

# Verwijdering van natuurlijk organisch materiaal fracties door anionwisseling

*Anke Grefte en Luuk Rietveld (TU Delft), Marco Dignum (Waternet), Emile Cornelissen (KWR)*

**Natuurlijk organisch materiaal is een bron voor nagroei (biofilm) in waterleidingen. Gangbare analyses maken niet duidelijk welke organische verbindingen in het water als substraat voor bacteriën kunnen dienen, en hoe de zuiveringstechnieken erop inwerken. TU Delft en Waternet combineerden een manier om natuurlijk organisch materiaal te karakteriseren (vloeistofchromatografie) met een techniek om bepaalde fracties selectief te verwijderen (anionenuitwisseling). De methode vermindert de kans op nagroei, maakt de waterzuivering efficiënter en is kosteneffectief.**

## **NOM in drinkwater**

Natuurlijk organisch materiaal (NOM) is een bron van voedingsstoffen voor bacteriën in het drinkwaterdistributiesysteem en kan zorgen voor nagroei. Vooral kleine organische zuren, die een onderdeel vormen van NOM, kunnen zorgen voor bacteriële activiteit waardoor biofilmvorming in leidingen kan optreden. Microbiële nagroei kan de smaak en geur van het drinkwater verslechteren en het kan zelfs mogelijk leiden tot gevaren voor de gezondheid. De biologische stabiliteit van het geproduceerde water wordt negatief beïnvloed door de aanwezigheid van specifieke NOM-fracties, daarom moeten deze uit het water worden verwijderd. Aanvullend op bestaande zuiveringsstappen kunnen anionuitwisselingsharsen (AIX) een rol spelen bij het voorkomen van de vorming van kleine NOM-fracties en/of specifieke NOM-fracties verwijderen. Echter, de precieze mechanismen zijn (nog) niet bekend en daarom is het belangrijk om meer te weten over NOM-fracties, en om hun gedrag in drinkwaterzuivering te begrijpen. Het onderzoek 'Doorbraak in biologische stabiliteit van drinkwater' wilde de volgende vraag beantwoorden: hoe kan aanvullende verwijdering van specifieke NOM-fracties door anionwisseling de zuiveringsprocessen en de biologische stabiliteit van het geproduceerde drinkwater verbeteren? Het volledige onderzoek is te vinden in [1].

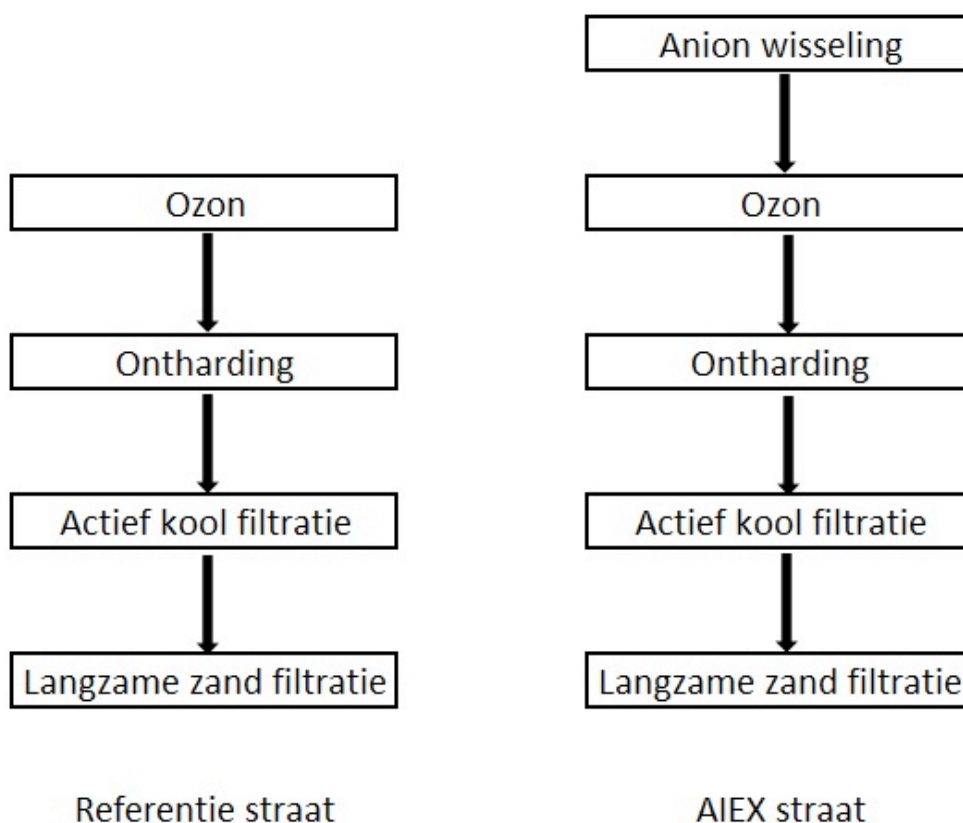
In dit onderzoek werd vloeistofchromatografie met organische koolstofdetectie (LC-OCD) gebruikt als NOM-karakteriseringsmethode, AIX werd gebruikt om NOM uit het water te verwijderen. Het onderzoek werd uitgevoerd op de proefinstallatie van drinkwaterproductielocatie Weesperkarspel van Waternet. LC-OCD geeft inzicht in de samenstelling van het NOM, zonder de precieze aard ervan te bepalen. Met behulp van FIFFIKUS-software worden de volgende NOM-fracties door LC-OCD onderscheiden: biopolymeren (BP), humusverbindingen (HS), building blocks (BB) (natuurlijke afbraakproducten van humusverbindingen), zuren met een laag molecuulgewicht (LMW-zuren) en neutrale componenten.

Het door Weesperkarspel ingenomen water is voorgezuiverd in Loenderveen door coagulatie, zelfreiniging en snelle zandfiltratie. en heeft een organische koolstofconcentratie (DOC) van ongeveer 6 mg C/l, dat een bron kan vormen voor nagroei in waterleidingen.

### NOM-verwijdering door AIX in proefinstallatie Weesperkarspel

Omdat de humus- en organische zuren in NOM negatief geladen zijn is AIX een veelbelovende methode voor NOM verwijdering.

De proefinstallatie van Weesperkarspel bestaat uit twee zuiveringsstraten met de volgende zuiveringsstappen: ozonisatie, ontharding, actiefkoolfiltratie en langzame zandfiltratie. Voor dit onderzoek hebben we in de proefinstallatie één van de zuiveringsstraten uitgebreid met gefluïdiseerd bed AIX kolommen (afbeelding 1) De AIX-zuiveringsstap kon water produceren met verschillende NOM-concentraties en -samenstellingen. Deze verschillende kwaliteiten water hebben we gebruikt voor het onderzoek naar NOM-fracties, naar de verwijdering van deze fracties en het effect op de vorming van kleine organische zuren. Het onderzoek bestond uit laboratoriumonderzoek, proefinstallatieonderzoek, modellering en bureaustudie (berekeningen).



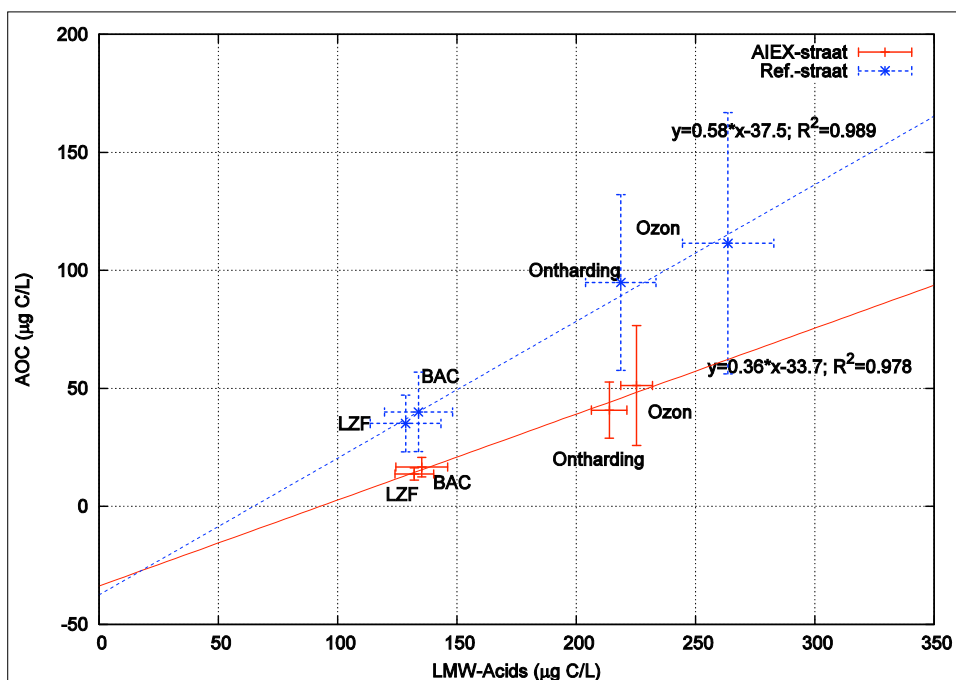
*Afbeelding 1. Opzet van de zuiveringsstraten in de pilot plant van Weesperkarspel*

### Bepaling van LMW-zuren met FIFIKUS-software, en relatie met AOC

Als eerste hebben we de bepaling van de concentratie kleine zuren, gemeten met LC-OCD, met de FIFIKUS-software onderzocht. Voor dit onderzoek zijn drie soorten water met verschillende NOM-composities gebruikt. De proefinstallatie werd gebruikt om data te verzamelen van LMW-zuren en van assimileerbaar organisch koolstofconcentraties (AOC), die beide indicaties zijn voor potentiële biologische groei in leidingen. Tevens werd de relatie tussen concentraties van

AOC en LMW-zuren onderzocht, omdat LMW-zuren en AOC beide uit kleine organische koolstofmoleculen bestaan. FIFFIKUS heeft de optie om LMW-zuren te berekenen met of zonder correctie voor LMW-humuszuren. Uit dit onderzoek kan worden geconcludeerd dat voor het betrouwbaar berekenen van de concentratie van LMW-zuren de correctie voor LMW-HS van FIFFIKUS beter niet kan worden gebruikt.

Met de individuele AOC- en LC-OCD-metingen konden we aantonen dat AOC een mengsel is van verschillende fracties organische stof en dat dit mengsel verschilt per type water. De resultaten toonden echter ook een lineair verband tussen de concentratie van LMW-zuren, bepaald door LC-OCD zonder correctie voor LMW-HS, en de AOC-concentratie. Deze relatie was waterspecifiek en gold alleen voor gemiddelde AOC-concentraties (afbeelding 2). Dus: concentraties van LMW-zuren bepaald met LC-OCD kunnen AOC-bepalingen niet vervangen, maar beide metingen zijn wel aan elkaar gerelateerd.



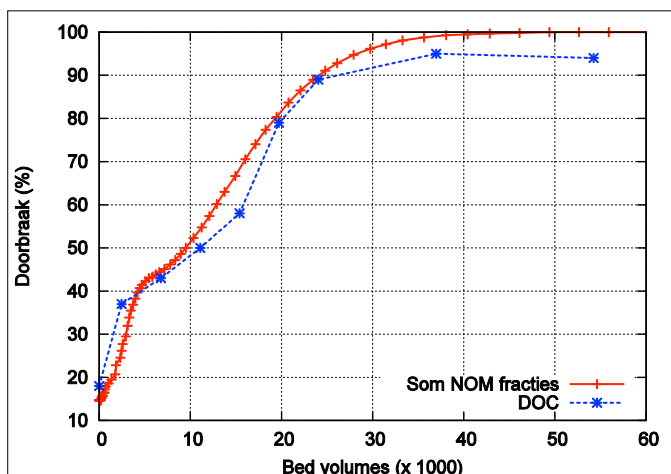
Afbeelding 2. Relatie tussen LMW-zuren en AOC

### Voorspellen van NOM doorbraak in AIEX

We hebben een multi-componentenmodel geformuleerd om het verwijderen van verschillende NOM-fracties door AIEX te voorspellen. Met batch-experimenten zijn de Freundlich- en kinetische parameters voor DOC-verwijdering bepaald. Gegevens van de AIEX-kolom in de proefinstallatie zijn verzameld en de doorbraak van verschillende NOM-fracties, zoals bepaald met LC-OCD, is gemeten. NOM-doorbraak hebben we gemodelleerd met behulp van een algemene advection-dispersie-vergelijking voor stoftransport. De Freundlich-isotherm beschrijft de evenwichtsadsorptie van de NOM-fracties op het AIEX-hars, en het LDF-model (*linear driving force*) werd gebruikt om massaoverdracht naar de hars te beschrijven.

Doorbraak van DOC kon niet worden beschreven door het gebruikte 1-component-adsorptiemodel. Daarom hebben we een 5-componentenmodel gemaakt, bestaande uit de

fracties gemeten met LC-OCD. Het bleek dat de belangrijkste NOM-fractie in Weesperkarspel-water HS was (60 %). HS had ook de hoogste affiniteit voor dit hars, wat bleek uit de hogere Freundlich K-waarde voor HS vergeleken met de andere NOM-fracties. Door de vijf gemodelleerde doorbraakkrommen op te tellen werd de doorbraak van DOC voorspeld. Afbeelding 3 geeft de sommatie weer van de gemodelleerde doorbraakcurves van de verschillende NOM-fracties samen met de gemeten doorbraakcurve voor DOC. De gemodelleerde doorbraakcurve komt goed overeen met de gemeten curve.



**Afbeelding 3. Sommatie van de gemodelleerde doorbraakcurves van de verschillende NOM-fracties en de gemeten doorbraakcurve voor DOC**

### Positie van AIEX in de zuiveringstraat

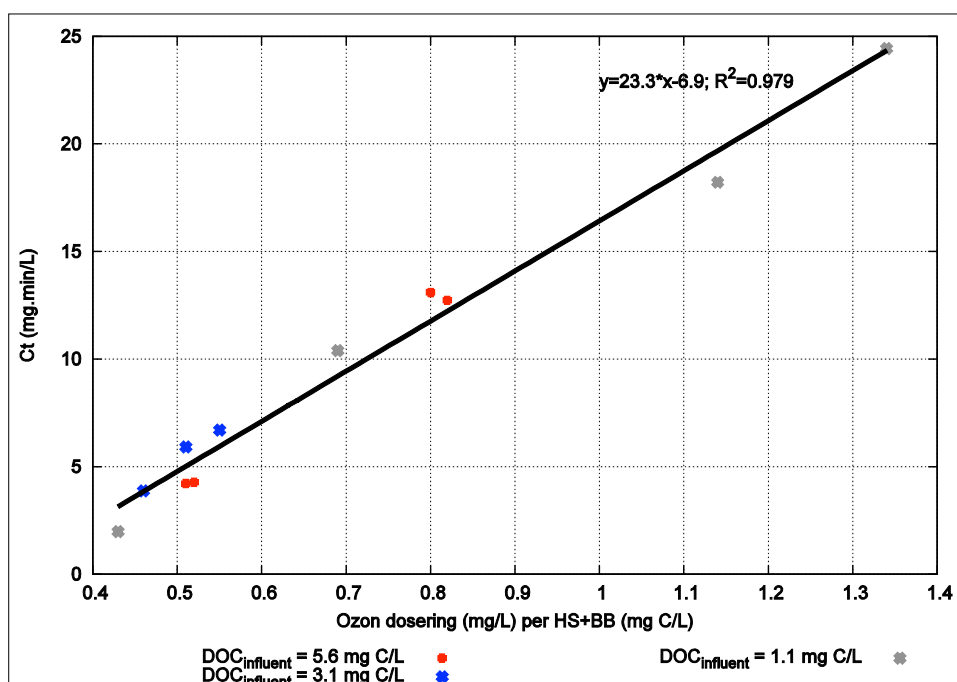
De beste positie van AIEX in de zuiveringsstraat hebben we bepaald op basis van waterkwaliteit en kosten. Hiervoor werden de voorzuivering bij Loenderveen en productielocatie Weesperkarspel van Waternet gebruikt als *case study*. De experimentele resultaten van eerder genoemde zuiveringsstraat op Weesperkarspel, waarin gefluïdiseerd bed AIEX kolommen waren opgesteld vóór ozonisatie (afbeelding 1), werden gecombineerd met een vergelijkende bureaustudie van verschillende posities van AIEX in de zuiveringsstraat (AIEX gepositioneerd vóór coagulatie, vóór ozonisatie of na langzame zandfiltratie) en twee AIEX configuraties (MIEX® en gefluïdiseerd bed AIEX (FIX)). De operationele kosten werden verondersteld rechtstreeks afhankelijk te zijn van het NOM-verwijderingspercentage, wat het verschil bepaalde tussen de AIEX-posities.

De totale kosten voor AIEX op de drie posities in de zuiveringsstraat van Loenderveen en Weesperkarspel waren ongeveer gelijk, maar de besparingen op volgende zuiveringsstappen zorgden voor een kostenreductie voor de AIEX-posities vóór coagulatie en vóór ozonisatie in vergelijking met AIEX gepositioneerd na langzame zandfiltratie.

We hebben de verandering van de NOM-samenstelling door ozonisatie onderzocht, alsmede het effect van de NOM-samenstelling en ozon dosis op het ozongebruik, de desinfectiecapaciteit en bromaatvorming. Het streven is om het ozongebruik voor desinfectie zo laag

mogelijk te houden, om zo min mogelijk van het mogelijk kankerverwerkende bijproduct bromaat te produceren.

Voor dit onderdeel van het onderzoek werden drie waterkwaliteiten met verschillende DOC-concentraties en NOM-samenstellingen gebruikt, die verkregen waren na verschillende looptijden van de anionenwisselaar. Er is aangetoond dat de reactie van ozon op NOM varieert met de NOM-samenstelling. Ozonisatie van water met voornamelijk humusverbindingen (HS) veroorzaakt een toename van NOM fracties met laag molecuulgewicht (LMW), als gevolg van de afbraak van NOM met een hoog molecuul gewicht (HMW-NOM). Nadat HS (deels) waren verwijderd door AIEX veroorzaakte ozonisatie een stijging van de HMW-NOM en nam de LMW-NOM af. Vooral HS en BB reageren met ozon, wat resulteert in een lineair verband tussen ozondosering per het totaal aan HS-en BB concentraties en de desinfectiecapaciteit (afbeelding 4) en de bromaatvorming. Resultaten toonden aan dat voor dezelfde ozondosering per DOC, er meer ozon verbruikt werd, er minder bromaat gevormd werd en er een lagere desinfectiecapaciteit werd bereikt voor het water dat voornamelijk uit humuszuren bestond, dan voor water waar de humuszuren gedeeltelijk waren verwijderd. Daarom moet voor het ozonizeren van drinkwater niet alleen de DOC-concentratie bekend zijn, maar ook de concentraties van de HS- en BB-fracties zoals bepaald met LC-OCD.

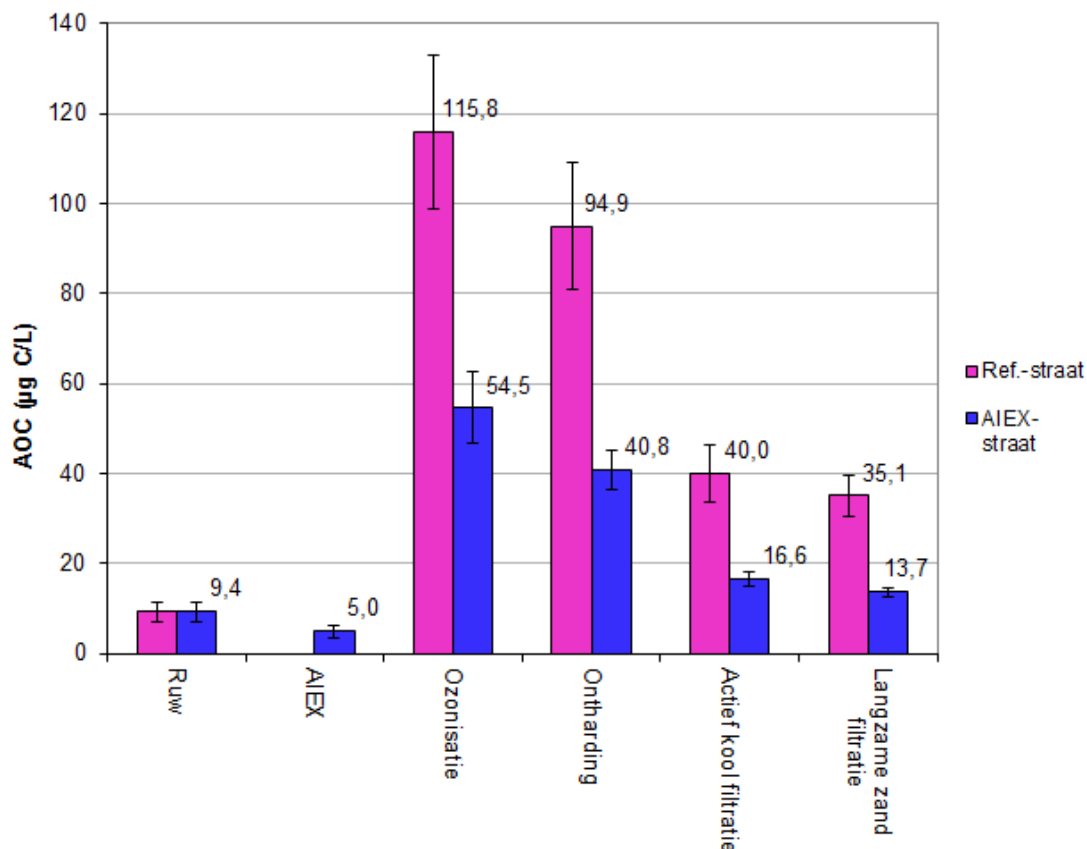


**Afbeelding 4:** Ozondosering per de som van HS- en BB-concentratie tegen de berekende desinfectiecapaciteit (Ct-waardes)

#### Effect van NOM-verwijdering op biologische stabiliteit

Om het effect van NOM-verwijdering door AIEX op de biologische stabiliteit van drinkwater te meten hebben we twee zuiveringsstraten vergeleken (afbeelding 1). AIEX werd gebruikt als voorbehandeling in één van de zuiveringsstraten en verwijderde 50% van DOC, de andere

zuiveringsstraat werd gebruikt als referentie. Biologisch stabiel water werd in dit onderzoek gedefinieerd in termen van AOC, biofilmvormingssnelheid (BVS) en DOC. Er werd aangetoond dat door het verwijderen van HS door AIEX vóór ozonisatie minder biologisch afbreekbaar NOM werd gevormd dan zonder AIEX, en dat de biologische stabiliteit (AOC, BVS en DOC) van het drinkwater was verbeterd. Het effect van de verschillende zuiveringsstappen in de waterzuivering op de AOC-concentratie is weergegeven in afbeelding 5.



**Afbeelding 5. AOC-concentraties na de verschillende zuiveringsstappen in de twee zuiveringsstraten**

### Conclusies

Uit het onderzoek kan worden geconcludeerd dat ionenwisseling een goede en kosteneffectieve manier is om NOM te verwijderen. LC-OCD bleek een bruikbare methode voor NOM-karakterisering te zijn. AIEX verwijdert vooral humuszuren – wat ook de NOM-fractie bleek te zijn die vooral met ozon reageerde, wat weer zorgde voor de vorming van kleine organische zuren. Dus, door de drinkwaterzuivering uit te breiden met AIEX vóór ozonisatie verbetert de biologische stabiliteit van het geproduceerde water van Weesperkarspel. Dit onderzoek toonde ook aan dat specifiek de humuszurenconcentratie in het water belangrijk is.

### Literatuur

1. Grefte, A (2013). Removal of Natural Organic Matter Fractions by Anion Exchange; Impact on drinking water treatment processes and biological stability, TU Delft (proefschrift), ISBN: 978-94-6186-239-6