



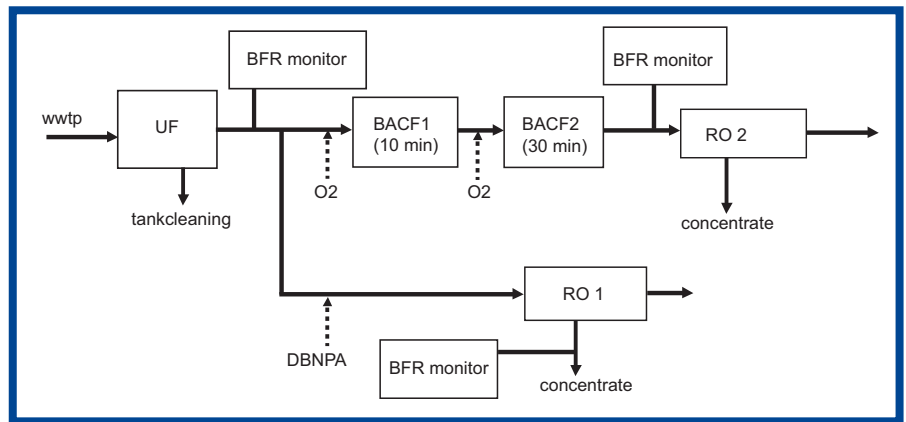
Peter van der Maas, Waterlaboratorium Noord
 Elbert Majoor, Waterschap Velt en Vecht
 Simon Dost, Waterleidingmaatschappij Drenthe
 Jan Schippers, Global Membrains/UNESCO-IHE

Beheersing vervuiling RO-membranen door biologische actiefkoolfiltratie

In de puurwaterfabriek in Emmen wordt biologische actiefkoolfiltratie (BAKF) met zuurstofdosering toegepast om vervuiling van de omgekeerde osmose (RO)-membranen te beheersen. Proefonderzoek heeft aangetoond dat met voorbehandeling door BAKF het RO-voedingswater een veel lagere foulingpotentie heeft. Hierdoor is een stabiele procesvoering van RO beter gewaarborgd en zullen de membranen ook minder vaak hoeven te worden gereinigd.

Eén van de uitdagingen bij de productie van ultrapuur water uit effluent van rioolwaterzuiveringsinstallaties is de beheersing van biofouling van de RO-membranen. Effluenten van rioolwaterzuiveringsinstallaties bevatten doorgaans, ook in Emmen, relatief hoge concentraties voedingsstoffen voor bacteriën. Hierdoor kan, als gevolg van biofilmvorming, ernstige vervuiling van de RO-membranen optreden. Deze vervuiling leidt tot verstopping van de *spacer* van de spiraalgewonden membranen met als aanvankelijk gevolg verlies van voedingsdruk en afname van de doorlaatbaarheid van het membraan en uiteindelijk ernstige beschadiging.

Biofouling moet worden beheerst om te voorkomen dat de membranen zeer frequent chemisch gereinigd dienen te worden. De consequentie daarvan is dat de installaties relatief lange tijd niet beschikbaar zijn en dat de retentie van de membranen aangetast wordt, zodat vervanging noodzakelijk is. Deze vorm van membraanvervuiling kan op verschillende manieren worden beheerst door chemicaliën, ofwel curatief door middel van frequente chemische reiniging van de membranen ofwel preventief door de toepassing van bacterieremmers (biociden). Beide opties zijn ongewenst, omdat bij dit project - op grond van milieuoverwegingen - is gekozen voor een opzet waarbij het gebruik van chemicaliën zoveel mogelijk wordt beperkt. De uitdaging was om biofouling te beheersen door ervoor te zorgen dat het aanbod van voedingsstoffen op de



Afb. 1: Vereenvoudigd schema van de proefinstallatie.

RO-membranen zo laag wordt, dat de behoefte aan chemicaliën sterk wordt gereduceerd.

Proefinstallatie

Om de effectiviteit van biologische actiefkoolfiltratie aan te tonen, is onderzoek uitgevoerd met een kleine proefinstallatie gedurende een periode van ongeveer een jaar. De proefinstallatie bestond uit ultrafiltratie (twee kubieke meter per uur), gevolgd door een tweetraps biologische actiefkoolfiltratie met een verblijftijd van respectievelijk 10 en 30 minuten (zie afbeelding 1). Het BAKF-filtraat was, na passage van een 1 µm kaarsenfilter, het voedingswater van een 4 inch RO-membraan.

Met behulp van een tweede, parallelle RO-installatie werd het effect van de biocide 2,2-dibromo-2-cyano-acetamide (DBNPA

van DOW) op biofouling onderzocht (zie afbeelding 1). Wanneer DBNPA werd gedoseerd, gebeurde dit op het voedingswater van de RO-module (vlak voor het kaarsenfilter), eens per dag gedurende 30 minuten bij een concentratie van 20 ppm.

Het onderzoek richtte zich vooral op het verloop van de drukval over het voedingsconcentraatkanaal (*spacer*). Tevens is de permeabiliteit van het RO-membraan (MTC) gevolgd. Bovendien werd de biofoulingpotentie van het voedingswater van de RO gevolgd met behulp van biofilmmonitoren.

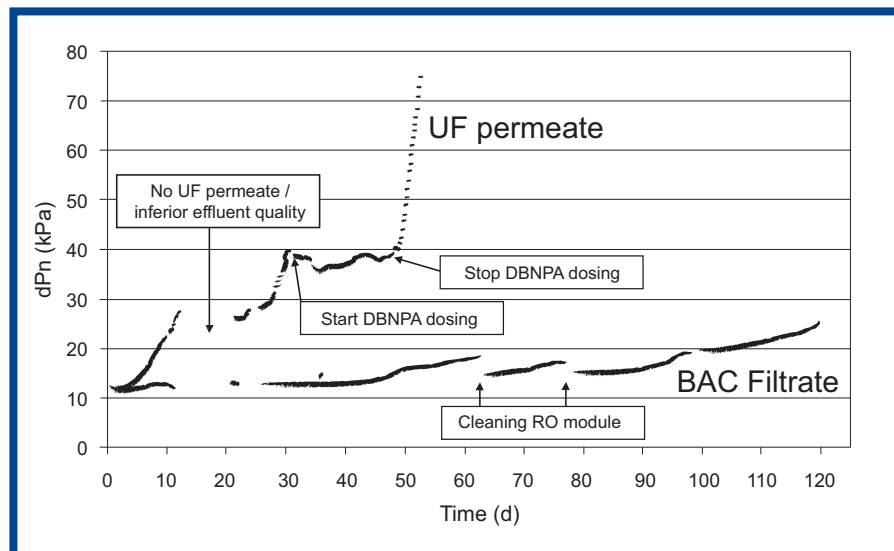
Hierbij geldt de mate van biomassa-accumulatie op glazen ringen in de tijd, gemeten aan de hand van *adenosine triphosphate* (ATP), als indicatie voor de biofoulingpotentie¹⁾.

Operationele gegevens proefonderzoek

De UF-installatie (Zenon Zeeweed 500) werd bedreven bij een netto flux van 28 l/m² per uur. De membranen zijn iedere zes minuten teruggespoeld. Het concentraat is twee keer per dag afgevoerd. Twee keer per week zijn de UF-membranen chemisch gereinigd met natronloog (30 min., pH 10.5), gevolgd door een zure reiniging met Divos2 (JohnsonDiversey, 20 min., pH 3). De actiefkool in de BAKF-filters (Norit 830P bedhoogte respectievelijk 1,5 en 1,9 meter) was vers, dat wil zeggen niet beladen met NOM bij aanvang van het proefonderzoek. De resultaten die hier worden gepresenteerd, zijn verkregen bij volledig beladen actiefkoolfilters. De periode van NOM-belading (van 0 tot 100%) bedroeg circa 12.000 bedvolumina.

Om anaërobie in de biologische actiefkoolfilters te voorkomen, werd pure zuurstof gedoseerd aan de BAKF-filters, waarbij werd gestuurd op een setpoint of 5 mg.l⁻¹ in het BAKF-filtraat. De BAKF-filters werden één of twee keer per week gespoeld, afhankelijk van de weerstand over het filterbed, waarbij een bedexpansie van 45% werd gehanteerd. Beide RO-installatie (4 inch modules, Hydranautics ESPA2) werden bedreven bij een debiet van één kubieke meter per uur en een opbrengst van tien procent, overeenkomend met een flux van 13 l/m² per uur. Tijdens het onderzoek werd geen antiscalant gedoseerd.

Gedurende de onderzoeksperiode, waarvan in dit artikel de resultaten worden gepresenteerd, is de RO-module die werd gevoed met het BAKF-filtraat twee keer gereinigd (op dag 63 en 78, toen de genormaliseerde drukval de 15 kPa-grens overschreed). Deze reiniging bestond uit flushen met RO-permeaat, gevolgd door natriumbisulfiet bij pH 10.5 (pH-correctie met natronloog) en 35 °C. Na uitspoeling met RO-permeaat volgde een zure reiniging met Divos2 bij een pH van 2,6. De reiniging werd afgesloten met uitspoeling met RO-permeaat.



Afb. 2: Genormaliseerde drukval (dPn) over de spacer van het RO-element met (blauwe lijn) en zonder (rode lijn) BAKF met zuurstofdosing als voorzuivering.

Effect van BAKF op biofouling

Zonder BAKF, dus in het geval dat het RO-membraan rechtstreeks werd gevoed met UF-permeaat, begon de genormaliseerde drukval over de spacer (TMP) al na drie dagen exponentieel te stijgen (zie afbeelding 2). Dit wijst op biofouling en bevestigde het vermoeden dat RO-membranen gevoed met rwzi-effluent behandeld met ultrafiltratie sterk zouden vervuilen door bacteriegroei. De biocide DBNPA bleek in staat om deze biofouling te stoppen (dag 31-47, zie afbeelding 2), maar de drukval over het membraanelement nam weer onmiddellijk toe na stopzetting van de DBNPA-dosering (dag 48). Met voorgeschakelde biologische actiefkoolfiltratie met zuurstofdosing toonde de drukval een beperkte toename na ongeveer 40 dagen.

Toch bleef hier de exponentiële toename achterwege tijdens de looptijd van deze onderzoeksfase (ruim 120 dagen). De permeabiliteit (MTC) bleef bij beide membranen (met en zonder BAKF als voorzuivering) tamelijk constant op $0,6 \times 10^{-8}$ m/s kPa, hetgeen erop wijst dat de vervuiling hoofdzakelijk is opgebouwd in de spacers van

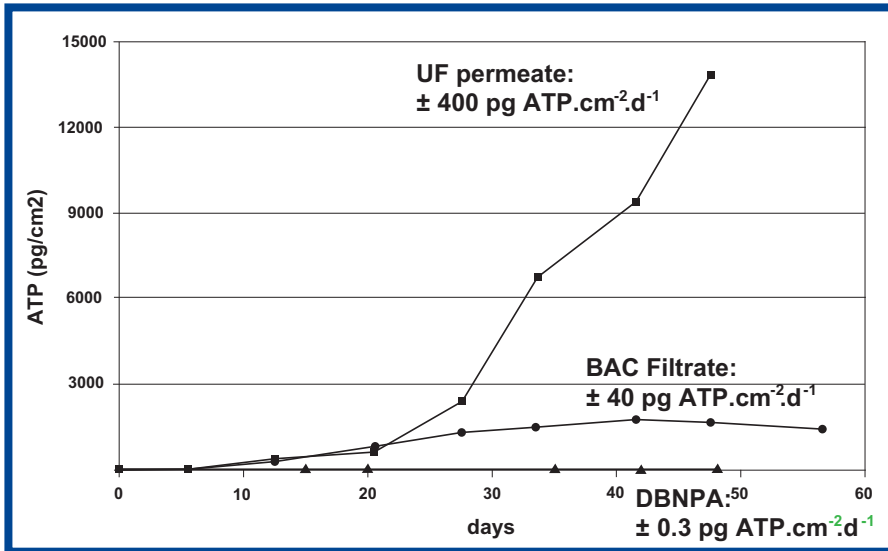
het membraan en niet, of in elk geval veel minder, op het membraanoppervlak.

Na afloop van de experimenten zijn beide membraanelementen uit elkaar gehaald en onderzocht. In het element dat rechtstreeks was gevoed met UF-permeaat, werd inderdaad ernstige biofouling aangetroffen (zie foto). Ook bleek zich veel bacteriemassa te hebben verzameld op het kaarsenfilter voor RO: de foto linksonder toont deze situatie na een looptijd van slechts zeven dagen. Het kaarsenfilter gevoed met het filtraat van de biologische actiefkoolfilters bleef nagenoeg schoon.

Deze resultaten laten duidelijk zien dat de biologische actiefkoolfiltratie in staat was om de biofoulingpotentie van het RO-voedingswater drastisch te verlagen. Dit werd bevestigd door de accumulatie van biomassa in de biofilmmontoren (zie afbeelding 3). Zonder BAKF was deze accumulatie, d.w.z. biologische groei, zeer sterk vanaf dag 21. De accumulatie van ATP was veel minder in het geval het water was behandeld met BAKF. Uit de helling van de curves kan een biofilmvormingssnelheid worden geschat: grofweg 40 en 400 pg ATP.

Biofouling in de RO-module die rechtstreeks werd gevoed met UF-permeaat na ruim 50 dagen looptijd (foto links). Kaarsenfilters na zeven dagen looptijd (foto rechts), het bovenste kaarsenfilter is gevoed met UF-permeaat, het onderste met BAKF-filtraat.





Afb. 3: Accumulatie van ATP op de glazen ringen in biofilmmonitor gevoed met UF-permaat (rode lijn) en BAKF-filtraat (blauwe lijn).

cm².d⁻¹ voor respectievelijk het BAKF-filtraat en het UF-permaat. Wanneer DBNPA werd gedoseerd was de biofilmvormingssnelheid praktisch nul (< 1 pg ATP.cm⁻².d⁻¹).

Effect van BAKF op waterkwaliteit

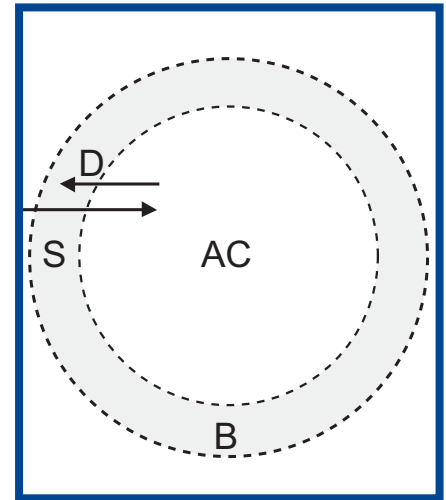
Biologische actiefkoolfiltratie met zuurstofdosering verlaagt de vracht aan organische stof (gemeten als DOC, COD, UV-absorptie), ammonium, ijzer en mangaan naar het RO-membraan (zie tabel).

Hoewel met dit proefonderzoek niet kon worden aangetoond welke specifieke component(en) de microbiële groei (en daarmee biofouling) limiteert, is het aannemelijk dat de verlaagde biofouling-potentie is gerelateerd aan het verlaagde aanbod van gemakkelijk afbreekbaar organisch koolstof. Volgens Van der Kooij *et al.*²³ zijn lage concentraties gemakkelijk afbreekbaar organisch koolstof essentieel voor het voorkomen van ernstige biofouling.

Processen in BAKF

Aangenomen wordt dat gemakkelijk afbreekbaar organisch koolstof, biologisch wordt omgezet in de BAKF-filters (zie afbeelding 4). Hoewel (gemakkelijk afbreekbare) organische componenten direct kunnen worden geadsorbeerd door actieve kool³ is deze adsorbent in staat om biologische omzetting te versnellen⁴.

Het zuurstofverbruik in de BAKF-filters varieerde tussen 5 and 40 mg/l, afhankelijk van de kwaliteit van het rwzi-effluent en de temperatuur. De hoogste biologische activiteit werd gemeten in de zomerperiode, bij temperaturen boven de 15°C. In die situatie werden de filters elke dag of eenmaal per twee dagen gespoeld om verstopping door biomassa te voorkomen. Tijdens de eerste minuten na spoeling bevatte het BAKF-filtraat hoge concentraties biomassa (10-15 µg/l ATP). Om uitspoeling van biomassa naar de RO-membranen



Afb. 4: Vermoedelijke rol van actieve kool: drager voor biofilm en sorptiemiddel voor substraat. AC = actieve kool, B = biofilm, S = sorptie, D = desorptie en omzetting van substraat.

te voorkomen, werd het BAKF-filtraat geloosd tijdens het eerste uur na spoeling. Gedurende die tijd daalde de ATP-concentratie van het filtraat tot circa 30 ng/l, vergelijkbaar met het UF-permaat (zie tabel). Uit massabalansen kan worden afgeleid dat een groot deel van de zuurstofconsumptie in de BAKF-filters werd gebruikt voor nitrificatie: omzetting van 4,9 mg/l ammonium-N naar nitraat (de gemiddelde omzetting tijdens het onderzoek) brengt een theoretisch zuurstofverbruik met zich mee van 22 mg/l. Naast nitrificatie trad ook denitrificatie op, dus omzetting van nitraat naar stikstofgas in de BAKF-filters. De stikstofbalans (met data uit de tabel) geeft aan dat ongeveer 35 procent van het gevormde nitraat ook weer wordt gedentrificeerd. Dit gebeurt waarschijnlijk in de binnenste regionen van de biofilm, d.w.z. daar waar geen zuurstof aanwezig is. Uit ander onderzoek⁵ kan worden afgeleid dat denitrificatie in BAKF-filters, inderdaad wordt gestimuleerd door het de adsorptieve eigen-

Effect van biologische actiefkoolfiltratie op de waterkwaliteit (gemiddelden, n = 20).

parameter	eenheid	permeaat UF	filtraat BAKF1	filtraat BAKF2
aluminium	(µg/l)	39		27
ATP	(ng/l)	32	39	27
BOD-5	(mg/l O ₂)	0,8	1,1	0,9
DOC	(mg/l)	10	9,3	8,2
COD	(mg/l O ₂)	52		17
troebelheid	FTU	0,03	0,04	0,04
membraan fouling index	(s/l ²)	0,6		5,5
ijzer	(mg/l)	0,05		0,02
mangaan	(mg/l)	0,05		0,01
O ₂	(mg/l)	10,2	6,3	9,3
NH ₄ -N	(mg/l)	5,5	1,1	0,6
NO ₂ -N	(mg/l)	0,3	0,2	0,1
NO ₃ -N	(mg/l)	6,8	6,8	7,6
PO ₄ -P	(mg/l)	0,8		0,8
UV-absorptie 254 nm	(Abs/m)	28	26	21

schappen van actieve kool: deze vergroten de stabiliteit en capaciteit van biologische omzettingsprocessen.

Naast biologische spelen ook fysisch-chemische processen in de BAKF-filters een rol. Oxidatie (met zuurstof) en filtratie (over actiefkool) bleek ook de ijzer- en mangaanvervuiling van de RO-membranen aanzienlijk te verlagen: ijzer met 60 procent en mangaan met 80 procent (zie tabel).

Conclusie

Dit proefonderzoek heeft aangetoond dat biologische actiefkoolfiltratie met zuurstofdosering veelbelovend is voor het beheersen van biofouling van RO-membranen. Vrijwel zeker wordt de biofouling beheerst door beperking van het aanbod aan nutriënten als gevolg van biologische omzetting van gemakkelijk afbreekbaar organisch koolstof in de BAKF. Deze componenten zijn

aanwezig in het effluent van de rwzi Emmen en worden niet dan wel onvoldoende verwijderd met ultrafiltratie. Verder heeft dit onderzoek uitgewezen dat biofouling ook kan worden voorkomen met de dosering van de biocide DBNPA. Deze optie is niet gekozen daar NieuWater (ook) bij dit project als uitgangspunt heeft het gebruik van chemicaliën zoveel mogelijk te beperken. De optie waarbij biologische actiefkoolfiltratie centraal staat, is dan ook gerealiseerd in de puurwaterfabriek in Emmen.

LITERATUUR

- 1) Vrouwenvelder J., J. Kappelhof, B. Heijman, J. Schippers en D. van der Kooij (2003). Tools for fouling diagnosis of NF and RO membranes and assessment of the fouling potential of feed water. *Desalination* 157, pag. 361-365.
- 2) Van der Kooij D., W. Heijnen, E. Cornelissen, J. van Agtmaal, K. Baas en G. Galjaard (2007). Elucidation of membrane biofouling processes using bioassays

assessing the microbial growth potential of feed water. *Proceedings AWWA Membrane Technology Conference, Tampa Bay US.*

- 3) Bonn e P., J. Hofman en J-P. van der Hoek (2002). Long term capacity of biological activated carbon filtration for organics removal. *Water Supply* 2, pag. 139-146.
- 4) Polanska M., K. Huysman en C. van Keer (2005). Investigation of assimilable organic carbon (AOC) in flemish drinking water. *Wat. Res.* 39, pag. 2259-2266.
- 5) Sison N., K. Hanaki en T. Matsuo (1996). Denitrification with external carbon source utilizing adsorption and desorption capability of activated carbon. *Wat. Res.* 30, pag. 217-227.