



Vervuiling bij en prestaties van keramische membraanfiltratie van grondwater en oppervlaktewater

Samenvatting onderzoek 2006 – 2010

BTO 2011.005
Mei 2012

Vervuiling bij en prestaties van keramische membraanfiltratie van grondwater en oppervlaktewater

Samenvatting onderzoek 2006 – 2010

BTO 2011.005
Mei 2012

© 2012 KWR

All rights reserved. No part of this book may be reproduced, stored in a database or retrieval system, or published, in any form or in any way, electronically, mechanically, by print, photoprint, microfilm or any other means without prior written permission from the publisher.

Colofon

Titel

Vervuiling bij en prestaties van keramische membranen

Projectnummer

B111635

Onderzoeksprogramma

Waterbehandeling

Projectmanager

E.F. Beerendonk

Opdrachtgever

CvO

Kwaliteitsborging

M.M. Nederlof

Auteurs

D. Vries, B. Hofs, E.R. Cornelissen

Verzonden aan

Dit rapport is verspreid onder BTO-participanten en is openbaar.

Voorwoord

Van 2006 tot en met 2010 is er bij KWR, bij de partners UNESCO-IHE, TU Delft, IWW en bij diverse waterleidingbedrijven onderzoek uitgevoerd naar keramische membranen, zowel in BTO-verband als in Europees verband met het Techneauproject. De vraag naar dit onderzoek is gerezen naar aanleiding van proefinstallatieonderzoek in Nederland in 2003 en membraanfiltratie-installaties in Japan, die aantoonden dat keramische membranen bijzondere eigenschappen bezitten en een grote potentie hebben voor gebruik in de waterzuivering.

Het grootste verschil in prestaties van keramische membraanfiltratie met polymere membraanfiltratie wordt veroorzaakt door het gebruikte materiaal waaruit de membranen vervaardigd zijn. Het BTO en Techneau-onderzoek is daardoor gewijd aan de studie naar de effecten van materiaalkeuze en eventueel voorgeschakelde behandelingstappen op de filtratieprestaties en vervuiling van de desbetreffende membranen. Deze effecten zijn in brede context bekeken: van (i) verwijdering van organische stoffen, deeltjes en virussen uit bronnen voor drinkwater, (ii) vervuiling van keramische membranen door deeltjes en organische stoffen tot (iii) de mate van vervuiling, karakterisering van vervuiling. Bij enkele deelonderzoeken is ook gekeken naar het kostenaspect. Parallel hieraan heeft PWN onderzoek gedaan naar de mogelijkheden van keramische membranen op pilotschaal met full-scale keramische membraanelementen in combinatie met voorbehandeling met ionenwisseling. Dit onderzoek heeft geleid tot de ontwikkeling van SIX (single pass ion exchange) ionenwisseling gevolgd door keramische microfiltratie (Ceramac) dat nu in Andijk wordt gerealiseerd op een schaal van 5000 m³/h.

De projecten met betrekking tot de keramische membraanstudies zijn mede uitgevoerd met financiering van BTO en Techneau en in nauwe samenwerking met de partners UNESCO-IHE, TU Delft, IWW en bij diverse waterleidingbedrijven vanuit het BTO: Vitens, Brabant Water en PWN.

Dit rapport geeft een beknopt overzicht van het onderzoek naar keramische membranen vanaf 2006 tot en met 2010. We wensen u veel leesplezier!

Dirk Vries
Bas Hof
Emile Cornelissen

Samenvatting

Gezien de bijzondere eigenschappen van keramische membranen met betrekking tot hoge mechanische en chemische resistentie (denk aan reinigingsmiddelen) en de toepassing van deze membranen voor waterzuivering in Japan, is begin deze eeuw in Nederland de interesse in keramische membranen gegroeid. Net als bij polymere membranen, kan ook voor keramische membranen een onderverdeling worden gemaakt naar poriegrootte, i.e.: microfiltratie (MF, poriegrootte $>0,1 \mu\text{m}$), ultrafiltratie (UF, poriegrootte van 5 nm tot $0,1 \mu\text{m}$) en tenslotte membranen geschikt voor nanofiltratie (NF, poriegrootte 0,5 tot 5 nm). Na een verkennend onderzoek met een keramische microfiltratie proefinstallatie bij Vitens [Heijman & Bakker, 2007b] en PWN, is er een voorstel voor nader onderzoek naar keramische membranen ingediend bij het BTO en de EU.

Van 2006 tot en met 2010 is er bij KWR, bij de partners UNESCO-IHE, TU Delft, IWW en bij diverse waterleidingbedrijven (Vitens, Brabant Water en PWN) onderzoek uitgevoerd naar keramische membranen, zowel in BTO-verband als in Europees verband met het Techneauproject om hoofdzakelijk de volgende aspecten helder te krijgen:

- de efficiëntie en effectiviteit van verwijdering van allerlei stoffen door keramische microfiltratie (KMF), ook in combinatie met verschillende voorbehandelingen;
- het inzichtelijk maken van het mechanisme van vervuiling van keramische membranen zodat dit kan worden geminimaliseerd;
- het inzichtelijk maken in hoeverre membraaneigenschappen (bijvoorbeeld een negatief geladen membraanoppervlak) het vervuilingproces kunnen beïnvloeden;
- inventariseren wat een effectieve aanpak is om de vervuiling van keramische membranen te minimaliseren en te beheersen en hoe deze zich verhoudt ten opzichte van *state-of-the-art* technieken.
- voor- en nadelen van keramische ultrafiltratie ten opzichte van keramische microfiltratie
- voor- en nadelen van keramische (micro- en ultra) membraanfiltratie ten opzichte van polymere micro- of ultrafiltratie;

Het volgende palet aan onderwerpen is hiertoe onderzocht en hierbij zijn de bijbehorende bevindingen gerapporteerd (een lijst van afkortingen is opgenomen in Hoofdstuk 8):

1. Invloed van membraankarakteristieken als poriegrootte op:

- *vervuiling* (inclusief type vervuiling: reversibel of irreversibel) van keramische en polymere microfiltratiemembranen. Het onderzoek van Hofs *et al.* (2011a) bepaalt uit de daling van TMP gemeten voor en na terugspoeling, gemiddeld over het aantal terugspoelcycli, de *reversible* vervuiling. De membranen hebben dan van veel naar weinig reversibele vervuiling: Polymeer $\approx \text{Al}_2\text{O}_3 \approx \text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{SiC}$. Deze bevinding correleert met de poriegrootte (van klein naar groot, respectievelijk), maar dit type vervuiling is niet direct te relateren aan de hoeveelheid NOM in het voedingswater. Verwijdering van NOM gemeten in NPOC met Bergumermeerwater als voedingswater is 30% voor de keramische membranen en 13 tot 25% voor polymere membranen. Uit de helling van een lineaire regressie door TMP-waarden net na de backwash wordt de mate van *irreversibele* vervuiling bepaald. *Irreversibele* vervuiling wordt voornamelijk veroorzaakt door de aanwezigheid van deeltjes, terwijl NOM niet of nauwelijks bijdraagt. Voor *irreversibele* vervuiling is de TMP-verhoging van veel naar weinig last van vervuiling: Polymeer $> \text{ZrO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{SiC}$. Er wordt opgemerkt dat de volume-over-oppervlakteratio (V/A : volume van een module gedeeld door het membraanoppervlak) voor het polymere membraan een factor 7 kleiner is dan de V/A van de keramische membranen. Dit verklaart waarschijnlijk het gemeten verschil in vervuiling tussen polymere en Al_2O_3 of ZrO_2 -membranen. Bij het SiC -membraan is de vervuiling lager vanwege de grotere poriegrootte en hoge hydrofliciteit van het membraan, vergeleken met de andere membranen
- *verwijderingsefficiëntie van virussen, NOM en deeltjes*. Bij keramische microfiltratiemembranen lijkt er een omgekeerd evenredig verband te bestaan tussen poriegrootte en virusverwijdering bij in elk geval $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -membranen: hoe kleiner de poriegrootte hoe meer virus-

verwijdering [Cornelissen *et al.*, 2009a]. De retentie van deeltjes, gebaseerd op troebelheidsmetingen, is meer dan 95% en nagenoeg gelijk voor de verschillende soorten membranen, behalve voor het SiC-type membraan (92%). Voor NOM kan de retentie variëren naar gelang het watertype en type NOM van 11±2% (Nuland (grond)water, NPOC: 2,4 mg/L) tot 24±5% (Lek (oppervlakte)water, NPOC: 3,1 mg/L) [Hofs *et al.*, 2011a].

- *de prestaties van keramische membranen* (waterflux). Er zijn geen eenduidige conclusies met betrekking tot de oorzaken van meer, minder of gelijke permeabiliteit [Cornelissen *et al.*, 2009a]. Wel impliceert de transmembraandruk aan het begin van het experiment (TMP op $t=0$) van keramische en polymere membraanfiltratie dat de permeabiliteit voor keramische en polymere membranen ongeveer hetzelfde is [Hofs *et al.*, 2009].
2. *Involed van de volgende voorbehandelingsmethoden en condities van voorbehandeling op de vervuiling en verwijderingsefficiëntie van keramische membraanfiltratie (virussen, NOM, deeltjes en organische micro's):*
- *adsorptie* door dosering van poederkool op het membraan. Het is belangrijk om de PAC-coating (poederkoolcoating) met een voldoende hoge flux (200 L/m² h) aan te brengen op het membraan. De hoeveelheid poederkool voor de coating blijkt bepalend te zijn voor de DOC-verwijdering: hoe groter de dosis, hoe beter de verwijdering. De DOC-verwijdering door S-PAC-coating (submicron PAC deeltjes) op KMF kan oplopen tot 70% bij een S-PAC-dosering van 56 mg/L permeaat. Zonder aanwezigheid van NOM, is er een significant hogere verwijdering van atrazine dan in aanwezigheid van NOM. De veronderstelde competitie van adsorptieplekken geldt zowel voor S-PAC als conventioneel poederkool (N-PAC). Atrazine wordt zonder competitie voor {≥99%; 80%} verwijderd en bij 70 mg/L {S-PAC, N-PAC} na {1 uur; 30 min.} respectievelijk [Hamad *et al.*, 2008]. Verder blijkt dat de doorbraak van atrazine bij coating met S-PAC veel later plaatsvindt dan bij N-PAC.
 - *adsorptie door ionenwisseling*. In combinatie met anionenwisseling (AIEX) als voorbehandelingsstap, is keramische membraanfiltratie effectief in de verwijdering van NPOC, troebelheid en UV-extinctie. Dit blijkt uit (i) experimenten met Al₂O₃-membraanfiltratie in een compacte laboratoriuminstallatie bij de behandeling van Bergumermeerwater waarbij 90±0%, 97,1±1% en 94,6±0,6% verwijdering is gemeten voor respectievelijk NPOC, turbiditeit en UV extinctie [Hofs *et al.*, 2011b] en (ii) pilotexperimenten met keramische membranen van Metawater bij de behandeling van Andijkwater bij PWN waarbij ongeveer 67%, 98% en 83% verwijdering is gemeten voor respectievelijk NPOC, turbiditeit en UV extinctie. Op laboratoriumschaal werd met het geteste voedingswater, ionenwisselingsmateriaal, membranen en bedrijfsvoering een hoge mate van irreversibele vervuiling gevonden. Tijdens pilotonderzoek bij PWN met Andijkwater werd een stabiele bedrijfsvoering behaald met keramische membranen van Metawater na AIEX-voorbehandeling (met het MIEX proces). Het verschil in irreversibel vervuilingsgedrag vindt waarschijnlijk zijn oorsprong in (een combinatie van) verschillen in gebruikte (i) AIEX bedrijfsvoering en harsen, (ii) bedrijfsvoering en type keramische membranen en (iii) voedingswater. Hiernaast vindt bij PWN een waterstofperoxide dosering plaats voor de keramische membranen. Mede op basis van deze resultaten heeft PWN besloten verder zelfstandig onderzoek uit te voeren naar AIEX en keramische membraanfiltratie, dat uiteindelijk geleid heeft tot de ontwikkeling van een geoptimaliseerd ionenwisselingsproces (SIX) in combinatie met keramische membraanfiltratie in het Ceramac concept. In 2010 heeft PWN besloten om SIX en Ceramac op full-scale te implementeren in pompstation Andijk.
 - *coagulatie* met ijzerchloride. Een optimalisatiestudie bij de behandeling van Twentekanaalwater met in-line coagulatie van 4 mg/L dosis FeCl₃ met aansluitend een keramisch 55-kanaalsmembraanmodule vervaardigd van aluminiumoxide geleverd door Metawater (poriegrootte 0,1 µm; membraanoppervlak 0,4 m²), is verricht met behulp van een proefinstallatie [Heijman & Bakker, 2007a, Heijman & Bakker, 2007b]. Bij een coagulatie dosis van 4 mg Fe/L is er een logreductie van virussen in de orde 4,5 tot 6,5. De reductie loopt op met de filtratietijd in een cyclus (bemonsteringen op 10, 30 en 50 minuten). Onder condities waarbij elke 50 minuten werd teruggespoeld en na 12 filtratiecycli er werd gespoeld met spoelwater waarbij waterstofperoxide (100 ppm) en HCl is toegevoegd tot pH-waarde 2, was de wateropbrengst meer dan 95% bij een flux van 150 L m⁻² h⁻¹. De verwijdering van NOM was ca.

20% (TOC) in [Heijman & Bakker, 2007a, Heijman & Bakker, 2007b] en $41 \pm 1\%$ (NPOC) in [Hofs *et al.*, 2011b]. De afname in UV-extinctie is 45% [Hofs *et al.*, 2011b]. Deeltjesverwijdering door in-line coagulatie is een stuk efficiënter dan NOM-verwijdering: $96 \pm 0,2\%$ afname in turbiditeit met een Al_2O_3 -type membraan in [Hofs *et al.*, 2011b] en een afname van (99%; 91%) voor respectievelijk (Delfts; Twente)-kanaalwater in [Heijman & Bakker, 2007b, Kipkoech Bichii, 2007]. De filtratietijd varieerde van 35 tot 48 minuten, waarna chemische terugspoelreiniging (CEB) met 3000 ppm natriumhypochloriet, 0,01 M natronloog en als laatste 1% citroenzuur in staat was de schoonwaterflux te herstellen [Kipkoech Bichii, 2007]. Verder, door toepassing van ondergedompelde membranen, waarbij onderdruk wordt toegepast (zogenaamde zuigmembranen) kan de filtratietijd worden verlengd [Lu *et al.*, 2010] (tot 17 uur bij een coagulatie dosis van 16 mg ijzerionen/L). Het energieverbruik door het gebruik van lucht moet echter geoptimaliseerd worden.

- *geavanceerde oxidatie* via het zogenaamde Fenton-proces toegepast op grondwater: additie van waterstofperoxide om door middel van de vorming van radicalen NOM en organische microverontreinigingen te oxideren. Een flessenexperiment met de omzetting van pCBA, een model organische stof, kan aantonen of het Fenton-proces met het watertype van een bepaalde locatie überhaupt een goede omzetting van microverontreinigingen kan opleveren. De resultaten uit het flessenexperiment kunnen echter niet één op één vertaald worden naar proefinstallatieonderzoek, de omzetting verschilde in bepaalde gevallen met 50% ten opzichte van elkaar. Ook hier bepaalt het type NOM de effectiviteit van omzetting; verder wordt vermoed dat bicarbonaat de reactie nadelig beïnvloedt. Bij een pH van 6 is de omzetting 48% in proefinstallatieonderzoek bij het Waalwijk-watertype, terwijl bij het water bij Kamerik slechts 15% omzetting van pCBA is gehaald bij dezelfde pH (en 8 mg/L waterstofperoxide dosis). De optimale pH voor het Fenton-proces ligt tussen de 3 en 4. De retentie voor zouten van het gebruikte keramische membraan is matig tot slecht: minder dan 30%.
3. *De effectiviteit van verscheidene reinigingsmethoden.* Bij KMF is een chemische reiniging door een in-weekstap van 2 uur in 0,01M natronloog onvoldoende effectief gebleken [Hofs *et al.*, 2011a], ook al is de filtratie voorafgegaan door coagulatie of ionenwisseling [Hofs *et al.*, 2011b]. Bij in-line coagulatie van KMF met ijzerchloride is een reiniging ter plaatse (CIP) met 1% (w/w) citroenzuuroplossing, gevolgd door een weekstap in een NaOCl-oplossing met 3000 ppm vrij chloor en een weekstap in 0,1 M natronloogoplossing, wel voldoende om de schoon-waterflux (100%) te bereiken [Kipkoech Bichii, 2007]. De inweekstap met citroenzuur is effectief om de humuszuren van het membraan te verwijderen [Kipkoech Bichii, 2007]. Bij *inline-coagulatie* bleek de combinatie van zoutzuur en waterstofperoxide het meest effectief als CEB (terugspoeling met chemische additieven) voor de behandeling van Twente-kanaalwater in een proefinstallatie [Heijman & Bakker, 2007a]. Het membraan bleek in combinatie met het *Fenton-proces* sterk te vervuilen met gevormde ijzervlokken. Het membraan kon effectief worden gereinigd met een oplossing oxaalzuur (1%) en naspoelen met MilliQ-water. Bij het onderzoek met poederkooldosering blijkt dat een CIP met 3% citroenzuur en daarna met 3000 ppm NaOCl-oplossing in staat is de TMP terug te brengen naar de beginwaarde. Echter, een optimalisatie van de schoonmaakprocedure is gewenst vanwege de hoge *down-time* gedurende de schoonmaak. Preventie van vervuiling van het membraan door coating met S-PAC is alleen bij een relatief hoge dosis efficiënt.
4. *Inschattingen van kosten met betrekking tot de toepassing van keramische membranen*
- Van de onderzochte typen membranen, heeft het SiC-membraan het minste last van vervuiling en eenzelfde verwijdering van NPOC vergeleken met andere keramische membranen. Dit type membraan heeft wel de hoogste investeringskosten per vierkante meter membraanoppervlak, ca. 5x meer dan het Al_2O_3 -type membraan, dat op zijn beurt weer een factor 3 à 5 duurder is dan polymere membranen [Schippers *et al.*, 2009].
 - Op basis van preliminair onderzoek lijkt in-line coagulatie in combinatie met keramische microfiltratie een aantrekkelijk en betaalbaar [Heijman & Bakker, 2007a] alternatief voor waterzuiveringsdoeleinden waarbij polymere membranen worden toegepast. De kosten voor een toepassing van KMF op volle schaal zijn geraamd op 0,14 € m⁻³ bij een gemiddelde flux van 94 L m⁻² u⁻¹ en een maximumflux van 150 L m⁻² u⁻¹, een recovery van 99% en een membraankost van 80 € m⁻² inclusief de behandelings- of verwijderingskosten van het geconcen-

treerde afvalwater (exclusief deze laatste kostenposten worden de kosten geraamd op ca. 0,12 € m⁻³ [Heijman&Bakker, 2007b]. Recentere ervaringen bij PWN wijzen echter op significant hogere kosten voor KMF membranen en voor de toepassing van KMF op volle schaal. De huidige membraanprijs in maart 2012 is bijvoorbeeld substantieel hoger (180 € m⁻²) dan gebruikt in het bovengenoemd onderzoek [Galjaard, 2012]. Om deze redenen heeft PWN het Ceramac concept ontwikkeld. De exacte kostprijs van een praktijkinstallatie zal afhangen van verschillende variabelen, zoals de locatie van KMF in de zuivering, de waterkwaliteit, het KMF ontwerp en de bedrijfsvoering van de KMF membranen. Deze zaken bepalen ondermeer de opbrengst van de KMF installatie, waarvan de kostprijs sterk afhankelijk is.

- Voor de behandeling van anaeroob (grond)water zou het Fentonproces in combinatie met keramische filtratie voor waterleidingbedrijven aantrekkelijk kunnen zijn, vanwege de eenvoud van het proces. Dit geldt echter alleen voor lage pH-waarden van kleiner of gelijk aan 6 en watertype met weinig waterstofcarbonaat en organische stofgehaltes. Het verrichte BTO-rapport beveelt verder onderzoek ten behoeve van een stabiele en optimaal mogelijke bedrijfsvoering aan, om de prestaties van het gecombineerde KMF-Fentonproces en een kostenanalyse beter in beeld te krijgen.

Inhoudsopgave

Voorwoord	1
Samenvatting	3
Inhoudsopgave	7
1 Introductie	9
1.1 Keramische membranen in BTO en Techneau	9
1.2 Doelstellingen	10
1.3 Geplande activiteiten en opbrengsten	10
1.4 Typen (voor)behandeling en indeling rapport	11
1.5 Eigenschappen van keramische membranen	11
1.5.1 Productieproces en uitvoeringen	11
1.5.2 Materialen	12
1.6 Bedrijfsvoering	12
1.7 Voor- en nadelen bij toepassingen van keramische membranen	13
2 Keramische membraanfiltratie	15
2.1 Achtergrond	15
2.1.1 Materiaaleigenschappen	15
2.1.2 Poriegrootteverdeling en lading	15
2.2 Gevolg van verschillen in eigenschappen bij keramische membranen	16
2.2.1 Permeabiliteit	16
2.2.2 Verwijderingsefficiëntie	17
2.2.3 Effectiviteit chemische reiniging	18
2.2.4 Type vervuiling van membranen	18
2.2.5 Vervuiling door humuszuren	20
2.2.6 Conclusies en opmerkingen	20
3 Coagulatie gecombineerd met keramische membraanfiltratie	23
3.1 Achtergrond	23
3.2 Keramische membraanfiltratie op bekerglasniveau	23
3.2.1 Doel	23
3.2.2 Resultaten en conclusies	23
3.3 Keramische filtratie op laboratoriumschaal	24
3.3.1 Doel	24
3.3.2 Resultaten en conclusies	25
3.4 Keramische membraanfiltratie en coagulatie op pilotschaal bij Vitens	25
3.4.1 Doel	25
3.5 Resultaten en conclusies	26
3.5.1 Logverwijdering bacteriën en virussen	26
3.5.2 Optimale bedrijfscondities	26
3.5.3 Kostenberekening	26
3.5.4 Schoonmaakprocedures en verwijderingscapaciteit	27

3.6	Ondergedompelde keramische filtratie	28
3.6.1	Doel	28
3.6.2	Resultaten en conclusies	28
4	Keramische membraanfiltratie gecombineerd met adsorptie	29
4.1	Achtergrond	29
4.2	Adsorptie door poederkool	29
4.2.1	Doel	29
4.2.2	Resultaten en conclusies	29
4.3	Adsorptie door ionenwisseling voorafgaand aan membraanfiltratie	30
4.3.1	Retentie NOM bij polymere UF	31
4.3.2	Retentie NOM en deeltjes bij keramische MF	31
4.3.3	Vervuiling door NOM bij polymere UF	31
4.3.4	Vervuiling door NOM bij keramische UF	32
4.3.5	Keramische membraanfiltratie en IEX op pilotschaal bij PWN	33
4.3.6	Concluderende opmerkingen	34
5	Oxidatie gecombineerd met keramische membraanfiltratie van grondwater	35
5.1	Achtergrond	35
5.2	Opzet	35
5.3	Onderzoeksvragen, conclusies en aanbevelingen	35
6	Conclusies en aanbevelingen	37
6.1	Conclusies	37
6.1.1	Keramische membraanfiltratie	37
6.1.2	Keramische membraanfiltratie en verschillende voorbehandelingen	37
6.2	Aanbevelingen voor verder onderzoek	39
7	Literatuur	41
8	Lijst van afkortingen	47

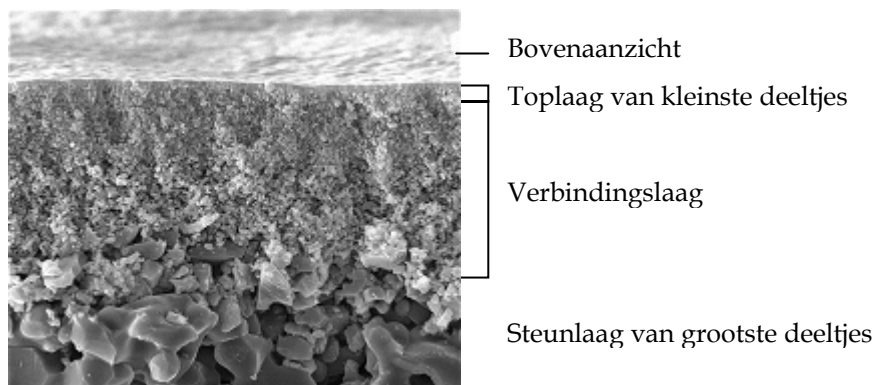
1 Introductie

1.1 Keramische membranen in BTO en Techneau

Membranen kunnen in de waterzuivering worden gebruikt om deeltjes, bacteriën en natuurlijk organisch materiaal (NOM) te verwijderen. Afhankelijk van de grootte van de poriën in het membraan kunnen virussen, microverontreinigingen en zouten uit het water worden verwijderd. In het algemeen worden membranen gemaakt van polymeren, en de polymere membranen worden wereldwijd in tal van toepassingen gebruikt.

Microfiltratie (MF, poriegrootte $>0,1 \mu\text{m}$) wordt vooral voor verwijdering van deeltjes en bacteriën ingezet. *Ultrafiltratie* (UF, poriegrootte van 5 nm tot $0,1 \mu\text{m}$) verwijdert naast deeltjes en bacteriën ook een gedeelte van het NOM en kan virussen verwijderen. *Nanofiltratie* (NF, poriegrootte 0,5 tot 5 nm) verwijdert een groot gedeelte van het NOM en virussen, en kan microverontreinigingen en (vooral tweewaardige) zouten deels verwijderen. Omgekeerde osmose (RO, poriegrootte 0,1 tot 1 nm) verwijdert de bovenstaande stoffen inclusief het grootste deel van zouten en microverontreinigingen.

In Japan worden in plaats van polymere membranen vaak keramische membranen gebruikt in de waterzuivering. Vooral de keramische membranen van Metawater (vroeger NGK) en Kubota worden veel toegepast. Het gaat in Japan en bij de membranen van deze twee bedrijven voornamelijk om MF/UF membranen, met een poriegrootte van $0,1 \mu\text{m}$. In Japan worden deze membranen gecombineerd met andere processen. *Coagulatie* wordt gebruikt om een groter deel van het NOM en virussen te verwijderen. Zonder coagulatie is de virusverwijdering van MF membranen laag (een log verwijdering van 0-3, afhankelijk van de vervuiling), maar in het gecombineerde proces (coagulatie+MF) kunnen 99.999% of meer (een log-verwijdering van 5 tot 7) van de virussen worden verwijderd [Matsui *et al.*, 2003, Matsushita *et al.*, 2005, Oh *et al.*, 2007, Shirasaki *et al.*, 2009, Hofs *et al.*, 2009, Cornelissen *et al.*, 2009]. PAC wordt vaak gebruikt voor de verwijdering van een microverontreiniging zoals geosmine, een stof dat een aparte smaak en geur aan water geeft. Door het gebruik van keramische membranen in Japan is men ook in Nederland geïnteresseerd geraakt.



Figuur 1-1: Scanning Electron Microscopy doorsnede van een keramisch membraan, bron: www.inopore.com

Een aantal Nederlandse drinkwaterbedrijven willen de eerste processtappen in de zuivering van oppervlaktewater vervangen door membraanfiltratie. Voor 2005 zijn in Nederland alleen polymere ultra- en microfiltratie systemen getest. Vervuilingsproblemen met polymere membranen dwingen de gebruiker tot het toepassen van lage fluxen (de zogenaamde stabiele flux), waarbij de vervuiling beheersbaar is. Bij keramische membranen zou de stabiele flux aanmerkelijk hoger liggen dan bij polymere membranen. Hierdoor en door andere bijzondere eigenschappen van keramische membranen met betrekking tot hoge mechanische en chemische resistentie (denk aan reinigingsmiddelen) en de toepassing van deze membranen voor waterzuivering in Japan is begin deze eeuw in Nederland de interesse in keramische membranen gegroeid.

Het was belangrijk voor de Nederlandse drinkwatersector om keramische membranen te testen op locaties waar veel ervaring is met polymere membranen en de economische vergelijking met de polymere systemen te maken. Binnen het toenmalige Kiwa WR is in 2005/2006 een verkennend onderzoek uitgevoerd met een NGK (nu Metawater) proefinstallatie bij Vitens [Heijman & Bakker, 2007b] en PWN en is er een voorstel voor nader onderzoek ingediend bij het bedrijfstakonderzoek van waterleidingbedrijven (BTO) en de EU. Van 2006 tot en met 2010 is er vervolgens bij KWR, bij de partners UNESCO-IHE, TU Delft, IWW en bij diverse waterleidingbedrijven onderzoek uitgevoerd naar keramische membranen, zowel in BTO-verband, bij waterbedrijven, als in Europees verband met het Techneuproject.

1.2 Doelstellingen

De algemene doelstelling van het onderzoek is de toepasbaarheid van keramische membraanfiltratie in de drinkwatersector, met daarbij de belichting van verschillende aspecten als hybride technieken, prestaties en vervuiling van membranen, de vergelijking met polymere membraanfiltratie en 'state-of-the art' keramische membraanfiltratietechnieken. Meer specifiek zijn de volgende doelstellingen D1 tot en met D5 geformuleerd in het *Projectplan Membraanfiltratie vervuiling (11.1483.012) (2005-2006) en Keramische micro- en ultrafiltratie B111635 (2007 - 2009)*:

D1. *Vergelijk op twee locaties de keramische membranen in een pilot test met polymere membranen.*

D2. *Onderzoek op laboratoriumschaal de vervuilingsmechanismen van keramisch materiaal.*

D3. *Heeft keramische ultrafiltratie dezelfde voordelen als keramische microfiltratie?*

Een toegekend voordeel van ultrafiltratie is een goede virusverwijdering. In tegenstelling tot keramische microfiltratiemembranen, bestaan ultrafiltratiemembranen uit vezels, die op hun beurt gevoelig(er) zijn voor breuk. Naast de poriegrootte, is eveneens het type membraanmateriaal van belang.

D4. *In hoeverre beïnvloedt een (negatief geladen) membraanoppervlak het vervuilingsproces?*

Geoxideerde membraanoppervlakken kunnen een zeer hoge negatieve lading hebben. Het is nog niet bekend in hoeverre dit het vervuilingsproces van keramische membranen beïnvloedt.

D5. *Kan het mechanisme van vervuiling van keramische membranen inzichtelijk gemaakt worden zodat de vervuiling van tevoren kan worden ingeschat?*

Uit BTO-onderzoek [Herbin, 2005, Lipreau, 2006] bleek dat het terugspoelen van polymere membranen met gedemineraliseerd water een groot positief effect heeft op het beheersen van de membraanvervuiling. Uit vooronderzoek blijkt dat ditzelfde effect ook optreedt bij keramische membranen. Een bijkomende (deel)vraag is, hoe de aanwezigheid van kationen de vervuiling beïnvloedt en in welke mate het terugspoelen van de membranen met verschillende watertypen, inclusief demiwater, effect heeft op de reversibele vervuilingsslaag.

Gedurende de looptijd van het project, is, in samenspraak met de programmabegeleidingscommissie, de aandacht verschoven naar de volgende onderzoeksaspecten:

D6. *Een overzicht van state-of-the art keramische membraanmaterialen en -filtratiemogelijkheden;*

D7. *De efficiëntie (met betrekking tot membraanprestaties) en effectiviteit van verwijdering virussen, deeltjes en (organische) stoffen door keramische microfiltratie.*

Bij aanvang van het project bleek bovendien dat de combinatie van voorbehandelingstechnieken met keramische membraanfiltratie veelbelovend kan zijn voor de bedrijfsvoering, vooral op het aspect van het verwijderen van vervuiling op de membranen, i.e.:

D8. *keramische microfiltratie in combinatie met verschillende voorbehandelingstappen of coating van het membraan met actief koolpoeder. Het idee is dat door middel van een voorbehandelingstap, condities voor een hogere verwijderingsefficiëntie worden gecreëerd zodat een typische log-reductie bij UF benaderd of geëvenaard wordt.*

1.3 Geplande activiteiten en opbrengsten

De volgende activiteiten en opbrengsten zijn in het BTO/Techneau-projectplan genoemd:

A1. Pilot plant experiment van 6 maanden op Twentekanaal water (Vitens), met als doel het bepalen optimale ijzerdosering en maximale stabiele flux. *Aansluitend op D1, zie Hoofdstuk 3.*

A2. Pilot plant experiment van 6 maanden op IJsselmeerwater (PWN), met als doel het bepalen van de optimale flux na verwijdering NOM met behulp van het MIEX-proces. *Aansluitend op D1, zie Hoofdstuk 4.*

A3. Faagdoseerexperiment aan de pilot installatie met een minimale dosering ijzer en zonder dosering. *Aansluitend op D1, zie Hoofdstuk 3.*

- A4. Onderzoek met betrekking tot vervuilingseigenschappen van Keramische membranen op lab-schaal. Het onderzoek wordt uitgevoerd in samenwerking met UNESCO-IHE. Zie [Hamad et al, 2008, Heijman et al, 2008] en Hoofdstuk 4 (D2).
- A5. 'State of the art'-rapport over keramische membraanfiltratie. Aansluitend op D6, zie [Ridder, 2007].
- A6. Organisatie van een Techneau/IWA-workshop over keramische membranen. Aansluitend op D6, zie [Heijman, 2007].
- A7. Het testen van keramische (MF)membraanmodules op integriteit van verwijdering van microverontreinigingen en deeltjes (Hoofdstuk 2; D5) en maximale fluxprestaties (Hoofdstuk 3; D7 en D8).
- A8. Testen van keramische modules met hoge negatieve lading op NOM-verwijdering (D4).
- A9. Het analyseren van de invloed van kationen op NOM-vervuiling door terug te spoelen met verschillende typen terugspoelwater, waaronder ook demiwater. Zie o.a. Hoofdstuk 2 (D5 en D7).
- A10. Het bedrijven van pilotonderzoek om nieuwe bedrijfsvoeringcondities te testen of nieuwe concepten te testen die zijn voortgekomen uit kennis die met punten (A1) tot en met (A6) zijn vergaard. Zie Hoofdstuk 3.2.

1.4 Typen (voor)behandeling en indeling rapport

Dit rapport is zo opgedeeld, dat elk hoofdstuk overeenkomt met een type behandeling waar keramische membranen een rol in spelen:

-

Keramische membraan (Hoofdstuk 2)

- Workshop over vervuiling van en toepassing van keramische membranen [Heijman, 2007].
- Vergelijk van verschillende typen keramische membranen met polymere membranen [Hofs et al., 2009].
- **Coagulatie gecombineerd met keramische membraanfiltratie** (Hoofdstuk 3)
 - (Bureau)studie over gebruik keramische membranen voor oppervlaktewater [Ridder, 2007, Ridder et al., 2007].
 - In-line coagulatie bij KMF op proefinstallatie-niveau [Kipkoech Bichii, 2007, Heijman & Bakker, 2007a, Heijman & Bakker, 2007b] waarbij 55-kanaals membraanmodules met membraanoppervlak van 0,4 m² en poriegrootte van 0,1 µm zijn gebruikt;
 - Voorbehandeling met coagulatie voor keramische membraanfiltratie [Gaulinger, 2007]
 - In-line coagulatietesten op kleine schaal [Hofs et al., 2011b].
 - Ondergedompelde microfiltratie [Lu et al., 2010]
- **Keramische membraanfiltratie** (Hoofdstuk 4)
 - Actieve poederkool in combinatie met een aluminiumoxide KMF-module (Metawater, Japan) met 55 kanalen, poriegrootte van 0,1 µm en een oppervlak van 0,4 m² [Heijman et al., 2008, Hamad et al., 2008, Hofs et al., 2009, Cornelissen et al., 2009a, Hamad et al., 2010]
 - Ionenwisselaar in combinatie met KMF [Lipreau, 2006, Hofs et al., 2011b]
 - Keramische membraanfiltratie in combinatie met IEX op pilotschaal [Galjaard et al., 2011]
- **Oxidatie gecombineerd met keramische membraanfiltratie** (Hoofdstuk 5)
 - Fenton-oxidatie [Ogier & Hofman, 2008a]

Daarnaast wordt dit rapport voorafgegaan door een introductie in Hoofdstuk 1. Een verklarende woordenlijst is opgenomen in Hoofdstuk 8. Tenslotte worden er aanbevelingen gegeven en conclusies getrokken in Hoofdstuk 6.

1.5 Eigenschappen van keramische membranen

Om te begrijpen waarom keramische membranen interessant zijn, moet er nader gekeken worden naar de eigenschappen van keramische membranen. Keramische membranen verschillen in tal van opzichten van polymere membranen, dat voortvloeit uit de zeer verschillende chemie.

1.5.1 Productieproces en uitvoeringen

Polymere membranen worden gemaakt met behulp van fase-inversie en de polymeren zijn lange koolstofketens die bestaan uit kleinere eenheden (denk aan een kralenketting). Keramische membranen worden vooral gemaakt in ovens bij hogere temperaturen (orde 500 °C) van korrels bestaande uit metaaloxides die bij deze temperaturen aan elkaar vastsmelten. Dit proces wordt sinteren genoemd en hiermee kunnen zeer sterke materialen worden geproduceerd. Door laagjes van deeltjes met verschillende grootte aan elkaar te sinteren wordt een keramisch membraan opgebouwd uit verschillende lagen, zie Figuur 1-1. Een complete membraanmodule (zie Figuur 3-2, Hoofdstuk 3.3.2) kan in principe door het sinteringsproces uit één blok materiaal bestaan.

De keramische membranen worden in verschillende uitvoeringen geleverd [Chan & Brownstein, 1991, Ridder, 2007]:

- *Monoliet*. Monolithische keramische membranen worden door middel van extrusie uit een stuk keramisch materiaal gevormd en hebben vanwege de dikke steunlaag geen integriteitproblemen. Tubulaire membranen zijn eenvoudig te reinigen maar hebben een relatief beperkt specifiek membraanoppervlak (typisch minder dan 500 m²/m³ [Peters et al., 2005]). Honingraatmembranen hebben echter een hoog specifiek membraanoppervlak, welke op basis van leveranciersinformatie geschat kan worden op ca. 750 m²/m³ bij kanalen met een diameter van 2 mm.
- *Plaatmembraanmodules*. Keramische plaatmembranen worden als schijf geproduceerd en worden in het algemeen in een 'plaat-en-frame'-uitvoering gebruikt. Plaatmembranen kunnen per element non-destructief worden geïnspecteerd, gereinigd of vervangen worden. De stroomverdeling in een plaatmembraanelement is echter ongunstig, en ook is het specifiek membraanoppervlak relatief beperkt.
- *Holle-vezelmembranen*. Holle-vezelmembranen hebben van alle drie de uitvoeringen het hoogste specifieke membraanoppervlak van meer dan 1000 m²/m³ bij een uitwendige diameter van 3 mm

[Peters *et al.*, 2005]. De membraanelementen worden bijeen gehouden door een epoxy-potting, waardoor de kans op lekkage bij dit type membranen hoger is dan bij monolieten- of plaatmembranen. In 2007 werden holle-vezelmembranen aangeboden met een maximum membraanoppervlak van 5 m² per module: dit is echter onvoldoende voor grootschalige toepassingen.

1.5.2 Materialen

De meest gebruikte metaal-oxides om keramische membranen van te maken zijn TiO₂, Al₂O₃ en ZrO₂. SiO₂ en SiC worden ook wel gebruikt voor de productie van keramische membranen. Vaak worden verschillende soorten metaaloxiden gebruikt voor de productie; bijvoorbeeld een steun- en verbindingslaag van Al₂O₃ met een toplaag van TiO₂. De chemische stabiliteit van de keramische membranen hangt voornamelijk af van het gebruikte korrelmateriaal, het kristalrooster van het materiaal en het productieproces. De chemische stabiliteit van keramische membranen van TiO₂ is het best, gevolgd door ZrO₂, Al₂O₃ en SiO₂ als hekkensluiter. De hydrathermische stabiliteit is het best voor keramische membranen van ZrO₂, gevolgd door Al₂O₃, TiO₂ en SiO₂ [Buekenhoudt, 2008, Gestel *et al.*, 2003].

1.6 Bedrijfsvoering

Keramische MF- en UF-membranen, maar ook polymere membranen, worden in *cross-flow* of *dead end*-modus bedreven. Bij *cross-flow* bedrijfsvoering stroomt het voedingswater parallel aan het permeaatwater, terwijl in *dead end* modus al het voedingswater door het membraan wordt geperst. Bij *dead end*-bedrijfsvoering zullen gesuspendeerde stoffen die worden tegengehouden door het membraan zich op het membraanoppervlak ophopen en een koeklaag vormen. Bij *cross-flow* systemen wordt de concentraatstroom afgevoerd met als gevolg dat het energieverbruik hoger is, maar er wel veel minder sprake is van koeklaagvorming. De koeklaag zorgt voor additionele weerstand voor de voedingstroom, maar kan ook tot betere retentie van stoffen en/of virussen leiden doordat deze als extra barrière gaat fungeren. Deze barrière kan door een voorbehandelingsmethode als bijvoorbeeld *in-line* coagulatie worden opgebouwd en beheerst [Heijman & Bakker, 2007a, Heijman & Bakker, 2007b, Kipkoech Bichii, 2007, Cornelissen *et al.*, 2009a].

MF/UF-membranen worden periodiek teruggespoeld om de negatieve effecten veroorzaakt door de opgebouwde koeklaag (deels en) tijdelijk teniet doen [Cornelissen *et al.*, 2009a]. Voor keramische membranen worden beide modi toegepast: *cross-flow* bedrijfsvoering met vloeistofsnelheden variërend van 0,1 tot 4 m/s [Bodzek & Konieczny, 1998, Lee & Cho, 2004] en *dead end*-bedrijfsvoering met terugspoelfrequenties variërend van 20 minuten tot 17 uur [Ericsson & Trägrdh, 1997, Klomfas & Konieczny, 2004, Matsushita *et al.*, 2005, Shirasaki *et al.*, 2009]. In *dead-end* bedrijfsvoering stapelen deeltjes op het membraanoppervlak en vormen een koeklaag op het membraan die voor extra weerstand zorgt. Een periodieke terugspoeling zal tijdelijk de negatieve effecten van de koekweerstand wegnemen (als de vervuiling reversibel is).

Vergeleken met polymere membranen, zijn keramische membranen over het algemeen beter bestand tegen hogere druk en zijn beter bestand tegen agressievere schoonmaakmiddelen, zie ook de volgende paragraaf.

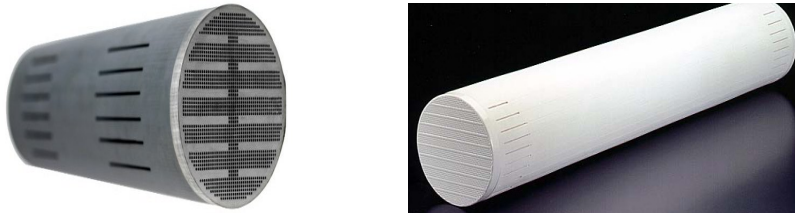
1.7 Voor- en nadelen bij toepassingen van keramische membranen

Vergeleken met polymere membranen wordt er vaak gezegd dat de voordelen van keramische membranen zijn [Tsuru, 2001, Ciora Jr. & Liu, 2003, Oh *et al.*, 2007, Bruggen *et al.*, 2003, Ridder, 2007]:

- betere chemische stabiliteit, waardoor de membranen met extremere middelen kunnen worden schoongemaakt en een langere levensduur bezitten,
- betere mechanische stabiliteit, waardoor de membranen een langere levensduur hebben en terugspoeling bij hogere druk (tot 5 bar) kan worden uitgevoerd,
- relatief smalle poriegrootteverdeling, waardoor de scheidingseigenschappen beter zijn (verwijdering deeltjes, bacteriën, etc.),
- de hoge hydrofiliciteit, waardoor de membranen bij lage druk een relatief hoge flux hebben.

Op deze punten valt wel het een en ander af te dingen: polymere membranen kunnen zeker net zo hydrofiel zijn als keramische [Park *et al.*, 2005, Dobrak *et al.*, 2010], en ook de poriegrootteverdeling kan net zo smal zijn [Barona *et al.*, 2007, Zhang *et al.*, 2009].

Het grootste nadeel van keramische membranen zit in de kosten van de membranen (per oppervlakte-eenheid). Polymere membranen zijn een stuk goedkoper dan keramische membranen, minimaal een factor 3 [Schippers *et al.*, 2009]. Omdat er met keramische membranen echter doorgaans een hogere flux wordt gehaald dan met polymere membranen, is een keramische membraanfiltratie installatie mogelijk toch kostenefficiënt, afhankelijk van de samenstelling van het ruwe water en de kosten en prestaties van het keramisch membraan [Heijman & Bakker, 2007b].



Figuur 2: Keramische membraanmodules, links een 144*865 mm SiC membraanmodule van Cometas (bron: www.cometas.dk), rechts een Al₂O₃ membraanmodule van Metawater (bron: www.ngk.co.jp).

2 Keramische membraanfiltratie

2.1 Achtergrond

Zoals eerder genoemd in Hoofdstuk 1, worden keramische membranen gunstige eigenschappen toegevoegd zoals hoge mechanische sterkte, chemische resistentie [Tsuru *et al.*, 2001], hoge flux-mogelijkheden [Heijman & Bakker, 2007a, Heijman & Bakker, 2007b, Kanaya *et al.*, 2007] en een lange levensduur van wel 10 tot 15 jaar [Hsieh, 1996]. De beperkte inzet wordt geweten aan de relatief hoge kosten per vierkante meter membraanoppervlak [Ridder, 2007].

2.1.1 Materiaaleigenschappen

Verder kunnen keramische membranen verschillende eigenschappen hebben naar gelang de eigenschap van het gebruikte materiaal. Dit kunnen bijvoorbeeld (gunstige) adsorberende eigenschappen zijn door bepaalde typen polymeren in de toplaag te verwerken, of ijzeroxides om zware metalen te adsorberen (zie [Ridder, 2007] en referenties daarin). Diverse materialen kunnen worden gebruikt bij de fabricage van (innovatieve) keramische membranen: diatomeeënaarde, fotokatalytisch actief keramisch materiaal als titaniumoxide, zeolieten en keramische membranen waaraan een polymere toplaag is toegevoegd. Een overzicht van het onderzoek hiernaar is gegeven in [Ridder, 2007] maar wordt hier niet behandeld.

Naast de voorgenoemde membraantypen die slechts beperkt toegepast worden, zijn membranen vervaardigd uit metaaloxides als Al_2O_3 (in α - en γ -variant), TiO_2 , ZrO_2 of SiO_2 , gebruikelijker en daarom ook in BTO-verband verder onderzocht. De verschillen in eigenschappen van deze membraantypen als poriegrootte en lading, en de gevolgen van deze verschillen met betrekking tot permeabiliteit, verwijdering vervuiling en (gemak van) reiniging, worden toegelicht in de Paragrafen 2.1.2 en 2.2.

2.1.2 Poriegrootteverdeling en lading

Twee technieken, te weten permoporometrie en XPS, zijn gebruikt om de membraancompositie, porositeit en verdeling in poriediameter vast te stellen. Permoporometrie is een techniek waarmee de verdeling in poriediameter en de volumetrische porositeit kan worden bepaald. Met XPS, röntgen foto-elektronen spectroscopie, wordt de membraancompositie gemeten (zie voor details van beide technieken de *Materials and Methods*-sectie in [Hofs *et al.*, 2011a]). De lading van microporeuze membranen kan worden bepaald met zeta-potentiaalmetingen. Of een oppervlak van een (keramisch) membraan positief, negatief of niet elektrisch geladen is, wordt aangeduid met het iso-elektrisch punt (IEP). De IEP is de pH waarbij een specifiek molecuul of oppervlak geen netto elektrische lading heeft. Een laag IEP punt wordt, vanwege de negatieve lading op het membraan bij neutrale pH, geassocieerd met minder vervuiling van MF-membranen [Barona *et al.*, 2007].

De resultaten van deze metingen [Hofs *et al.*, 2011a] zijn vergeleken met data uit de literatuur en leveranciergegevens en weergegeven in *Tabel 1*. In deze tabel valt op dat het TiO_2 - en SiC -membraan een 5, respectievelijk, 24 keer zo grote gemiddelde poriegrootte heeft dan opgegeven door de leveranciers.

Tabel 1: vergelijking tussen leverancierdata, data uit de literatuur en metingen van enkele membraaneigenschappen.

Type	Poriegrootte (μm)		Iso-elektrisch punt		Volume-porositeit ¹ (%)
	gemeten ¹	leverancier	gemeten	literatuur	
Al_2O_3	0,24	0,1	*	8 - 9,4 ^{2,3,4}	73
TiO_2	0,51	0,1	*	5,1 - 6,4 ^{2,3}	72
ZrO_2	0,16	0,1	*	6,3 - 7,1 ^{2,5,6}	74
SiC	0,96	0,04	2,6	2,5 - 3,5 ^{4,7,8}	40
Polymeer	0,14	0,14	-	4 - 5 ⁹	78

¹ Bepaald als beschreven in de sectie *Materials and methods* van [Hofs *et al.*, 2011a].

² [Kosmulski, 2009], ³[Mullet *et al.*, 1997], ⁴[Wang & Hirata, 2004], ⁵[Leong *et al.*, 1993], ⁶[Mao *et al.*, 1994], ⁷[Sano *et al.*, 1996], ⁸[Yeh & Wan, 1994].

⁹ Zoals door leverancier opgegeven.

* Kon niet bepaald worden.

2.2 Gevolg van verschillen in eigenschappen bij keramische membranen

De verschillen in eigenschappen kunnen invloed hebben op de prestaties van de (keramische) membraanfiltratie en de mate en het type van vervuiling.

De hierboven beschreven eigenschappen van polymere membranen en keramische membranen zijn opgenomen in de vergelijking en worden in de komende paragrafen behandeld:

- permeabiliteit en verwijderingsefficiëntie;
- de mate van effectiviteit van chemische reiniging.

De resultaten zijn voornamelijk geput uit onderzoek in het kader van BTO [Hofs *et al.*, 2011a] en geven antwoorden op de onderzoeksvragen D2, D3 en D4 in Paragraaf 1.2.

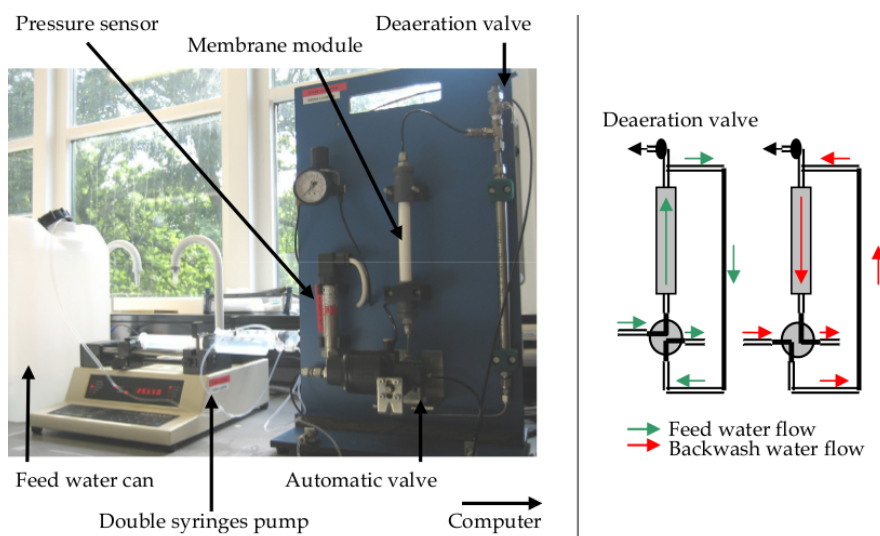
Keramische membranen kunnen effectiever zijn voor de verwijdering van NOM, dan polymere membranen [Lee & Cho, 2004]. Deze hogere effectiviteit wordt verklaard door twee effecten: (a) een hogere negatieve lading van het keramische membraan, waarbij door ladingrepulsie een hogere retentie wordt verkregen en (b) retentie door verwijdering op basis van molecuulgrootte (MWCO).

2.2.1 Permeabiliteit

Door hogere permeabiliteit kan een hogere flux worden gerealiseerd. Dit wordt bevestigd door meetresultaten van [Bodzek & Konieczny, 1998]. In dit onderzoek zijn MF- en UF-membranen (Micro Kerasep 40) getest met verschillende poriegrootte (0,1 en 0,2 μm) onder constante druk in een *cross-flow*-opstelling. Uit [Bodzek & Konieczny, 1998, Heijman & Bakker, 2007a, Heijman & Bakker, 2007b, Panglisch *et al.*, 2010] blijkt dat bij directe zuivering van oppervlaktewater er in elk geval een flux van 100 tot 120 L/($\text{m}^2\cdot\text{u}$) haalbaar is met keramische membranen. Met de combinatie van coagulatie en KMF werd een flux van ongeveer 200 L/($\text{m}^2\cdot\text{u}$) gehaald met een 55-kanaalsmembraanmodule, poriegrootte 0,1 μm en 0,4 m^2 membraanoppervlak gedurende een halve dag met voorgefilterd Twentekanaal-water [Kipkoech Bichii, 2007].

De permeabiliteit van keramische membranen met verschillende kanaaldiameter d zijn vergeleken door middel van flux metingen bij constante TMP { $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$: $d=6$ mm en $d=3.3$ mm; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: $d=3.3$ mm; TiO_2 : $d=3.3$ mm en SiC/SiO_2 : $d=3.4$ mm}, zie [Mueller & Witte, 2008, Cornelissen *et al.*, 2009a]. De TMP is hierbij constant gehouden op 2 bar. De waterflux van het { $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: $d=3.3$ mm}-membraan toonde een sterke daling in de tijd, voor de andere typen membranen geven de resultaten de volgende volgorde trend weer (van lage naar hoge flux):

$$\{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3: d=3.3 \text{ mm}\} \approx \{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2: d=3.3 \text{ mm}\} < \{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2: d=6 \text{ mm}\} \approx \{\text{SiC}/\text{SiO}_2: d=3.4 \text{ mm}\}.$$



Figuur 2-1: Een laboratoriumopstelling met UF-membraan (links) en een schematische weergave ervan (rechts).

Naast de poriegrootte, speelt ook de porositeit en structuur van het membraan een rol in de grootte van de flux. Eenduidige conclusies voor de relatie poriegrootte of structuur met de schoonwaterflux, konden

niet worden getrokken aan de hand van de beschikbare flux meetdata [Cornelissen *et al.*, 2009a]. Om een beter vergelijk te kunnen maken en relaties te kunnen leggen tussen verwijderingsefficiëntie, vervuilingstype en eigenschappen van het membraan, is daarom in vervolgonderzoek [Hofs *et al.*, 2011a] getracht de flux, terugspoelprocedure, terugspoelflux en volume/oppervlak-verhouding (V/A) gelijk te houden. De experimenten zijn met behulp van een compacte laboratoriuminstallatie uitgevoerd, zie voor een schematische voorstelling *Figuur 2-1*. De V/A voor twee van de vijf gebruikte membranen, het SiC ($V/A=3,8$) en vooral het polymere membraan ($V/A=0,28$), verschilden echter ten opzichte van de andere drie ($V/A=1,9$). Dit betekent dat de stromingscondities van de verscheidene membranen verschillen, en daarmee ook de vuilophoping in de membraanelementen.

2.2.2 Verwijderingsefficiëntie

Bodzek & Konieczny, 1998, hebben zowel polymere (polypropyleen) als keramische MF-membranen (Al_2O_3 -basis met TiO_2/ZrO_2 -toplaag) gebruikt om rivierwater direct te zuiveren. Beide membranen hebben een poriediameter van $0,2 \mu m$. Uit [Bodzek & Konieczny, 1998] blijkt dat keramische membranen een hogere retentie hebben voor TOC en Ca^{2+} -ionen en een hogere droge stofverwijdering (bepaald met een gravimetrische methode) bezitten ten opzichte van polymere membranen. Het artikel vermeldt niet welke gravimetrische methode (als bijvoorbeeld door verdamping, filtratie) is gebruikt voor de drogestofbepaling. Retentie voor Cl^- -ionen en troebelheid is bij keramische membranen lager. *Tabel 2* toont de bevindingen.

Tabel 2: Retentie van stoffen (in %) bij behandeling van rivierwater met keramische en polymere membranen. Foutmarges zijn niet gerapporteerd. Uit: [Bodzek & Konieczny, 1998].

	Polymeer	Keramisch
Fe	100	100
Mn	100	100
Ca^{2+}	5,7	15,6
Mg^{2+}	6,0	8,43
Cl^-	5,5	0
SO_4^{2-}	24,8	24,1
Droge stof	7,2	20,5
TOC	10,0	29,1
Troebelheid	97,9	93,3

De efficiëntie die gevonden is voor de verwijdering van TOC in [Bodzek & Konieczny, 1998] komen in grote lijnen overeen met de resultaten uit [Hofs *et al.*, 2011a]. In dat werk blijkt dat de retentie van NPOC ca. 30% is voor keramische membranen en 13 – 25% voor polymere membranen. Reversibele belading van NPOC op het membraan is van hoge waarden naar lage:

$$(Al_2O_3 > (ZrO_2 \approx TiO_2) \approx SiC) > \text{polymeer}$$

De grotere vervuiling op polymere membranen wordt slechts deels verklaard door de hogere V/A -verhouding ten opzichte van de keramische membranen. In ditzelfde onderzoek [Hofs *et al.*, 2011a] was de verwijdering van deeltjes indirect gemeten door de turbiditeit, deze bleek meer dan 95% voor het polymere membraan en alle keramische membranen, met uitzondering van het SiC-membraan.

De mate van verwijdering van virussen door KMF met semi *dead-end* bedrijfsvoering is onderzocht in [Cornelissen *et al.*, 2009a], hierbij zijn nieuwe membraanelementen gebruikt. De bevindingen met betrekking tot de efficiëntie van verwijdering van virussen zijn getoond in *Tabel 3*. Uit de experimentele resultaten is gebleken dat het membraan met de kleinste poriën, namelijk het $\alpha-Al_2O_3/TiO_2$ -membraan verantwoordelijk was voor de hoogste virusverwijdering. Evenzo gaf het membraan met de grootste poriën (SiC/SiO₂) de laagste virusverwijdering.

Tabel 3: Efficiëntie van verwijdering van MS2-bacteriofagen bij gebruik van verschillende keramische membranen gedurende MF/UF-membraanfiltratie van oppervlaktewater (damwater, Talsperren in Duitsland) na een snelfiltratiestap, ozonatie en vlokking.

	Poriegrootte [nm]	MS2 voedingsconcentratie [FPU/ml]	Logaritmische verwijdering van MS2
α -Al ₂ O ₃ / TiO ₂	50	$2,4 \cdot 10^7$	1,5
α -Al ₂ O ₃	50	$2,4 \cdot 10^7$	1,9
α -Al ₂ O ₃ / TiO ₂	10	$2,8 \cdot 10^7$	3,1
SiC / SiO ₂	200	$1,5 \cdot 10^5$	0,3

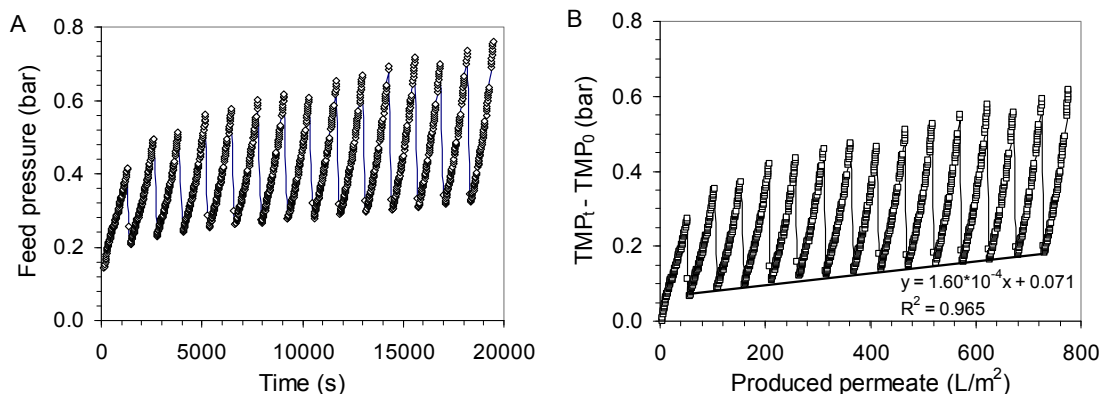
Uwe Muller (TZW) heeft pilotonderzoek met KMF verricht naar de zuivering van terugspoelwater van snelfilters (oppervlaktewaterbehandeling) [Heijman *et al.*, 2007]. Door verschillen in vervuilingsmechanismen, heeft de behandeling van spoelwater een stabielere bedrijfsvoering dan de behandeling van filterinfluent. Dit wordt verklaard door de verschillen in deeltjesafvang, die bij spoelwater voornamelijk plaatsvindt in de koeklaag op het membraan en daardoor bij spoeling eenvoudig is te verwijderen. Bij het filterinfluent worden de deeltjes *in* het membraan afgevangen, met als gevolg een slechtere verwijdering bij het spoelen. Een andere conclusie van Muller is dat niet alle problemen worden opgelost door het simpelweg veranderen van het membraanmateriaal.

2.2.3 Effectiviteit chemische reiniging

De inwekstep van het membraan gedurende 2 uur in natronloog kan slechts een gedeelte van de NPOC-vervuiling oplossen [Hofs *et al.*, 2011a]. Een soortgelijke bevinding, maar dan met behulp van TMP vastgesteld, is gevonden in het proefinstallatie-onderzoek [Heijman & Bakker, 2007a, Heijman & Bakker, 2007b, Kipkoech Bichii, 2007]. In dit onderzoek zijn de keramische membranen met in-line coagulatie ingezet en is het keramisch membraan na het experiment eerst 6 uur in een 3000 ppm NaOCl-oplossing geweekt, gevolgd door een weekstap gedurende de nacht in een 0,01M NaOH-oplossing. Na deze weekstap was de schoonwaterflux hersteld tot ca. 87%, zie ook Hoofdstuk 3.

2.2.4 Type vervuiling van membranen

In [Hofs *et al.*, 2011a] wordt het type vervuiling van de keramische membranen en een PES/PVP polymeer membraan geanalyseerd door middel van experimentele meetdata met betrekking tot verschillende parameters, namelijk: TMP, NPOC en turbiditeit. Het type vervuiling is gekarakteriseerd als zijnde reversibel of irreversibel. De mate van reversibele vervuiling is gekarakteriseerd door de gemiddelde TMP-verhoging gedurende filtratie. Waarden voor irreversibele vervuiling zijn bepaald als volgt. De TMP-verhoging is uitgezet tegen het geproduceerde permaat en de meetpunten corresponderend met de start van elke filtraatcyclus zijn met elkaar verbonden door een lineaire trend aan te nemen. De mate van irreversibele vervuiling is dan gedefinieerd als zijnde de helling van de lineaire fitvergelijking. De resultaten van dit onderzoek worden in deze sectie behandeld. Zie ook *Figuur 2-2*.



Figuur 2-2: A) Experiment waarbij vervuiling optreedt en waarvan met behulp van de tijdreeks de reversibele vervuiling is bepaald. B) Bepaling van de mate van irreversibele vervuiling. De lineaire fit is bepaald aan de hand van

de eerste meetpunten per filtratiecyclus (na het terugspoelen), waarbij de eerste filtratiecyclus is genegeerd. Flux was hier 150 L m⁻² h⁻¹.

Het blijkt dat TMP verhoging door vervuiling toeneemt met afnemende gemeten poriegrootte [Hofs *et al.*, 2011a]. Voor reversibele vervuiling is de TMP-verhoging van veel naar weinig last van vervuiling als volgt:

$$\text{Polymeer} \approx \text{Al}_2\text{O}_3 \approx \text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{SiC}$$

Voor irreversibele vervuiling is de TMP-verhoging van veel naar weinig last van vervuiling:

$$\text{Polymeer} > \text{ZrO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{SiC}$$

Deze bevindingen zijn tevens weergegeven in *Figuur 2-3*.

Het verschil in invloeden van verschillende factoren op reversibele versus irreversibele vervuiling wordt duidelijk in vervolgonderzoek [Hofs *et al.*, 2011b]. Hier zijn onder meer drie verschillende watertypes met een Al₂O₃-membraan getest: Lek-kanaalwater, Bergumermeerwater en Nulands tapwater, de samenstelling is in *Tabel 4* weergegeven.

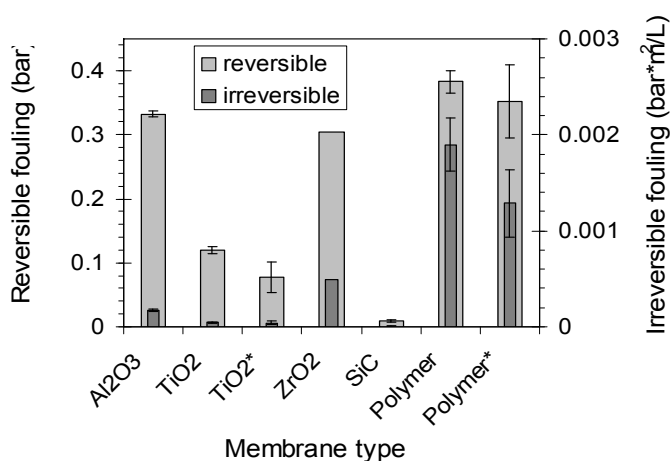
Tabel 4: samenstelling van het ruwe water in het onderzoek naar de invloed hiervan op reversibele of irreversibele vervuiling op keramische membranen [Hofs *et al.*, 2011b].

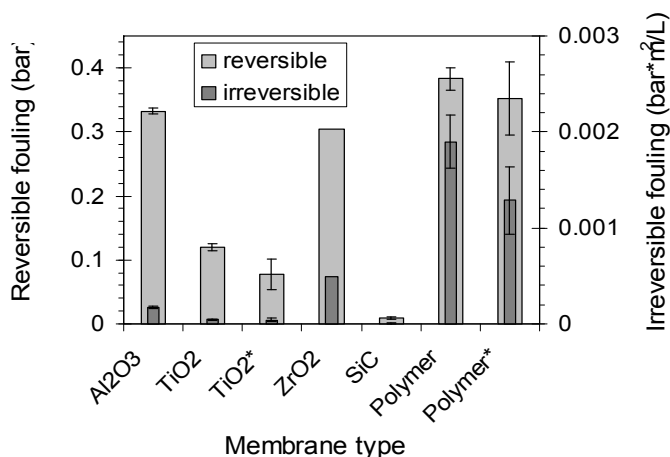
	Bergumermeerwater (*)	Lek-kanaal	Nuland
Turbiditeit (FNU)	9,7	12	0,14
NPOC (mg/L)	14,5	2,4	3,1
UV bij 254 nm (E/m)	41	6,4	8,7
DOC** (mg/L)	15,1	-	-

*: gemiddelde waarde uit twee batches (20/11/2009 en 2/9/2011).

** : meetwaarden aan de hand van LC-OCD (liquid chromatography organic carbon detection) door DOC-Labor.

Uit deze studie komt naar voren dat de TMP-verhoging door *irreversibele* vervuiling voornamelijk wordt bepaald door de aanwezigheid van deeltjes, terwijl de hoeveelheid NPOC nauwelijks bijdraagt. Hier tegenover staat dat *reversibele* vervuiling voornamelijk wordt bepaald door de aanwezigheid van NPOC.





Figuur 2-3: toename in TMP veroorzaakt door reversibele en irreversibele vervuiling bij filtratie van oppervlaktewater (Bergumermeer). De TMP op $t=0$ was 0,042, 0,073, 0,10, 0,14, en 0,19 bar, voor de TiO₂-, SiC-, polymere, Al₂O₃-, en ZrO₂-membraan, respectievelijk, voor het experiment met constante terugspoeldruk. De TMP op $t=0$ voor het experiment met TiO₂*- en polymere* membraan met vergelijkbare terugspoelflux was 0,082 en 0,085 bar, respectievelijk.

2.2.5 Vervuiling door humuszuren

Op 24 september 2007 vond bij KWR een workshop plaats over keramische membranen, in het kader van het Europese TECHNEAU-project als ook BTO. Maria Kennedy (UNESCO-IHE) liet op deze workshop zien dat keramische membranen voornamelijk worden vervuild door humuszuren, terwijl bekend is dat polymere membranen voornamelijk door biopolymeren worden vervuild. Een onderscheid tussen reversibele en irreversibele vervuiling wordt niet gemaakt.

2.2.6 Conclusies en opmerkingen

In het onderzoek naar de effecten van materiaal van (keramische) membranen op prestaties en vervuiling tijdens de filtratie, zijn de volgende conclusies getrokken [Hofs *et al.*, 2011a, Hofs *et al.*, 2011b]:

- *Permeabiliteit.* De transmembraandruk aan het begin van het experiment met demiwater (TMP op $t=0$) van keramische membranen en polymere membranen hebben ruwweg een zelfde waarde [Hofs *et al.*, 2011a], wat impliceert dat de permeabiliteit voor de geteste keramische en polymere membranen ongeveer hetzelfde is. In de praktijk wordt echter veel getest met de keramische membranen van Metawater, welke niet zijn gebruikt door Hofs *et al.*
- *Retentie.* Over het algemeen hebben keramische membranen een hogere retentie voor voornamelijk TOC, Ca²⁺-ionen en droge stofverwijdering* ten opzichte van polymere membranen. Retentie voor Cl⁻-ionen en deeltjes (troebelheid) is bij keramische membranen lager [Bodzek & Konieczny, 1998]. In het kader van BTO is de trend van TOC-verwijdering bevestigd met NPOC-metingen [Hofs *et al.*, 2011a]: de retentie is ca. 30% voor keramische membranen, terwijl voor polymere membranen een verwijderingsefficiëntie wordt gevonden van 10 tot 25%. De retentie van deeltjes is hoog (>95%) en nagenoeg gelijk tussen verschillende soorten membranen, behalve voor het SiC-membraan. Bij keramische membranen lijkt er een evenredig verband te bestaan tussen poriegrootte en virusverwijdering bij in elk geval α -Al₂O₃/TiO₂-membranen: hoe kleiner de poriegrootte hoe meer virusverwijdering [Cornelissen *et al.*, 2009a].
- Het blijkt dat de mate van verhoging in transmembraandruk (TMP) de gemeten poriegrootte omgekeerd evenredig volgt [Hofs *et al.*, 2011a, Hofs *et al.*, 2011b]. Voor *reversibele* vervuiling is de TMP-toename van veel naar weinig last van vervuiling als volgt gesorteerd: Polymeer \approx Al₂O₃ \approx ZrO₂ > TiO₂ > SiC. Voor *irreversibele* vervuiling is de TMP-toename van veel naar weinig last van vervuiling: Polymeer > ZrO₂ > Al₂O₃ > TiO₂ > SiC en volgt dezelfde trend als de poriegrootte (van klein naar groot). De grotere vervuiling op polymere membranen is in

* In het geciteerde werk is de samenstelling van droge stof niet geanalyseerd. Droge stofverwijdering kan hier als maat voor deeltjesverwijdering worden beschouwd.

elk geval gedeeltelijk te verklaren door de hogere volume/oppervlak-verhouding ten opzichte van de keramische membranen.

- Verder bleek uit het onderzoek van Hofs *et al.* (2010a) dat bij *reversibele vervuiling* de hoeveelheden NPOC in het terugspoelwater van hoog naar laag zijn gesorteerd als: $\text{Al}_2\text{O}_3 > (\text{ZrO}_2 \approx \text{TiO}_2 \approx \text{SiC}) > \text{polymeer}$.
- *Kosten.* Van de onderzochte typen membranen, heeft het SiC-membraan het minste last van vervuiling en eenzelfde verwijdering van NPOC vergeleken met andere keramische membranen. Dit type membraan heeft wel veruit de hoogste investeringskosten, ca. 5x meer dan het Al_2O_3 -type membraan. Het Al_2O_3 -type membraan is een factor 3 à 5 duurder dan polymere membranen per vierkante meter membraanoppervlak [Schippers *et al.*, 2009 en mondelinge communicatie Peer Kamp, PWN]. Doeke Schippers (Vitens) en Stephan Panglisch (IWW) hebben afzonderlijk proefinstallatieonderzoek verricht met oppervlaktewater uit het Twentekanaal en de Duitse Ruhr, respectievelijk [Heijman & Bakker, 2007b, Schippers *et al.*, 2009]. Als vlokmiddel werd in Duitsland polyaluminiumchloride gebruikt en in Nederland ijzerchloride. In beide onderzoeken was KMF concurrerend met polymere micro- of ultrafiltratie. Door de kosten van spoelwaterbehandeling of spoelwaterlozing mee te nemen, heeft Panglisch aangetoond dat keramische microfiltratie goedkoper kan zijn dan polymere micro- of ultrafiltratie.
- *Reiniging.* Een weekstap gedurende 2 uur in 0,01 M NaOH-oplossing is niet afdoende voor het herstellen van de schoonwaterflux. Agressievere reinigingsmiddelen, als bijvoorbeeld behandeling met 1% (w/w) citroenzuuroplossing en 3000 ppm NaOCl-oplossing kunnen wel voldoende effectief zijn [Heijman & Bakker, 2007a, Heijman & Bakker, 2007b].

3 Coagulatie gecombineerd met keramische membraanfiltratie

3.1 Achtergrond

Na een verkennend onderzoek met een proefinstallatie in 2005 bij Vitens [Heijman & Bakker, 2007a, Heijman & Bakker, 2007b] en PWN waarbij in-line coagulatie gecombineerd is met KMF, is er een voorstel voor nader onderzoek ingediend bij het BTO en de EU. Eveneens na het proefinstallatie-onderzoek is bij UNESCO-IHE te Delft in samenwerking met KWR (toenmalige Kiwa Water Research) BTO-onderzoek verricht naar het gebruik van KMF voor oppervlaktewaterbehandeling. In dit onderzoek [Kipkoech Bichii, 2007] is de geschiktheid van KMF voor het behandelen van oppervlaktewater in combinatie met coagulatie verder onderzocht door de behandeling van twee verschillende typen oppervlaktewater: Twente-kanaalwater en het Delftse Schiewater.

Parallel hieraan is in het kader van Techneau, ook een studie verricht waarbij verschillende condities voor coagulatie als voorbehandeling van polymere MF zijn onderzocht door de MFI (membrane fouling index) te analyseren. Een andere studie, gepresenteerd tijdens een workshop over keramische membranen (24 september 2007, Nieuwegein) door Maria Kennedy (UNESCO-IHE), toont aan dat de optimale condities voor coagulatie voor keramische microfiltratie anders (pH, dosering, Gt-waarden) zijn dan bij coagulatie zonder nageschakelde membraanfiltratie. De filtratie is in *dead-end* modus uitgevoerd, echter, nu op bekerglasniveau in een geroerd vat onder een gereguleerde constante druk van 0,1 MPa. De resultaten van dit onderzoek worden kort genoemd in een aparte paragraaf.

Ook in het kader van Techneau, heeft Thomas Meyn (NTNU, Trondheim) aangetoond [Heijman *et al.*, 2007], dat door middel van *on-line* DOC-metingen met de S:SCAN, snelle resultaten kunnen worden geboekt bij de optimalisatie van condities bij de combinatie coagulatie-keramische microfiltratie. Dosering van ijzer en aluminium en de pH zijn op deze manier geoptimaliseerd. De resultaten van dit onderzoek worden in dit rapport niet in detail besproken.

Omdat de studies [Heijman & Bakker, 2007a en Kipkoech Bichii, 2007] grote overeenkomsten in onderzoeksvragen en onderzoeksopzet bevatten, worden ze gezamenlijk behandeld in Sectie 3.3.2. Met betrekking tot de membraanopstellingen zijn dezelfde membraanmodules gebruikt.

Recente inzichten met betrekking tot in-line coagulatie worden besproken in Sectie 3.3.

3.2 Keramische membraanfiltratie op bekerglasniveau

3.2.1 Doel

In [Gaulinger, 2007] worden verschillende coagulatiecondities als voorbehandeling op KMF geëvalueerd op de prestatie van de KMF met oppervlaktewater. Hierbij worden de volgende condities gevarieerd: (a) pH, (b) dosis coagulant en (c) mengenergie en mengtijd aan de hand van G - en t -waarden, respectievelijk. G is gedefinieerd als de gemiddelde snelheidsgradiënt van een vloeistof en wordt bepaald door de wortel van mengenergie P gedeeld door het product van dynamische viscositeit (η) en vloeistofvolume (V), i.e. $(\sqrt{P/(V\eta)})$. Ook worden de NOM-fracties aanwezig in het water na coagulatie geanalyseerd op kwantiteit en samenstelling.

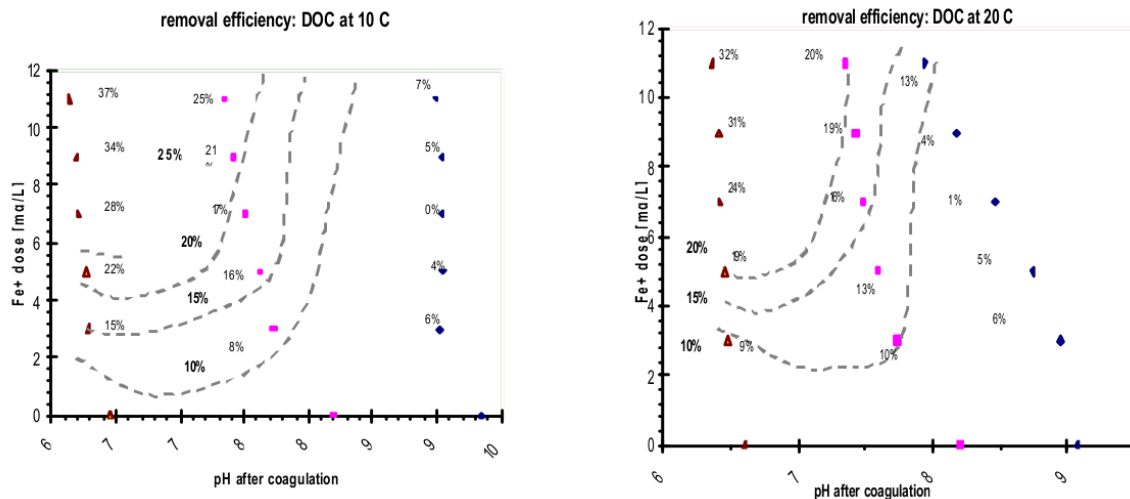
3.2.2 Resultaten en conclusies

De conclusies in [Gaulinger, 2007] zijn grotendeels gebaseerd op het berekenen van de helling waarbij t/V is uitgezet tegenover V . Uit deze helling wordt de MFI berekend. Echter, door de gebruikte meetme-

thodiek met een elektronische balans en daardoor een grote variatie in de ratio tijd over volume (t/V), is de gehanteerde rekenmethode onbetrouwbaar[†].

De volgende conclusies zijn in [Gaulinger, 2007] getrokken:

- De laagste MFI is behaald met een dosis van 1 mg/L Fe^{3+} bij een pH van 8 en een Gt -waarde van 140100. De MFI was het hoogst bij pH 6, verhogen van de pH leidt tot verlaging van de MFI.
- Bij Gt -waarden van 9.400 tot 140.100 is, in aanwezigheid van coagulant, koekfiltratie het meest dominante mechanisme. In afwezigheid van coagulant, is koekfiltratie slechts waarneembaar bij zeer lage Gt -waarden (≈ 0) met Delfts kanaalwater. In de situatie zonder coagulant en hoge Gt -waarden (in de orde 240.000), is koekcompressie waargenomen, waarschijnlijk door de breking van vlokken bij de hoge afschuifkrachten. Het is onduidelijk welk mechanisme de boventoon voerde bij andere omstandigheden.
- Een toename in Gt van 46.200 naar 82.200 door de vloktijd te verhogen van 600 naar 1800 sec., halveerde de MFI. Er wordt gesteld dat dit vermoedelijk te maken heeft met de grotere vlokken die gevormd worden.
- Om dezelfde efficiëntie te bereiken met betrekking tot verwijdering van DOC, is een hogere dosis ijzerchloride nodig als de temperatuur verhoogd wordt van 10 naar 20 °C (zie Figuur 3-1).



Figuur 3-1: Efficiëntie van verwijdering van DOC bij een verschillende temperatuur. Links: verwijderingsefficiëntie van DOC bij 10 °C, afgezet tegen verschillende pH en dosis ijzerchloride. Rechts: verwijderingsefficiëntie bij 20 °C.

Gezien de onbetrouwbaarheid van de meetmethode, zullen deze conclusies moeten worden geverifieerd in (eventueel) vervolgonderzoek.

3.3 Keramische filtratie op laboratoriumschaal

3.3.1 Doel

Doel van het onderzoek in [Hofs *et al.*, 2011b] is onder andere om de effecten van verschillende voorbehandelingen met een keramische membraanfiltratie te evalueren. Een van de voorbehandelingen is coagulatie met ijzerchloride. De filtratie is uitgevoerd met 250 mm lange, 1-kanaals Al_2O_3 -keramische membranen onder *dead-end* bedrijfsvoering met constante flux. Het membraan heeft een gespecificeerd oppervlak van 0,0047 m² en de gemeten poriegrootte van het membraan is 0,24 μm [Hofs *et al.*, 2011a].

[†] Via een hoge modelorde *curve fit* en lineaire regressie wordt getracht de MFI te bepalen. Het is echter onduidelijk in hoeverre de MFI gevoelig is voor de gebruikte dataverwerking en verondersteld mechanisme (koekfiltratie).

3.3.2 Resultaten en conclusies

De combinatie van coagulatie en keramische filtratie met een Al_2O_3 -type membraan verlaagt de NPOC-waarden in het permeaatwater met $41\pm 1\%$, troebelheid met $96\pm 0,2\%$ en UV-extinctie met $45\pm 2\%$ ten opzichte van het ruwe Bergumermeer-water (zie Tabel 4, Hoofdstuk 2). Het toegevoegde ijzer ten behoeve van de coagulatie wordt goed verwijderd: van ca. 6 mg/L in het voedingswater tot 0,02 mg/L in het gefilterde water. Ten opzichte van een filtratie zonder voorbehandeling vermindert de coagulatie de reversibele vervuiling (bepaald uit de TMP-verlaging na terugspoelen, gemiddeld over een aantal filtratiecycli) maar vergroot het de TMP-verhoging in de tijd doordat er meer irreversibele vervuiling[‡] ontstaat, echter niet in dezelfde sterke mate als bij een voorbehandeling met anionenwisseling (AIEX) (Paragraaf 4.3.2). De minimale irreversibele belading, gedefinieerd als de NPOC-belading na een weekstap in 0,01 M NaOH, is echter lager dan de belading bij een filtratie zonder coagulatie. Opvallend is dat de maximum irreversibele NPOC lading op het membraan, bepaald door aan te nemen dat al het NPOC dat ontbreekt in de massabalans op het membraan geadsorbeerd zit, 180x hoger is dan de minimum belading. De reversibele belading door NOM (NPOC) bij filtratie met en zonder voorbehandeling is vergelijkbaar en ook de terugspoelflux is van vergelijkbare grootte.

De schoonmaakprocedure met natronloog verwijdert de vervuilingsslaag na KMF in combinatie met coagulatie slechter dan wanneer alleen KMF als behandeling is toegepast. Slechts 65% van de totale hoeveelheid NPOC in het voedingswater kan worden teruggevonden in de inweekoplossing, permeaat en terugspoelwater, terwijl zonder voorbehandeling 88% van het NPOC wordt teruggevonden.

3.4 Keramische membraanfiltratie en coagulatie op pilotschaal bij Vitens

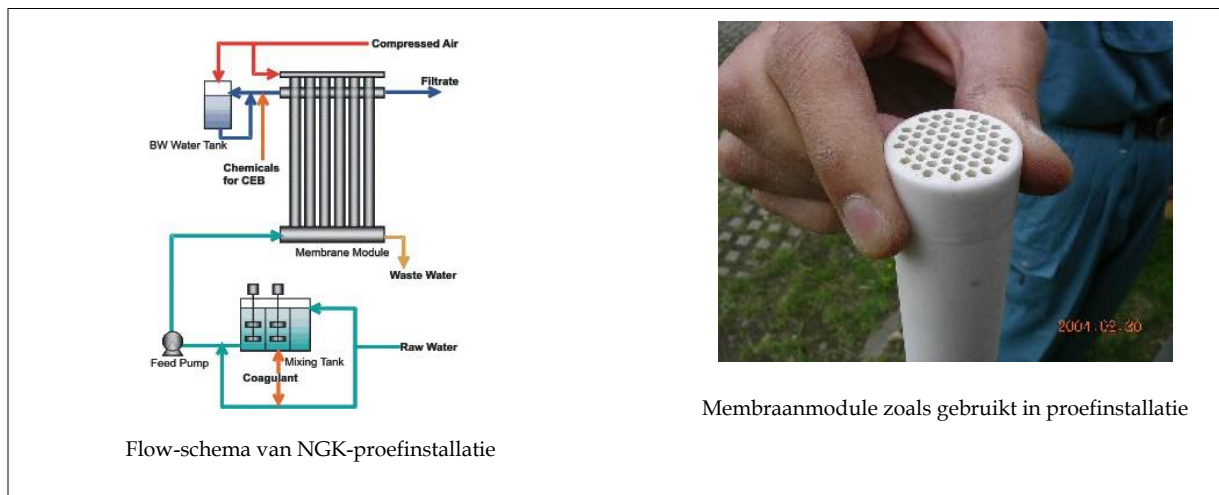
3.4.1 Doel

Het doel van het proefinstallatieonderzoek als beschreven in [Heijman & Bakker, 2007a, Heijman & Bakker, 2007b] was het optimaliseren van condities om een stabiele en robuuste bedrijfsvoering te verkrijgen bij KMF in combinatie met *in-line* coagulatie, met hoge flux en hoge wateropbrengst (recovery) tegen zo laag mogelijke kosten. Hierbij wordt onder stabiele bedrijfsvoering verstaan: een bedrijfsvoering die ervoor zorgt dat de TMP-basislijn niet toe- of afneemt in de tijd. Specifiek ging het bij dit onderzoek om de behandeling van Twente-kanaalwater, waarbij de volgende meetwaarden zijn gevonden: TOC: $9,5\pm 1,5$ mg/L, turbiditeit 6 ± 4 mg/L. De proefinstallatie bevatte 55-kanaals Al_2O_3 -membraanmodules met membraanoppervlak van $0,4$ m² en poriegrootte van $0,1$ μm (Metawater/NGK).

De UNESCO-IHE studie beschreven in [Kipkoech Bichii, 2007] heeft grote overeenkomsten met het bovenstaande onderzoek: ook hier wordt oppervlaktewater met KMF behandeld, waaronder Twente-kanaalwater, en ook hier wordt naar een optimale (hoge) flux gestreefd maar wel onder een stabiele bedrijfsvoering. Een verschil is dat bij het proefinstallatieonderzoek, naast de bepaling van de kosten, ook een doelstelling is gewijd aan het bepalen van de efficiëntie van virusverwijdering. Bij het UNESCO-IHE-onderzoek waren de doelstellingen om de oorzaken van vervuiling nader te onderzoeken en is ook bekeken of het koekfiltratie-model geschikt is om KMF te beschrijven.

In Figuur 3-2 worden het *flow*-schema en de membraanmodule getoond die voor beide onderzoeken [Heijman & Bakker, 2007a, Heijman & Bakker, 2007b, Kipkoech Bichii, 2007] zijn gebruikt.

[‡] De termen reversibele en irreversibele belading worden in Sectie 2.2.4 gedefinieerd.



Flow-schema van NGK-proefinstallatie

Membraanmodule zoals gebruikt in proefinstallatie

Figuur 3-2: NGK-proefinstallatie van keramische membranen.

3.5 Resultaten en conclusies

De resultaten en conclusies van het proefinstallatie-onderzoek bij Vitens in 2005 en de UNESCO-IHE-studie worden in de volgende secties samengevat. Naast het kostenaspect, worden bij beide onderzoeken vooral antwoorden gegeven op doelstelling D4 (efficiëntie en effectiviteit van verwijdering virussen, deeltjes en (organische) stoffen door keramische MF in combinatie met verschillende voorbehandelingsstappen).

3.5.1 Logverwijdering bacteriën en virussen

Logverwijdering van micro-organismen was niet te bepalen, omdat de concentraties van bacteriën in het oppervlaktewater onder de detectiegrens lagen [Heijman & Bakker, 2007a, Heijman & Bakker, 2007b]. Bij een coagulatiedosis van 4 mg Fe/L is er een logreductie van virussen in de orde 4,7 tot 6,2, afhankelijk van de duurte van filtratie (bemonsteringen op 10, 30 en 50 minuten); hoe langer de filtratie, hoe groter de reductie [Heijman & Bakker, 2007a, Heijman & Bakker, 2007b]. In [Cornelissen *et al.*, 2009a] wordt opgemerkt dat de door vlokken geïnduceerde koeklaagvorming de oorzaak van betere virusverwijdering zou kunnen zijn [zie ook Shirasaki *et al.*, 2009], maar dat ook de virucidale activiteit van ijzerchloride een rol hierbij kan spelen. Bij deze test is de KWR-standaard met F-specifieke bacteriofagen (MS2) gebruikt [Hofs *et al.*, 2009]. Er is een grotere logreductie bij de dosis van 4 mg Fe/L, vergeleken met de dosistoevoeging van 2 mg Fe/L.

3.5.2 Optimale bedrijfscondities

Bij de proefinstallatie [Heijman & Bakker, 2007a, Heijman & Bakker, 2007b] zijn de optimale bedrijfscondities: geen pH-correctie, dosis coagulatiemiddel: 4 mg-Fe/L (TOC-verwijdering: 20%), in-line vlokking: $G = 300 - 500$, $t = 90 - 120$, $Gt = \text{ca. } 40\ 000$; flux: 150 L/(m²·h) (3.6 m³/m²/dag); filtratietijd: 48 min.; CEB: na 12 filtratiecycli met 0,01 M HCl (pH=2) en H₂O₂ (100ppm). Wateropbrengst: 96,7%.

Bij het onderzoek te UNESCO-IHE [Kipkoeh Bichii, 2007] is een flux bereikt van (180; 210) L/(m²·h) en een netto flux van (134; 171) L/(m²·h) voor respectievelijk (Delfts; Twente)-kanaalwater. De netto flux is berekend door rekening te houden met de waterverliezen door terugspoelen en chemische reinigen.

3.5.3 Kostenberekening

De kosten zijn door Vitens geraamd op 0,14 €/m³ voor een full scale-installatie met gemiddelde flux van 94 L/(m²·h) en een maximumflux van 150 L/(m²·h), een recovery van 99% en een membraankost van 80 €/m² [Heijman & Bakker, 2007b]. Bij deze kosten is rekening gehouden met de behandelings- of verwijderingskosten van het geconcentreerde afvalwater (concentraat). Zonder deze behandelings- of verwijderingskosten worden de kosten geraamd op ca. 0,12 €/m³. De kosten zijn vergelijkbaar met polymere membraansystemen. Recentere ervaringen bij PWN echter wijzen op significant hogere kosten voor KMF membranen en voor de toepassing van KMF op volle schaal. De huidige membraanprijs in maart 2012 is substantieel hoger (180 €/m²) dan gebruikt in het bovenbeschreven onderzoek [Galjaard, 2012].

Om deze redenen heeft PWN het Ceramac concept ontwikkeld. De exacte kostprijs van een praktijkinstallatie zal afhangen van verschillende variabelen, zoals de locatie van KMF in de zuivering, de waterkwaliteit, het KMF ontwerp en de bedrijfsvoering van de KMF membranen. Deze zaken bepalen ondermeer de opbrengst van de KMF installatie, waarvan de kostprijs sterk afhankelijk is.

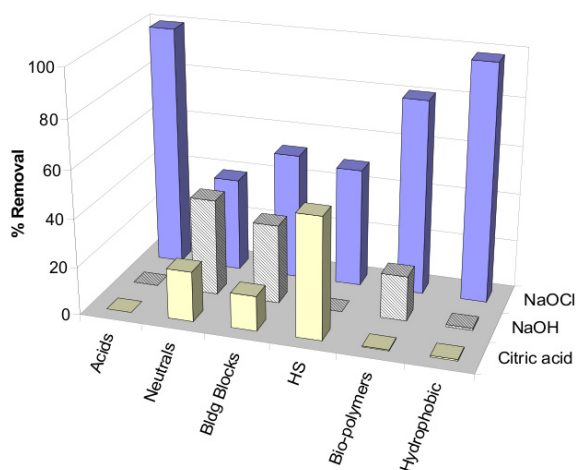
3.5.4 Schoonmaakprocedures en verwijderingscapaciteit

Bij zowel het proefinstallatie-onderzoek als de UNESCO-IHE-studie, is met CIP de schoon-waterflux bereikt. De CIP bestaat uit een inwekstep van de membranen met 1% (w/w) citroenzuuroplossing, gevolgd door een inwekstep in een NaOCl-oplossing met 3000 ppm vrij chloor. Vooral de inwekstep met citroenzuur is effectief gebleken om de humuszuren van het membraan te verwijderen. De verwijdering is bepaald met behulp van LC-OCD analyses. De effectiviteit van de chemische reiniging wordt in [Kipkoech Bichii, 2007] gerapporteerd en weergegeven in *Figuur 3-3*.

In [Heijman & Bakker, 2007a, Heijman & Bakker, 2007b] is er aan de hand van laboratoriumanalyses van het CIP-afvalwater, geconcludeerd dat de oorzaken van vervuiling voornamelijk te wijten zijn aan TOC, silicium, aluminium, calcium en ijzer. Dit komt grotendeels overeen met de bevindingen in [Hofs *et al.*, 2011a].

Het onderzoek bij UNESCO-IHE toont een grote verwijderingscapaciteit bij KMF. Indicatief hiervoor zijn de afname in troebelheidsgraad (99%; 91%) en afname van TSS (97,5%; 90%) voor respectievelijk (Delfts; Twente)-kanaalwater. De DOC-afname van (16%; 11%) en UVA₂₅₄-afname van (28%; 19%) voor respectievelijk (Delfts; Twente)-kanaalwater zijn indicaties dat voornamelijk humuszuren worden verwijderd. Van het totaal aan aanwezig NOM, wordt aan de hand van LC-OCD analyseresultaten de van de fractie humuszuren ongeveer de helft in het terugspoelwater teruggevonden (45%; 52%) en van de neutrale deeltjes ca. een kwart tot een derde (23%; 33%). *Reversibele* vervuiling werd daarom gerelateerd aan deze typen NOM. *Irreversibele* vervuiling werd gerelateerd aan hydrofoob NOM en NOM-zuren met laag moleculair gewicht vanwege hun lage fracties in het terugspoelwater. Deze observatie is ook aangetoond in [Liu *et al.*, 2001].

In hetzelfde UNESCO-IHE [Kipkoech Bichii, 2007] onderzoek is getracht de TMP-toename te modelleren aan de hand van het koekfiltratiemodel. Het model vertoont een redelijke fit (met absolute afwijkingen kleiner dan 8%) in de eerste vier cycli van een filtratie-experiment. Bij latere cycli worden de afwijkingen groter dan 15%. Deze afwijkingen worden gerelateerd aan de samendrukbaarheid van de koeklaag, die een index heeft van (0,76; 0,4) voor respectievelijk (Delfts; Twents) kanaalwater. Het model is dus alleen voor korte-termijnvoorspellingen geschikt.



Figuur 3-3: Effectiviteit van reinigingsmethoden op de verwijdering van NOM met verschillende chemicaliën. Uit: [Kipkoech Bichii, 2007].

3.6 Ondergedompelde keramische filtratie

3.6.1 Doel

De idee van het onderzoek als beschreven in [Lu *et al.*, 2010] is om de prestaties en vervuiling van keramische membranen te bepalen en te karakteriseren, waarbij de membranen 'ondergedompeld' (submerged) zijn in het te behandelen water. De toegepaste membranen (Kubota, Japan) zijn van het Al_2O_3 -type en hebben oppervlakken variërend van 0,1 tot 0,3 m². Alvorens het ruwe water de membraaninstallatie inkomt, wordt coagulatiemiddel toegevoegd en gemengd. Bij dit onderzoek wordt ten doel gesteld om de *in-line* coagulatiecondities en filtratietijd (tijd tussen de terugspoelacties) te optimaliseren, de koeklaag te karakteriseren en de mate van vervuiling te bepalen.

Het onderzoek naar ondergedompelde keramische membranen en *in-line* coagulatie is nog in de beginfase. De doelstelling in [Lu *et al.*, 2010] is om de filtratietijd bij de behandeling van Delfts Schiewater te maximaliseren zonder luchtspoeling toe te passen. Bij dit onderzoek is gebruik gemaakt van een proefinstallatie met keramische membranen onder onderdruk. IJzerchloride is gebruikt in een apart coagulatievat die geplaatst is voor de installatie.

3.6.2 Resultaten en conclusies

- Zeta-potentiaalmetingen en mate van DOC-verwijdering lijken goed te correleren aan filtratietijd, terwijl troebelheid een geringe afhankelijkheid met filtratietijd heeft.
- NOM-verwijdering (gemeten als DOC) en deeltjesverwijdering (gemeten door UV₂₅₄-metingen) verbeteren bij verhoging van de dosis coagulatiemiddel of verlaging van de pH (hier van pH 8 naar 4).
- Een filtratietijd zonder terugspoelen of luchtspoeling van 17 uur is bereikt, waarbij 16 mg Fe³⁺/L is gebruikt en een pH-waarde naar 4 is gebracht.

4 Keramische membraanfiltratie gecombineerd met adsorptie

4.1 Achtergrond

Een van de oorzaken van irreversibele membraanvervuiling is adsorptie van NOM aan het membraan, echter, dit is wel afhankelijk van het *type* NOM. In Hoofdstuk 3 is duidelijk geworden dat een (voor)behandeling met in-line coagulatie de (mogelijke) irreversibiliteit van NOM-vervuiling grotendeels omzet in een reversibele vervuilingsslaag.

Bij de BTO-workshop [Heijman *et al.*, 2007], toonde Professor Matsui (Hokkaido University) aan dat met extra fijn gemalen poederkool (diameter < 1 micron) poederkool veel betere verwijderingsresultaten van geur- en smaakstoffen behaald worden dan met grotere deeltjes poederkool. Bovendien blijft er minder kool kleven aan de keramische membranen.

In dit hoofdstuk wordt onderzoek samengevat waar de toevoeging van actief kool in poedervorm (PAC) en de toepassing van een anionenwisselaar als voorbehandeling wordt toegepast. In deze samenvatting wordt de verwijdering van NOM, virussen en organische microverontreinigingen besproken.

4.2 Adsorptie door poederkool

4.2.1 Doel

De vraag is, hoe de efficiëntie van verwijdering van NOM en virussen bij PAC is en hoe de waterflux zich verhoudt tot de waterflux bij een filtratie zonder poederkool. Deze vraag wordt gesteld en beantwoord in het kader van BTO en Techneau op bekerglasniveau [Hamad *et al.*, 2008, Heijman *et al.*, 2008] en op proefinstallatieniveau [Hofs *et al.*, 2009, Hamad *et al.*, 2010].

Specifiek is naar twee soorten poederkool gekeken: (a) fijn gemalen poederkool met een gemiddelde deeltjesdiameter van 0,8 μm oftewel Submicron PAC (S-PAC) [Heijman *et al.*, 2008] en (b) poederkool met een gemiddelde deeltjesdiameter van 25 μm , gerefereerd als Normaal PAC (N-PAC). De poederkool is vervolgens gedoseerd met een flux van meer dan 200 L/(m²·h) om een effectieve coating op het keramisch membraan te verkrijgen [Hofs *et al.*, 2009], vermoedelijk omdat een lagere voedingsflux een slechtere pakking, dus lagere verwijderings-effectiviteit, als gevolg heeft.

4.2.2 Resultaten en conclusies

Verwijdering van NOM en atrazine

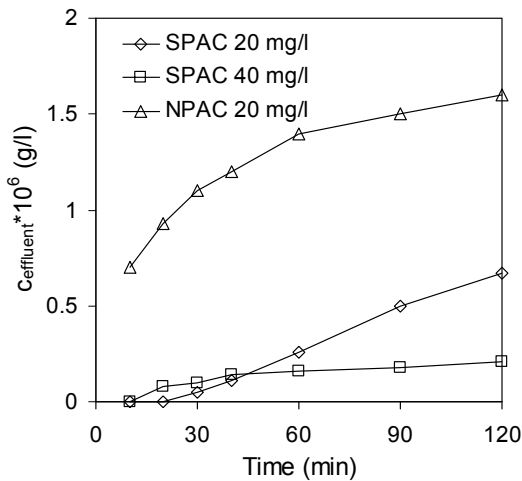
De verwijdering van NOM is afgeleid van metingen aan DOC. In de voorgenoemde (BTO-) onderzoeken is ook de verwijdering van atrazine meegenomen.

Vergeleken met de bekerglasexperimenten [Heijman *et al.*, 2008], blijkt dat eenzelfde DOC-verwijdering kan worden bereikt met het proefinstallatie-onderzoek [Hofs *et al.*, 2009], wanneer een coating-flux van 200 L/(m²·h) is toegepast. Zie ook figuur 3 in [Hofs *et al.*, 2009] (hier niet getoond).

De hoeveelheid poederkool voor de coating blijkt bepalend te zijn voor DOC-verwijdering: hoe groter de dosis, hoe beter de verwijdering. De DOC-verwijdering varieert van 51% tot 70% bij een S-PAC-dosering van 14 tot 56 mg/L geproduceerd permeaat, bij permeaatflux van 150 L/(m²·h) en coating-flux van 200 L/(m²·h). In de praktijk zal de hoeveel poederkool worden bepaald op basis van de gewenste DOC-verwijdering.

Verder is in afwezigheid van NOM, een significant hogere verwijdering van atrazine gevonden dan met aanwezig NOM. De veronderstelde competitie van adsorptieplekken geldt voor beide soorten poederkool. Atrazine wordt zonder competitie van NOM voor { $\geq 99\%$; 80%} verwijderd en bij een dosering van

70 mg/L met respectievelijk S- of N-PAC, na {1 uur; 30 min.} [Hamad *et al.*, 2008]. Ook blijkt dat bij het gebruik van S-PAC gedurende 1 uur filtratie geen doorbraak van atrazine wordt waargenomen, terwijl bij N-PAC atrazine doorbreekt na 25 minuten. Een lagere dosis (20 mg/L) S-PAC lijkt gunstig te zijn voor de verwijderingscapaciteit gedurende de eerste 60 minuten: deze kan tot 98% worden verhoogd ten opzichte van N-PAC. Echter, de metingen liggen in dit geval in de buurt van de detectielimiet, met als gevolg een kleinere (verwachte) betrouwbaarheid en voor dit meetbereik niet significant. Er wordt aanbevolen om in dit meetbereik verder onderzoek te verrichten. Verwijdering van atrazine wordt na die 60 minuten slechter voor de lage (20 mg/L) dosis S-PAC dan voor de hoge (40 mg/L) dosis S-PAC. Deze resultaten zijn ook getoond in *Figuur 4-1*.

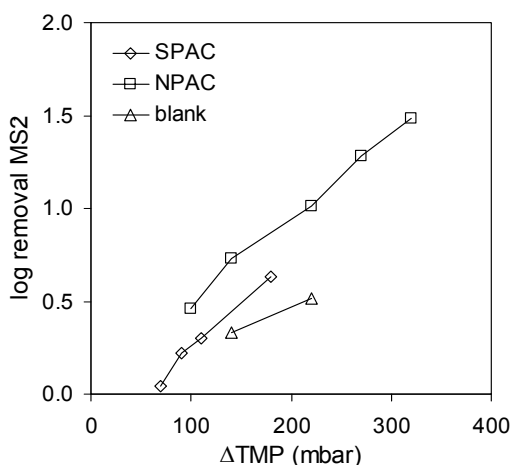


Figuur 4-1: Effect van het type en dosis van PAC op de verwijdering van atrazine in KMF (C_{effluent} = concentratie van atrazine in het effluent). SPAC coating-dosis was 20 mg/L (\diamond) en 40 mg/L (\square), NPAC dosis was 20 mg/L (Δ). De coating-flux was $200 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ en de filtratieflux was $150 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Influentconcentratie van atrazine in het ruwe, Delftse Schiekanaalwater was ca. $2.2 \mu\text{g/L}$. Concentraties die getoond zijn bij $0,00 \mu\text{g/L}$ liggen in werkelijkheid onder de detectielimiet van $0,05 \mu\text{g/L}$.

Uit: [Hofs *et al.*, 2009].

MS2-verwijdering

Verwijdering van MS2-fagen met een N-PAC pre-coating en zonder pre-coating bij KMF is met behulp van de KWR-standaard met F-specifieke bacteriofagen (MS2) bepaald [Hofs *et al.*, 2009]. Uit de experimentele resultaten blijkt dat de verwijdering van MS2-fagen het best correleert met de verandering in TMP, ogenschijnlijk is de filtratie door de koeklaag het belangrijkste verwijderingsmechanisme (zie ook *Figuur 4-2*). De verwijderingscapaciteit door N-PAC, danwel S-PAC pre-coating is ongeveer 0,5 tot 1,5 logaritmische eenheden en is een stuk lager dan bij *in-line* coagulatie waar log 5 verwijdering wordt gerapporteerd. Een betrouwbare vergelijking tussen de (log)verwijdering van N-PAC versus S-PAC is aan de hand van de beschikbare gegevens niet te maken, omdat er geen inzicht is in meetafwijkingen.



Figuur 4-2: Effect van de toename in TMP (ΔTMP) op MS2 log-verwijdering door een S-PAC coating op KMF. Filtratie-experimenten zijn uitgevoerd met een 30 mg/L S-PAC coating (\diamond), 30 mg/L NPAC coating (\square) en zonder coating (Δ). De flux ten behoeve van de coating was $200 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ en de filtratieflux was $140 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Ruw water van het Delftse Schiekanaal is gebruikt.

Uit: [Hofs *et al.*, 2009].

4.3 Adsorptie door ionenwisseling voorafgaand aan membraanfiltratie

Naast adsorptie door coagulatie, is een voorbehandeling met anionenwisseling (AIEX: anion exchange) mogelijk om deeltjes, anionen en NOM te verwijderen. Onderzoek heeft aangetoond dat AIEX als voorbehandeling voor membraanfiltratie de vervuiling kan verminderen of juist verergeren, afhankelijk van

het type gebruikte AIEX hars, (evt.) andere voorbehandelingen als bijvoorbeeld coagulatie, en de poriegrootte van het membraan [Humbert *et al.*, 2007, Kabsch-Korbutowicz *et al.*, 2008, Cornelissen *et al.*, 2010, Kim & Dempsey, 2010]. De geobserveerde verhoogde irreversibele vervuiling op een keramisch Al₂O₃-membraan na voorbehandeling van het voedingswater met AIEX-hars (hier: Lewatit VPOC 1017) is inderdaad nog een aanwijzing dat het type hars een negatieve invloed kan hebben op de filtratie [Hofs *et al.*, 2011b en Paragraaf 4.3.2].

In de volgende paragrafen wordt specifiek gekeken naar de rol van NOM op de prestaties en vervuiling van (keramische) membraanfiltraties waarbij ook de invloed van AIEX als voorbehandelingstap wordt genoemd.

4.3.1 Retentie NOM bij polymere UF

De relatie tussen NOM en ultrafiltratie wordt behandeld in [hoofdstuk 3 van Oosterholt & Cornelissen, 2010].

Bij toepassing van alleen conventionele (polymere) ultrafiltratie vindt nauwelijks verwijdering van NOM plaats in een praktijkstudie van door zandfiltratie behandeld water afkomstig van pompstation Spanenburg (-1% (verwaarloosbaar) op basis van DOC, 5% op basis van UV-extinctie en 19% op basis van kleur) [Beerendonk *et al.*, 2006]. Naast het type NOM, speelt het type membraan een rol: membranen met een lage MWCO (<20 kDa) hebben retenties van 30 - 50%, terwijl membranen met grotere MWCO (50-200 kDa) geringere retenties hebben (ca. 20%) [Amy & Cho, 1999]. Exclusie door molecuulgrootte en ladingseffecten worden hiervoor verantwoordelijk gesteld [Yoon *et al.*, 2005].

4.3.2 Retentie NOM en deeltjes bij keramische MF

In [Hofs *et al.*, 2011b] wordt de verwijdering van NOM onderzocht door meting van UV-extinctie en NPOC concentratie, en ook de verwijdering van troebelheid. De verwijdering wordt zowel na voorbehandeling met anionenwisseling (AIEX) en na de complete behandeling (AIEX en keramische microfiltratie) bepaald. Als voedingswater werd oppervlaktewater van het Bergumermeer gebruikt. Bij deze studie verminderde de AIEX het NPOC-gehalte, UV en troebelheidsgraad aanzienlijk: 90±0%, 97.9±1% en 95.6±0,7%, respectievelijk. Hoewel een breed bereik van verwijderingspercentages van NOM in de literatuur [zie referenties in Hofs *et al.*, 2011b] te vinden is, komen de genoemde gemeten waarden wel overeen. Slechts 46±0% van NPOC, 53±22% van turbiditeit en 25±12% wordt (aanvullend) verwijderd door het keramisch membraan na AIEX. De grote onzekerheid in de turbiditeitsmeting komt doordat de FNU-waarde in de buurt van het detectiegrens ligt. Tenslotte, vergeleken met AIEX-harsen, hebben magnetische anionwisseling-harsen (MIEX) de effectiefste verwijdering [Humbert *et al.*, 2007, Kabsch-Korbutowicz *et al.*, 2008, Kim & Dempsey, 2010].

4.3.3 Vervuiling door NOM bij polymere UF

De volgende factoren, waarbij NOM een rol speelt, hebben invloed op de vervuiling van polymere UF-membranen [Oosterholt & Cornelissen, 2010]:

Watertype

Uit een omvangrijk AwwaRF/USEPA-studie [Lozier *et al.*, 2008] blijkt dat voornamelijk oppervlaktewater (of RWZI-effluenten) met:

1. NOM vooral afkomstig van algenbloei (intracellulaire en extracellulaire organisch materiaal en celfragmenten; zogenaamd autochtoon NOM); en,
2. NOM vooral afkomstig uit biologische processen in rioolwaterzuiveringen, vervuiling van UF-membranen veroorzaken als gevolg van een relatief hoog gehalte aan polysacchariden en eiwitachtige verbindingen in het NOM. De fractie van deze verbindingen is meestal minder dan 10 % van het totale NOM. Oppervlaktewater afkomstig van plantaardige bronnen (bijvoorbeeld bladeren en ander organisch afval) leiden tot minder vervuilingproblemen. Beide watertypen onderscheiden zich verder door relatief lage SUVA-waarden (< 2 L/mg*m) ten opzichte van watertypen met veel humus- en fulvinezuren.

Hardheid (calcium- en magnesiumionen)

De mate van irreversibele NOM-vervuiling is evenredig aan de concentratie van calcium- en magnesiumionen [Lipreau, 2006]. Selectieve verwijdering van calcium- en magnesiumionen door ionenwisseling voorafgaand aan UF blijkt effectief

in het verminderen van de vervuilingssnelheid van de UF-membranen. Dit is uitgezocht met een laboratoriumopstelling met UF-membraan, zie *Figuur 2-1*, uitgerust met een polymeer UF-membraan type X-flow UFC M5 met MWCO van 100 kDa [Herbin, 2005].

Membraaneigenschappen

Een hoge(re) oppervlaktelading van (holle-vezel) polymere membranen en een kleine(re) contacthoek van water op het membraanoppervlak (hydrofiel karakter) heeft een positief effect op de mate van vervuiling [Lozier *et al.*, 2008].

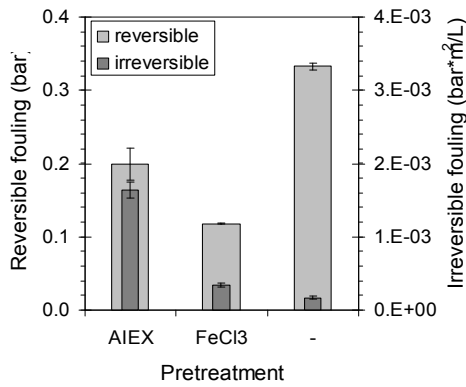
Terugspoelwater

Herstel van de membraanpermeabiliteit is significant beter als in plaats van het UF-permeaat, gedemineraliseerd water (Milli-Q water) als terugspoelwater wordt toegepast. Vermoed wordt dat onder invloed van demiwater, er meer elektrostatische afstoting van gelijkgeladen NOM kan plaatsvinden, in eenvoudige termen: bindingen tussen membraan en NOM zijn minder sterk. Permeaat als terugspoelwater en voorbehandeld met ionenwisseling heeft een aanzienlijk kleiner herstellend effect [Lipreau, 2006].

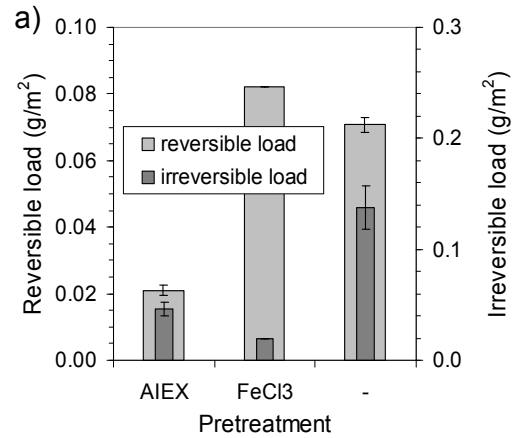
4.3.4 Vervuiling door NOM bij keramische UF

Maria Kennedy (UNESCO-IHE) liet tijdens een workshop over KMF zien dat keramische membranen voornamelijk worden vervuild door humuszuren, terwijl polymere (UF) membranen voornamelijk door biopolymeren worden vervuild (zie voorgaande paragraaf). De hypothese is dat verwijdering van humuszuren door voorbehandeling met IEX zal resulteren in minder vervuiling van de nageschakelde KMF in vergelijking met directe KMF. Onder andere deze hypothese is getoetst in [Hofs *et al.*, 2011b].

Experimenten met onbehandeld, gecoaguleerd en AIEX-voorbehandeld Bergumermeerwater zijn uitgevoerd met een compacte laboratoriumopstelling met een keramisch UF-membraan (zie *figuur 2-1*). *Reversibele* vervuiling blijkt minder bij AIEX-voorbehandeld water ten opzichte van onbehandeld water [Hofs *et al.*, 2011b]. De mate van *irreversibele* vervuiling is bepaald door de tijdreeksanalyse van de TMP na spoelen. De TMP is 10x zo hoog bij filtratie met AIEX-voorbehandeld water dan bij filtratie zonder voorbehandeling, zie *Figuur 4-3*. Ook de terugspoelflux is lager (3x zo laag) ten opzichte van filtratie zonder voorbehandeling (1200 L m⁻² h⁻¹). Op basis van deze laboratoriumexperimenten wordt gesteld dat het NOM en de deeltjes die niet worden verwijderd door de AIEX, belangrijke veroorzakers zijn van vervuiling van het membraan. Daarentegen is door hogere retentie van NOM (zie Paragraaf 4.3.2), de reversibele vervuiling, maar ook de minimum en maximum irreversibele vuilbelading, kleiner dan de vuilbeladingen bij de KMF zonder voorbehandeling. De hoge mate van irreversibele vervuiling wordt verklaard doordat AIEX-type harsen niet of nauwelijks bouwstenen met hoog moleculair gewicht, biopolymeren en/of het hydrofiel neutraal geladen NOM verwijderen van oppervlaktewater, maar wel goed in staat zijn humus-substanties te verwijderen [Zularisam *et al.*, 2006, Humbert *et al.*, 2007, Cornelissen *et al.*, 2008, Cornelissen *et al.*, 2010]. Ter vergelijking: een gefluïdiseerd ionenwisselingsproces (FIX) als voorbehandeling bij ultrafiltratie van oppervlaktewater uit het Amsterdam-Rijnkanaal, zorgt voor een goede verwijdering van NOM (60%) als anion-FIX wordt toegepast [Cornelissen *et al.*, 2009b]. Bij polymere ultrafiltratie na een FIX-proces neemt de *reversibele* vervuiling met meer dan een factor 2 toe; terwijl de *irreversibele* vervuiling met een kwart *afneemt* ten opzichte van een proces zonder FIX-voorbehandeling.



Figuur 4-3: effect van Bergumermeerwater met ionenwisseling (AIEX), coagulatie (FeCl₃) of geen (-) voorbehandeling op TMP-toename bij het Al₂O₃-membraan als gevolg van reversibele en irreversibele vervuiling.



Figuur 4-4: reversibele en irreversibele NPOC-belading van het Al₂O₃-membraan.

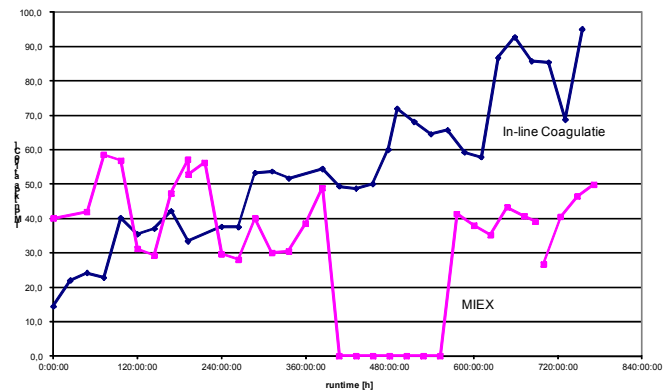
4.3.5 Keramische membraanfiltratie en IEX op pilotschaal bij PWN

Ven december 2005 tot juli 2006 zijn bench-scale experimenten uitgevoerd met destijds een NGK (nu Metawater) installatie (figuur 4-5). Dezelfde installatie is het halve jaar daarvoor gebruikt voor de testen op het Twentekanaal water (zie 3.4). Het onderzoek bij PWN werd eerst uitgevoerd met in-line coagulatie met ijzerchloride en vervolgens met voorbehandeling met ionenwisseling (destijds het MIEX-proces waarin gemagnetiseerde ionenwisseling werd toegepast). Het onderzoek met in-line ijzerchloride was een nadrukkelijke eis van Metawater/NGK om in tegenstelling tot eerdere resultaten met in-line coagulatie op IJsselmeerwater [Galjaard *et al*, 2005] te bewijzen dat in-line coagulatie op keramische membranen tot een stabiel proces zou leiden.

De keramische membraanfiltratie experimenten met (1) in-line coagulatie en (2) MIEX voorbehandeling zijn gestart met een bruto filtratie flux van 100 L/h.m² en een filtratietijd van 60 minuten. Na tien keer terugspoelen vond een enhanced backwash (EBW) plaats met 100 ppm NaOCl. Voor de in-line coagulatie werd 12 mg Fe /L gedoseerd, gevolgd door een pH correctie (enhanced coagulatie) met een contacttijd van 5 minuten (wens Metawater/NGK). Hiermee werd na filtratie een UV₂₅₄ transmissie bereikt van gemiddeld 88-90%. Bij het MIEX-proces werd gestuurd naar een UV₂₅₄ transmissie van 94%. De UV₂₅₄ transmissie van het ruwe water in deze periode lag tussen de 71-77%. In figuur 4-6 is de genormaliseerde TMP weergegeven voor beide testen (1 datapunt per dag, na de EBW met 100 ppm NaOCl). Hierbij wordt opgemerkt dat de testen na elkaar hebben plaatsgevonden, te weten in-line coagulatie van december 2005 tot maart 2006 gevolgd door MIEX vanaf maart 2006. In figuur 4-6 worden de resultaten weergegeven van de eerste maand. Daarna is gedurende de test met in-line coagulatie de terugspoelfrequentie verlaagd van 60 naar 40 minuten en zijn de in-line coagulatie doseringen aangepast om het filtratieproces te stabiliseren. Dit is in deze periode niet gelukt. Na maart 2006 is gekozen om verder te experimenteren met ionenwisseling als voorzuivering voor keramische microfiltratie. Ionenwisseling als voorzuivering leidde vrijwel direct tot een stabiele bedrijfsvoering maar ook tot een betere waterkwaliteit met positieve effecten op de nageschakelde processen (geavanceerde oxidatie met UV/H₂O₂ en biologische actief koolfiltratie).



Figuur 4-5 Bench-scale installatie NGK in proevenloods bij PWN.



Figuur 4-6 De genormaliseerde druk (kPa) over het keramische membraan als functie van de looptijd.

Op basis van deze eerste resultaten en de voordelen van keramische membranen ten opzichte van polymeren membranen is in 2006 door PWN besloten om het onderzoek naar de mogelijkheden van keramische membranen zelfstandig verder voort te zetten op pilotschaal met full-scale keramische membraan-elementen. Dit onderzoek heeft uiteindelijk geleid tot de ontwikkeling van het Ceramac concept [Kamp *et al* 2009]. Ook is het ionenwisselingsproces verder geoptimaliseerd tot het SIX-proces (single pass ion exchange). In 2010 is het alternatief ionenwisselingsproces (SIX) gevolgd door keramische microfiltratie (Ceramac), op basis van vier jaar pilot experimenten, vergeleken met een conventionele voorzuivering. Op basis van deze vergelijking heeft PWN in 2010 besloten om keramische membranen te implementeren in pompstation Andijk. De verwachting is dat deze nieuwbouw eind 2013 gereed zal zijn en daarmee de eerste grote keramische membraan installatie zal zijn buiten Japan.

4.3.6 Concluderende opmerkingen

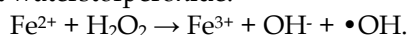
- In combinatie met AIEX, is keramische MF effectief in de verwijdering van NPOC ($90\pm 0\%$), troebelheid ($97,1\pm 1\%$) en UV ($94,6\pm 0,6\%$), dit blijkt uit laboratorium experimenten met Al_2O_3 -membraanfiltratie in een compacte proefinstallatie bij de behandeling van Bergumermeerwater [Hofs *et al.*, 2011b]. Dit wordt bevestigd door het pilotonderzoek in Andijk door PWN waarbij een stabiele UV_{254} transmissie werd bereikt na AIEX en keramische membraanfiltratie.
- Op basis van experimenten met een compacte laboratoriumopstelling met een keramisch UF-membraan blijkt dat de mate van reversibele vervuiling na AIEX-voorbehandeling minder is ten opzichte van filtratie zonder voorbehandeling, maar de mate van TMP verhoging door irreversibele vervuiling is ca. 10x zo groot en de terugspoelflux (bij gelijke terugspoeldruk) is 3x zo laag en dus minder effectief. Dit fenomeen werd niet gevonden in het pilotonderzoek in Andijk door PWN waarbij een stabiele bedrijfsvoering werd behaald met de keramische membranen na AIEX (met MIEX). In het laboratoriumonderzoek vormden waarschijnlijk deeltjes en de fracties NOM die niet door de hars worden geadsorbeerd, voor een ernstigere vorm van membraanvervuiling. Vermoedelijk heeft (de combinatie van) het type AIEX hars (inclusief contacttijden en procesvoering), het type keramisch membraan (poriegrootte, materiaal en bedrijfsvoering) en het watertype (hoeveelheid en type NOM en deeltjes) een belangrijk effect op de uiteindelijke bedrijfsvoering van AIEX gevolgd door keramische membranen. Hiernaast vindt bij PWN een peroxide dosering plaats voor de keramische membranen en wordt gebruikt gemaakt van een ander chemische reiniging. Een verder onderzoek naar de invloed van deze verschillende factoren op het vervuilingsgedrag van keramische membranen is gewenst.
- Een chemische reiniging door een weekstap van 2 uur in 0,01M natronloog bleek onvoldoende effectief tijdens het laboratoriumonderzoek, ook indien de voorbehandeling met ionenwisseling heeft plaatsgevonden [Hofs *et al.*, 2011b]. Een reiniging met citroenzuur is in deze studie niet onderzocht.

5 Oxidatie gecombineerd met keramische membraanfiltratie van grondwater

5.1 Achtergrond

Ongeveer 60% van het Nederlandse drinkwater wordt geproduceerd uit grondwaterbronnen. Een groot deel van dit grondwater verkeert in anaerobe condities, bevatten gemiddeld tot hoge waarden ijzer(II)-ionen en mangaan. Het water kan eveneens organische microverontreinigingen bevatten. Een hoog kooldioxidegehalte maakt dat het water een lage zuurgraad heeft. Veelal wordt dit grondwater door middel van conventionele zuiveringstechnieken, dat wil zeggen beluchting en filtratie, behandeld [Ijpelaar *et al.*, 2002].

De zure en anaërobische condities, gecombineerd met de aanwezigheid van ijzerionen, maken de toepassing van de Fentonreactie interessant. Bij een fentonreactie werken de ijzerionen als katalysator bij de vorming van hydroxylradicalen uit waterstofperoxide:



De Fentonreactie werkt optimaal bij pH 3, bij hogere pH is er competitie tussen de reductie van Fe²⁺ naar Fe³⁺-ionen en de precipitatie van ijzerhydroxide (Fe(OH)₂) waardoor de Fentonreactie trager verloopt. Ook kunnen er bij een hogere pH dan 5 andere intermediaire stoffen ontstaan, waardoor de oxidatie van organische microverontreinigingen minder efficiënt verloopt [Hug en Luepin 2003]. Verder zal de aanwezigheid van zuurstof de vorming van ijzer(hydr)oxides bevorderen. Ondanks de lagere efficiëntie kunnen organische microverontreinigingen door dit type geavanceerde oxidatie effectief worden aangepakt bij hogere pH dan 5, mits de zuurstofgehalten zo laag mogelijk zijn.

5.2 Opzet

De combinatie van de Fentonreactie in combinatie met (keramische) nanofiltratie is een interessant alternatief voor de behandeling van anaeroob grondwater. Daartoe is in 2008 onderzoek in het kader van BTO en Techneau gestart met als doel om de effectiviteit van deze combinatie te onderzoeken op anaeroob grondwater afkomstig van pompstation De Hooge Boom (Kamerik, Oasen) en WTP Waalwijk (Brabant Water) [Ogier & Hofman, 2008a, Ogier & Hofman, 2008b, Ogier & Hofman, 2008c].

Het Fentonproces is getest [Ogier & Hofman, 2008c] in flessenexperimenten en (batch) pilotstudies in Kamerik. Hierbij is para-chloorbenzoëzuur gebruikt als indicatorstof voor de reactie met OH-radicalen omdat het zeer snel met OH-radicalen reageert. Om de effectiviteit van het Fentonproces te testen en optimaliseren zijn de volgende condities gevarieerd: waterstofperoxideconcentratie (2; 8; 15 mg/L), zuurgraad (3,5 < pH < 7) en twee contacttijden: 2 en 10 minuten. Als keramisch membraan is een titaandioxide-membraan gebruikt dat alleen moleculen kleiner dan 450 Da doorlaat en een IEP tussen pH 6 en 7 heeft, i.e. het membraan is positief geladen bij een pH lager dan 6. De pilotstudie voor het Waalwijkwater is in [Ogier & Hofman, 2008b] beschreven.

5.3 Onderzoeksvragen, conclusies en aanbevelingen

Na het vooronderzoek [Ogier & Hofman, 2008c], zijn specifiek de volgende onderzoeksvragen [Ogier & Hofman, 2008b] gesteld, waarbij de onderzoeksvragen O1 tot en met O3 onder de doelstellingen D1 en D4 van het projectplan vallen, zie Hoofdstuk 0.

O1. Wat is de effectiviteit van de Fentonreactie i.c.m. KMF met betrekking tot verwijdering van organische (micro)verontreinigingen en zouten?

Ondanks voldoende ijzer (ca. 7 mg/L) en een voorbehandeling met AIEX, is bij een pH tussen de 6 en 7, de conversie van pCBA in het ruwe water van 'de Hooge Boom' minder dan (10%; 15%) voor respectievelijk de (proefinstallatie; flessenexperiment). Conversie van pCBA werd niet verbeterd bij een tweede experiment waarbij de DOC-concentratie is verlaagd van 7,1 naar 2,7 mg C/L. Het water op deze locatie bevat hoge concentraties bicarbonaat (385 mg/L) en organische

stof (DOC 7,1 mg C/L); deze stoffen kunnen vermoedelijk radicalen wegvangen.

Het watertype van Waalwijk heeft een vergelijkbare DOC-gehalte (2,9 mg/L) maar lagere bicarbonaatwaarden (100 mg/L). De resultaten van het watertype bij Waalwijk met flessenexperimenten geven ook een ander beeld: onder een optimale pH-conditie van 3,5 zijn conversies van pCBA behaald van (52%; 95%) bij 2 minuten contacttijd en respectievelijk (2; 8) mg/L waterstofperoxide. Bij een contacttijd van 10 minuten is de conversie nog hoger: (87; 99%) bij dosering van respectievelijk (2; 8) mg/L waterstofperoxide en dezelfde condities als bij het flessenexperiment. Bij een hogere pH van 6 is de conversie een stuk minder: ca. 40% tot 50% van de voorgenoemde waarden. Bij nog hogere pH (6,6) is de conversie wederom een stuk lager.

De conversie van pCBA tijdens het proefinstallatie-onderzoek (Waalwijk-watertype) is groter: 75% bij een werkbare pH van 6 en een dosis van 6 mg H₂O₂ /L. Het NF-membraan bleek sterk te vervuilen met gevormde ijzervlokken, maar kon effectief worden gereinigd met een oplossing oxaalzuur (1%) en naspoelen met MilliQ-water.

O2. Hoeveel zouten worden tegengehouden door keramische NF?

Bij het proefinstallatieonderzoek van Waalwijk-water blijkt dat de retentie van zouten van het NF membraan laag is: ca. 30% voor chloride- en sulfaationen en opgelost ijzer en minder dan 15% voor carbonaat en calciumionen. Natriumionen werden vrijwel alle doorgelaten, en de concentratie magnesiumionen lag onder de detectiegrens. De mangaangehaltes zijn niet gemeten.

Het Fentonproces kan voor grondwaterbedrijven aantrekkelijk echter de benodigde frequente membraanreiniging, maakt het proces niet aantrekkelijk. Een batch flessenexperiment met pCBA-omzetting kan aantonen of het Fentonproces met het watertype van een bepaalde locatie een goede omzetting van microverontreinigingen kan opleveren.

Het uitvoeren van vervolgonderzoek wordt aanbevolen om [Ogier & Hofman, 2008b, Ogier & Hofman, 2008c]:

- de hoofdoorzaken van een tragere Fentonreactie te duiden: welke (an)organische stoffen zijn hoofdverantwoordelijk en hoe en in welke mate beïnvloedt het bicarbonaat het Fentonproces.
- een effectieve, continue bedrijfsvoering in een proefinstallatie te realiseren met geavanceerde oxidatie door Fentonreacties in combinatie met een keramisch NF-membraan. Vooral een optimalisatie in het terugspoelen/reinigen is dan een aandachtspunt.

Zodra 'dichtere' keramische nanofiltratiemembranen commercieel beschikbaar zijn, kan de combinatie van het Fentonproces en keramische nanofiltratie (eventueel gevolgd door polishing) een geschikt alternatief worden voor conventionele grondwaterzuivering op locaties met, naast de verwijdering van organische microverontreinigingen, een of meerdere zuiveringsdoelen (zoals het verminderen van hardheid).

6 Conclusies en aanbevelingen

6.1 Conclusies

6.1.1 Keramische membraanfiltratie

- Voor specifieke toepassingen ('lastig' water met bijvoorbeeld een hoog NOM gehalte of veel deeltjes) kan keramische microfiltratie concurrerend zijn met polymere microfiltratie. Voordelen van keramische membraanfiltratie zijn de tolerantie voor extreme condities (temperatuur, pH en chemicaliën) en de hogere opbrengsten (flux). De hogere flux en de langere levensduur kunnen de hogere membraanprijs (per m² membraanoppervlak geheel of gedeeltelijk compenseren).
- Kosten hangen af van diverse factoren zoals de kosten van het membraanmateriaal, het optreden van membraanvervuiling etc. De uiteindelijke keuze tussen keramische en polymere membraanfiltratie hangt af van het type membraan, de bedrijfsvoering en de watersamenstelling. Op basis van vergelijkende pilotproeven kan het meest geschikte alternatief worden gekozen.
- De retentie van keramische membranen voor diverse componenten is vergelijkbaar met die van polymere membranen. Voor organisch materiaal (NPOC) is de retentie ca. 30% voor keramische microfiltratiemembranen, terwijl voor polymere membranen een verwijderingsefficiëntie wordt gevonden van 10 tot 25%. Voor virussen is de retentie afhankelijk van de poriëgrootte: hoe kleiner de porië, hoe beter de verwijdering. Voor deeltjes is de verwijdering meer dan 95% voor alle membranen, behalve voor het SiC-membraan (92%).
- De mate van reversibele en irreversibele vervuiling blijkt omgekeerd evenredig met de gemeten poriëgrootte. Dit betekent dat microfiltratie membranen sneller vervuilen dan ultrafiltratie membranen. Hierbij is het onderscheid tussen reversibele vervuiling (te herstellen door de membranen terug te spoelen), en irreversibele vervuiling (chemische reiniging) van cruciaal belang. Deze factoren bepalen in hoeverre keramische membraanfiltratie een stabiel proces is.
- Het twee uur lang reinigen van vervuilde keramische membranen met een 0,01M natronloog oplossing bleek onvoldoende effectief. Een aanvullende reiniging met een citroenzuuroplossing om humuszuren te verwijderen, gevolgd door een inweekstap met een NaOCl-oplossing bleek wel voldoende te zijn.
- Directe keramische membraanfiltratie toegepast op oppervlaktewater (zonder voorbehandeling) leidt niet tot een stabiele bedrijfsvoering door membraanvervuiling. In het onderzoek zijn diverse typen voorbehandeling onderzocht waarbij naast een stabiele bedrijfsvoering ook een aanvullende verwijderingscapaciteit kan worden gerealiseerd. Op het moment van schrijven is coagulatie in combinatie met keramische microfiltratie het verst ontwikkeld als toepassing van het behandelen van oppervlaktewater.

6.1.2 Keramische membraanfiltratie en verschillende voorbehandelingen

Coagulatie

- Door het doseren van een vlokmiddel aan het voedingswater kan zowel de stabiliteit van het proces worden verbeterd als de retentie voor virussen worden verhoogd. Hiermee wordt keramische microfiltratie of ultrafiltratie met coagulatie een stabiel alternatief voor polymere membraanfiltratie.
- De logreductie van virussen neemt toe bij een toenemende vlokmiddel dosering. Dit wordt verklaard door koefiltratie en virucidale activiteit van ijzerchloride. Een logreductie van virussen in de orde 5 bij een coagulatiedosis van 4 mg Fe/L is mogelijk.
- Op Twentekanaalwater bij Vitens is vastgesteld dat een flux van maar liefst 150 L/(m² h) haalbaar is bij een vlokmiddeldosering van 4 mg/l. Een geoptimaliseerde bedrijfsvoering voor Twentekanaalwater is met behulp van een proefinstallatie bepaald. Een dosis van 4 mg-Fe/L (TOC-verwijdering: 20%) bij een flux van 150 L/(m² h) bleek een hoge wateropbrengst (96,7%) te genereren. De kosten zijn door Vitens geraamd op 0,12 €/m³ voor een *full scale*-installatie met gemiddelde productiecapaciteit van 200 m³/h, een gemiddelde flux van 94 L/(m²-h) en een

maximumflux van 150 L/(m²·h) zonder de behandelings- of verwijderingskosten van het concentraat (afvalwater). Deze kosten zijn vergelijkbaar met polymere membraansystemen.

- Op Andijkwater bij PWN is echter geen stabiele bedrijfsvoering behaald met in-line coagulatie met 12 mg-Fe/l gevolgd door pH correctie bij een flux van 100 L/(m²·h). Dit werd al vastgesteld na een maand tijdens een pilotonderzoek op locatie, ondanks het verlagen van de terugspoelfrequentie van 60 naar 40 minuten. In tegenstelling tot het pilotonderzoek bij Vitens leek keramisch membraanfiltratie na coagulatie niet haalbaar.
- *Reversibele* NOM vervuiling wordt voornamelijk veroorzaakt door humuszuren en de neutrale NOM fractie. *Irreversibele* NOM vervuiling wordt gerelateerd aan hydrofoob NOM en NOM-zuren met een laag moleculegewicht vanwege hun lage fracties in het terugspoelwater. Andere oorzaken van (reversibele en irreversibele) vervuiling zijn voornamelijk te wijten aan silicium, aluminium, calcium en ijzerdeeltjes.
- Door toepassing van submerged membranen, waarbij onderdruk wordt toegepast (zogenaamde zuigmembranen) kan de filtratietijd worden verlengd (tot 17 uur bij een coagulatiedosis van 16 mg ijzerionen/L). Het energieverbruik door het gebruik van lucht moet echter geoptimaliseerd worden; dit onderzoek wordt verricht aan de TU Delft in samenwerking met KWR.

Adsorptie aan poederkool

- Toepassing van poederkool heeft naast het verbeteren van de bedrijfsvoering als voordeel dat een extra barrière ontstaat voor NOM en organische microverontreinigingen. Dit kan aantrekkelijk zijn als voorbehandeling van oppervlaktewater waarin in de verdere zuivering een proces is opgenomen voor de verwijdering van organische microverontreinigingen (bijvoorbeeld ozon) die gevoelig is voor hoge NOM gehalten.
- Hoe hoger de dosis poederkool, hoe beter de DOC-verwijdering welke kan oplopen tot 70% bij een S-PAC-dosering van 56 mg/L poederkool per liter geproduceerd water. In afwezigheid van NOM, is er een significant hogere verwijdering van atrazine dan in aanwezig van NOM en wordt verklaard door competitie voor adsorptieplekken.
- De doorbraak van atrazine bij coating met de S-PAC met kleinere deeltjesgrootte vindt veel later plaats dan bij de N-PAC met grotere deeltjesgrootte.
- Membraanreiniging van vervuilde keramische membranen (inclusief poederkool) met citroenzuur en inweken met NaOCl blijkt voldoende om reversibele en irreversibele vervuiling te beheersen.
- Keramische membraanfiltratie gecombineerd met een relatief hoge dosering van poederkool is vooralsnog waarschijnlijk te kostbaar voor praktische implementatie.

Adsorptie door ionenwisseling

- Ionenwisseling kan worden ingezet als voorbehandelingsstap voor keramische membraanfiltratie. Mogelijk voordeel is dat door het verwijderen van NOM membraanvervuiling minder wordt en ook NOM gevoelige vervolgstappen worden ontlast.
- De combinatie van AIEX (anion) en keramische MF is zeer effectief in de verwijdering van NPOC (90±0%), troebelheid (97,1±1%) en UV (94,6±0,6%) in een laboratoriumopstelling voor de filtratie van Bergumermeerwater en in het pilotonderzoek te Andijk door PWN.
- Op basis van laboratoriumonderzoek met Bergumermeerwater blijkt de mate van reversibele vervuiling minder ten opzichte van filtratie zonder voorbehandeling, in tegenstelling tot de TMP-verhoging door irreversibele vervuiling die enkele ordes van grootte hoger is. Dit leidt tot een hogere (chemische) reinigingsfrequentie.
- Tijdens pilotonderzoek bij PWN met Andijkwater werd een stabiele bedrijfsvoering behaald met keramische membranen van Metawater na AIEX-voorbehandeling (met het MIEX proces). Mede op basis van deze resultaten heeft PWN besloten verder zelfstandig onderzoek uit te voeren naar AIEX en keramische membraanfiltratie, dat uiteindelijk geleid heeft tot de ontwikkeling van een geoptimaliseerd ionenwisselingsproces (SIX) in combinatie met keramische membraanfiltratie in het Ceramac concept. In 2010 heeft PWN besloten om SIX en Ceramac op full-scale te implementeren in pompstation Andijk.
- Ionenwisseling met nageschakelde keramische membraanfiltratie zorgt voor een hogere verwijdering van NOM (ca. 90%) ten opzichte van een filtratiestap zonder voorbehandeling (ca. 30%).

Op laboratoriumschaal werd met het geteste voedingswater, ionenwisselingsmateriaal, membranen en bedrijfsvoering een hoge mate van irreversibele vervuiling gevonden. Het pilotonderzoek bij PWN laat zien dat een stabiele bedrijfsvoering van ionenwisseling en keramische membranen, dat nu heeft geleid tot de implementatie van het SIX-Ceramac concept. Dit verschil vindt waarschijnlijk zijn oorsprong in een verschil in gebruikte (i) AIEX bedrijfsvoering en harsen, (ii) bedrijfsvoering en type keramische membranen en (iii) voedingswater. Hiernaast vindt bij PWN een waterstofperoxide dosering plaats voor de keramische membranen.

Fenton-oxidatie (voor grondwater)

- Fenton-oxidatie voor de verwijdering van organische micro's uit grondwater met keramische membraanfiltratie als nabehandeling is vooralsnog geen aantrekkelijk proces.
- Ondanks voldoende ijzer en een voorbehandeling met AIEX, is de omzetting van pCBA (modelstof voor NOM) zeer laag ($\leq 15\%$) bij een pH tussen de 6 en 7, waarschijnlijk door de hoge concentraties bicarbonaat en een specifiek type DOC, die de radicalen in het Fenton-proces wegvangen.
- Afhankelijk van het watertype en bicarbonaatgehalte van het ruwe water, kan het Fenton-proces tot meer dan 95% conversie van microverontreinigingen bewerkstelligen onder optimale condities (pH, dosis en contacttijd).
- Het membraan vervuult sterk met de gevormde ijzervlokken, maar kan effectief worden gereinigd met een oplossing oxaalzuur (1%) en naspoelen met MilliQ-water. Door de sterke vervuiling lijkt het geen stabiel en aantrekkelijk proces.
- Een batch-flessenexperiment kan aantonen of het Fentonproces met het watertype van een bepaalde locatie een goede omzetting van microverontreinigingen kan opleveren.

6.2 Aanbevelingen voor verder onderzoek

De onderzoeksbehoefte ten aanzien van keramische membraanfiltratie kan op basis van dit rapport worden samengevat als:

- Bijhouden van nieuwe ontwikkelingen op het gebied van keramische membraanfiltratie (bijvoorbeeld de ontwikkeling van keramische nanofiltratie membranen) door het volgen van literatuur en bestaande contacten;
- Het verder bestuderen van hybride keramische membraanprocessen lijkt de meest veelbelovende route voor het verbeteren van de processtabiliteit (beheersing membraanvervuiling) en de verwijderingseigenschappen van keramische membranen;
- Onderzoek naar het toepassen van coagulatie voor keramische membraanfiltratie gericht op (i) het verminderen van vooral NOM vervuiling en (ii) het verlagen van de coagulant dosis bijvoorbeeld bij het toepassen van submerged keramische membraanfiltratie;
- Onderzoek naar poederkool dosering bij keramische membraanfiltratie gericht op het inpassen van PAC (eventueel in combinatie met coagulatie) of S-PAC in het proces. Verder staat het verminderen van de hoeveelheid en/of hergebruik van (S-)PAC centraal in het proces voor een optimale verwijdering van organische microverontreinigingen en NOM;
- Onderzoek naar anionwisseling voorafgaand aan keramische membraanfiltratie voornamelijk gericht op de verbetering van de processtabiliteit, primair door het beheersen van irreversibele membraanvervuiling;
- Verbeteren van de schoonmaakprocedure voor keramische membranen, o.a. op basis van een betere inschatting van de hoeveelheid NPOC in de irreversibele vervuiling;
- Analyse van de structuur en compositie van de vervuilingslaag met als doel om het mechanisme van vervuiling van keramische membranen (als gevolg van deeltjes en/of NOM) verder op te helderen;
- Samenvattend zijn de volgende zuiveringsconfiguraties met keramische membranen van belang voor vervolgonderzoek:
 - Coagulatie + (submerged) KMF of Coagulatie + flocculatie + (submerged) KMF
 - S-PAC + KMF
 - AIEX + KMF

7 Literatuur

BTO-rapporten

- [Beerendonk *et al.*, 2006] Beerendonk, E., Cornelissen, E., Harmsen, D., Vrouwenvelder, H., Verliefde, A., & Kooij, D. van der. 2006. *Technische haalbaarheid van Q21-kwaliteit voor drinkwater uit anoxisch grondwater*. Tech. rept. BTO 2006.004. KWR.
- [Heijman, 2007] Heijman, B. 2007. *Workshop on ceramic membranes*. BTO-rapport BTO 2007.041.
- [Heijman & Bakker, 2007b] Heijman, S.G., & Bakker, S. 2007b. *Ceramic microfiltration as the first step in surface water treatment*. Tech. rept. BTO 2007.044. KWR.
- [Herbin, 2005] Herbin, A. 2005. *Small scale ultrafiltration fouling test*. Tech. rept. BTO 2005.051. KWR.
- [Kipkoech Bichii, 2007] Kipkoech Bichii, A. 2007. *Application of Ceramic Microfiltration Membranes for Surface Water Treatment*. Tech. rept. BTO 2007.005(s). KWR.
- [Lipreau, 2006] Lipreau, C. 2006. *Influence of cations on fouling of ultrafiltration membranes by NOM*. Tech. rept. BTO 2006.043. KWR.
- [Oosterholt & Cornelissen, 2010] Oosterholt, F., & Cornelissen, E.R. 2010. *Karakterisering, effecten en verwijdering van NOM. Samenvatting NOM-gerelateerd onderzoek*. Tech. rept. BTO 2010.008. KWR.
- [Ogier & Hofman, 2008b] Ogier, J., & Hofman, J. 2008b. *Combination of Fenton oxidation process and ceramic nanofiltration*. Tech. rept. BTO 2008.052. KWR.
- [Ogier & Hofman, 2008c] Ogier, J., & Hofman, J. 2008c. *Fenton process for contaminant control*. Tech. rept. BTO 2008.051. KWR.
- [Ridder, 2007] Ridder, D. de. 2007. *Toepassing keramische membranen voor grootschalige waterbehandeling*. Tech. rept. BTO 2007.045. KWR.

Techneau-rapporten

- [Cornelissen *et al.*, 2009a] Cornelissen, E.R., Hofs, B., Muller, U., Beerendonk, E.F., & Heijman, S.G.J. 2009a. Direct and hybrid ceramic membrane filtration in water treatment. In: Hoven, T. van den, & Kazner, C. (eds), *Techneau 2009: safe drinking water from source to tap: state-of-the-art & perspectives*. London, UK: IWA Publishing.
- [Gaulinger, 2007] Gaulinger, S. 2007 (september). *Coagulation pre-treatment for microfiltration with ceramic membranes*. Tech. rept. Techneau.
- [Hamad *et al.*, 2008] Hamad, J. Z., Kennedy, M.D., Hofs, B., Heijman, S.G.J., Amy, G., & Schippers, J. 2008. *Super ground PAC in combination with Ceramic Micro-Filtration*. Tech. rept. Techneau.
- [Hamad *et al.*, 2010] Hamad, J. Z., Kennedy, M.D., Hofs, B., Heijman, S.G.J., Amy, G., & Schippers, J. 2010. *Super ground PAC in combination with Ceramic Micro-Filtration II*. Tech. rept. TECHNEAU.
- [Heijman & Bakker, 2007a] Heijman, B., & Bakker, S. 2007a (september). *Ceramic microfiltration as the first step in surface water treatment*. Tech. rept. Techneau.
- [Mueller & Witte, 2008] Mueller, U., & Witte, M. 2008. *Ceramic membrane applications for spent filter backwash*. Tech. rept. D2.3.3.5b. Techneau.
- [Ogier & Hofman, 2008a] Ogier, J., & Hofman, J. 2008a. *Combination of Fenton oxidation process and ceramic nanofiltration*. Tech. rept. Techneau.

Vakbladen

- [Ridder *et al.*, 2007] Ridder, D. de, Heijman, B., & Hofman, J. 2007. Keramische membranen bieden nieuwe mogelijkheden in de drinkwaterproductie. *H twee O: tijdschrift voor watervoorziening en afvalwaterbehandeling*, 40(21), 36-39.

Wetenschappelijke literatuur

- [Amy & Cho, 1999] Amy, G., & Cho, J. 1999. Interactions Between Natural Organic Matter (NOM) and Membranes: Rejection and Fouling. *Water Science and Technology*, **40**(9), 131-140.
- [Barona *et al.*, 2007] Barona, G.N.B., Cha, B.J., & Jung, B. 2007. Negatively charged poly(vinylidene fluoride) microfiltration membranes by sulfonation. *Journal of Membrane Science*, **290**, 46-54.
- [Beerendonk *et al.*, 2006] Beerendonk, E., Cornelissen, E., Harmsen, D., Vrouwenvelder, H., Verliefde, A., & Kooij, D. van der. 2006. *Technische haalbaarheid van Q21-kwaliteit voor drinkwater uit anoxisch grondwater*. Tech. rept. BTO 2006.004. KWR.
- [Bodzek & Konieczny, 1998] Bodzek, M., & Konieczny, K. 1998. Comparison of ceramic and capillary membranes in the treatment of natural water by means of ultrafiltration and microfiltration. *Desalination*, **119**(1-3), 191-197.
- [Bruggen *et al.*, 2003] Bruggen, B. Van Der, Vandecasteele, C., Gestel, T. Van, Doyen, W., & Leysen, R. 2003. A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production. *Environmental Progress*, **22**(1), 46-56. Cited By (since 1996): 34 Export Date: 23 February 2010 Source: Scopus.
- [Buekenhoudt, 2008] Buekenhoudt, A. 2008. *Stability of Porous Ceramic Membranes. Inorganic membranes, synthesis, characterization and applications*. Elsevier, Amsterdam.
- [Chan & Brownstein, 1991] Chan, K.K., & Brownstein, A.M. 1991. Ceramic membranes – growth prospects and opportunities. *American Ceramic Society Bulletin*, **70**(4), 703-707.
- [Ciora Jr. & Liu, 2003] Ciora Jr., R. J., & Liu, P. K. T. 2003. Ceramic membranes for environmental related applications. *Fluid - Particle Separation Journal*, **15**(1), 51-60. Cited By (since 1996): 2 Export Date: 6 January 2010 Source: Scopus.
- [Cornelissen *et al.*, 2008] Cornelissen, E.R., Moreau, N., Siegers, W.G., Abrahamse, A.J., Rietveld, L.C., Grefte, A., Dignum, M., Amy, G., & Wessels, L.P. 2008. Selection of anionic exchange resins for removal of natural organic matter (NOM) fractions. *Water Research*, **42**(1-2), 413 - 423.
- [Cornelissen *et al.*, 2009a] Cornelissen, E.R., Hofs, B., Muller, U., Beerendonk, E.F., & Heijman, S.G.J. 2009a. Direct and hybrid ceramic membrane filtration in water treatment. In: Hoven, T. van den, & Kazner, C. (eds), *Techneau 2009: safe drinking water from source to tap: state-of-the-art & perspectives*. London, UK: IWAPublishing.
- [Cornelissen *et al.*, 2009b] Cornelissen, E.R., Beerendonk, E.F., Nederlof, M.N., van der Hoek, J.P., & Wessels, L.P. 2009b. The use of Fluidized Ion Exchange (FIX) to control NOM fouling in membrane filtration. *Desalination*, **236**, 334-341.
- [Cornelissen *et al.*, 2010] Cornelissen, E.R., Chasseriaud, D., Siegers, W.G., Beerendonk, E.F., & Kooij, D. van der. 2010. Effect of anionic fluidized ion exchange (FIX) pre-treatment on nanofiltration (NF) membrane fouling. *Water Research*, **44**(10), 3283-3293.
- [Dobrak *et al.*, 2010] Dobrak, A., Verrecht, B., Van den Dungen, H., Buekenhoudt, A., Vankelecom, I.F.J., & Van der Bruggen, B. 2010. Solvent flux behavior and rejection characteristics of hydrophilic and hydrophobic mesoporous and microporous TiO₂ and ZrO₂ membranes. *Journal of Membrane Science*, **346**, 344-352.
- [Ericsson & Trägrdh, 1997] Ericsson, B., & Trägrdh, G. 1997. Treatment of surface water rich in humus – Membrane filtration vs. conventional treatment. *Desalination*, **108**(1-3), 117-128.
- [Gaulinger, 2007] Gaulinger, S. 2007 (september). *Coagulation pre-treatment for microfiltration with ceramic membranes*. Tech. rept. Techneau.

- [Galjaard *et al.*, 2005] Galjaard G, J. Kruithof, P Kamp, Influence of NOM and membrane Surface Charge on UF membrane fouling, 2005 proceedings AWWA Membrane Technology Conference Phoenix Arizona
- [Galjaard *et al.*, 2011] G.Galjaard, B. Martijn, E. Koreman, M. Bogosh and J. Malley, Performance evaluation of SIX® – Ceramac® in comparison with conventional pre-treatment techniques, 2011, *Water Practice and Technology* vol 6 no 4. Persoonlijk communicatie met dhr. Gilbert Galjaard, 26 maart 2012.
- [Galjaard *et al.*, 2012]
[Gestel *et al.*, 2003] Gestel, T. Van, Vandecasteele, C., Buekenhoudt, A., Dotremont, C., Luyten, J., Bruggen, B. Van der, & Maes, G. 2003. Corrosion properties of alumina and titania NF membranes. *Journal of Membrane Science*, **214**.
- [Hamad *et al.*, 2008] Hamad, J. Z., Kennedy, M.D., Hofs, B., Heijman, S.G.J., Amy, G., & Schippers, J. 2008. *Super ground PAC in combination with Ceramic Micro-Filtration*. Tech. rept. Techneau.
- [Hamad *et al.*, 2010] Hamad, J. Z., Kennedy, M.D., Hofs, B., Heijman, S.G.J., Amy, G., & Schippers, J. 2010. *Super ground PAC in combination with Ceramic Micro-Filtration II*. Tech. rept. TECHNEAU.
- [Heijman, 2007] Heijman, B. 2007. *Workshop on ceramic membranes*. BTO-rapport BTO 2007.041.
- [Heijman & Bakker, 2007a] Heijman, B., & Bakker, S. 2007a (september). *Ceramic microfiltration as the first step in surface water treatment*. Tech. rept. Techneau.
- [Heijman & Bakker, 2007b] Heijman, S.G., & Bakker, S. 2007b. *Ceramic microfiltration as the first step in surface water treatment*. Tech. rept. BTO 2007.044. KWR.
- [Heijman *et al.*, 2007] Heijman, S.G.J., Verliefdede, A.R.D., Cornelissen, E.R., Amy, G., & Dijk, J.C. van. 2007. Influence of natural organic matter (NOM) fouling on the removal of pharmaceuticals by nanofiltration and activated carbon filtration. *Water Science and Technology*, **7(4)**, 17–24.
- [Heijman *et al.*, 2008] Heijman, S.G.J., Hamad, J.Z., Kennedy, M.D., J.C., Schippers, & Amy, G. 2008. Sub-micron powdered activated carbon used as a pre-coat in ceramic microfiltration. In: *Conference proceedings Membranes in Drinking Water Production and Wastewater Treatment AWWA/EDS*.
- [Herbin, 2005] Herbin, A. 2005. *Small scale ultrafiltration fouling test*. Tech. rept. BTO 2005.051. KWR.
- [Hofs *et al.*, 2009] Hofs, B., Heijman, S.G. J., Hamad, J.Z., & Amy, G. 2009 (November 15-19). Ceramic Microfiltration with a Sub-micron Powdered Activated Carbon Pre-coat for Water Treatment. In: *Water Quality Technology Conference*.
- [Hofs *et al.*, 2011a] Hofs, B., Ogier, J., Vries, D., Beerendonk, E., & Cornelissen, E.R. 2011a. Comparison of ceramic and polymeric membrane performance and fouling using surface water. *Separation and Purification Technology*, **79**, 365–374.
- [Hofs *et al.*, 2011b] Hofs, B., Vries, D., Beerendonk, E., & Cornelissen, E.R. 2011b. *Effect of water type and pretreatment on fouling and performance of an Al₂O₃ micro-filtration membrane*. Under review.
- [Hsieh, 1996] Hsieh, H.P. 1996. *Inorganic membranes for separation and reaction*. Elsevier Science BV, Amsterdam, the Netherlands.
- [Humbert *et al.*, 2007] Humbert, H., Gallard, H., Jacquemet, V., & Croué, J.-P. 2007. Combination of coagulation and ion exchange for the reduction of UF fouling properties of a high DOC content surface water. *Water Research*, **41(17)**, 3803–3811. Membranes.
- [Ijpelaar *et al.*, 2002] Ijpelaar, G.F., Groenendijk, M., Kruithof, J.C., & Schippers, J.C. 2002. Fenton process for the combined removal of iron and organic micropollutants in groundwater treatment. *Water Supply*, **2**, 229–236.
- [Kabsch-Korbutowicz *et al.*, 2008] Kabsch-Korbutowicz, M., Kozak, A., & Krupinska, B. 2008. Ion exchange-ultrafiltration integrated process as a useful method in removing natural organic matter from water. *Environment Protection Engineering*, **2**, 79–94.

- [Kamp *et al.*, 2009] P.C. Kamp, G.Galjaard: Breakthrough development of a cost effective ceramic membrane system, 2009 *proceedings OZ water*, Brisbane
- [Kanaya *et al.*, 2007] Kanaya, S., Fujiura, S., Tomita, Y., & Yonekawa, H. 2007. The world largest ceramic membrane drinking water treatment plant. *In:AWWA conference on membrane technology*.
- [Kim & Dempsey, 2010] Kim, H.-C., & Dempsey, B. A. 2010. Removal of organic acids from EfOM using anion exchange resins and consequent reduction of fouling in UF and MF. *Journal of Membrane Science*, **364**(1-2), 325–330.
- [Kipkoech Bichii, 2007] Kipkoech Bichii, A. 2007. *Application of Ceramic Microfiltration Membranes for Surface Water Treatment*. Tech. rept. BTO 2007.005(s). KWR.
- [Klomfas & Konieczny, 2004] Klomfas, G., & Konieczny, K. 2004. Fouling phenomena in unit and hybrid processes for potable water treatment. *Desalination*, **163**(1-3), 311–322.
- [Kosmulski, 2009] Kosmulski, M. 2009. Compilation of PZC and IEP of sparingly soluble metal oxides and hydroxides from literature. *Advances in Colloid and Interface Science*, **152**, 14–25.
- [Lee & Cho, 2004] Lee, S., & Cho, J. 2004. Comparison of ceramic membrane application for drinking water treatment based on NOM/membrane characterizations. *Desalination*, **160**, 223–232.
- [Leong *et al.*, 1993] Leong, Y.K., Katiforis, N., Harding, D.B.O., Healy, T.W., & Boger, D.V. 1993. Role of rheology in colloidal processing of ZrO sub 2. *Journal of Materials Processing & Manufacturing Science*, **1**, 445–453.
- [Lipreau, 2006] Lipreau, C. 2006. *Influence of cations on fouling of ultrafiltration membranes by NOM*. Tech. rept. BTO 2006.043. KWR.
- [Liu *et al.*, 2001] Liu, C., Caothien, S., Hayes, J., Caothuy, T., Otoyo, T., & Ogawa, T. 2001 (March 4-7). Membrane Chemical Cleaning: From Art to Science. *In:Proceedings of Membrane Technology Conference*.
- [Lozier *et al.*, 2008] Lozier, J., Cappucci, L., Amy, G., Lee, N., Jacangelo, J. Huang, H., Young, T., Mysore, C., Emeraux, C., Clouet, J., Croue, J-P., & Heijman, B. 2008. Natural Organic Matter Fouling of Low-Pressure Membrane Systems. *Water Intelligence Online*.
- [Lu *et al.*, 2010] Lu, J., Hofs, B., Rietveld, L.C., Cornelissen, E.R., Bakker, S., Heijman, S.G.J., & Li, M. 2010. Optimization of submerged ceramic micromembrane filtration for surface water treatment. *Pages 159–172 of:Conference proceedings of the Asia-pacific conference on desalination and water reclamation*.
- [Mao *et al.*, 1994] Mao, M., Fornasiero, D., Ralston, J., Smart, R.S.C., & Sobieraj, S. 1994. Electrochemistry of the zircon-water interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **85**, 37–49.
- [Matsui *et al.*, 2003] Matsui, Y., Matsushita, T., Inoue, T., Yamamoto, K., Hayashi, H., Yonekawa, H., & Tsutsumi, Y. 2003. Virus removal by ceramic membrane microfiltration with coagulation pretreatment. *Water Science and Technology: Water Supply*, **3**(5), 93.
- [Matsushita *et al.*, 2005] Matsushita, T., Matsui, Y., Shirasaki, N., & Kato, Y. 2005. Effect of membrane pore size, coagulation time, and coagulant dose on virus removal by a coagulation-ceramic microfiltration hybrid system. *Desalination*, **178**(1-3), 21–26. Times Cited: 7 Conference on Membranes in Drinking and Industrial Water Production NOV 15-17, 2004 L Aquila, ITALY.
- [Mueller & Witte, 2008] Mueller, U., & Witte, M. 2008. *Ceramic membrane applications for spent filter backwash*. Tech. rept. D2.3.3.5b. Techneau.
- [Mullet *et al.*, 1997] Mullet, M., Fievet, P., Reggiani, J.C., & Pagetti, J. 1997. Surface electrochemical properties of mixed oxide ceramic membranes: Zeta-potential and surface charge density. *Journal of Membrane Science*, **123**, 255–265.

- [Oosterholt & Cornelissen, 2010] Oosterholt, F., & Cornelissen, E.R. 2010. *Karakterisering, effecten en verwijdering van NOM. Samenvatting NOM-gerelateerd onderzoek*. Tech. rept. BTO 2010.008. KWR.
- [Ogier & Hofman, 2008a] Ogier, J., & Hofman, J. 2008a (july). *Combination of Fenton oxidation process and ceramic nanofiltration*. Tech. rept. Techneau.
- [Ogier & Hofman, 2008b] Ogier, J., & Hofman, J. 2008b. *Combination of Fenton oxidation process and ceramic nanofiltration*. Tech. rept. BTO 2008.052. KWR.
- [Ogier & Hofman, 2008c] Ogier, J., & Hofman, J. 2008c. *Fenton process for contaminant control*. Tech. rept. BTO 2008.051. KWR.
- [Oh *et al.*, 2007] Oh, H. K., Takizawa, S., Ohgaki, S., Katayama, H., Oguma, K., & Yu, M. J. 2007. Removal of organics and viruses using hybrid ceramic MF system without draining PAC. *Desalination*, **202**(1-3), 191-198.
- [Panglisch *et al.*, 2010] Panglisch, S., Kraus, G., Tatzel, A., & Lickes, J. P. 2010. Membrane performance in combined processes including ozonation or advanced oxidation, powdered activated carbon and coagulation - Investigations in pilot scale. *Desalination*, **250**(2), 819-823. Export Date: 5 July 2010 Source: Scopus.
- [Park *et al.*, 2005] Park, N., Kwon, B., Kim, I.S., & Cho, J. 2005. Biofouling potential of various NF membranes with respect to bacteria and their soluble microbial products (SMP): Characterizations, flux decline, and transport parameters. *Journal of Membrane Science*, **258**, 43-54.
- [Peters *et al.*, 2005] Peters, T.A., Fontalvo, J., Vorstman, M.A.G., Benes, N.E., Dam, R.A. van Vroon, Z.A.E.P., Soest-Vercammen, E.L.J. van, & Keurentjes, J.T.F. 2005. Hollow fiber microporous silica membranes for gas separation and pervaporation. Synthesis, performance and stability. *Journal of Membrane Science*, **248**, 73-80.
- [Ridder, 2007] Ridder, D. de. 2007. *Toepassing keramische membranen voor grootschalige waterbehandeling*. Tech. rept. BTO 2007.045. KWR.
- [Ridder *et al.*, 2007] Ridder, D. de, Heijman, B., & Hofman, J. 2007. Keramische membranen bieden nieuwe mogelijkheden in de drinkwaterproductie. *H twee O: tijdschrift voor watervoorziening en afvalwaterbehandeling*, **40**(21), 36-39.
- [Sano *et al.*, 1996] Sano, S., Banno, T., Maeda, M., Oda, K., & Shibasaki, Y. 1996. Slip casting and sintering of silicon carbide (part 1) - Slip preparation of silicon carbide powder produced by Acheson method. *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society of Japan*, **104**, 984-988.
- [Schippers *et al.*, 2009] Schippers, D., Bakker, S. H., Brummel, D., & Heijman, B. 2009. Particle removal from surface water with ceramic microfiltration. In: Hoven, T. van den, & Kazner, C. (eds), *Techneau: Safe Drinking Water from Source to Tap, State of the Art & Perspectives*.
- [Shirasaki *et al.*, 2009] Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y., Kobuke, M., & Ohno, K. 2009. Comparison of removal performance of two surrogates for pathogenic waterborne viruses, bacteriophage Q β and MS2, in a coagulation-ceramic microfiltration system. *Journal of Membrane Science*, **326**(2), 564-571.
- [Tsuru, 2001] Tsuru, T. 2001. Inorganic porous membranes for liquid phase separation. *Separation and Purification Methods*, **30**(2), 191-220. Cited By (since 1996): 32 Export Date: 6 January 2010 Source: Scopus.
- [Tsuru *et al.*, 2001] Tsuru, T., Hironaka, D., Yoshioka, T., & Asaeda, M. 2001. Titania membranes for liquid phase separation: effect of surface charge on flux. *Separation and Purification Technology*, **25**(1-3), 307-314.
- [Wang & Hirata, 2004] Wang, X.H., & Hirata, Y. 2004. Colloidal processing and mechanical properties of SiC with Al₂O₃ and Y₂O₃. *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society of Japan*, **112**, 22-28.
- [Yeh & Wan, 1994] Yeh, S.H., & Wan, C.C. 1994. Codeposition of SiC powders with nickel in a Watts bath. *Journal of Applied Electrochemistry*, **24**, 993-1000.

- [Yoon *et al.*, 2005] Yoon, Y., Amy, G., Cho, J., & Her, N. 2005. Effects of retained natural organic matter (NOM) on NOM rejection and membrane flux decline with nanofiltration and ultrafiltration. *Desalination*, **173**(3), 209-221.
- [Zhang *et al.*, 2009] Zhang, Q., Fan, Y., & Xu, N. 2009. Effect of the surface properties on filtration performance of Al₂O₃-TiO₂ composite membrane. *Separation and Purification Technology*, **66**, 306-312.
- [Zularisam *et al.*, 2006] Zularisam, A.W., Ismail, A.F., & Salim, R. 2006. Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment - a review. *Desalination*, **194**(1-3), 211-231.

8 Lijst van afkortingen

AOC	Assimable Organic Carbon
BTO	Bedrijfstakonderzoek
DOC	Dissolved Organic Carbon
FIX	Fluidised Ion Exchange (gefluidiseerde ionenwisseling)
KMF	Keramische membraanfiltratie
MF	Microfiltratie
MW	Molecular Weight
MWCO	Molecular Weight Cut-Off
NF	Nanofiltratie
NOM	Natuurlijk organisch materiaal
PAC	Powdered Activated Carbon (poederkool). S-PAC: submicron-PAC (poederkool met deeltjesdiameter kleiner dan 1 micron).
RO	Reverse Osmosis (omgekeerde osmose)
TMP	TransMembrane Pressure (transmembraandruk).
TOC	Total Organic Carbon
UF	Ultrafiltratie

