperts, die bestond uit Jantinus Bruins (WLN), Liesbeth Verdickt (De Watergroep), Menno van Leenen (Oasen), René van der Aa (Waternet), Rinnert Schurer (Evides) en David de Ridder (Evides).

2 Modelling van membraanprocessen

2.1 Membraanmodel met A- en B-factoren

Voor RO is een membraanmodel ontwikkeld dat uitgaat van A- en B-factoren gebaseerd op het oplos-diffusie scheidingsmechanisme. A-factoren staan voor de doorlaatbaarheid van het membraan voor water, B-factoren voor de doorlaatbaarheid voor een bepaalde stof ('solute'). Bij een stof kan gedacht worden aan zout, maar ook aan organische microverontreinigingen (OMV). Een membraaninstallatie bestaat uit een schakeling van drukvaten, met een aantal spiraalgewonden membraanmodules per drukvat (zie onderstaand schema (Figuur 2) als voorbeeld). Meestal worden zes spiraalgewonden membraanmodules toegepast in een drukvat. In het model wordt wiskundig de werking van een 'slice' van de membraanmodule opgelost op basis van een massabalans berekening gecombineerd met stoftransport door het membraan.



Figuur 2: Schematische weergave van een membraaninstallatie

De uitdrukkingen voor de water flux en 'solute' flux zijn gebaseerd op de vergelijkingen voor watertransport en stoftransport van Spiegler, Kedem en Katchalsky-vergelijkingen. Deze vergelijkingen beschrijven het oplos-diffusiemechanisme (Spiegler and Kedem 1966, Taylor, Hofman et al. 1994, Huiting, de Koning et al. 1999, Cornelissen, Verdouw et al. 2005, Vries, Wols et al. 2017). De waterflux hangt af van de druk en de waterdoorlaatbaarheid A van het membraan. Deze wordt tegengewerkt door de osmotische tegendruk (die in de hier beschreven toepassingen verwaarloosbaar is). Stoftransport hangt dan onder andere af van het concentratieverschil over het membraan en de doorlaatbaarheid voor stoffen B van het membraan.

$$J_w = A\{(P_f - P_p) - \sigma(\pi_f - \pi_p)\} \quad [1]$$

$$J_s = B(C_m - C_p) + (1 - \sigma)C_m J_w \quad [2]$$

$$C_p = \frac{J_s}{J_w} \quad [3]$$

Hierin is J_w de water flux, J_s de “solute flux” (flux van een opgeloste stof), P de druk, π de osmotische druk, C de concentratie, σ de reflectiecoëfficiënt (0-1), en C_m de concentratie aan de voedingszijde aan het membraanoppervlak. Als het transport volledig wordt bepaald door diffusie geldt $\sigma = 1$, maar als ook convectie (door poriën) een rol speelt geldt $\sigma < 1$. C_m is afhankelijk van de ophoping van tegengehouden stoffen vóór het membraan (“concentratie-polarisatie”):

$$\frac{C_m - C_p}{C_f - C_p} = \exp\left(\frac{J_w}{D_w} \delta\right) = \exp\left(\frac{J_w}{k}\right) = \beta \quad [4]$$

In formule [4] is δ de dikte van de grenslaag is, D_w diffusiecoëfficiënt van de solute in puur water, en k ($=D_w/\delta$) de stoftransportcoëfficiënt. De waarde van k kan met behulp van een empirische Sherwood relatie worden bepaald:

$$k = 0.065 \frac{D_w}{d_h} \cdot Re^{0.875} Sc^{0.25} \quad [5]$$

Waarbij d_h de hydraulische diameter is, Re het Reynolds getal en Sc het Schmidt getal (kinematische viscositeit gedeeld door d diffusiecoëfficiënt van een stof). Het Reynolds getal is bepaald aan de hand van de langsstroomsnelheid (feed flow gedeeld door het aanstroomoppervlakte van het membraan) en hydraulische diameter. De hydraulische diameter is gelijk aan tweemaal de kanaalhoogte (hoogte van de feedspacer zoals opgegeven door de leverancier), hierbij is geen rekening gehouden met de ruimte die de spacers zelf innemen. De diffusiecoëfficiënt wordt bepaald aan de hand van het moleculaire volume van een stof, volgens Hayduk and Laudie (1974):

$$D = \frac{13.26 \cdot 10^{-5}}{\mu^{1.4} V^{0.589}}$$

Waarbij D de diffusiecoëfficiënt is in cm^2/s , μ de viscositeit in cps ($=\text{mPa}\cdot\text{s}$) en V het Le Bas molaire volume in cm^3/mol . Het Le Bas volume wordt berekend als 1.15 maal het Van der Waals volume (La-Scelea et al. 2005). Het Van der Waals volume is eenvoudig via moleculaire descriptor software te bepalen (zoals mordred, zie 0).

Omschrijven van bovenstaande formules geeft:

$$\frac{C_m}{C_p} = 1 + \left(\frac{1}{p} - 1\right) \beta \quad [6]$$

Met p is passage ($p = C_p/C_f$) wat aangeeft hoeveel stoffen er door het membraan gaan ten opzichte van de hoeveelheid stoffen in de voeding. Met behulp van de functies voor J_w en J_s kan de passage geschreven worden als:

$$p = \frac{\beta(B + (1 - \sigma))}{\beta B + J_w(\sigma + \beta(1 - \sigma))} \quad [7]$$

Hiermee is de passage een functie van de water flux (J_w). Deze wordt berekend uit het hydraulische drukverschil opgelegd door een pomp en het osmotische drukverschil. De osmotische druk is een functie van de concentratie en kan met de van 't Hoff vergelijking worden berekend:

$$\pi = nRTC \quad [8]$$

Waarbij C de totale molaire concentratie van opgeloste stoffen in het water is. De factor n is de zogenaamde Van 't Hoff factor die het aantal opgeloste deeltjes beschrijft (bijvoorbeeld voor Na_2SO_4 is $n=3$ ($2 \text{ Na} + 1 \text{ SO}_4$)). Door alle zouten op te tellen kan de osmotische druk van het feed water bepaald worden. Voor hogere concentraties (niet-ideale oplossingen), kan de osmotische druk berekend met de Van 't Hoff vergelijking fors afwijken van de werkelijke osmotische druk.

Als gevolg van drukverliezen in het voedingskanaal neemt het hydraulische drukverschil over het membraan – en daarmee de waterflux – af over de lengte van het membraan. Het drukverlies in een spiraalgewonden membraan kan worden berekend uit (Schock and Miquel 1987).

$$P_f - P_c = \frac{0.5f\rho v^2 L}{d_h} \quad [9]$$

Waarbij v de snelheid is van het water parallel aan het membraan, d_h de hydraulische diameter van het voedingskanaal, L de lengte van het membraan (die is op 1 m gezet) en f een frictieparameter, gelijk aan:

$$f = 42.2Re^{-0.498} \quad [10]$$

Hierbij is Re het Reynolds getal¹. Deze waarde wordt gebruikt voor de spiral wound modules (flat sheets). De layer-by-layer membranen zijn rietjes, hier wordt de frictie gelijk gezet aan:

$$f = 64/Re \quad [11]$$

Dit is geldig voor laminaire stroming ($Re < 2000$) in gladde buisjes. In de gebruikte membranen zijn de Reynolds getallen tussen de 200-300, dus laminaire stroming kan prima aangenomen worden. De druk in het permeaat (P_p) wordt op 0 gezet (atmosferisch).

Met dit model kunnen de concentraat- en permeaat-concentraties, -debieten en -drukken berekend worden als functie van de feed-concentraties, -flows en -drukken. Door dit iteratief op te lossen voor alle slices kan de verwijdering voor de module, drukbuis of de gehele installatie berekend worden. Bij het oplossen van een gehele installatie met verschillende 'stages' waarin meerdere parallelle drukbuizen aanwezig zijn, wordt dit verdisconteerd door de desbetreffende slice te zien als een optelsom van de parallelle membraanmodules (door de oppervlaktes bij elkaar op te tellen).

¹ Het Reynoldsgetal is een dimensieloze grootheid die wordt gebruikt om stromingen met elkaar te vergelijken, en om vast te stellen of een stroming laminair of turbulent is. Het omslagpunt tussen laminaire en turbulente stroming is sterk afhankelijk van de geometrie.

2.2 Vereenvoudigd model

Naast het uitgebreide model, beschreven in paragraaf 2.1, is het mogelijk een vereenvoudigd model te gebruiken, waarin gewerkt wordt met een gemiddelde waterflux. Hiermee kan sneller gerekend worden. In werkelijkheid zal de waterflux echter een verloop vertonen over het membraanelement. Door een gemiddelde flux over de installatie te gebruiken valt het drukverloop uit de vergelijkingen. Tevens wordt de reflectiecoëfficiënt σ gelijk gesteld aan 1, dus wordt transport door het membraan volledig beschreven met diffusie. De passage over een slice wordt dan beschreven volgens vergelijking [12]:

$$p = \frac{\beta B}{\beta B + \bar{J}_w} \quad [12]$$

Met p = passage (=1-R).

Hierbij geldt voor de gemiddelde waterflux:

$$\bar{J}_w = \frac{S Q_f}{A_m N_{tot}} \quad [13]$$

Met Q_f het voedingwaterdebiet, A_m het membraanoppervlak per membraanmodule, N_{tot} het aantal aanwezige membraanmodules. S = recovery ($=Q_p/Q_f$)

De totale passage over alle elementen (p_{obs}) zal hoger zijn dan de passage (p) over een slice. Dit wordt berekend met de volgende formule (integraal nemen van de massabalans over de recovery):

$$p_{obs} = \frac{1}{S} (1 - (1 - S)^p) \quad [14]$$

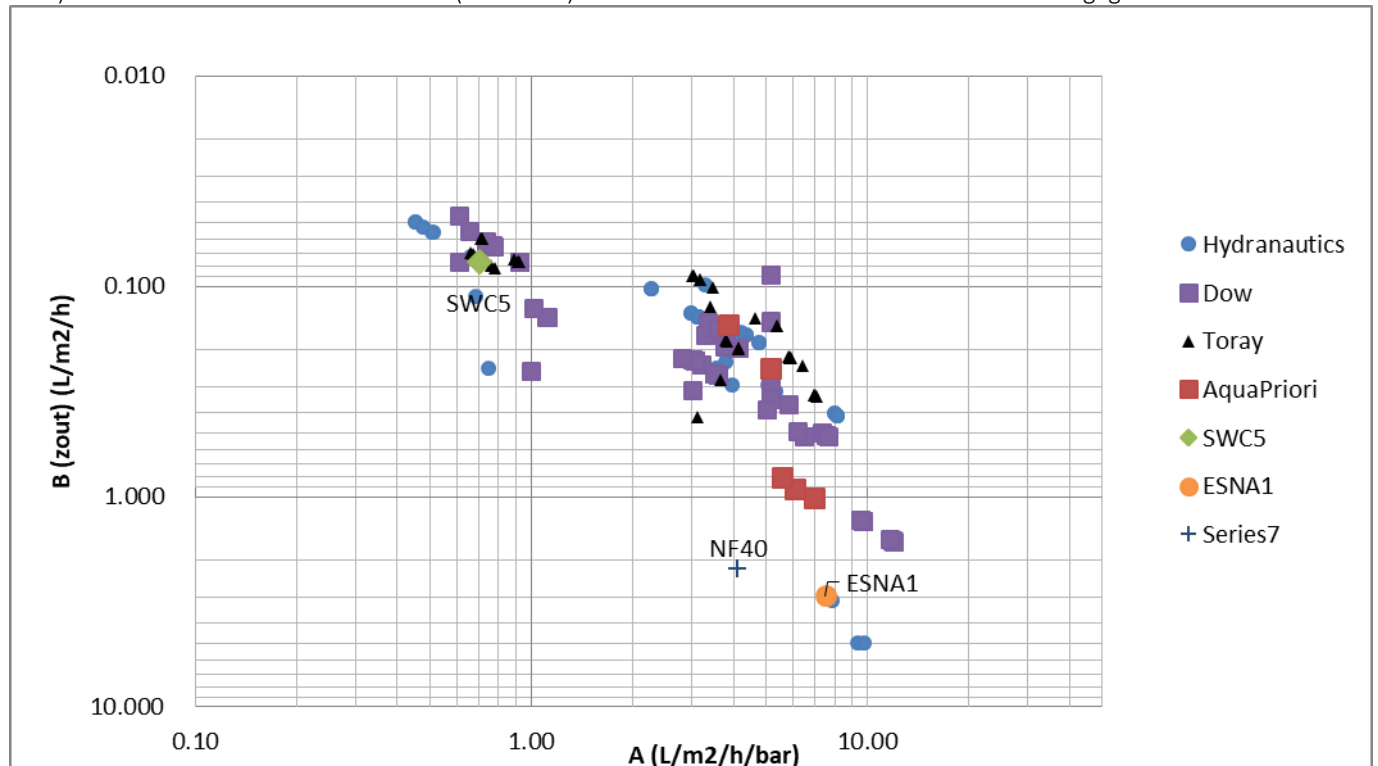
De resultaten met het vereenvoudigde model geven voor de toepassing beschreven in dit rapport nagenoeg dezelfde resultaten als het uitgebreidere model.

3 Experimenten

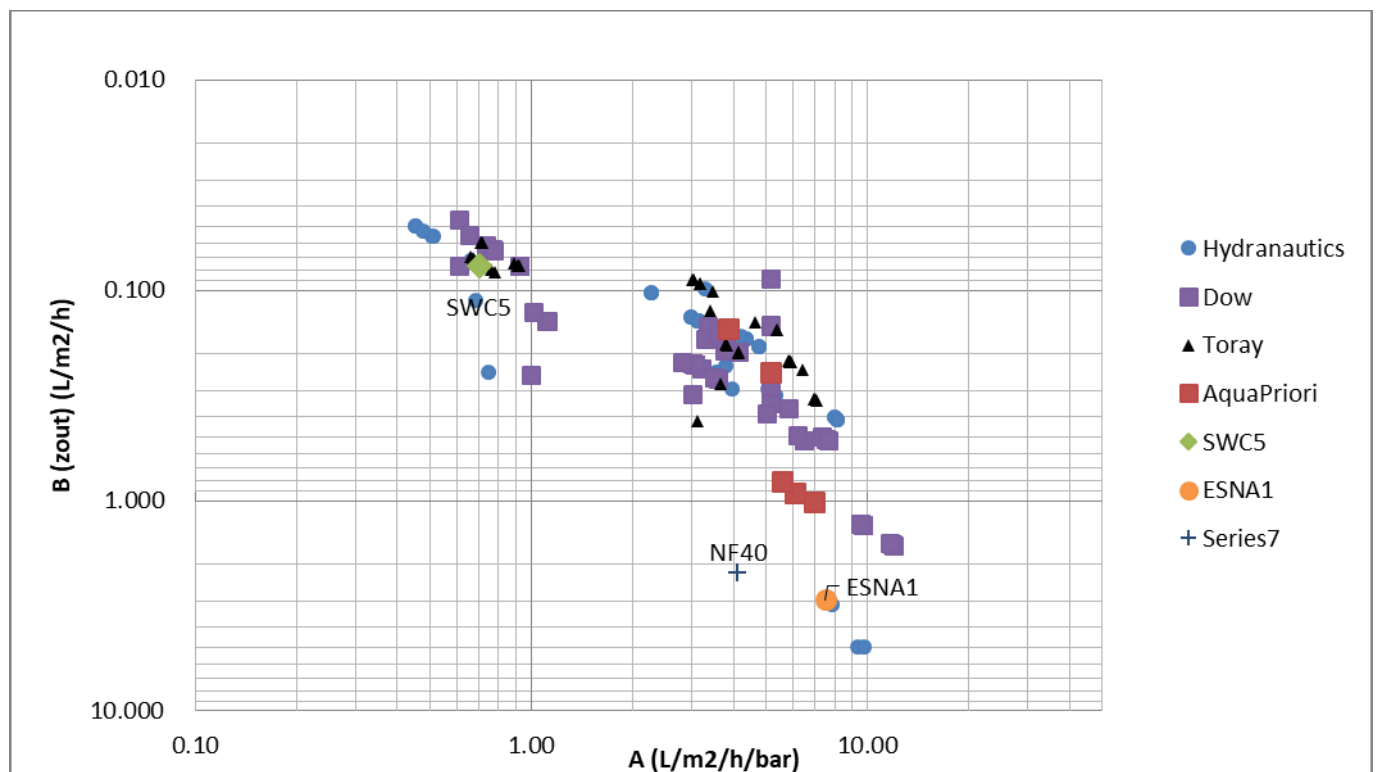
3.1 Experimentele omstandigheden

3.1.1 Membranen

De keuze van de membranen is gebaseerd op de A- en B-factoren (waterdoorlatendheid en doorlatendheid voor zout). Een overzicht van A- en B-factoren (voor NaCl) van membranen van een aantal leveranciers is gegeven in



Figuur 3; de A en B factoren zijn bepaald op basis van de gegevens vermeld op de productsheets van de producent van de membranen). Binnen het AquaPriori-model zijn membranen gebruikt met A/B factoren zoals weergegeven in de rode vierkantjes.



Figuur 3: A/B-factoren van een aantal commerciële membranen. NF40 is het capillaire NF membraan.

Voor dit onderzoek is gebruik gemaakt van een capillaire NF membraan MexFil™ WMC110-dNF40 van NX-Filtration. Het betreft een vijf inch, holle vezel module met een MWCO (molecular weight cut off) van 400 Da. Om een bredere range te krijgen zijn daarnaast twee typen TFC spiraalgewonden modules getest ter vergelijking, een NF en een RO membraan. Het betrof een TFC module ESNA1-LF2-LD-4040 voor nanofiltratie (een heel open membraan, ontworpen voor ontharding en verwijdering van bestrijdingsmiddelen) en een TFC SWC5-LD-4040 module voor omgekeerde osmose (een heel dicht membraan, ontworpen voor zeewater ontzouting), beide van Hydranautics in de VS. Ze werden toegepast met volledige recirculatie, wat wil zeggen dat permeaat en concentraat werden teruggevoerd naar de voedingstank. Een foto van de installatie is weergegeven in Figuur 4.



Figuur 4: foto van de membraaninstallatie in de proefhal van KWR

De waterdoorlaatbaarheid en rejectie van MgSO_4 zijn bepaald door 300 L voedingsoplossing (600 ppm MgSO_4 in drinkwater van Nieuwegein) te filtreren met een voedingsdebiet van 3000 L/uur, wat overeenkomt met een langsstroom snelheid van ongeveer 0,5 m/s, zoals aanbevolen door de fabrikant (N.B. de snelheden op de spiraalgewonden ("spiral wound", SPW) modules waren 0,1 m/s). De druk werd ingesteld op 2,6 bar, en de temperatuur werd constant gehouden op 17 °C. De debieten van permeaat en voedingsstroom, drukval over het membraan, pH en elektrische geleidbaarheid van zowel de voeding als het permeaat werden gemonitord.

Testen met de spiraalgewonden modules werden uitgevoerd met behulp van een druk- of debietgecontroleerde opstelling (in dit geval was het een druk-gecontroleerde opstelling en het debiet constant gehouden). Ze werden gekarakteriseerd aan de hand van hun water doorlaatbaarheid en rejectie van NaCl en MgSO_4 .

300 L met 600 ppm MgSO_4 of 2000 ppm NaCl werden gefiltreerd met complete recirculatie. De SWC5 RO-module werd bedreven bij een constante druk van 13 bar bij een voedingsdebiet van 1000 L/uur (wat overeenkomt met een langsstroomsnelheid van circa 9 cm/s). De NF-module ESNA1 werd op een constante druk van 4 bar gehouden met een voedingsdebiet van 1000 L/uur (wat eveneens overeenkomt met een cross flow snelheid van ongeveer 9 cm/s). De voedingstank werd constant geroerd bij een temperatuur van 17 °C.

3.1.2 Oplossingen

Voor dit onderzoek is gebruik gemaakt van een mengsel van 28 OMV, geselecteerd volgens de procedure beschreven in BTO 2020.056 (Hofman-Caris, Wols et al. 2020). De stoffen zijn geselecteerd op basis van hun molmassa (tussen 84 en 777 g/mol, maar de meeste ongeveer 400 g/mol). Verder is voor de selectie rekening gehouden met hun lading, zuurgraad, en de aanwezigheid van verschillende functionele groepen in het molecuul. Bovendien moesten ze eenvoudig en nauwkeurig geanalyseerd kunnen worden. De molmassa van deze stoffen ligt in de buurt van de MWCO van de gebruikte membranen (voor NF40 is dit 400 g/mol).

3.1.3 Analysemethoden

De vluchtige stoffen als styreen, 1,4-dioxaan en 1,2-dichloorpropan zijn geanalyseerd met behulp van een "Purge and Trap concentrator", gecombineerd met gaschromatografie en massaspectrometrie (PT-GC-MS). Voor guanylureum, melamine, metformine en urotropine werde de HILIC methode gebruikt. Detectie vond plaats met behulp van een LC-MS/MS methode. De overige stoffen werden geanalyseerd via "reversed phase LC-MS/MS".

3.1.4 Uitvoering van de experimenten

Een voedingsoplossing (bestaande uit Nieuwegeins kraanwater waaraan OMV gedoseerd waren) van 400 L werd bereid met behulp van 80 ml stock-oplossing. Hierdoor werden OMV-concentraties in de range van 1-10 µg/L verkregen. De voedingstank werd constant geroerd. Voor de holle-vezel module werd een langsstroomsnelheid van circa 0,5 m/s toegepast, wat overeenkomt met een voedingsdebiet van ongeveer 3000 L/uur. De voedingsdruk werd ingesteld op 5,9 bar. De permeaatflux werd hierdoor 27.1 L/m²/uur (bij een membraanoppervlak van 14 m² voor NF40; $J_w = 7,54 \cdot 10^{-6}$ m/s).

De beide spiraalgewonden membranen werden bedreven bij een constant permeaat flux van 16.1 L/m²/uur ($J_w = 4,49 \cdot 10^{-6}$ m/s), en het voedingsdebiet werd ingesteld op 1000 L/uur, wat overeenkwam met een langsstroomsnelheid van 18 cm/s. Op deze manier werd voor beide modules een concentratie-polarisatie modulus (β) van ongeveer 1,05 bereikt.

Hoewel het debiet door de beide spiraalgewonden membranen en het holle vezelmembraan anders is, leidt dit niet tot een fout in de vergelijking, aangezien de echte rejectie (gecorrigeerd voor het concentratie polarisatie effect) is gebruikt.

Voor de OMV experimenten zijn experimenten met zout (NaCl of MgSO_4) uitgevoerd om de A en B factoren van de membranen te meten. De membranen zijn eerst voorgespoeld voor tenminste 3 uur en 200 L, dit gebeurde tevens tussen iedere run door. De A en B factoren zijn bepaald door het meten van de zoutconcentraties (geleidbaarheid) in de voeding en het permeaat gedurende 6 of 7 metingen in de tijd (de eerste meting startte 5 minuten na toevoegen van het zout). De achterliggende wiskundige beschrijving is weergegeven in Bijlage I.

De OMV concentraties in de voedings- en permeaatstromen werden gedurende vier dagen op verschillende momenten gemeten. In eerder onderzoek is wel eens aangetoond dat de verwijdering van OMV kan worden overschat doordat ze adsorberen op het membraan, en de steady state daarvoor nog niet bereikt bleek te zijn (Kimura, Amy et al. 2003, Tran, Bolto et al. 2007, Baransi-Karkaby, Bass et al. 2019). Het bleek dat in de huidige experimenten de permeaatomstandigheden gelijk waren na 72 en 96 uur, wat wijst op een steady state. Alle hier gerapporteerde data zijn gebaseerd op metingen na 96 uur. In het vervolgonderzoek zullen we ook de data van 72 uur meenemen in de berekeningen. Aangezien het totale monstervolume (< 800 ml) klein was in vergelijking tot het volume van de voeding, kan de monstername zelf de resultaten niet beïnvloed hebben.

3.2 Experimentele resultaten

De gemeten constanten A en B zijn weergegeven in Tabel 1.

Tabel 1: Constanten A (waterdoorlaatbaarheid) en B (doorlaatbaarheid voor stoffen) voor de membranen in dit onderzoek met betrekking tot NaCl (2000 ppm) en MgSO_4 (600 ppm) in drinkwater bij 17°C. De onzekerheid is weergegeven als de standaarddeviatie van de meetdata.

membraan	NaCl			MgSO_4		
	Retentie (%)	A ($\text{L/m}^2/\text{bar/h}$)	B ($\text{L/m}^2/\text{h}$)	Retentie (%)	A ($\text{L/m}^2/\text{bar/h}$)	B ($\text{L/m}^2/\text{h}$)
NF40 (capillair)	--	--	--	80±2.5	4,1±0,44	2,2±0,90
ESNA1 (SPW)	86±1,8	6,9±0,30	4.6±1,1	98±1.4	6,6±0,47	0,62±0,19
SWC5 (SPW)	99,8±0,071	1,4±0,047	0,023±0,0037	99,8±0,040	1,4±0,049	0,018±0,0046

Uit de resultaten in Tabel 1 kan worden geconcludeerd dat voor de permeabiliteit (water) geldt $\text{ESNA1} > \text{NF40} > \text{SWC5}$. Met andere woorden ESNA1 produceert het meeste water per m^2 . De volgorde van retentie van Mg is $\text{NF40} > \text{ESNA1} > \text{SWC5}$. Selectiviteit (retentie NaCl vs. MgSO_4) is moeilijk te beoordelen hier, omdat NaCl niet gemeten is op NF40. De selectiviteit van de twee Hydranautics membranen is in overeenstemming met wat verwacht kan worden op basis van het toepassingsgebied waar ze voor ontworpen zijn. Het SWC5 type membraan is geschikt voor ontzouting, en het ESNA1-membraan voor ontharding. De factor B is specifiek voor het gebruikte zout, en verschillen zijn vooral duidelijk voor de experimenten met MgSO_4 , omdat deze voor alle membranen zijn bepaald. De MgSO_4 selectiviteit van NF40 ten opzichte van ESNA1 is minder goed, aangezien de waarde van de B-factor van het NF40 membraan groter is dan voor het ESNA1 membraan. Na gesprekken met de leverancier (NXFiltration) blijkt dat de gemeten A en B waarden in nieuwe modules gunstiger zijn, en meer vergelijkbaar zijn met het ESNA1 membraan.

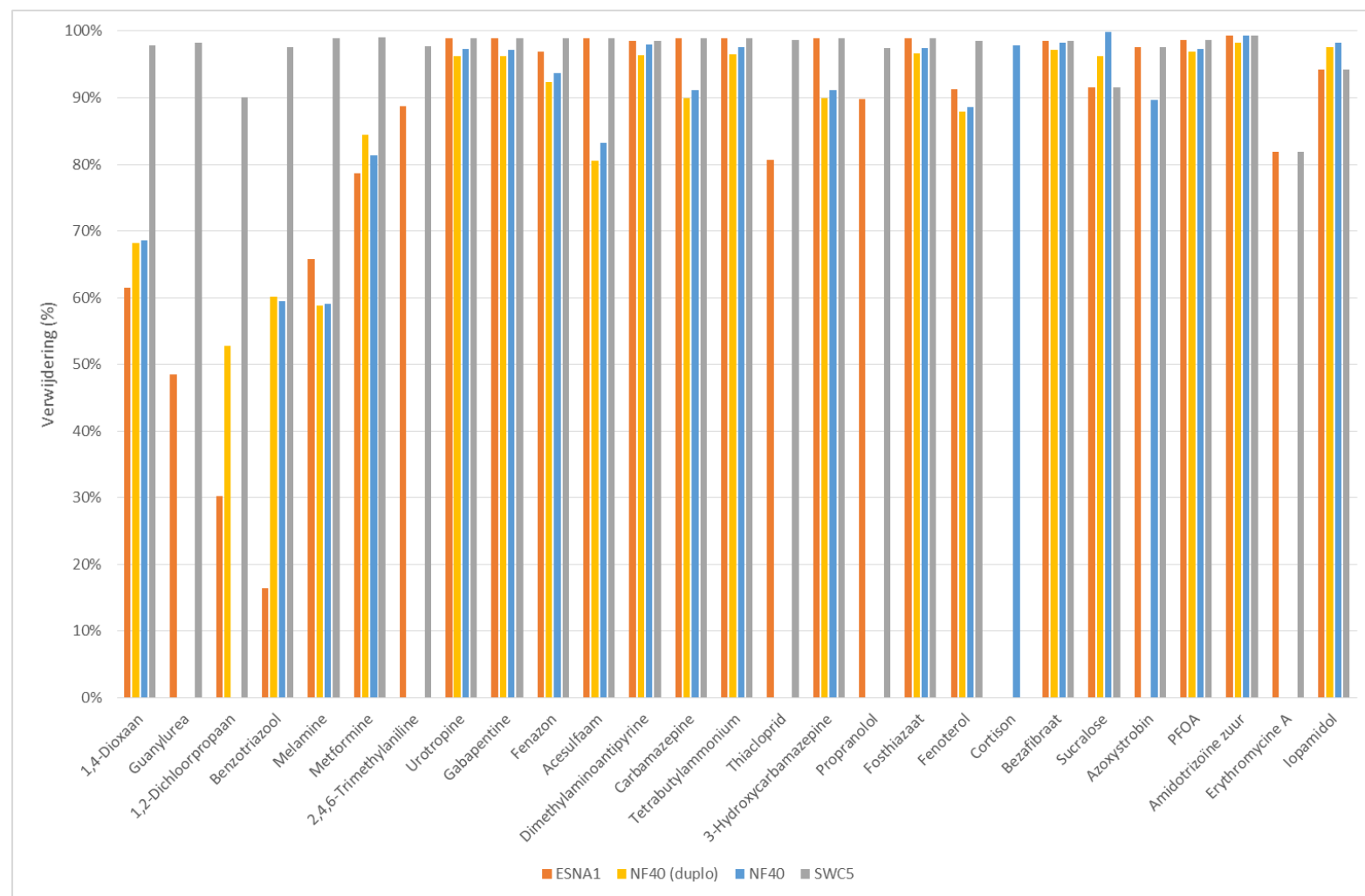
De resultaten van de OMV verwijdering staan in Figuur 5 en Tabel 2. De meegenomen moleculaire eigenschappen zijn de molmassa MW, de lading, $\log D^2$, de straal (in Å), en de polariseerbaarheid in Å³. Deze laatste geeft aan in hoeverre een uitwendig aangelegd elektrisch veld een dipoolmoment induceert in een molecuul. Bij het bepalen van de verwijdering van OMV door de membranen moet ook rekening worden gehouden met andere fenomenen, zoals biodegradatie, verdamping en adsorptie aan membranen en leidingen. Dit kan in principe worden bepaald uit massabalansberekeningen. Aangezien er echter geen data zijn van de concentraties in het concentraat, was het in dit geval niet mogelijk om massabalansen op te stellen. Omdat de voedingstank open was, moet er rekening mee worden gehouden dat 1,2-dichloorpropaan en styreen deels verdampt kunnen zijn.

Aangezien in veel gevallen de concentraties in het permeaat onder de detectielimiet belandden, kon daarvoor alleen een minimale verwijdering bepaald worden. Dit geldt niet voor guanylureum (R = 98,3%), benzotriazol (R = 97,5%) en styreen (R = 97,3%). Bij stoffen die tot onder de analysegrens zijn verwijderd is de analysegrens als waarde genomen. Eventueel zou er ook voor gekozen kunnen worden om de helft van de analysegrens te nemen hiervoor.

Hoewel alle NF-membranen veel OMV bleken te verwijderen, was wel duidelijk dat OMV met een MW > 130 g/mol voor meer dan 90% werden verwijderd. Een overzicht van de verwijdering van de verschillende stoffen in relatie tot de eigenschappen van die stoffen is gegeven in Tabel 2.

Het is duidelijk dat er verschillen zijn in de verwijdering tussen de verschillende membranen, maar de meeste stoffen worden in hoge mate (>80%) verwijderd. Voor 1,4-dioxaan, en melamine is de verwijdering voor NF40 en ESNA1 membranen iets lager (50-70%), en voor guanylureum, 1,2-dichloorpropaan, en benzotriazool aanzienlijk lager (15-50%) ten opzichte van het dichte RO membraan.

² distributiecoëfficiënt = de octanol-water coëfficiënt gecorrigeerd voor pH. De octanol-watercoëfficiënt ($\log P$) is de verdelingscoëfficiënt die aangeeft hoe een stof zich verdeelt over een fase octanol en een fase water; dit is een maat voor de hydrofobiciteit van een verbinding.



Figuur 5: Verwijdering van OMV met behulp van verschillende typen membranen

Tabel 2: Verwijdering van OMV door verschillende typen membranen in relatie tot eigenschappen van de OMV. MW – molecuulmassa, D = distributiecoëfficiënt (verdeling van een component over een octanol- en waterfase), de straal is de topologische straal van het molecuul. Polariseerbaarheid is de mate waarin door een aangelegd uitwendig elektrisch veld een dipoolmoment kan worden geïnduceerd. NF40 is in duplo gemeten, en de gemiddelde waarden zijn hier vermeld.

OMV	MW	Lading	LogD	Straal (Å)	Polariseerbaarheid (Å³)	Verwijdering		
						NF40	ESNA1	SWC5
1,4-Dioxaan	88	0	-0,09	2,92	8,6	0,68	0,61	>0,98
Guanylurea	102	1	-3,85	3,12	8,31		0,49	0,98
1,2-Dichloorpropan	113	0	2,16	3,09	10,18	0,53	0,30	>0,90
Benzotriazool	119	0	1,28	3,66	12,59	0,60	0,17	0,975
Melamine	126	1	-2,34	4	12,95	0,59	0,66	>0,99
Metformine	129	2	-5,62	3,79	12,77	>0,81	0,79	>0,99
2,4,6-Trimethylaniline	135	0	2,68	4,24	17,95		0,89	>0,98
Urotropine	140	0	0,39	3,67	16,14	0,60	>0,99	>0,99
Gabapentine	171	0	-1,27	4,14	18,44	0,59	>0,99	>0,99
Fenazon	188	0	1,22	4,13	22,1	0,60	0,97	>0,99
Acesulfaam	201	-1	-1,49	3,76	12,28	0,59	>0,99	>0,99
Dimethylaminoantipyrine	231	0	1,15	4,26	27,38	0,60	>0,99	>0,99
Carbamazepine	236	0	2,77	4,48	29,56	0,59	>0,99	>0,99
Tetrabutylammonium	242	1	1,32	6,54		0,59	>0,99	>0,99
Thiacloprid	252	0	2,06	3,99	24,81		0,81	>0,99
3-Hydroxycarbamazepine	252	0	2,46	4,48	30,29	0,91	>0,99	>0,99
Propranolol	259	1	0,36	4,66	31,44		0,90	>0,98
Fosthiazaat	283	0	2,44	4,67	26,79	0,97	>0,99	>0,98

Fenoterol	303	1	0,33	5,05	33,49	>0,88	0,91	>0,99
Cortison	360	0	1,66	4,46	37,96	0,98	>0,38	>0,38
Bezafibraat	362	-1	0,74	4,13	37,81	0,98	>0,99	>0,99
Sucralose	397	0	-0,47	5,05	32,07	>0,96	>0,92	>0,92
Azoxystrobin	403	0	4,22	5,64	42,21	>0,67	>0,98	>0,98
PFOA	414	-1	1,58	3,87	16,03	0,97	>0,99	>0,99
Amidotrizoïne zuur	614	-1	-0,63	5,58	38,66	0,99	>0,99	>0,99
Erythromycine A	734	1	0,99	6,83	74,93		>0,82	>0,82
Iopamidol	777	-1	-3,24	5,56	54,14	0,98	>0,94	>0,94

4 Modelleringsresultaten

4.1 Modelling van membraanprocessen

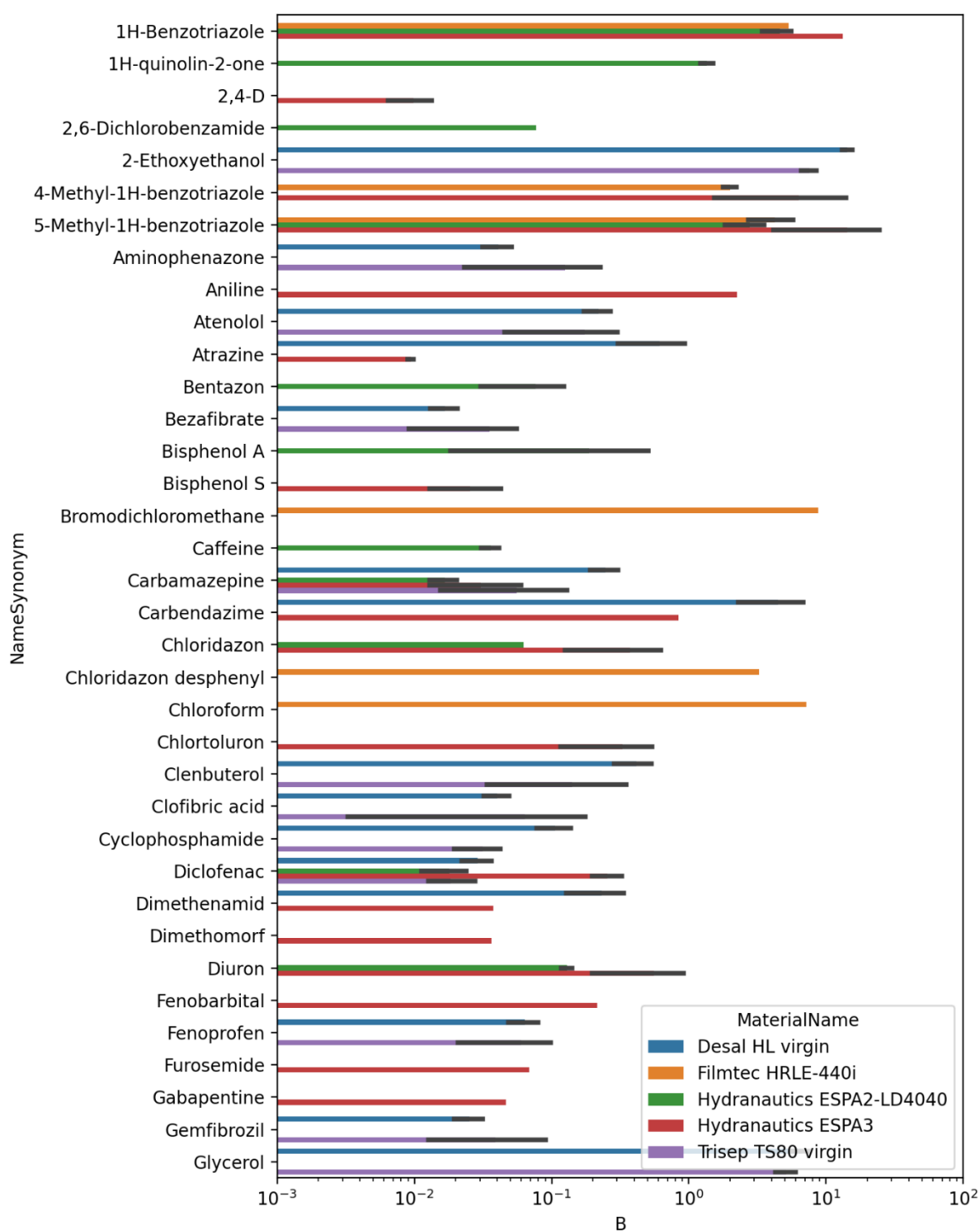
Er zijn verschillende meetseries met verschillende membranen uitgevoerd. Deze zijn beschreven in de rapporten KWR 2019.040, KWR 2014.022 en BTO 2012.025 (Hofman-Caris, De Jongh et al. 2013, Hofs, Baggelaar et al. 2014, Bertelkamp, Brunner et al. 2020), en door Verliefde, Cornelissen et al. (2009). Daarnaast is gebruik gemaakt van data van Evides (locatie Baanhoek) en Oasen (ECROS; Albergamo, Blankert et al. 2019), zie onderstaande tabel (Tabel 3).

Tabel 3: verschillende datasets die in deze studie zijn gebruikt

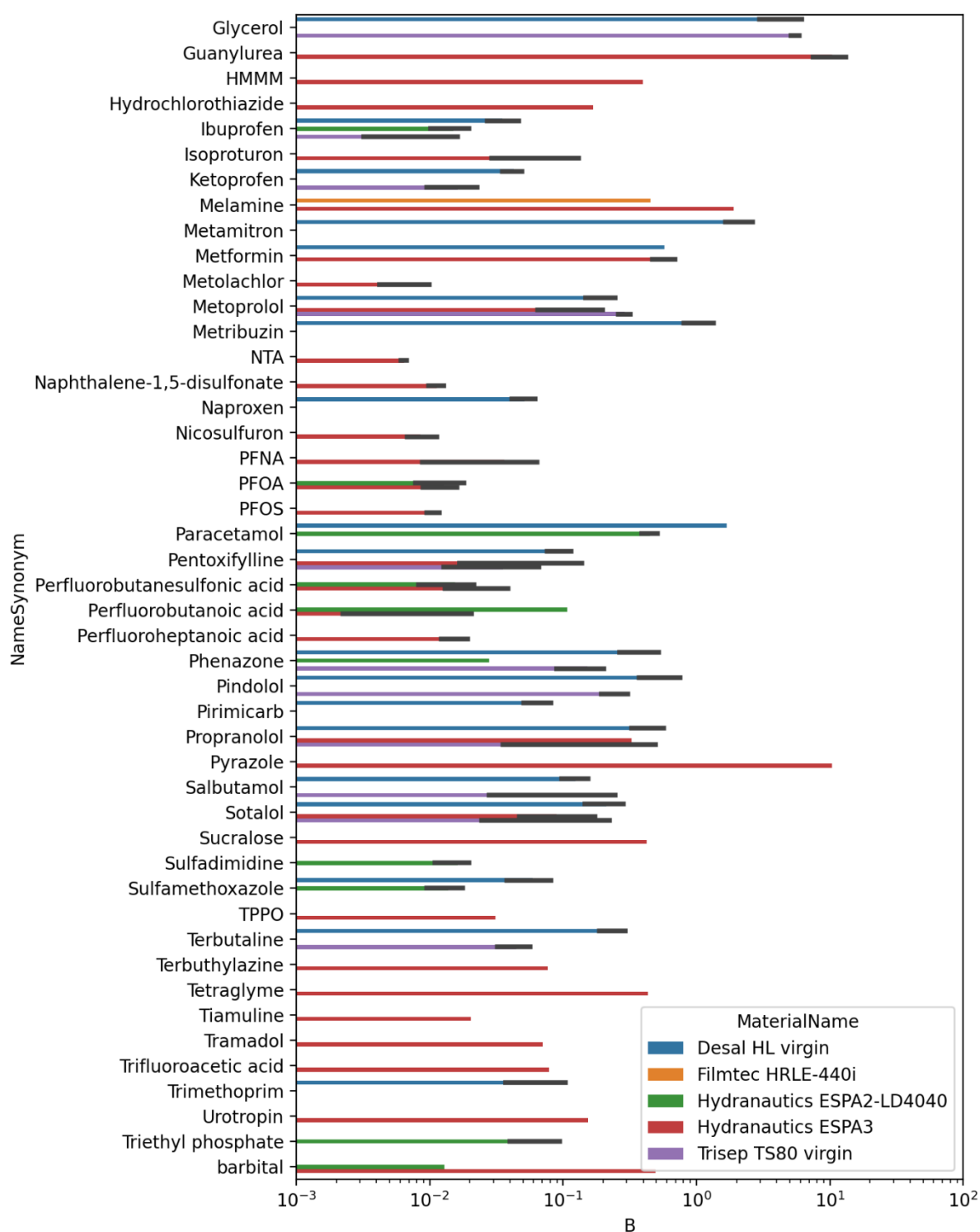
Dataset	Membraan	Watertype	Installatie	# OMPs	Recovery (%)
ECROS Oasen Albergamo, Blankert et al. 2019	Hydranautics ESPA2-LD4040	Oeverfiltraat	Enkele 4040 unit	23	15-16
Evides Baanhoek	Filmtec HRLE-440i	Oppervlaktewater na UF	7-4-traps full-scale installatie (66 units)	7	81
Verliefde (2009)	Desal HL, Trisep TS80	MilliQ, NWG, Weesperkarspel	3 2521 units, 18 4040 units, enkele 4040 unit	31	var
Robuustheid	Hydranautics ESPA3	Voorbehandeld Andijk	2-traps RO-installatie, 7 elementen per drukvat		82

Uit de gemeten retenties van NaCl kon een B-waarde worden afgeleid (Figuur 6 en Figuur 7), gebruik makend van het model. Hierbij is de B-waarde van het model zodanig gefit, dat de gemeten retentie overeenkomt met de gemodelleerde retentie. Zoals eerder vermeld is bij concentraties onder de analysegrens de analysegrens als waarde genomen. Dit kan gevolgen hebben voor de berekende waarde van B. In een vervolgproject zullen onzekerheden en gevoeligheden in het model nader worden onderzocht.

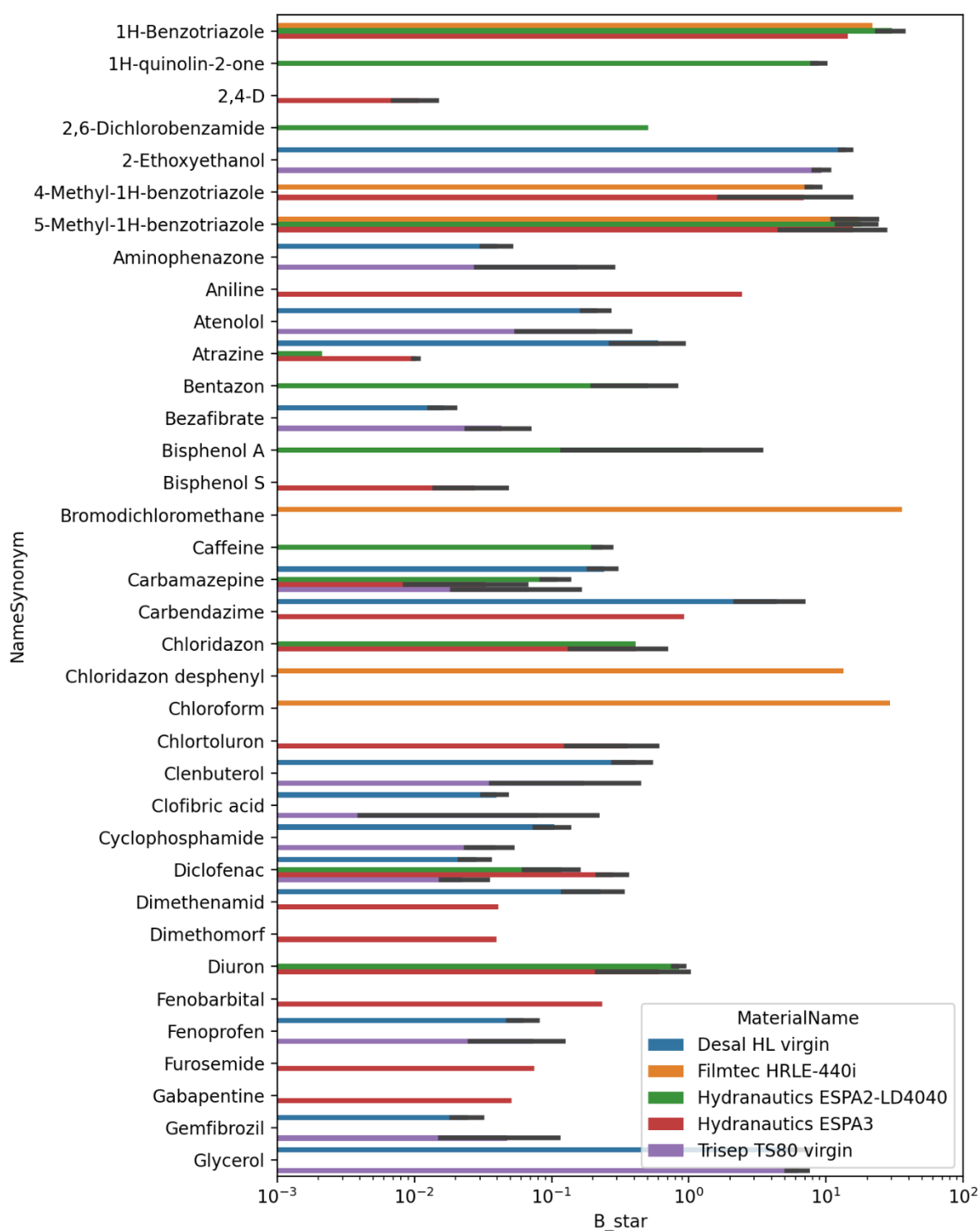
De B-waarden worden geschaald met de B_{zout} van het membraan om een membraanafhankelijke B^* -waarde te krijgen ($B^* = B/B_{\text{zout}}$). Hier wordt aangenomen dat de verschillen tussen membranen in verwijdering voor OMV en zout vergelijkbaar is. De resultaten zijn weergegeven in Figuur 8 en Figuur 9. Hier is te zien dat voor de meeste stoffen die B^* dezelfde waarde heeft voor verschillende membranen (binnen de brede range aan B-waarden die een stof en een membraan kunnen aannemen). Wel moet hierbij worden aangetekend dat er sprake is van een logaritmische schaal. Ook hiervoor geldt dat onzekerheden, en daarmee gepaard gaande gevoeligheden, in het vervolgproject zullen worden onderzocht.



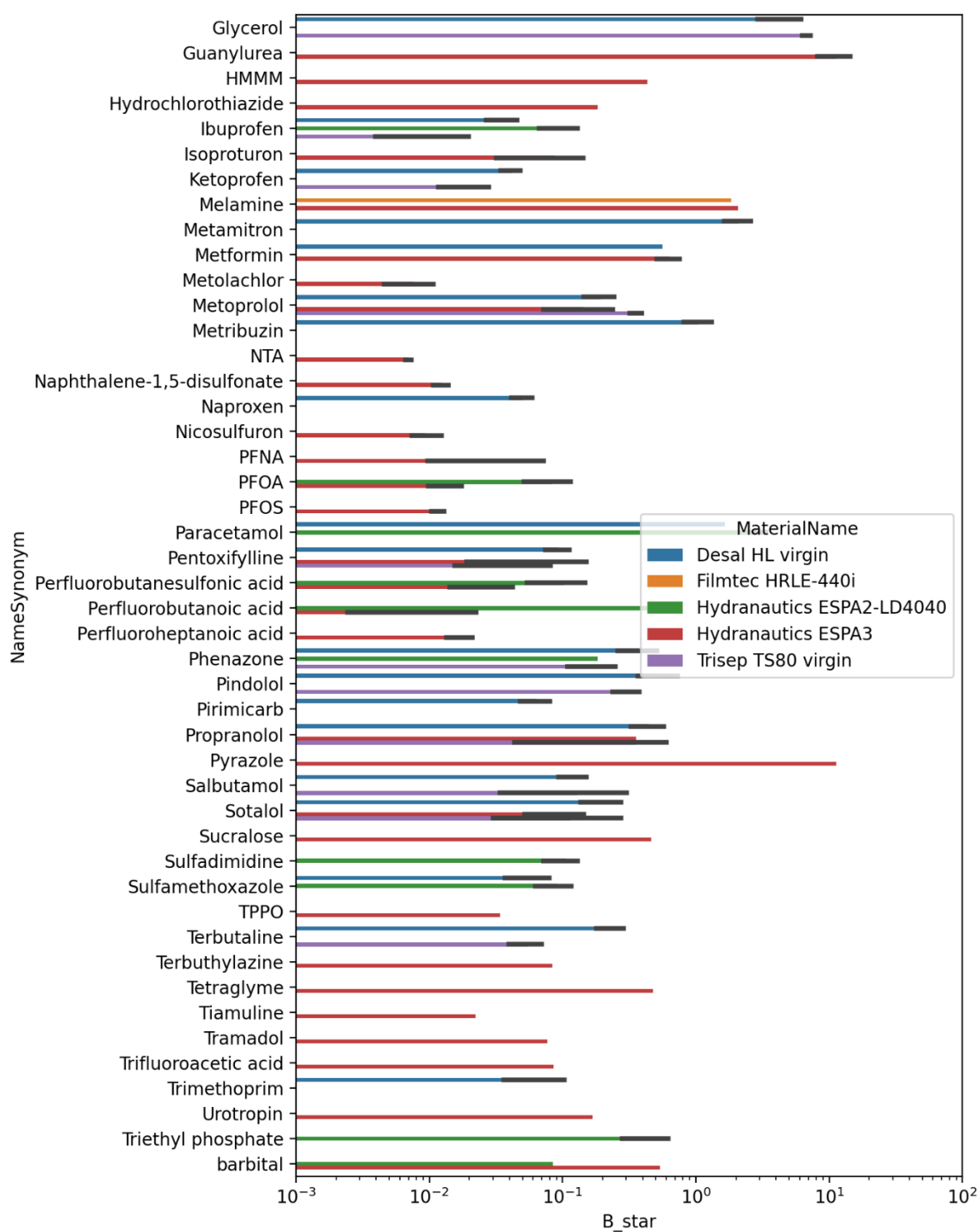
Figuur 6: B-waarden uit diverse meetcampagnes weergegeven voor verschillende stoffen en membranen. De zwarte balkjes geven de onzekerheidsmarge (twee keer de standaarddeviatie) aan.



Figuur 7: B-waarden uit diverse meetcampagnes weergegeven voor verschillende stoffen en membranen. De zwarte balkjes geven de onzekerheidsmarge (twee keer de standaarddeviatie) aan.



Figuur 8: B^* -waarden uit diverse meetcampagnes voor verschillende stoffen en membranen. De zwarte balkjes geven de onzekerheidsmarge (twee keer de standaarddeviatie) aan.



Figuur 9: B^* -waarden uit diverse meetcampagnes voor verschillende stoffen en membranen. De zwarte balkjes geven de onzekerheidsmarge (twee keer de standaarddeviatie) aan.

4.2 Berekenen van QSPRs

Voor de berekende $^{10}\log B^*$ is een QSPR opgesteld.

Er kunnen duizenden verschillende descriptoren van stoffen berekend worden. In deel 1 van deze serie rapporten ((Hofman-Caris, Wols et al. 2020) is een overzicht gegeven van een aantal descriptoren die van belang kunnen zijn voor het gedrag van stoffen in de zuivering, zoals membraanprocessen. Voor dit onderzoek is het programma Mordred gebruikt, om moleculaire descriptoren te berekenen (<https://jcheminf.biomedcentral.com/articles/10.1186/s13321-018-0258-y>). Dit programma kan ruim 1800 twee- en driedimensionale descriptoren berekenen, en is vrij toegankelijk via “GitHub” als web-applicatie of als Python pakket. Het programma is ook in staat om descriptoren te berekenen voor grote moleculen. Er zijn verschillende moleculaire descriptoren beschikbaar. Voorbeelden zijn het aantal koolstofatomen, molmassa, voorspellende waarden voor LogD, eigenschappen berekend op basis van twee- en driedimensionale structuren (zoals geladen partieel oppervlak), en eigenschappen gebaseerd op quantum mechanica, zoals orbitaal-energie van de hoogst bezette moleculaire orbitaal (HOMO, highest occupied molecular orbital) en de laagst onbezette (LUMO, lowest unoccupied molecular orbital).

Nadat met behulp van Mordred de descriptoren waren bepaald, zijn de zogenaamde NaN waarden (niet berekende waarden) verwijderd. Voor sommige stoffen worden niet alle descriptoren berekend. Er is een algoritme gemaakt om in een aantal stappen descriptoren en/of stoffen eruit te halen, waarbij zoveel mogelijk data behouden blijven. Denk bijvoorbeeld aan een beperkt aantal descriptoren dat voor een groot aantal stoffen niet berekend kan worden, waarbij het dan handig is deze specifieke descriptoren te verwijderen. Een ander voorbeeld is een bepaalde stof waarvan veel descriptoren niet berekend kunnen worden, waarbij het handiger is deze specifieke stof niet mee te nemen. Vervolgens is een subselectie gemaakt van de belangrijkste descriptoren met behulp van het *selectfrommodel* (onderdeel van het python pakket ‘*scikit-learn*’).

Met *gridsearchCV* (onderdeel van het python pakket ‘*scikit-learn*’) is vervolgens een QSPR opgesteld. Hiervoor is gebruik gemaakt van kruisvalidatie: de dataset wordt gesplitst in een training- en testset. 75% van de data wordt gebruikt om het model te trainen, en 25% om het te evalueren (hiervoor wordt R^2 bepaald). Voor elke stof in de beide datasets zijn numerieke moleculaire descriptoren berekend. Vervolgens is aan de hand van de trainingset een model gemaakt met behulp van non-lineaire regressietechnieken: *gradient boosting regression* is hiervoor gebruikt. Vervolgens zijn de aldus berekende modellen toegepast op de testset (die dus componenten bevat die niet zijn gebruikt voor het opstellen van het model). Deze procedure is tien keer herhaald. Met *gridsearchCV* kan de beste combinatie van instellingen voor het statistisch model gekozen worden op basis van de hoogste gemiddelde R^2 van de evaluatie. Met deze instellingen is het statistisch model opnieuw getraind met alle data. Dit is dan de QSPR. Op deze manier kun je zien hoe goed de QSPR is voor een dataset die die nog niet gezien heeft (namelijk steeds de 25%), terwijl je wel al de data gebruikt om te trainen. Overigens is het mogelijk de QSPRs verder te trainen met behulp van extra data of een verdere optimalisatie van het statistische model. De ‘echte’ validatie gebeurt vervolgens met de aanvullende experimenten.

De QSPR is getraind met 78 stoffen, en de R^2 van de evaluatie is gelijk aan 0.6. Dit is een redelijke voorspelling.

4.3 Validatie met behulp van experimenten

Het model is gevalideerd met behulp van aanvullende experimenten, die zijn beschreven in hoofdstuk 3. Hiervoor zijn membranen gebruikt met een hoge en lage B waarde (wat betreft B-NaCl), om te zien of het schalen met B-zout goed gaat. Ook een ander type membraan, voor capillaire NF, is gebruikt. De B-factoren voor deze membranen zijn (Tabel 4). De B waarden van de SWM membranen van de leverancier (Tabel 4) wijken af van de B-waarden die zijn gemeten (Tabel 1), wat kan liggen aan variaties in de membraanbatch en aan verschillen in meetomstandigheden en gebruikte zouten. Er is verder niet dieper ingegaan op deze verschillen.

Tabel 4: B-waarden van de drie in dit onderzoek gebruikte membranen.. A_m = membraanoppervlak, D_h = hydraulische diameter, L = lengte membraan

	A_m (m ²)	D_h (mm)	L (m)	# vezels (bij LbL)	B_{zout} (L/m ² /h) volgens fabriek
Hydranautics SWC5	7.43	1.73	1.02		0.077
Hydranautics ESNA1	7.43	1.73	1.02		2.95
LbL NF40	14	0.7	1.537	4144	2.21 (volgens eigen meting)

Met behulp van de QSPR is een B^* berekend, waarvoor aan de hand van de B_{zout} van het membraan vervolgens een B berekend is ($B=B^*B_{zout}$). Deze is gebruikt in bovenstaand model om de retentie te berekenen bij gegeven procescondities. De vergelijking tussen meting en model voor alle drie de typen membranen is weergegeven in Figuur 10 t/m Figuur 12 voor de drie verschillende membranen. In deze figuren zijn naast de gemeten en gemodelleerde waarde ook de gemiddelde waarden van eerdere metingen weergegeven (blauwe balkjes). Dit is slechts weergegeven voor een aantal stoffen, omdat de meeste stoffen niet eerder gemeten zijn. Deze blauwe balkjes geven aan hoe goed of slecht extrapolatie van eerdere metingen (in andere membranen) werkt (zonder tussenkomst van een model). In de meeste gevallen geeft de gemodelleerde waarde een betere voorspelling. Voor een aantal stoffen met een hoge verwijdering (>80%) lijkt het model een overschatting van de verwijdering te geven, maar dat wordt (in elk geval deels) veroorzaakt door de analysegrenzen van die stoffen. Hierdoor kon niet meer dan 80 of 90% verwijdering aangetoond worden, terwijl de verwijdering in werkelijkheid mogelijk wel hoger is geweest.

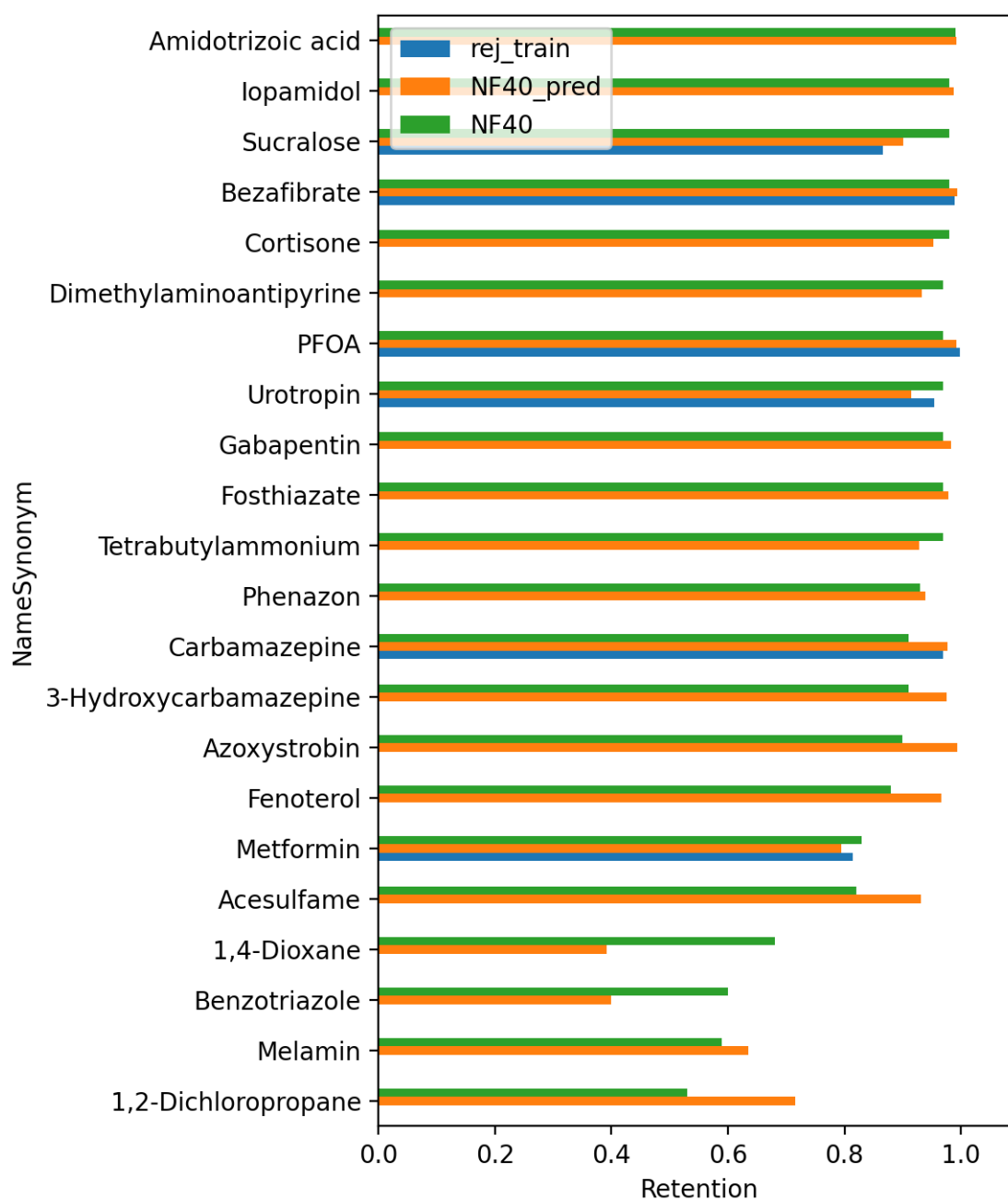
Voor 1,4-dioxaan en benzotriazool is de werkelijke verwijdering bij het NF40 membraan significant (>20%) hoger dan de voorspelde waarde. Bij het ESNA1 membraan wordt ook voor 1,4-dioxaan een significant hogere werkelijke verwijdering waargenomen dan was voorspeld, maar bij benzotriazool is het hier precies andersom. Dit kan niet zijn veroorzaakt door het bereiken van de analysegrenzen, aangezien de verwijdering daarvoor te laag was (<70%). Een mogelijke verklaring is dat de schaling met B_{zout} hier minder goed gaat, omdat deze stoffen niet geladen zijn (bovendien zijn deze membranen meer open, zodat de extrapolatie met B-zout ook sterker is). Bij het SWC5 membraan werd alleen voor erythromycine een afwijking >10% tussen voorspelde en gemeten verwijdering waargenomen. Bij het NF40 membraan bleek het model een hogere verwijdering te voorspellen dan er gemeten was voor acesulfaam, melamine en 1,2-dichloorpropan, maar alleen voor acesulfaam zou dit door het bereiken van de analysegrens veroorzaakt kunnen zijn. Het is niet duidelijk wat de oorzaak is de hogere/lagere verwijdering voor melamine en 1,2-dichloorpropan. Bij het ESNA1 membraan werd ook voor 1,2-dichloorpropan een significant hogere omzetting voorspeld dan in werkelijkheid werd gemeten. Dit was hier ook het geval voor benzotriazool, terwijl voor deze stof bij het NF40- membraan het omgekeerde fenomeen werd waargenomen.

Over het algemeen kan worden gesteld dat het model in verreweg de meeste gevallen een heel goede overeenkomst vertoont met de werkelijke verwijdering van OMV (de afwijking is $\leq 10\%$). Bij het SWC5 membraan

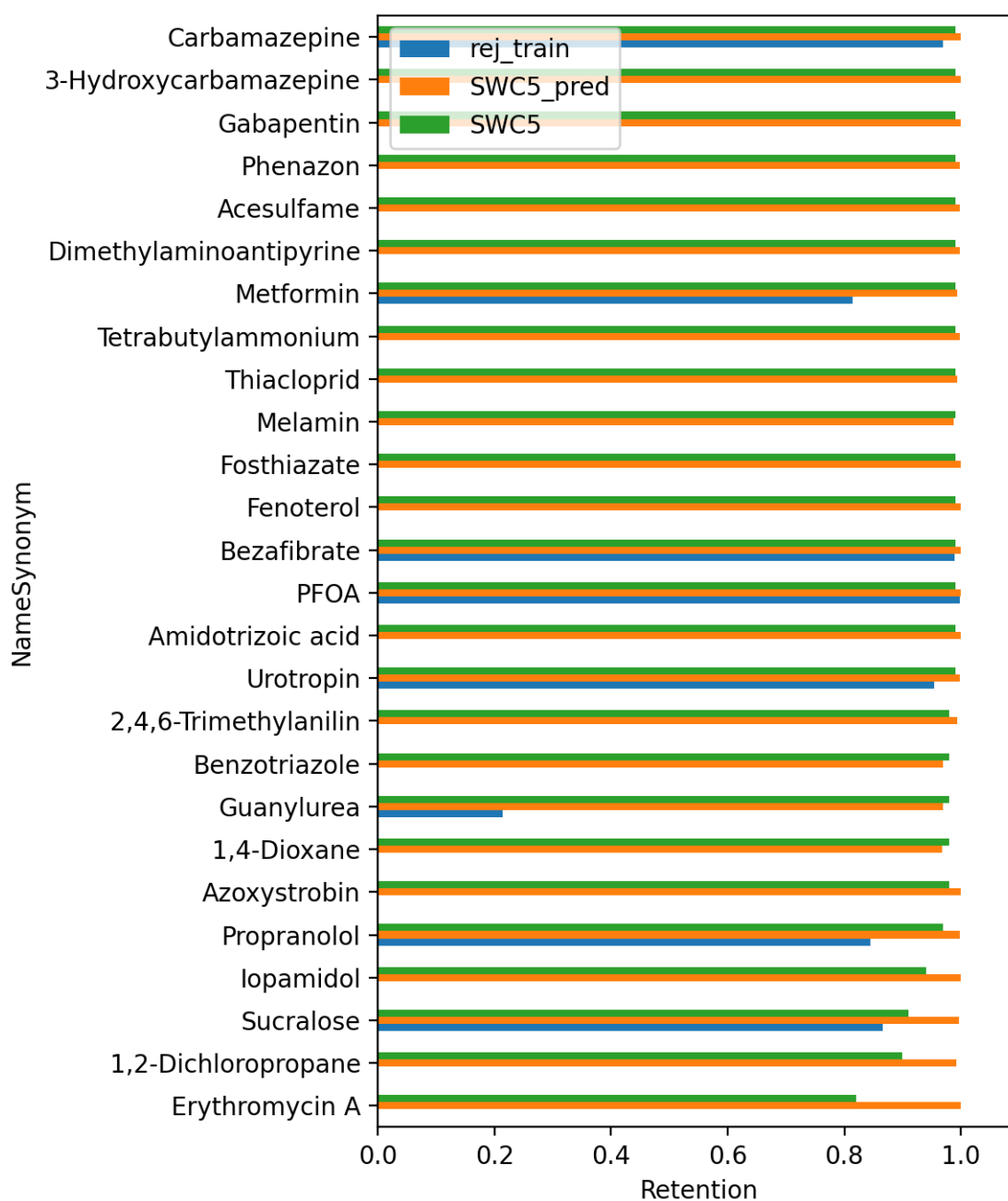
bleek alleen voor erythromycine het model meer dan 10% meer verwijdering te voorspellen dan werd gemeten, maar dit kan verklaard worden doordat bij erythromycine niet meer dan 82% verwijdering in de meting aangetoond kon worden vanwege de analysegrenzen. Bij het ESNA1 membraan werd ook voor erythromycine en dichloropropaan hetzelfde effect waargenomen, terwijl bij 1,4-dioxaan juist een hogere verwijdering werd gemeten dan voorspeld. Alle andere voorspellingen weken minder dan 10% af van de voorspelde waarde. Bij het NF40 membraan waren er vijf stoffen die meer dan 10% afwijking lieten zien: 1,4-dioxaan en benzotriazool gaven een hogere voorspelling dan de werkelijke verwijdering, en bij dichloropropaan, melamine en acesulfaam bleek de werkelijke verwijdering >10% hoger te zijn dan de voorspelde waarde. Aangezien de afwijking overeen lijkt te komen bij dezelfde OMV, zou dit te maken kunnen hebben met de structuur van de OMV in kwestie.

In elk geval kan worden vastgesteld dat het model gebaseerd op een via QSPR ingeschatte waarde voor B over het algemeen goede voorspellingen geeft van de verwijdering voor een brede range aan OMV. Voor een beperkt aantal verbindingen (1,2-chloorpropaan, 1,4-dioxaan en benzotriazool) worden significante verschillen waargenomen tussen experimentele en voorspelde verwijdering, maar hoe groot en in welke richting de afwijking is hangt sterk af van het type membraan dat is gebruikt. Dit kan worden verklaard uit het feit dat de membraanstructuur en soms ook het membraanmateriaal verschillend is, wat tot een andere interactie met een OMV leidt.

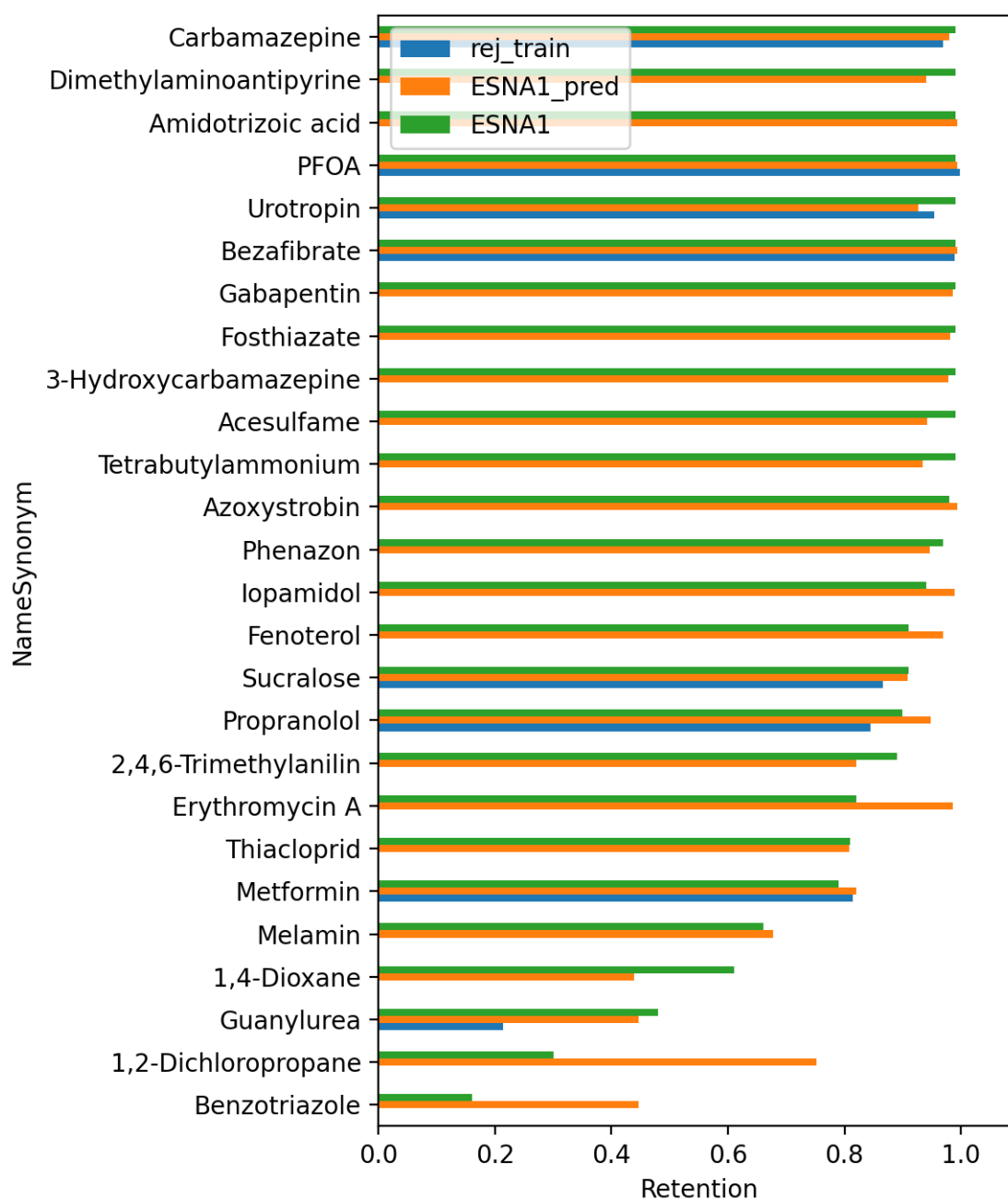
Het valt op dat de waarden van SWC5 en ESNA1 die de fabrikant opgeeft significant afwijken van de gemeten waarden: $0,018 \pm 0,002$ en $0,622 \pm 0,08$ Mg of $0,023 \pm 0,001$ en $4.55 \pm 0,35$ NaCl. Wellicht zijn de waarden door de fabrikant onder andere omstandigheden bepaald.



Figuur 10: Experimentele versus voorspelde verwijdering voor LBL membraan NF40. De groene balkjes geven de gemeten verwijdering weer, de oranje de voorspelde waarden voor de verwijdering. De blauwe balkjes geven de gemiddelde retentie van de trainingsdata die zijn gebruikt (dat zijn metingen in andere membranen, daar is niet voor gecorrigeerd).



Figuur 11: Experimentele versus voorspelde verwijdering voor het SWC5 membraan. De groene balkjes geven de gemeten verwijdering weer, de oranje de voorspelde waarden voor de verwijdering. De blauwe balkjes geven de gemiddelde retentie van de trainingsdata die zijn gebruikt (dat zijn metingen in andere membranen, daar is niet voor gecorrigeerd).



Figuur 12: Experimentele versus voorspelde verwijdering voor het ESNA1 membraan. De groene balkjes geven de gemeten verwijdering weer, de oranje de voorspelde waarden voor de verwijdering. De blauwe balkjes geven de gemiddelde retentie van de trainingsdata die zijn gebruikt (dat zijn metingen in andere membranen, daar is niet voor gecorrigeerd).

5 Conclusies en aanbevelingen

5.1 Conclusies

Het membraanmodel uit AquaPriori is in dit project verder uitgewerkt. Er zijn QSPRs opgesteld om de B-waarden van membranen voor bepaalde stoffen in te schatten. Het model is gevalideerd voor enkele typen membranen die buiten de range vallen van de membranen die voor het trainen van het model zijn gebruikt (een dichter membraan, en open membraan en een layer-by-layer membraan). De overeenkomst tussen met behulp van het model voorspelde en gemeten verwijdering van de stoffen is over het algemeen goed (<10% afwijking), ook voor stoffen die niet voorkwamen in de set trainingsdata en ondanks de verschillen in structuur van de membranen. Dit geldt voor alle drie de typen membranen die in deze studie zijn meegenomen: de beide spiraalgewonden models ESNA1 (NF) en SWC5 (RO), en het capillaire NF40 membraan.

5.2 Aanbevelingen

Het zou goed zijn ook de elektrische lading van stoffen mee te nemen in de modellering, vooral voor capillaire NF membranen. Mogelijk kunnen hiervoor onderdelen uit het model beschreven in een recente paper van Biesheuvel et al. (2020) gebruikt worden.

Er kunnen verschillende zouten worden gebruikt voor het vaststellen van een B-waarde. Tot nu toe is voor de modellering NaCl gebruikt, maar er zijn nu ook data beschikbaar voor MgSO_4 . Deze zouden ook getest moeten worden om te zien of betere voorspellingen mogelijk zijn voor bepaalde OMV. Het is ook interessant om de verschillen om OMV-retentie voor verschillende membranen te kunnen begrijpen, om op die manier de keuze voor een bepaald type membraan in de zuivering te kunnen optimaliseren.

Om de brede toepasbaarheid van het model te kunnen toetsen, zou het goed zijn ook andere LBL-membranen (bijvoorbeeld met een MWCO van 800 Da (NF80)) te testen, en deze membranen ook te testen op hogere recoveries. Dit zijn meer open membranen, waardoor het scheidingsmechanisme iets anders wordt en de ladingscomponent een belangrijker rol gaat spelen. Hiermee kunnen de grenzen van het model getest worden.

Hiervoor is het nodig om ook de "feed en bleed module" (F+B) verder uit te werken in het model. F+B heeft namelijk een andere invloed op de retentie, omdat het membraan afhankelijk van de recovery in contact is met een hogere concentratie voedingswater.

Invloed van vervuiling op retentie is nog een interessant maar complex vraagstuk. Hierbij zou gekeken moeten worden naar de invloed van procesparameters (druk, langsstroming,...) op de retentie.

6 Referenties

- Albergamo, V., B. Blankert, E. R. Cornelissen, B. Hofs, W. J. Knibbe, W. van der Meer and P. de Voogt (2019). "Removal of polar organic micropollutants by pilot-scale reverse osmosis drinking water treatment." *Water Research* 148: 535-545.
- Baransi-Karkaby, K., M. Bass and V. Freger (2019). "In situ modification of reverse osmosis membrane elements for enhanced removal of multiple micropollutants." *Membranes* 9(2).
- Bertelkamp, C., A. M. Brunner, M. Dingemans, C. J. Houtman, A. Kolkman, W. Siegers, K. Arondeus, D. J. H. Harmsen and B. A. Wols (2020). DPWE Robuustheid - Uitvoering doseerproeven 2017/2018, BTO2019.040, KWR Water Research Institute, Nieuwegein.
- Cornelissen, E. R., J. Verdouw, A. J. Gijsbertsen-Abrahamse and J. A. M. H. Hofman (2005). "A nanofiltration retention model for trace contaminants in drinking water sources." *Desalination* 178(1-3 SPEC. ISS.): 179-192.
- Da Costa, A.R., Fane, A.G. and Wiley, D.E. (1994) Spacer characterization and pressure drop modelling in spacer-filled channels for ultrafiltration. *Journal of Membrane Science* 87(1-2), 79-98.
- Haaksman, V.A., Siddiqui, A., Schellenberg, C., Kidwell, J., Vrouwenvelder, J.S. and Picioreanu, C. (2017) Characterization of feed channel spacer performance using geometries obtained by X-ray computed tomography. *Journal of Membrane Science* 522, 124-139.
- Hayduk, H., and Laudie, W., (1974). Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions. *AIChE Journal* 20 (3):611-615.
- Hofman-Caris, C. H. M., C. M. De Jongh, B. A. Wols, E. R. Cornelissen and T. L. ter Laak (2013). Dealing with pharmaceuticals in drinking water production, Dealing with pharmaceuticals in drinking water production, KWR Water Research Institute, Nieuwegein.
- Hofman-Caris, C. H. M. and B. A. Wols (2020). Voorspelling en validatie van de verwijdering van organische microverontreinigingen uit water; deel 2: oxidatieve processen, BTO 2020.063, KWR Water Research Institute, Nieuwegein, The Netherlands.
- Hofman-Caris, C. H. M., B. A. Wols, D. Vries, M. Korevaar and W. Siegers (2020). Voorspelling en validatie van de verwijdering van organische microverontreinigingen uit water; deel 1: stofselectie, BTO 2020.056, KWR Water Research Institute, Nieuwegein.
- Hofman, J. A. M. H., A. J. Gijsbertsen-Abrahamse and E. Cornelissen (2007). Nanofiltration retention models for organic contaminants, Kiwa Water Research and Awwa Research Foundation, Nieuwegein, The Netherlands.
- Hofs, B., P. K. Baggelaar, D. J. H. Harmsen and W. G. Siegers (2014). Robuustheid zuiveringen DPW 2012-2013; zomer en winter, KWR 2014.022, KWR Water Research Institute, Nieuwegein.
- Huiting, H., de Koning, M. and E. F. Beerendonk (1999). Normalisatie van gegevens bij nanofiltratie en omgekeerde osmose, KIWA Onderzoek en Advies, Nieuwegein.
- Kimura, K., G. Amy, J. E. Drewes, T. Heberer, T. U. Kim and Y. Watanabe (2003). "Rejection of organic micropollutants (disinfection by-products, endocrine disrupting compounds, and pharmaceutically active compounds) by NF/RO membranes." *Journal of Membrane Science* 227(1-2): 113-121.
- Schock, G. and A. Miquel (1987). "Mass transfer and pressure loss in spiral wound modules." *Desalination* 64(C): 339-352.
- La Scalea, M., Souza Menezes, C.M., Ferreira E.I. (2005), Molecular volume calculation using AM1 semi-empirical method toward diffusion coefficients and electrophoretic mobility estimates in aqueous solution, *Journal of molecular structure: THEOCHEM* 730: 111-120.
- Mulder, M. (1996) Basic principles of membrane technology, Springer Netherlands, Dordrecht, The Netherlands
- Prasad, R. and Sirkar, K.K. (1990) Hollow fiber solvent extraction: Performances and design. *Journal of Membrane Science* 50(2), 153-175.
- Schwarzenbach, R. P., B. I. Escher, K. Fenner, T. B. Hofstetter, C. A. Johnson, U. Von Gunten and B. Wehrli (2006). "The challenge of micropollutants in aquatic systems." *Science* 313(5790): 1072-1077.
- Spiegler, K. S. and O. Kedem (1966). "Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes." *Desalination* 1(4): 311-326.
- Taylor, J. S., J. A. M. H. Hofman, S. J. Duranceau, J. C. Kruithof and J. C. Schippers (1994). "Simplified modelling of diffusion-controlled membrane systems." *Aqua* 43(5): 238-245.

- Tran, T., B. Bolto, S. Gray, M. Hoang and E. Ostarcevic (2007). "An autopsy study of a fouled reverse osmosis membrane element used in a brackish water treatment plant." *Water Research* **41**(17): 3915-3923.
- van der Meer, W. G. J. (2003). *Mathematical modelling of NF and RO membrane filtration plants and modules*. PhD, Delft University of Technology.
- Verliefde, A. R. D. (2008). *Rejection of organic micropollutants by high pressure membranes (NF/RO)*. PhD, Delft University of Technology.
- Verliefde, A. R. D., E. R. Cornelissen, S. G. J. Heijman, E. M. V. Hoek, G. L. Amy, B. Van Der Bruggen and J. C. Van Dijk (2009). "Influence of solute-membrane affinity on rejection of uncharged organic solutes by nanofiltration membranes." *Environmental Science and Technology* **43**(7): 2400-2406.
- Verliefde, A. R. D., E. R. Cornelissen, S. G. J. Heijman, I. Petrinic, T. Luxbacher, G. L. Amy, B. Van der Bruggen and J. C. van Dijk (2009). "Influence of membrane fouling by (pretreated) surface water on rejection of pharmaceutically active compounds (PhACs) by nanofiltration membranes." *Journal of Membrane Science* **330**(1-2): 90-103.
- Verliefde, A. R. D., E. R. Cornelissen, S. G. J. Heijman, J. Q. J. C. Verberk, G. L. Amy, B. Van Der Bruggen and J. C. Van Dijk (2008). "The role of electrostatic interactions on the rejection of organic solutes in aqueous solutions with nanofiltration." *Journal of Membrane Science* **322**(1): 52-66.
- Verliefde, A. R. D., E. R. Cornelissen, S. G. J. Heijman, J. Q. J. C. Verberk, G. L. Amy, B. Van der Bruggen and J. C. van Dijk (2009). "Construction and validation of a full-scale model for rejection of organic micropollutants by NF membranes." *Journal of Membrane Science* **339**(1-2): 10-20.
- Verliefde, A. R. D., S. G. J. Heijman, E. R. Cornelissen, G. Amy, B. Van der Bruggen and J. C. van Dijk (2007). "Influence of electrostatic interactions on the rejection with NF and assessment of the removal efficiency during NF/GAC treatment of pharmaceutically active compounds in surface water." *Water Research* **41**(15): 3227-3240.
- Verliefde, A. R. D., S. G. J. Heijman, E. R. Cornelissen, G. L. Amy, B. Van Der Bruggen and J. C. Van Dijk (2008). "Rejection of trace organic pollutants with high pressure membranes (NF/RO)." *Environmental Progress* **27**(2): 180-188.
- Vries, D., B. A. Wols and P. De Voogt (2013). "Removal efficiency calculated beforehand: QSAR enabled predictions for nanofiltration and advanced oxidation." *Water Science and Technology: Water Supply* **13**(6): 1425-1436.
- Vries, D., B. A. Wols, M. Korevaar and E. Vonk (2017). AquaPriori: a priori het verwijderingsrendement bepalen, KWR Watercycle Research Institute, Nieuwegein.
- Vries, D., B. A. Wols, M. Korevaar and E. Vonk (2017). Methodiek en eerste applicatie voor de voorspelling van de verwijdering van organische microverontreinigingen in omgekeerde osmose en actiefekoolfiltratie KWR 2017.027, KWR Water Research Institute, Nieuwegein, The Netherlands.
- Wickramasinghe, S.R., Semmens, M.J. and Cussler, E.L. (1992) Mass transfer in various hollow fiber geometries. *Journal of Membrane Science* **69**(3), 235-250.
- Wijmans, J.G. and Baker, R.W. (1995) The solution-diffusion model: a review. *Journal of Membrane Science* **107**(1-2), 1-21.
- Wols, B. A. and D. Vries (2012). "On a QSAR approach for the prediction of priority compound degradation by water treatment processes." *Water Science and Technology* **66**(7): 1446-1453.
- Yangali-Quintanilla, V., A. Verliefde, T. U. Kim, A. Sadmani, M. Kennedy and G. Amy (2009). "Artificial neural network models based on QSAR for predicting rejection of neutral organic compounds by polyamide nanofiltration and reverse osmosis membranes." *Journal of Membrane Science* **342**(1-2): 251-262.

I Berekening van A en B

De doorlaatbaarheidsconstanten voor water en opgeloste stof (respectievelijk A en B) worden veel toegepast om membrane te karakteriseren en vergelijken. De volgende formules zijn gebruikt voor de berekening van A en B en voor correcties voor het fenomeen van concentratie polarisatie (Mulder 1996, Wijmans and Baker 1995).

$$J_W = A(\Delta P - \Delta \pi) \quad [15]$$

$$J_S = B(C_m - C_p) \quad [16]$$

$$\frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} = \frac{\frac{R_{real}}{1 - R_{real}}}{\frac{R_{obs}}{1 - R_{obs}}} = \exp\left(\frac{J_W}{k}\right) \quad [17]$$

$$B = \frac{J_W(1 - R_{obs})}{R_{obs} \exp\left(\frac{J_W}{k}\right)} \quad [18]$$

Hierin zijn J_W en J_S het debiet van water en opgeloste stof (m/s). ΔP staat voor het toegepaste drukverschil, en $\Delta \pi$ voor het verschil in osmotische druk, C_p , C_b en C_m zijn de concentraties van de opgeloste stof in respectievelijk het permeaat, het voedingswater en op het membraanoppervlak. R_{obs} verwijst naar de waargenomen verwijdering ("rejection"), en R_{real} naar de werkelijke verwijdering³.

De stofoverdrachtscoëfficiënt k kan worden berekend uit het Sherwood (Sh), Reynolds (Re) en Schmidt (Sc) getal. Bij spiraalgewonden membranen zijn formules [19] en [20] gebruikt (Da Costa et al. 1994):

$$Sh = k d_H / D = 0,664 k_{dc} Re^{0,5} Sc^{0,33} \left(\frac{2 d_H}{l_m} \right) \quad [19]$$

$$k_{dc} = 1,654 \left(\frac{d_f}{h} \right)^{-0,039} \varepsilon^{0,75} \left(\frac{\sin(\theta)}{2} \right)^{0,086} \quad [20]$$

d_H is de hydraulische diameter en D is de diffusiecoëfficiënt. De correctiefactor k_{dc} wordt bepaald door de geometrische eigenschappen van de spacer, zoals de porositeit (ε), de diameter van het spacer filament (d_f), de hoek tussen de spacer filamenten (θ), de mesh grootte (l_m) en de hoogte van het kanaal (h). De eigenschappen van de spacer zijn verkregen uit CT-scans van Haaksman et al. (2017).

Voor holle vezelmembranen kan de benadering van L  v  que worden gebruikt, die geldig is als de stofoverdrachts randvoorwaarden aanzienlijk kleiner zijn dan de straal van de vezels of als $Gf > 4$ (Prasad and Sirkar 1990, Wickramasinghe et al. 1992):

$$Sh = 1,64 Gr^{0,33} \quad Gr > 4 \quad [21]$$

$$Gr = \frac{d_H}{L} Re Sc = \frac{d_H^2 u}{LD} \quad [22]$$

³ De waargenomen verwijdering is gebaseerd op de voedingsconcentratie, de werkelijke verwijdering is gebaseerd op de concentratie aan het membraanoppervlak ten gevolge van concentratiepolarisatie.

Hierin is Gr het Graetz getal, u de snelheid in de buizen en L de lengte van de buizen. Merk op dat de Sherwoodvergelijking in [21] een functie is van L . In dit geval was $Gr = 280$, en dit valt binnen de range van de L  v  que benadering.

Diffusieco  ffici  nten zijn geschat op basis van het werk van Lobo [36] in het geval van de zouten. Diffusieco  ffici  nten voor de OMV zijn gehaald uit ARChem SPARC software (ARChem, US). De diffusieco  ffici  nt van tetrabutylammonium was echter niet beschikbaar, en daarom is de verwijdering van deze stof niet gecorrigeerd voor concentratiepolarisatie.

II Meetdata membranen

Tabel 5: meetdata verwijdering OMV met verschillende membranen

OMV	Verwijdering			
	NF40	NF40 duplo	ESNA1	SWC5
1,4-Dioxaan	0.686	0.682	0.614	>0.978
Guanylurea			0.485	0.983
1,2-Dichloorpropan		0.528	0.303	>0.900
Benzotriazool	0.595	0.601	0.165	0.9754
Melamine	0.590	0.588	0.658	>0.989
Metformine	>0.813	0.845	0.786	>0.990
2,4,6-Trimethylaniline			0.887	>0.977
Urotropine	0.973	0.962	>0.989	>0.989
Gabapentine	0.9716 19	0.962157	>0.989	>0.989
Fenazon	0.937	0.924	0.968	>0.989
Acesulfaam	0.833	0.806	>0.989	>0.989
Dimethylaminoantipyrine	0.979	0.963	>0.985	>0.985
Carbamazepine	0.911	0.899	>0.989	>0.989
Tetrabutylammonium	0.976	0.966	>0.990	>0.990
Thiacloprid			0.806	>0.987
3-Hydroxycarbamazepine	0.910	0.899	>0.989	>0.989
Propranolol			0.899	>0.975
Fosthiazaat	0.975	0.966	>0.989	>0.989
Fenoterol	>0.885	>0.879	0.912	>0.985
Cortison	0.978		>0.378	>0.378
Bezafibraat	0.982	0.9722	>0.986	>0.986
Sucralose	>0.998	>0.963	>0.915	>0.915
Azoxystrobin	>0.897	>0.672	>0.976	>0.975
PFOA	0.973	0.969	>0.986	>0.986
Amidotrizoïne zuur	0.993	0.982	>0.993	>0.993
Erythromycine A			>0.818	>0.818
Iopamidol	>0.982	0.976	>0.943	>0.943