



Wim Hijnen, KWR Watercycle Research Institute  
 Emile Cornelissen, KWR Watercycle Research Institute  
 Hilde Prummel, Waterlaboratorium Noord  
 Dick van der Kooij, KWR Watercycle Research Institute

# Biofouling spiraalgewonden membranen al bij lage concentraties afbreekbare stoffen in voedingswater

**Biofouling veroorzaakt operationele problemen bij de toepassing van spiraalgewonden membranen voor waterbehandeling en ontzouting van zeewater. Vervuilde membranen moeten periodiek worden gereinigd en soms ook worden vervangen. Zeer lage concentraties van afbreekbare stoffen in water kunnen bacteriegroei en biofilmvorming veroorzaken. Uit laboratoriumexperimenten blijkt dat de drempelconcentratie voor biofouling eveneens slechts enkele microgrammen gemakkelijk afbreekbare stoffen per liter voedingswater is. Beperking van biofouling vereist dus een vergaande AOC-verwijdering bij de voorzuivering en selectie van antiscalants op groeibevorderende eigenschappen.**

Spiraalgewonden membranen worden steeds meer toegepast voor de ontzouting van zeewater en brakwater (omgekeerde osmose) en voor de behandeling van zoet water (nanofiltratie). De reden hiervoor is de effectieve verwijdering van (an)organische stoffen, deeltjes en pathogene micro-organismen.

Verstopping van de voedingskanalen in de membraanelementen door biofilmvorming (biofouling) is echter een lastig probleem. In de afgelopen jaren is bij KWR in BTO-verband en in het kader van het Europese project MEDINA (Membrane-based Desalination: an Integrated Approach) onderzoek verricht naar het verband tussen de groeipotentie

van het voedingswater en biofouling van de membranen.

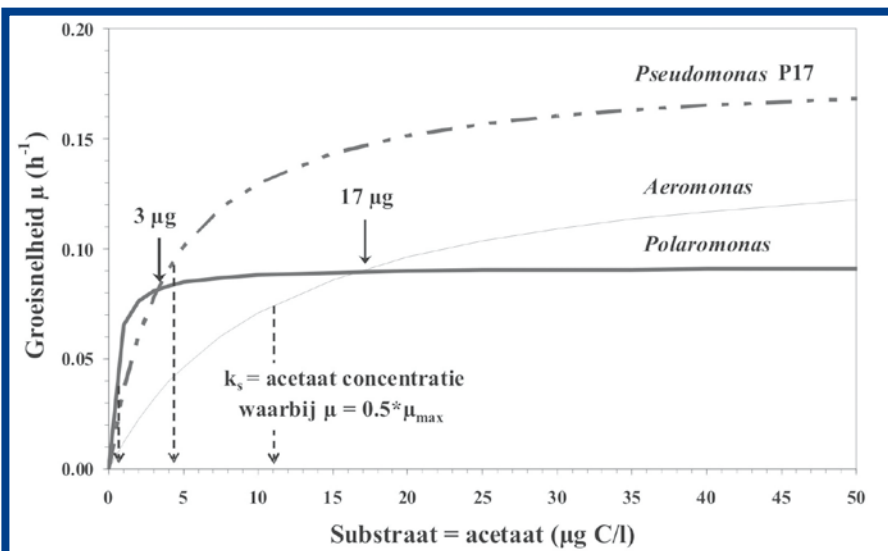
De belangrijkste oorzaak van biofouling is de aanwezigheid van afbreekbare stoffen in het voedingswater. Bacteriën kunnen groeien bij concentraties van slechts enkele microgrammen van gemakkelijk afbreekbare stoffen in water. Dit is aangetoond met groei-proeven in drinkwater onder goed geconditioneerde condities<sup>1),2),3)</sup>. Met deze *batch*-proeven is het mogelijk om het verband te bepalen tussen de exponentiële groeisnelheid ( $\mu$ ) van bacteriën en de concentratie van een afbreekbare verbinding. Dit verband wordt beschreven met de Monod-vergelijking:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{[S]}{k_s + [S]}$$

Hierin is  $\mu_{\max}$  (uur<sup>-1</sup>) de maximale groeisnelheid en  $k_s$  de substraatconcentratie (S) in  $\mu\text{g C/l}$ , waarbij de groeisnelheid  $\mu$  de helft is van  $\mu_{\max}$ . Verschillende soorten bacteriën die kunnen groeien op bijvoorbeeld acetaat, hebben onderling verschillende waarden voor  $\mu_{\max}$  en  $k_s$  (zie afbeelding 1).

*Polaromonas*, een bacterie die is geïsoleerd uit een actieve koolfilter<sup>4)</sup>, heeft een zeer lage

Afb. 1: Invloed van het acetaatgehalte op de groeisnelheid van enkele reincultures in drinkwater bij 15°C.



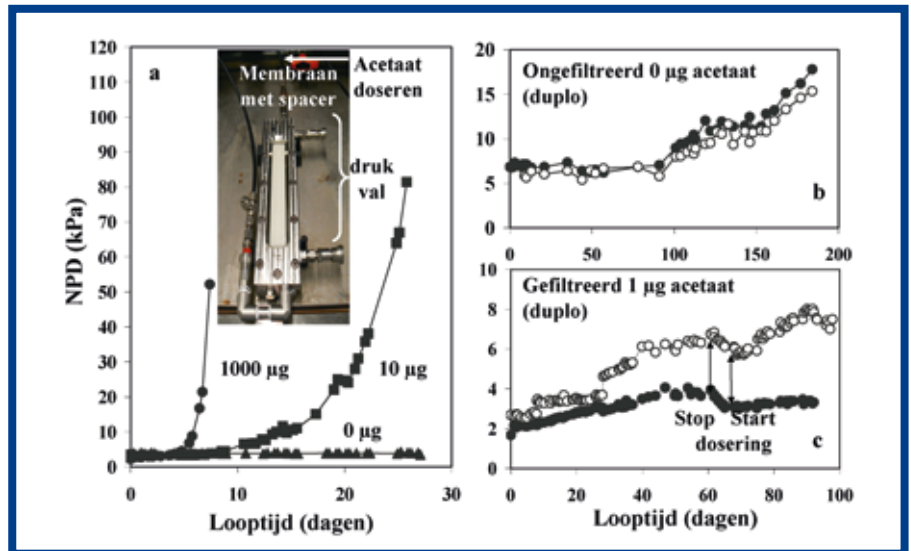
$k_s$ -waarde voor acetaat, namelijk  $0,4 \mu\text{g C/l}$  en groeit onder deze condities sneller dan de andere twee bacteriën. De bacterie heeft echter ook een lage maximale groeisnelheid van  $0,9 \text{ uur}^{-1}$  en verliest bij concentraties hoger dan  $3$  en  $17 \mu\text{g C/l}$  de concurrentie van respectievelijk AOC-stam *Pseudomonas fluorescens* P17 en *Aeromonas* die dan sneller groeien. In biofilms op membranen zijn *Sphingomonas*-soorten aangetroffen<sup>5</sup>. De groeikinetic van deze bacteriën is mogelijk vergelijkbaar met die van *Polaromonas*.

Naast groeikinetic op individuele verbindingen zijn ook mogelijkheden in het benutten van typen afbreekbare verbindingen (koolhydraten, aminozuren, carbonzuren en aromaten) van invloed op de biodiversiteit van bacteriën in water of biofilms. Hierbij is ook de groeiopbrengst belangrijk. Uit metingen in batchcultures bleek dat omzetting van  $1 \mu\text{g C}$  kan leiden tot de vorming van  $4 \times 10^6$  tot  $2 \times 10^7$  bacteriecellen<sup>1),2)</sup>.

De vraag is nu welke lage concentraties van gemakkelijk afbreekbare verbindingen nog biofouling van SW-membranen kunnen veroorzaken. Een volgende vraag is of de methoden voor de bepaling van de biologische stabiliteit van drinkwater (AOC en biofilmvormingsnelheid) bruikbaar zijn voor de beoordeling van de biofoulingspotentie van het voedingswater van SW-membranen. Voor de beantwoording van deze vragen is informatie nodig over de relatie tussen de concentratie van afbreekbare stoffen in het voedingswater en de vorming van biofilms door bacteriegroei in het membraanelement, die drukvaltoename (door verstopping van het voedingskanaal) en/of afname van de doorlaatbaarheid van het membraan (productieverlies) tot gevolg hebben. Er is onderzoek uitgevoerd in het laboratorium en er zijn metingen verricht bij installaties in de praktijk om deze vragen te beantwoorden.

### Laboratoriumexperimenten

Laboratoriumexperimenten zijn uitgevoerd om te bepalen bij welke drempelconcentratie van gemakkelijk afbreekbare stoffen



Afb. 2: De genormaliseerde drukval (kPa) over het voedingskanaal van de MFS gevoed met drinkwater zonder (blanco) en drinkwater met verschillende concentraties acetaat.

nog drukvaltoename optreedt en wat het verband is tussen de concentratie van acetaat en de snelheid van verstopping. Bij dit onderzoek is de Membrane Fouling Simulator (MFS)<sup>6),7)</sup> gebruikt (zie afbeelding 2). Deze installatie, met een effectieve lengte van 20 centimeter, is een nabootsing van een deel van het voedingskanaal in een SW-membraanelement. De hydraulische condities in de MFS met daarin een deel van een nanofiltratiemembraan met voedingspacer waren vergelijkbaar met die in een SW-membraanelement.

Bij een cross-flow van  $0,1 \text{ m/s}$  werd in een schoon voedingskanaal een genormaliseerde drukval ( $dP_0$  bij  $12,5^\circ\text{C}$ ) van gemiddeld  $2,8 \text{ kPa}$  gemeten. Er was geen permeaatproductie tijdens de proeven. De MFS-installatie werd gevoed met drinkwater met een laag AOC-gehalte ( $3\text{-}5 \mu\text{g/l}$ ) en een gemiddelde temperatuur van  $15^\circ\text{C}$ . Door een voorfiltratie over cartridges met poriegrootten van  $10$  en  $1 \mu\text{m}$  was het drinkwater vrij van deeltjes en was het ijzergehalte laag ( $0,008 \text{ mg/l}$ ). Aan dit water werden acetaatconcentraties gedoseerd, variërend van  $1$  tot  $1.000 \mu\text{g C/l}$ . Daarnaast werden ook

MFS-eenheden gevoed met het drinkwater zonder acetaat en met drinkwater zonder voorfiltratie. Tijdens de looptijd werd de drukval over het voedingskanaal bepaald en genormaliseerd naar een temperatuur van  $12,5^\circ\text{C}$ .

### Drempelconcentratie: 1 microgram acetaat-C per liter

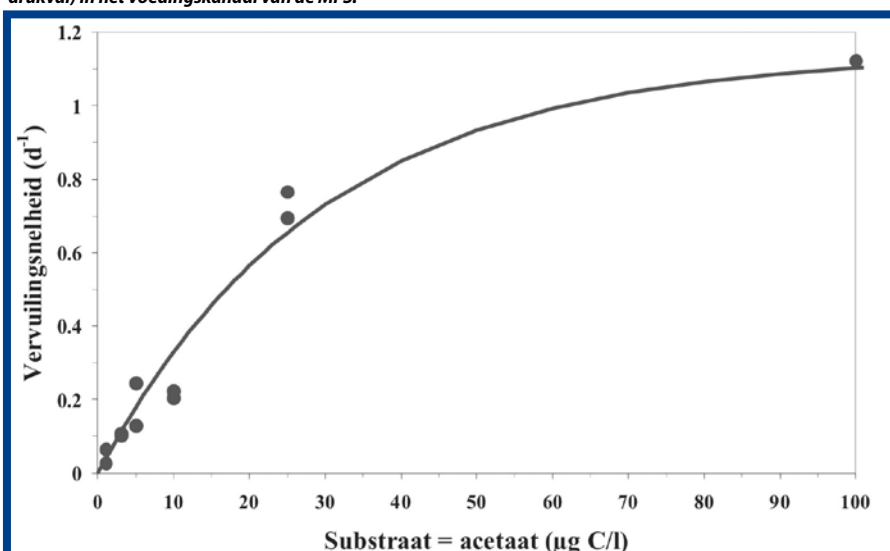
De MFS-eenheden zonder acetaatdosering vertoonden in de eerste 100 dagen geen toename in drukval (zie afbeeldingen 2a en 2b), maar bij acetaatconcentraties van  $10$  en  $1.000 \mu\text{g C/l}$  nam de drukval snel toe. Een trage toename in de drukval werd waargenomen bij een concentratie van  $1 \mu\text{g C/l}$  (zie afbeelding 2c). In de twee installaties gevoed met ongefiltreerd drinkwater nam de druk na circa 90 dagen langzamer toe dan in de installaties die gevoed werden met  $1 \mu\text{g acetaat-C/l}$  (afbeelding 2b). De invloed van het acetaatgehalte op de ontwikkeling van drukval werd ook duidelijk aangetoond door de dosering tijdelijk te onderbreken. Uit de gegevens blijkt dat verstopping van het voedingskanaal van SWM-elementen door bacteriegroei optreedt vanaf een (drempel) concentratie van  $1 \mu\text{g acetaat-C/l}$ .

### Kinetiek van het biofoulingproces

Met behulp van de formules gepresenteerd door Shock en Miquel in 1987<sup>8)</sup> en de kinetiek van de biofilmgroei kan worden afgeleid dat de drukval in een voedingskanaal van een SW-membraan eerst lineair en daarna exponentieel toeneemt. Dit verloop werd ook gevonden bij de doseerexperimenten (zie afbeelding 2)<sup>7)</sup>. Voor alle acetaatconcentraties is de exponentiële verstoppingsnelheid  $R_f$  ( $d$ ) berekend. Het verband tussen  $R_f$  en de acetaatconcentratie (zie afbeelding 3) bleek evenals de groeikinetic van bacteriën (afbeelding 1) te kunnen worden beschreven met een verzadigingsfunctie.

De maximale waarden van  $R_f$  werden bereikt bij acetaatconcentraties vanaf  $100 \mu\text{g C/l}$ . Beneden  $100 \mu\text{g C/l}$  nam de verstoppingsnelheid snel af en was 50 procent van de maximale waarde bij een concentratie van  $20 \mu\text{g C/l}$  (afbeelding 3). Deze concentratie is hoger dan de  $k_s$ -waarden van bacteriën voor

Afb. 3: Invloed van de acetaatconcentratie in het voedingswater op de vervuilingssnelheid (toename van de drukval) in het voedingskanaal van de MFS.



locatie	verstoppings- snelheid $R, d^{-1}$ (gemiddelde en min - max)	groeipotentie van het voedingswater			
		AOC ( $\mu g C/l$ )		BVS ( $pg ATP/cm^2.d$ )	
		voor antiscalant	na antiscalant	voor antiscalant	na antiscalant
blanco*	0,0	3-5	na**	-	na
6	0,0	..***	6,5	-	3
5	0,0	6,3	11,7	5	7
1	0,05 (0,04-0,06)	11,3	-	16	-
3	0,13 (0,07-0,28)	12,6	21,6	5-94	-
2	0,14 (0,07-0,22)	14,9	23,6	15-79	270
4	0,15 (0,14-0,15)	9,0	14,6	48	296

\* = MFS van de laboratoriumdoseerproef zonder acetaatdosering (<90 dagen) \*\* = geen antiscalant \*\*\* = niet bepaald

Exponentiële verstoppingsnelheid  $R$ , van SW-membranen in de testbank en de groeipotentie van het voedingswater (AOC en BVS), gemeten in dezelfde periode bij zes praktijkinstallaties.

groei op acetaat in water (afbeelding 1). Het verstoppingsproces is een gevolg van groei van bacteriën in een biofilm bij hoge afschuifkrachten. Een mogelijke verklaring voor het verschil tussen de  $k_c$ -waarden voor groei en de waargenomen  $k$ -waarde voor biofouling is het optreden van transport-limitatie in de biofilm en van de vertraging van de biofilmvorming door uitspoeling van biomassa.

### Veldstudie

Een veldstudie is uitgevoerd om na te gaan bij welke concentraties van afbreekbare verbindingen in het voedingswater onder praktijkcondities biofouling van SW-membranen optreedt. Door de waargenomen lage drempelconcentratie voor biofouling zijn de parameters DOC en BOD ongeschikt voor de bepaling van de biofoulingspotentie van het voedingswater. Daarom zijn metingen van AOC- en biofilmvormingssnelheid uitgevoerd. Een zestal locaties met RO/NF-membraaninstallaties is geselecteerd voor dit onderzoek. Locatie 1 betrof een proefinstallatie<sup>9</sup>; de andere locaties waren praktijkinstallaties<sup>5,10,11</sup>. De verstoppingspotentie van het voedingswater werd bepaald met een testbank met een RO-

en een NF-membraanelement en op locaties 5 en 6 met een MFS-installatie.

### AOC, BVS en membraanvervuiling

Bij de locaties 1 tot en met 4 nam de druk in de voedingskanalen van de membraan-elementen toe (zie afbeelding 4). De verstopping bleek onafhankelijk van het type membraan (NF of RO). Het verloop van de drukval kwam overeen met het verloop in de laboratoriumproeven. Uit dit verloop is de exponentiële verstoppingsnelheid berekend (zie de tabel); op de locaties met de hoogste AOC- en BVS-waarden in het voedingswater bedroegen de waarden 0,13 tot 0,15  $d^{-1}$ . Bij lage AOC- en BVS-waarden, zoals op locatie 5 en 6, werd geen vervuiling waargenomen gedurende de looptijd van meer dan 60 dagen. Deze waarnemingen bevestigen eerder gepubliceerde gegevens<sup>11,12</sup>.

Uit de bovenstaande tabel blijkt dat de AOC- en BVS-waarden een positieve correlatie hebben met het optreden van biofouling en de snelheid van het proces. Bij alle locaties werd een antiscalant aan het voedingswater toegevoegd. Op de locaties waarbij metingen van AOC en BVS zijn uitgevoerd voor en na

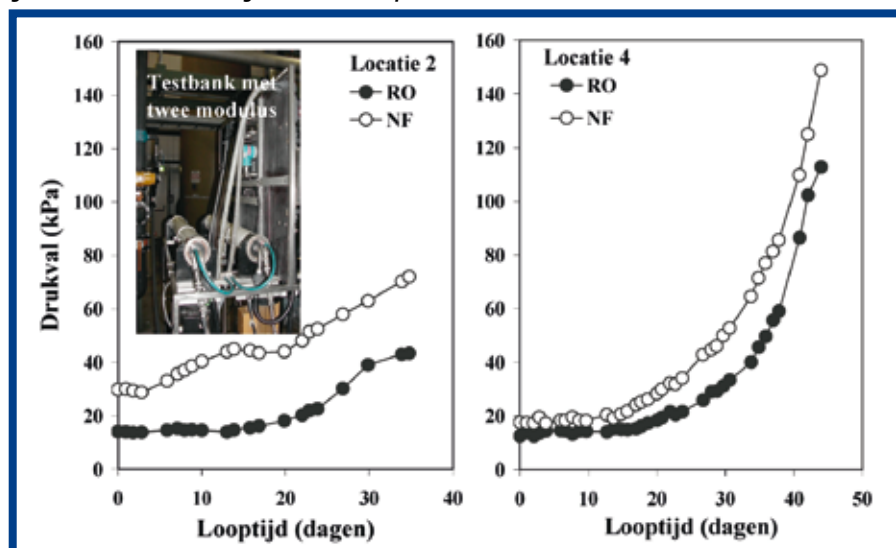
deze dosering, bleek dat de groeipotentie was toegenomen na de dosering (zie de tabel).

### Discussie: AOC en BVS als biofoulingparameters

De AOC-concentraties in het voedingswater bij de praktijklocaties varieerden van 6,5 tot circa 24  $\mu g$  acetaat-C equivalenten/l (zie tabel). De hierbij waargenomen verstoppingsnelheden waren echter duidelijk lager dan bij dezelfde acetaat concentraties in het laboratoriumonderzoek (afbeelding 3). Dat AOC in water niet overeenkomt met acetaat, werd ook duidelijk uit de doseerproef zelf, waarbij het voedingswater met een AOC-waarde van 3-5  $\mu g C/l$  geen verstopping veroorzaakte (blanco in de tabel). De verklaring voor dit verschijnsel is dat het AOC-gehalte wordt bepaald door groei-metingen van de teststammen gedurende meerdere dagen tot een week in monsters van het voedingswater. Daarbij worden eerst de gemakkelijk afbreekbare stoffen benut en daarna ook de moeilijker afbreekbare stoffen die waarschijnlijk een minder belangrijke rol spelen in het biofoulingproces. Het AOC-gehalte geeft relatief snel een indicatie van de biofoulingpotentie van het voedingswater, maar is om bovengenoemde reden als enige parameter niet voldoende.

De BVS-bepaling is gebaseerd op het meten van de ontwikkeling van de biofilmvorming op een oppervlak dat, evenals in een membraanelement, wordt blootgesteld aan voedingswater met een zeer korte contacttijd. Voor de acetaatconcentratie van 1  $\mu g C/l$ , waarbij biofouling in het voedingskanaal kan optreden, is op basis van doseerproeven een BVS-waarde van 35  $pg ATP/cm^2.d$  afgeleid<sup>13</sup>. Deze waarde ligt tussen de BVS-waarden gemeten bij de locaties 5 en 6 zonder biofouling en de locaties 1 tot en met 4 met duidelijke biofouling (zie de tabel). Dit toont aan dat de BVS-waarde een directe relatie heeft met de verstoppingspotentie van het voedingswater. Het vaststellen van een richtwaarde voor de BVS waarbij biofouling wordt voorkomen, vergt meer onderzoek. Ook is nog onduidelijk wat de invloed is van traag opneembare voedingsstoffen en van deeltjes (bijvoorbeeld ijzer en biomassa) op de biofouling van SW-membranen.

Afb. 4: Het verloop van de genormaliseerde drukval in het RO- en NF-membraanelement van de testbank, gevoed met water na dosering van antiscalant op locaties 2 en 4.



Waarnemingen<sup>14)</sup> bevestigen dat dosering van chemicaliën voor het verhinderen van scaling kan leiden tot een toename van de groeipotentie van het voedingswater. Gezien de zeer lage drempelconcentratie voor biofouling is het van belang om chemicaliën te doseren die niet groeibevorderend zijn. AOC- en BPP-testen kunnen worden gebruikt voor de beoordeling van de groeibevorderende eigenschappen van de chemicaliën<sup>15)</sup>.

## Conclusies

- Enkele microgrammen per liter van gemakkelijk afbreekbare verbindingen in het voedingswater kunnen biofouling van SW-membranen veroorzaken;
- De methoden die zijn ontwikkeld voor de bepaling van de biologische stabiliteit van drinkwater (AOC en BVS), zijn bruikbaar voor het meten van de biofoulingpotentie van (zoet) voedingswater;
- Beperking van biofouling vereist een vergaande verwijdering van groeibevorderende stoffen in de voorzuivering en het gebruik van chemicaliën die niet groeibevorderend zijn.

## LITERATUUR

- 1) Van der Kooij D., A. Visser en J. Oranje (1982). Multiplication of fluorescent pseudomonads at low substrate concentrations in tap water. *Antonie van Leeuwenhoek J. Microbiol.* 48, pag. 229-243.
- 2) Van der Kooij D. en W. Hijnen (1983). Nutritional versatility of a starch-utilizing *Flavobacterium* at low substrate concentrations. *Appl. Environ. Microbiol.* 44, pag. 1086-1095.
- 3) Van der Kooij D. en W. Hijnen (1984). Substrate utilization by an oxalate-consuming *Spirillum* species in relation to its growth in ozonated water. *Appl. Environ. Microbiol.* 47, pag. 551-559.
- 4) Magic-Knezev A. en D. van der Kooij (2006). Nutritional versatility of two *Polaromonas* related bacteria isolated from biological granular activated carbon filters. In 'Recent progress in slow sand and alternative biofiltration processes' van R. Gimbel, N. Graham en M. Collins. IWA Publishing London.
- 5) Berechenko L., A. Stams, G. Euverink en M. van Loosdrecht (2010). Biofilm formation on reversed-osmosis membranes is initiated and dominated by *Sphingomonas* spp. *Appl. Environ. Microbiol.* 76, pag. 2623-2632.
- 6) Vrouwenvelder J., J. van Paassen, L. Wessels, A. van Dam en S. Bakker (2006). The membrane fouling simulator: a practical tool for fouling prediction and control. *J. Mem. Sci.* 281, pag. 316-324.
- 7) Hijnen W., D. Biraud, E. Cornelissen en D. van der Kooij (2009). Threshold concentration of easily assimilable organic carbon in feedwater for biofouling of spiral-wound membranes. *Environ. Sci. Technol.* 43, pag. 4890-4895.
- 8) Schock G. en A. Miquel (1987). Mass transfer and pressure loss in spiral wound modules. *Desalination* 64, pag. 339-352.
- 9) Hiemstra P., J. van Paassen, B. Rietman en J. Verdouw (1999). Aerobic versus anaerobic nanofiltration: fouling of membranes. Proceedings AWWA Membrane Technology Conference, Long Beach Californië.
- 10) Van Agtmaal J., H. Huiting, P. de Boks en L. Paping (2007). Four years of practical experience with an integrated membrane system treating estuary water. *Desalination* 205, pag. 26-37.
- 11) Galjaard G., M. Lampe en J. Kruijthof (2007). UF-membrane replacement after 6 years of operation at the UF/RO Heemskerk plant: a matter of critical flux and membrane integrity. AWWA, Tampa, Florida.
- 12) Van der Hoek J-P., J. Hofman, P. Bonne, M. Nederlof en J. Vrouwenvelder (2000). RO treatment: selection of a pre-treatment scheme based on fouling characteristics and operating conditions based environmental impact. *Desalination* 127, pag. 89-101.
- 13) Van der Kooij D., H. Vrouwenvelder en H. Veenendaal (1995). Kinetic aspects of biofilm formation on surfaces exposed to drinking water. *Wat. Sci. Tech.* nr. 8, pag. 61-65.
- 14) Vrouwenvelder H., J. van Paassen, H. Folmer, J. Hofman, M. Nederlof en D. van der Kooij (1998). Biofouling of membranes for drinking water production. *Desalination* 118, pag. 157-166.
- 15) Vrouwenvelder J., S. Manolarakis, H. Veenendaal en D. van der Kooij (2000). Biofouling potential of chemicals used for scale control in RO and NF membranes. *Desalination* 132, pag. 1-10.