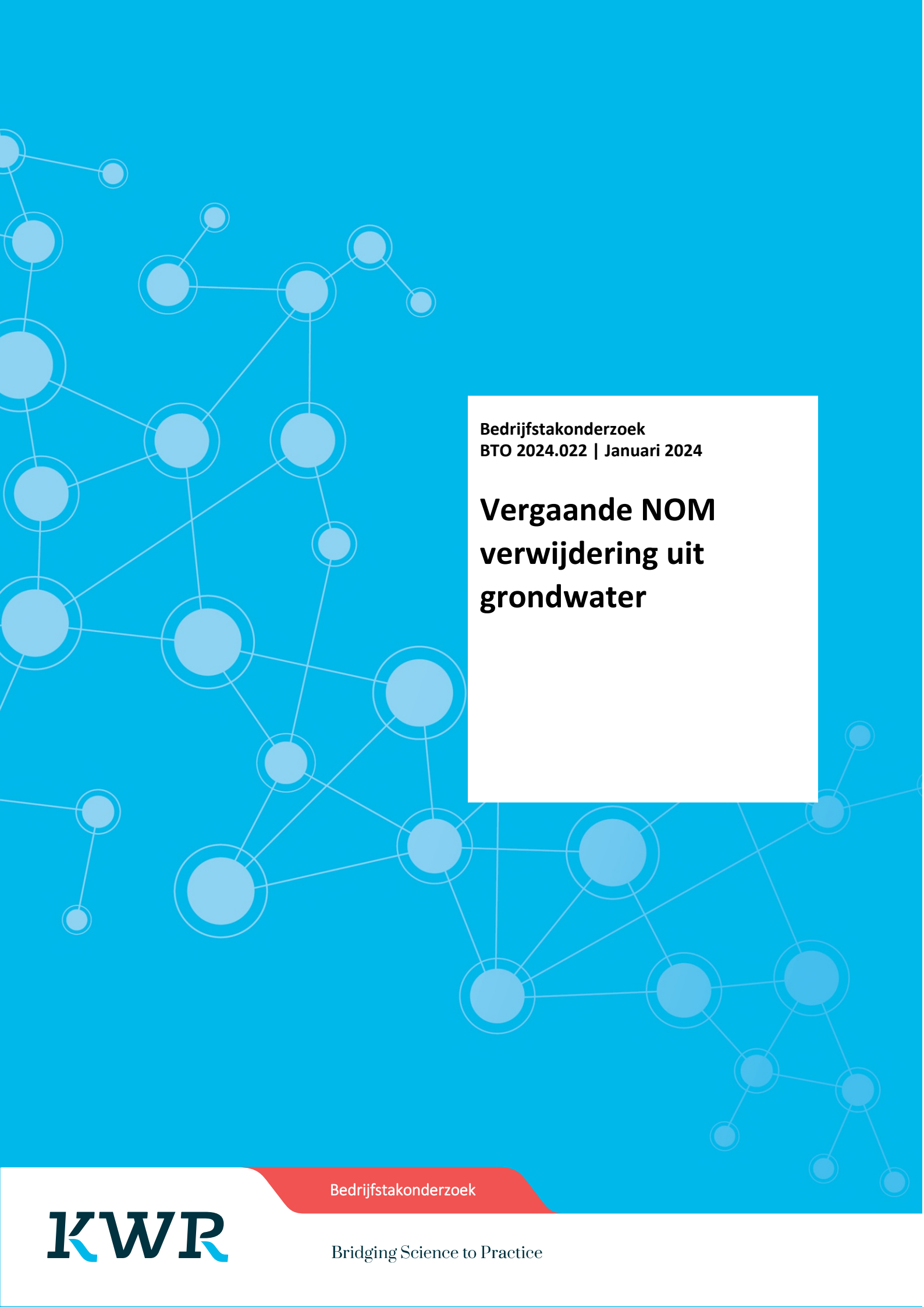




Bedrijfstakonderzoek
BTO 2024.022 | Januari 2024

Vergaande NOM verwijdering uit grondwater

Colofon

Vergaande NOM verwijdering uit grondwater

BTO 2024.022 | Januari 2024

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

Opdrachtnummer

402045/068

Projectmanager

Dr. Gerard van den Berg

Opdrachtgever

BTO - VNWKO

Auteur(s)

Dr. Ir. Arnout D'Haese (Universiteit Gent)

Kwaliteitsborger(s)

Prof. Dr. Ir. Emile Cornelissen (KWR)

Verzonden naar

Dit rapport is verspreid onder BTO-participanten.

Een jaar na publicatie is het openbaar.

Keywords

Natuurlijk Organisch Materiaal, Grondwaterbehandeling, Nanofiltratie, Scenariostudie

Jaar van publicatie
2024

Meer informatie
Prof. Dr. Ir. Emile Cornelissen (KWR)

T 030-6069538
E emile.cornelissen@kwrwater.nl

PO Box 1072
3430 BB Nieuwegein
The Netherlands

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

KWR

Januari 2024 ©

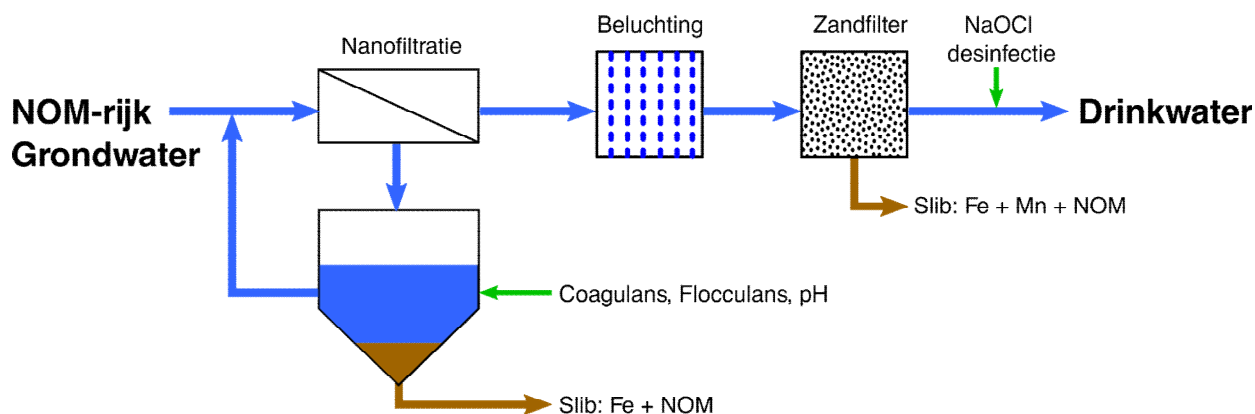
Alle rechten voorbehouden aan KWR. Niets uit deze uitgave mag - zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van KWR - worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen,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

Managementsamenvatting

Een techno-economische analyse van NOM verwijdering uit grondwater, ondersteund door laboratoriumtesten en een modelstudie

Auteur(s) dr. Ir. Arnout D'Haese

Hoge concentraties natuurlijk organisch materiaal (NOM) in het grondwater van WPC Klein Sinaai kunnen klachten veroorzaken over kleur, geur en smaak van het drinkwater, bacteriegroei in het distributienet bevorderen en aanleiding geven tot de vorming van organochloriden bij reactie met actief chloor. Hoewel het drinkwater uit Klein Sinaai met 5 mg organische koolstof/L voldoet aan de Europese drinkwaterrichtlijn, is een betere NOM verwijdering wenselijk. Er zijn daarom nieuwe behandelingstechnieken onderzocht, na een selectie op basis van hun vermogen om NOM te verwijderen, beperkte waterverliezen, lage afvalproductie en/of lage operationele kosten. Daarbij bleek een betere verwijdering NOM haalbaar met diverse methoden. Nanofiltratie leverde de beste waterkwaliteit op, maar is ook het duurst. Voor het onderzoek is gekeken naar anion uitwisseling (AEX), coagulatie-flocculatie, holle vezel polyelektrolyet nanofiltratie (NF) en UV – peroxide oxidatie. Voor NF werd behandeling en hergebruik van concentraat als voorwaarde gesteld om waterverliezen te beperken. Deze technieken werden op labo-schaal onderzocht, en werden via een dynamisch model ingepast in een gesimuleerde behandelingstrein. Zo werden de finale reinwater kwaliteit, waterverliezen, operationele kosten, inputs en afvalproductie van de behandelingstreinen berekend. De rapportage kan dienen als ondersteuning bij investeringsbeslissingen voor bijkomende waterbehandelingen of het ontwerp van nieuwe behandelingstreinen.



Alternatieve behandelingstrein voor NOM rijk grondwater

Belang: betere NOM verwijdering verbetert waterkwaliteit en benutting infrastructuur

Hoge concentraties natuurlijk organisch materiaal (NOM) in het grondwater van WPC Klein Sinaai kunnen klachten veroorzaken over de kleur, geur en smaak van het drinkwater. Daarnaast is een hoog NOM-gehalte problematisch voor bacteriële groei in

het drinkwaterdistributienet en kan het leiden tot de vorming van organochloriden bij reactie met actief chloor. Daarom is een betere NOM-verwijdering wenselijk, ook al voldoet het drinkwater geproduceerd in Klein Sinaai met 5 mg organische koolstof/L aan de Europese drinkwaterrichtlijn, die geen harde grens geeft voor

organische koolstof in drinkwater. De huidige behandeling bestaat enkel uit beluchting en snelle zandfiltratie, wat slechts zeer beperkt NOM verwijderd. De productie van dit WPC wordt nu beperkt om klachten te vermijden. Een betere NOM verwijdering zal een resulteren in een betere kwaliteit drinkwater en een betere benutting van de bestaande drinkwaterinfrastructuur. Daarom zijn andere behandelingstechnieken onderzocht.

Aanpak: labtesten van alternatieve behandelings-technieken, modellering behandelingstreinen

Om de operationele kosten beheersbaar te houden, zijn voor dit onderzoek eerst behandelings-technieken geselecteerd met lage waterverliezen en lage afvalproductie. Gevestigde technieken als anionuitwisseling AEX en coagulatie-flocculatie zijn vergeleken met meer innovatieve behandelings-treinen, zoals holle vezel polyelektroliet nanofiltratie met hergebruik van het NF concentraat.

De geselecteerde behandelingstechnieken (AEX, coagulatie-flocculatie, NF met concentraatrecyclage en UV – peroxide oxidatie) werden op labo-schaal getest. Omdat de huidige zandfilter zeer efficiënt en goedkoop ammonium, mangaan en ijzer verwijderd, werd deze in alle behandelingstreinen behouden. De experimentele resultaten dienden als input in een dynamisch model waarin behandelingstreinen werden gesimuleerd. In dit model is recyclage van stromen naar een eerder punt in de trein mogelijk, alsook gedeeltelijke spui of bypassen van behandelingen. In de modelstudie is gekeken naar NOM concentraties in het reinwater en naar waterverliezen en afvalproductie doorheen de behandelingstreinen. In combinatie met de kosten voor energie, chemicaliën en andere procesinputs konden zo de operationele kosten voor de nieuwe behandelingstreinen worden berekend.

Resultaten: betere verwijdering NOM haalbaar, nanofiltratie levert beste kwaliteit en is het duurst
Combinaties van coagulatie-flocculatie, zandfiltratie en AEX konden het NOM-gehalte terugdringen tot 1.4 – 2.8 mg NPOC/L voor een operationele kost die

tot 2 keer meer was dan deze van de huidige behandeling. Nanofiltratie, met coagulatie-flocculatie behandeling van het NF-concentraat, kon het NOM-gehalte verder terugdringen tot 0.76 mg NPOC/L, maar was wel 4 keer duurder dan de huidige behandeling. Nanofiltratie met holle-vezel-polyelektrolietmembranen en zonder voorbehandeling bleek stabiel te functioneren. De operationele kosten voor NF waren voor ±60% toe te schrijven aan vervanging van de membranen, voorzien per 5 jaar. Indien de levensduur van de membranen langer is, door bijvoorbeeld fouling te vermijden bij voldoende lage flux, kunnen de operationele kosten verder worden beperkt. De energiekosten voor NF waren laag en niet doorslaggevend, omdat de membranen bij relatief lage druk bedreven kunnen worden (3-4 bar). UV-peroxide-oxidatie bleek niet efficiënt te zijn, zowel qua NOM verwijdering als operationele kosten. Wanneer de kosten werden berekend als marginale kost voor NOM verwijdering, was een behandelingstrein bestaande uit coagulatie-flocculatie, zandfiltratie en AEX de goedkoopste. NF met coagulatie-flocculatie van het concentraat en zandfiltratie van het permeaat was 60% duurder dan de goedkoopste behandelingstrein, maar de concentratie NOM in het reinwater was gehalveerd ten opzichte van de goedkoopste behandeling.

Toepassing: ondersteuning van (her-)ontwerp van WPC behandelingstreinen

Dit rapport dient als ondersteuning bij investeringsbeslissingen voor bijkomende waterbehandelingen of het ontwerp van nieuwe behandelingstreinen. Het biedt een validatie op labo-schaal voor een innovatieve NF behandelingstrein met concentraatrecyclage. De kostenberekeningen voor de verschillende behandelingstechnieken geven aan waar de grootste operationele kost per techniek te vinden is, en mogelijkheden om die kosten te verkleinen.

Rapport

Dit onderzoek is beschreven in het rapport 'Vergaande NOM verwijdering uit grondwater (BTO 2024.022).

Inhoud

Colofon	2
<i>Managementsamenvatting</i>	3
Inhoud	5
1 Inleiding	7
1.1 Beschrijving huidige installatie	7
1.2 Beschrijving huidige zandfilters	8
1.3 Verwijdering van organisch materiaal in snelle zandfilters	9
1.4 Verhogen slibbelading	10
2 Potentiële behandelingstechnieken	11
2.1 Anion uitwisseling (AEX)	11
2.2 Coagulatie-flocculatie	12
2.3 Capillaire nanofiltratie	13
2.3.1 Recovery	14
2.3.2 Selectiviteit	14
2.4 UV oxidatie	15
3 Potentiële behandelingsstreinen	16
3.1 Referentiescenario: huidige behandeling + AEX	16
3.2 Coagulatie-flocculatie + zandfilters (+AEX)	17
3.3 GAC + zandfilters	18
3.4 Nanofiltratie + zandfilters	18
4 Laboratoriumtesten	19
4.1 Coagulatie – flocculatie	19
4.1.1 Variabele dosis FeCl ₃ of Fe ₂ (SO ₄) ₃ zonder hulpmiddelen	20
4.1.2 Effect van beluchting bij dosering van Fe ₂ (SO ₄) ₃	21
4.1.3 Effect van aanzuren bij dosering van FeCl ₃	22
4.1.4 polyDADMAC als enige coagulans of in combinatie met FeCl ₃	23
4.1.5 Coagulatie-flocculatie van NF batch concentraat	24
4.2 Nanofiltratie	27
4.2.1 Nanofiltratie bij constante, anaerobe voeding	28
4.2.2 Nanofiltratie in batch	34

4.2.3	Nanofiltratie van Fe ²⁺ oplossing	40
4.2.4	Batch nanofiltratie met 95% recovery	41
4.3	UV – peroxide oxidatie	42
4.3.1	Inleiding, materiaal & methoden	42
4.3.2	Resultaten verkennende test	43
4.3.3	Resultaten NF concentraat en grondwater	44
5	Modelstudie	45
5.1	Beschrijving model	45
5.2	Resultaten modelstudie	48
5.2.1	Water recovery	48
5.2.2	Backwash frequentie zandfilter	48
5.2.3	NPOC in rein water	49
5.2.4	Chloride concentratie in rein water	51
5.2.5	Accumulatie van OC in gesloten kringloop NF concentraat	51
6	Economische uitwerking alternatieve scenario's	53
6.1	Anion uitwisseling (AEX)	53
6.1.1	AEX na zandfilter (referentiescenario)	53
6.1.2	AEX na coagulatie-flocculatie en zandfilter (scenario 3.2)	56
6.2	Coagulatie-flocculatie	57
6.2.1	Coagulatie-flocculatie van ruw grondwater	57
6.2.2	Coagulatie-flocculatie van NF concentraat	58
6.3	Nanofiltratie	58
6.4	UV – peroxide	60
6.5	Beluchting	61
6.6	Zandfilter	61
6.7	Chlorering	62
6.8	Synthese	62
7	Conclusies	65
8	Bibliografie	67

1 Inleiding

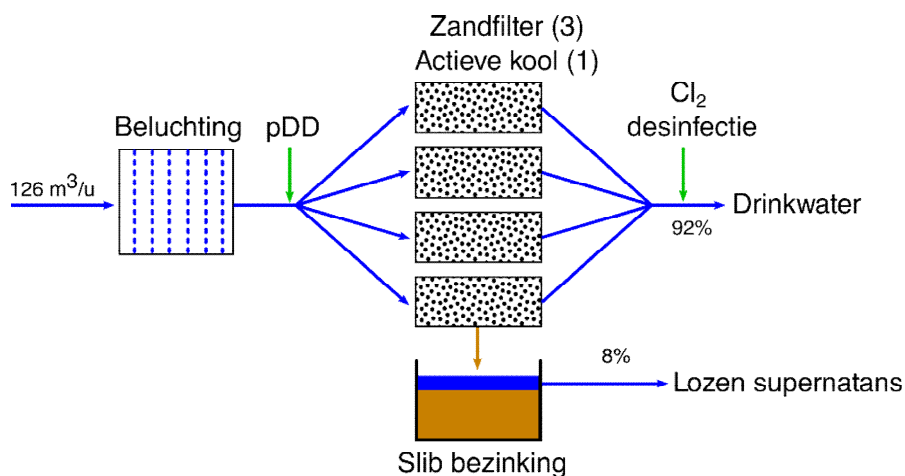
1.1 Beschrijving huidige installatie

Het WPC Klein-Sinaai behandelt grondwater dat gewonnen wordt in het nabijgelegen natuurgebied Heidebos, Moerbeke-Waas. De installatie is vergund voor de productie van 4000 m³ per dag, of 166 m³/u. De gemiddelde productie over de periode begin 2019 - einde 2021 was 126 m³/u, of 75% van de maximale capaciteit. Het grondwater is meestal - maar niet altijd - anaeroob, en bevat hoge concentraties aan ijzer en NPOC. De huidige behandeling omvat:

1. Dresdener beluchting
2. Toevoeging van het coagulatiehulpmiddel polyDADMAC (pDD) in variabele dosis, 0 - 1 ppm
3. parallel 4 open, snelle zandfilters waarvan 1 filter gevuld met GAC
4. Desinfectie met NaOCl

De huidige behandelingstrein wordt schematisch weergegeven in Figuur 1.

Figuur 1 Schematische weergave van de huidige behandelingstrein in WPC Klein-Sinaai.



In het grondwater komen te hoge concentraties voor van ijzer, mangaan en ammonium. Deze worden met succes verwijderd in de zandfilters via oxidatie en nitrificatie.

De huidige behandeling kampt met de volgende problemen:

- Hoog NPOC gehalte in grondwater (6.4 ± 1.3 mg/L) en beperkte verwijdering ervan (22%), waardoor het rein water nog 5.0 ± 0.3 mg/L NPOC bevat (meetperiode: januari 2019 - december 2021). Het hoge NPOC gehalte geeft aanleiding tot ongewenste geur, kleur en smaak van het water, het laat hergroei van bacteriën tijdens distributie toe, en er is de vorming van desinfectie-bijproducten na reactie met chloor.
- Aanzienlijke drukopbouw in zandfilters ten gevolge van koekfiltratie, waardoor frequent terugspoelen noodzakelijk is. Dit leidt tot waterverliezen van ongeveer 8%. Er wordt gestreefd naar minstens het halveren van deze verliezen, tot 4% of minder. De slibafzetting is het gevolg van het hoge ijzergehalte in het ruwe grondwater (4309 ± 5514 µg/L), in combinatie met een beperkte captatie van NPOC in het ijzerrijke slib. De ijzerverwijdering in de zandfilter werkt goed, met een ijzergehalte van 28 ± 56 µg/L in het rein water.

Teneinde een betere reinwater kwaliteit te bekomen, wordt de huidige behandelingstrein doorgelicht om optimalisaties te zoeken, en worden alternatieve behandelingstreinen onderzocht.

1.2 Beschrijving huidige zandfilters

De huidige behandeling omvat open, snelle 4 zandfilters in parallel waarvan 1 filter gevuld met GAC. Er wordt pDD gedoseerd om coagulatie te bevorderen via in-line mixing vlak voor het water in de zandfilters gepompt wordt. De terugspoelfrequentie is op dit moment ongeveer om de 40 uur, waarbij een volume van 400 m³ rein water verbruikt wordt. Dit geeft aanleiding tot 8% waterverlies.

De zandfilters staan in voor de verwijdering van Fe, Mn en ammonium, via microbiële of autokatalytische oxidatie. Met verwijderingsefficiënties >99% voor deze 3 componenten worden de relevante kwaliteitsnormen gehaald. De zandfilters staan ook in voor een daling van de turbiditeit met 99%.

De zandfilters en GAC filter worden in hun huidige configuratie bedreven aan maximaal 166 m³/u, met een gezamenlijk oppervlakte van 120 m², resulterende in een doorstroomsnelheid van 1.39 m/u. Van de zandfilters is er 1 in 2018 vernieuwd (uitgerust met nieuw zand, beddikte van 1 m), de andere 2 filters bevatten oud zand (jaren 1970) en hebben een beddikte van 1.6 m. De GAC filter heeft ook een beddikte van 1 m. Dit resulteert in een verblijftijd van 0.72 u voor de vernieuwde zandfilter en GAC filter, en 1.15 u voor de oudere zandfilters. Het werkelijke debiet is voor de periode 2016-2020 ongeveer een kwart lager met gemiddeld 126 m³/u, resulterend in een doorstroomsnelheid van 1.05 m/s en verblijftijden van 0.95 en 1.52 u.

Via een massabalans van de voeding en het permeaat van de zandfilter werd een benaderende samenstelling van het afgezette slib bekomen (zie *Tabel 1*). Hierbij wordt opgemerkt dat de verwijdering van NPOC gedeeltelijk zal gebeuren via microbiële mineralisatie tot CO₂, maar dat er anderzijds pDD gedoseerd wordt, wat niet opgenomen is in deze massabalans. Deze twee fouten heffen mekaar ten dele op.

Tabel 1 Performantie zandfilters en slibsamenvatting

Component	Belucht water (ppm)	Na zandfilter (ppm)	Δ zandfilter (ppm)	fractie in slib
Fe	3.38	0.04	3.34	0.60
NPOC	6.31	4.98	1.34	0.24
PO ₄	0.49	0.03	0.46	0.08
SiO ₂	15.09	14.79	0.31	0.05
Mn	0.17	0.00	0.17	0.03
SOM			5.61	

De vermelde fracties in *Tabel 1* hebben betrekking op elementaire samenstelling, maar, rekening houdend met precipitatie van ijzer als Fe(OH)₃ en mangaan als MnO₂, vormt Fe(OH)₃ 74% van het slib en stijgt de hoeveelheid afgezet slib tot 8.67 mg/L. De totale slibafzetting gedurende 1 filtratiecyclus bedraagt 43.8 kg, uitgaande van 8.67 mg/L afgezet slib. Dit geeft een oppervlaktebelasting van 365 g/m², waarvan 180 g/m² ijzer.

Aangezien de kwaliteitsgebonden problemen van WPC Klein-Sinaai vooral te wijten zijn aan de hoge NOM concentratie in ruw water en beperkte verwijdering ervan, zal de volgende discussie zich daarop concentreren. De zandfilters met toevoeging van polyDADMAC (pDD) hebben een zeker potentieel om NOM te verwijderen. Concreet wordt tijdens coagulatie NOM gebonden in water-onoplosbare vlokken, kan bacterieel metabolisme tijdens

zandfiltratie NOM gemineraliseerd worden, en kan NOM via adsorptie binden op GAC. Er dient te worden opgemerkt dat in de huidige installatie coagulatiehulpmiddel (pDD) wordt gedoseerd, maar dat er geen bezinkbekken voorzien is. De vlokken worden gecapteerd in de zandfilters.

1.3 Verwijdering van organisch materiaal in snelle zandfilters

In de huidige toestand wordt 21% NPOC verwijderd tijdens zandfiltratie, en dit is inclusief de NPOC die wordt gecapteerd door coagulatie met pDD. LC-OCD analyses tonen aan dat er geen significante wijziging is in de samenstelling van de organische koolstof op verschillende punten in de behandelingstrein, met andere woorden: de verwijdering is onafhankelijk van moleculair gewicht en hydrofobiciteit van de organische componenten. Er dient te worden opgemerkt dat het ruwe grondwater geen biopolymeren van hoog moleculair gewicht bevat, waardoor verschuivingen in moleculair gewicht van de aanwezige componenten hoedanook beperkt zijn.

De zandfilters in Klein Sinaai zijn van het type snelle zandfilter, wat impliceert dat slib frequent verwijderd wordt via terugspoeling. Dit type filters heeft een ongeveer 10 keer hogere doorstroomsnelheid dan trage zandfilters. Trage zandfilters worden niet teruggespoeld, bij dit type filters bouwt er zich langzaam aan een sliblaag op, de *schmutzdecke*, die afgeschraapt wordt als de drukval over deze laag te hoog wordt. Het is de bedoeling van de *schmutzdecke* dat via microbiel metabolisme gecapteerd organisch materiaal wordt gemineraliseerd, waardoor de drukopbouw langzaam is en het afschrappen slechts om de paar maand moet gebeuren. De zandfilters van Klein Sinaai houden qua doorstroomsnelheid het midden tussen trage en snelle zandfilters. Er ontwikkelt zich geen *schmutzdecke* omwille van het terugspoelen, maar de relatief trage doorstroomsnelheid laat wel toe dat er zich een microbiële gemeenschap vormt in het filterbed. Deze gemeenschap staat in voor nitrificatie van de aanwezige ammonium, en (gedeeltelijke) oxidatie van ijzer en mangaan.

Zandfilters kunnen, afhankelijk van bedrijfsvoering, bijdragen aan NOM verwijdering via microbiel metabolisme. In een pilootinstallatie met twee parallelle snelle zandfilters (7 m/u doorstroomsnelheid, 35 minuten verblijftijd) verkregen Korth et al. [1] een NOM reductie van 21 en 23%. De BDOC daalde sterker (35%), wat duidt op de bijdrage van microbiel metabolisme aan NOM verwijdering. Naast mineralisatie van NOM, is er ook de mogelijkheid tot productie ervan via autotrofe bacteriën, zoals nitrificeerders, Fe- en Mn-oxideerders. Pre-oxidatie van NOM kan in principe de biodegradeerbaarheid doen toenemen, via de vorming van kleinere, gemakkelijk te metaboliseren componenten (AOC). Swietlik et al. [2] onderzochten de transformatie van NOM na ClO_2 en O_3 oxidatie, en vonden in beide gevallen een sterke afname van huminezuren met de vorming van C1-C3 aldehydes en carboxylaten. Vooral O_3 was effectief in het verwijderen/transformeren van hydrofobe NOM. Pre-oxidatie gevolgd door zandfiltratie leidt echter niet per definitie tot een goede NOM verwijdering: Gibert et al. [3] rapporteren een NOM verwijdering van slechts 14% in een volle schaal installatie nabij Barcelona met ClO_2 oxidatie, coagulatie-flocculatie-bezinking en snelle zandfiltratie. De beperkte NOM verwijdering was volledig op conto van biopolymeer en huminezuur verwijdering, de concentratie *building blocks* en *low molecular weight neutrals* bleef ongewijzigd. De zeer korte verblijftijd in de zandfilter van slechts 4 minuten kan dit verklaren.

In het geval van de zandfilters in WPC Klein-Sinaai is de bijdrage van microbiel metabolisme aan NOM verwijdering onduidelijk omwille van de pDD dosering in de voeding van de filter. Ervan uitgaande dat pDD enkel organische moleculen met MW > 5 kDa capteert in vlokken [4], kan gesteld worden dat microbiel metabolisme instaat voor de verwijdering van kleinere moleculen. Volgens LC-OCD metingen uitgevoerd op 21/11/2019, daalt de concentratie van kleinere NOM moleculen met 11.3%. In vergelijking met trage zandfilters is deze verwijderingsgraad aan de lage kant, in vergelijking met snelle zandfilters (met hogere doorstroomsnelheid) is de verwijderingsgraad dan weer hoog. Collins et al. [5] rapporteren een verwijderingsgraad van 12 - 35% voor 3 trage zandfilters, bemonsterd in verschillende seizoenen. Er dient opgemerkt te worden dat de TOC concentratie in het ruwe grondwater tijdens de SEC metingen (5.16 ppm) lager was dan het gemiddelde voor de periode 2019-2021 (6.4 ± 1.3 ppm), terwijl het TOC gehalte in het reinwater (4.6 ppm) niet veel lager is dan de periode 2019-2021 (5.0 ± 0.3 ppm); de gemiddelde NPOC verwijderingsgraad is met 22% bijna dubbel zo hoog. Gelet op de gemiddelde hogere verwijderingsgraad, presteren de zandfilters van WPC Klein-Sinaai gemiddeld in vergelijking met trage zandfilters. In het geval van snelle zandfilters

met hoge doorstroomsnelheid, is verwijdering van NOM door microbieel metabolisme verwaarloosbaar, en is de werking van de filter enkel gebaseerd op het capteren van particulier materiaal.

Er kan dus besloten worden dat de zandfilters reeds een aanvaardbare NPOC verwijderingsgraad bereiken, en dat deze potentieel nog kan worden verbeterd via fotolyse of pre-oxidatie van de NPOC.

1.4 Verhogen slibbelading

Het verminderen van de terugspoelfrequentie is de sleutel tot het beperken van waterverliezen. De huidige zandfilters presteren ondermaats op vlak van ijzerberging en vooral looptijd, met 180 g/m² en 40u respectievelijk. Een inventaris van open en gesloten zandfilters in gebruik in WPC's in Vlaams-Brabant en Limburg gaf een gemiddelde ijzerberging en looptijd van 378 g/m² en 351u voor open filters (n=5), gesloten filters behaalden 1178 g/m² en 200u gemiddeld (n=13) (communicatie Klaas Schoutteten).

Het verhogen van slibbelading in een open filter vereist dat de drukval over de filterkoek daalt (per eenheid van slibafzetting). Dit kan via het gebruik van dual media filters, waarbij het filterbed bestaat uit een laag grovere partikels bovenop een laag zand. Slib wordt afgezet over een grotere diepte van de filter, waardoor de opbouw van drukval vertraagd wordt. Als vuistregel kan worden uitgegaan van het verdubbelen van de slibbelading alvorens terugspoelen vereist is. Dit zou resulteren in een ijzerberging en looptijd van 360 g/m² en 80u respectievelijk, waarbij de slibbelading het gemiddelde van de open filters dicht benadert. Het omvormen van de zandfilters in WPC Klein-Sinaai tot dubbellaagse filters vereist dat de terugspoelpompen vervangen worden omdat dubbellaagse filters bij een hoger debiet teruggespoeld worden.

Een andere manier om een langere looptijd te bekomen, is gebruik maken van gesloten filters waarbij er een hogere drukopbouw over de filterkoek mogelijk is. Dit vereist uiteraard grote aanpassingen aan de huidige filterbekkens en pompen.

2 Potentiële behandelingstechnieken

Zoals bovenstaand vermeld wordt, presteren de zandfilters reeds gemiddeld op vlak van NPOC verwijdering. Om een lager NPOC gehalte in het reinwater te bekomen, kan daarom de huidige behandeling aangevuld worden met alternatieve behandelingstechnieken om een meer doorgedreven NPOC verwijdering te bekomen.

In de veelheid aan potentiële behandelingstechnieken wordt een keuze gemaakt op basis van de volgende criteria:

- Hoge verwijderingsefficiëntie van NPOC
- Weinig waterverliezen
- Robuustheid
- Lage kosten

De volgende technieken worden weerhouden:

- Anion uitwisseling (AEX)
- Coagulatie-flocculatie voor het verwijderen van particulier en colloïdaal materiaal, waaronder ijzerhydroxiden en NOM
- Capillaire nanofiltratie met concentraatbehandeling
- UV oxidatie/fotolyse

De NF concentraatbehandeling is nodig om waterverliezen te beperken. Het behandelde concentraat zou dan, geheel of gedeeltelijk, bijgemengd worden bij verse voeding en opnieuw gefilterd worden. Concentraatbehandeling kan bestaan uit de volgende technieken:

- Coagulatie-flocculatie
- Ontharding om CaCO_3 en/of CaSO_4 neer te slaan
- UV oxidatie om NOM moleculen te mineraliseren en transformeren, waarbij NOM moleculen worden omgezet in kleinere, meer hydrofiele producten. Deze transformatieproducten zullen, indien ze klein genoeg zijn, door het NF membraan kunnen permeëren maar zijn ook meer biobeschikbaar voor micro-organismen in de zandfilter.

2.1 Anion uitwisseling (AEX)

AEX omvat het uitwisselen van anionen die elektrostatisch gebonden zijn op een granule gemaakt van een hars dat een vaste, kationische lading heeft. Deze kationische ladingen worden verkregen door trimethylammonium groepen $((\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{R})$ of dimethylamine groepen $((\text{CH}_3)_2\text{NR})$, waarbij de dimethylamine groepen zich gedragen als een zwakke base en een pH-afhankelijke ionisatie kennen. Amines met lagere substitutie kunnen eveneens als zwakke base gebruikt worden, de methylgroepen kunnen ook gedeeltelijk vervangen worden door hydroxyethylgroepen. De ionisatie van trimethylammonium groepen is pH-onafhankelijk, dit type harsen wordt aangeduid als *strong base anion exchanger* (SBA). Deze harsen worden tijdens regeneratie voorzien van een bepaald anion, typisch chloride, en zullen tijdens gebruik andere anionen uit oplossing opnemen en een equivalente hoeveelheid chloride afgeven. De uitwisseling gebeurt op basis van affiniteit van anionen voor een specifiek hars. Moleculen met een zeer grote affiniteit kunnen het hars vervuilen door een deel van de ladingen van het hars permanent te gaan blokkeren. Dit is met name vaak het geval met hydrofobe NOM moleculen zoals huminezuren [6–9].

Via de binding van ijzer aan NOM, en vervolgens de adsorptie van NOM op AEX harsen, kan er een (beperkte) ijzerverwijdering bekomen worden via AEX. Cornelissen et al. [10] verkregen een ijzerverwijdering van 71% via AEX, zij het bij een ijzerconcentratie van 0.34 mg/L, 10 keer lager dan in het geval van WPC Klein-Sinaai. De verhouding tussen verwijderd NOM en ijzer bedroeg 0.163 mg Fe/mg NOM. Uitgaande van deze verhouding kan in het geval

WPC Klein-Sinaai maximaal (bij volledige NOM adsorptie) 1.04 mg/L ijzer verwijderd worden in het ruwe grondwater, wat 25% van de ijzerbelading vormt.

AEX harsen kunnen in de omstandigheden van grondwaterbehandeling gedurende maximaal 12000 - 15000 bedvolumes NOM verwijderen alvorens ze geregeneerd moeten worden (communicatie Klaas Schoutteten). Uitgaande van 4.8 mg/L NPOC en een verwijderingsgraad van 45 - 50% door AEX, komt dit neer op 20 - 30 g NOM/L hars bij uitputting. De door De Watergroep meest onderzochte hars, Purolite A860, beveelt een lagere maximale NPOC belading van 5 - 20 g/L aan. Hier moet een afweging gemaakt worden: tussen de kosten van meer frequent regenereren en reinigen van het hars (inclusief afvalwater!) enerzijds en de verkorte levensduur van het hars anderzijds bij hogere NPOC belading. In elk geval is het effect van AEX op waterverliezen verwaarloosbaar: regeneratie of reiniging kost ongeveer 4 bedvolumes water, tegenover ongeveer 10.000 bedvolumes behandeld tussen 2 regeneraties in.

Gedurende de eerste 200 bedvolumes worden ook andere anorganische anionen uitgewisseld voor chloride, maar deze ionen worden nadien op hun beurt uitgewisseld voor NOM moleculen, gezien de grotere affiniteit van NOM voor AEX harsen. Regeneratie dient tijdig te gebeuren om capaciteitsverlies van de harsen te beperken. Gönder et al. [8] vonden een capaciteitsverlies tot 30% na regeneratie voor Lewatit M-500 in alkalische vorm wanneer een 1 mg/L huminezuuroplossing gedoseerd werd tot uitputting (± 800 bedvolumes). Uitputting werd bepaald als een 10% doorbraak van sulfaat. Er werd geen bijkomende reiniging voorzien. Rokicki et al. [7] vonden een verandering in affiniteit van MIEX hars voor NOM na een eerste regeneratie, maar de verandering stabiliseerde bij volgende regeneratiecycli. Klaas Schoutteten [11] vond in WPC Eeklo een gestage daling van uitwisselingscapaciteit van 0.8 tot 0.6 eq/L wanneer 3 keer na mekaar met 10% NaCl brijn geregeneerd werd. Deze capaciteit werd grotendeels hersteld via een combinatie van alkalische en citroenzuur reiniging.

Regeneratie van het hars gebeurt door het hars te spoelen met een zeer geconcentreerde zoutoplossing, waarbij de anionen die het hars heeft opgenomen terug worden uitgewisseld voor het originele anion. Typisch gebeurt regeneratie met een 10% NaCl oplossing (≈ 100 g/L). Er wordt daarbij een afvalwater geproduceerd van zeer hoge saliniteit. In het geval dit afvalwater bestaat uit NaCl en NOM in de vorm van huminezuren, kan via NF diafiltratie de NaCl van de NOM gescheiden worden. Het NOM-rijke water kan na verdere concentratie afgezet worden in de landbouw als bodemverbeteraar. Dit proces wordt door Vitens bedreven onder de naam HumVi. Een hoge sulfaatconcentratie in het afvalwater kan dit proces echter verstoren, door een moeilijke scheiding van sulfaat en NOM. Een mogelijke oplossing voor dit probleem is het uitwisselen van sulfaat bij lagere NaCl concentratie, gevolgd door aparte uitwisseling van NOM bij hogere NaCl concentratie [12]. Uit communicatie met Vitens blijkt dat een hoog sulfaatgehalte niet noodzakelijk een probleem is voor de eigenschappen van het humuszuurconcentraat, maar dat Vitens geen verwerkingscapaciteit op overschot heeft.

De productie van een NaCl-rijk afvalwater kan ook vermeden worden door AEX regeneratie met behulp van NaHCO_3 of CO_2 onder druk. De affiniteit van AEX harsen voor NOM lijkt dezelfde te zijn met HCO_3^- of chloride als mobiel ion [7]. In geval er wordt geregeneerd met NaHCO_3 , bevat het afvalwater nog steeds een zeer hoge concentratie natrium, en potentieel ook sulfaat en nitraat. Lozing of verwerking is dus nog steeds problematisch.

In het geval AEX toegepast zou worden in WPC Klein Sinaai, zal dit de kwaliteit van het reinwater ten goede komen door ongeveer 45 - 50% van de NPOC te verwijderen. Aangezien een AEX behandeling na de zandfilter geplaatst zou worden (omwille van verstopping van het harsbed door zwevende stof in het ruw grondwater), verhelpt een AEX behandeling dus niet aan de waterverliezen in de huidige zandfilter.

2.2 Coagulatie-flocculatie

Tijdens coagulatie-flocculatie wordt een neerslag gevormd waarin ongewenste opgeloste en zwevende stoffen in gecapteerd worden. Het coagulans is typisch het chloride of sulfaat van aluminium of ijzer(III), en is dus kationisch. De neerslag wordt gevormd op twee manieren:

1. Het coagulans bindt via ionaire interacties met elektrostatisch gestabiliseerde stoffen/colloïden (doorgaans anionisch), waardoor er ladingsneutralisatie optreedt van de gevormde complexen en complexen kunnen coaguleren.
2. Het coagulans vormt bij contact met water onoplosbare hydroxiden. De aldus gevormde partikels bezinken en capteren andere zwevende stoffen tijdens hun vorming en bezinking, in een proces dat *sweep flocculation* wordt genoemd.

Een flocculans is typisch een wateroplosbaar, geladen polymeer dat meerdere (kleine) vlokken gevormd tijdens coagulatie kan binden tot grotere vlokken, waardoor de vlokken beter bezinken. Flocculantia *an sich* gaan geen vlokvorming veroorzaken.

In de huidige behandeling wordt polyDADMAC (pDD) gedoseerd in concentraties tussen 0 en 1 ppm, een coagulatiehulpmiddel. Deze stof heeft als doel complexen tussen ijzer en NOM te verbreken waardoor ijzer beter neerslaat tijdens zandfiltratie. pDD zal een gedeeltelijke ladingsneutralisatie van humineuzen veroorzaken.

De vorming van hydroxiden en ladingsneutralisatie via binding met anionische stoffen/colloïden is pH-afhankelijk. Bij te lage pH worden te weinig onoplosbare hydroxiden gevormd, bij te hoge pH gebeurt hydroxydeforming te snel waardoor geen ladingsneutralisatie kan optreden. Een optimum zit tussen pH 4.5 - 6 [4]. In het geval van WPC Klein-Sinaai is het grondwater sterk gebufferd en heeft na beluchting een pH van 7.4. Aanzuren tot pH 6 of lager is daardoor niet wenselijk.

NOM verwijdering tijdens coagulatie-flocculatie verloopt meer efficiënt naarmate NOM moleculen groter en hydrofober zijn en meer carboxylgroepen hebben [4,13]. Qua grootte lijkt het interval 1 - 2 kDa een belangrijke grens te zijn op vlak van efficiëntie, met nagenoeg volledige verwijdering van grotere moleculen en ~ 40% verwijdering van kleinere moleculen. Volgens HP-SEC analyse van het ruw en rein water van WPC Klein-Sinaai is het grootste deel (67%) van de NPOC in het ruw water humineuzen met een moleculair gewicht in de buurt van 1 kDa. De overige NPOC zijn kleinere moleculen, MW < 500 Da. De behaalde NPOC verwijdering tijdens bekeerglastesten was maximaal 40% (zie verder), wat overeenkomt met de bovenvermelde efficiëntie voor kleinere moleculen.

Coagulatie-flocculatie zou toegepast worden tussen de beluchting en de zandfilter. Via coagulatie-flocculatie wordt de belading van de zandfilter verminderd, waardoor deze minder frequent teruggespoeld moet worden. Daartegenover staat dat via de slibafvoer van coagulatie-flocculatie ook waterverliezen optreden. Deze afweging wordt verder uitgewerkt in paragraaf 6.2. Het implementeren van coagulatie-flocculatie vereist ook de bouw van een bezinker.

2.3 Capillaire nanofiltratie

Capillaire nanofiltratiemembranen (cNF) zijn membranen in de vorm van dunne buisjes waarin de actieve laag zich aan de binnenkant bevindt. Ze worden *inside-out* bedreven: de voeding stroomt door de buisjes onder druk, het permeaat wordt aan de buitenkant opgevangen. Deze membranen hebben typisch een actieve laag bestaande uit sequentieel afgezette lagen van anionische en kationische polyelectrolyeten, tot deze polyelectrolyetenlaag selectief genoeg wordt voor nanofiltratie doeleinden. Ten overstaan van klassieke nanofiltratie met een polyamide actieve laag en in spiraalgewonden modules hebben de cNF membranen de volgende voordelen:

- relatief lage retentie van inorganische zouten in vergelijking met organische moleculen, waardoor het permeaat niet te verregaand ontzilt is en het concentraat geen sterk verhoogde saliniteit heeft
- minder gevoelig aan membraanvervuiling door de afwezigheid van een voedingsspace en de mogelijkheid tot backwashing

Deze membranen kunnen ingezet worden voor directe nanofiltratie van water met beperkte hoeveelheid zwevende stof (max. 300 ppm, max. deeltjesgrootte 150 µm).

2.3.1 Recovery

Tijdens membraanfiltratie wordt een concentraatstroom geproduceerd, waarin de componenten die door het membraan weerhouden worden, zich in opstapelen. Met r = recovery en R = retentie, wordt de concentratiefactor gegeven door:

$$c = \frac{1 - r(1 - R)}{1 - r}$$

Voor componenten die goed weerhouden worden, is de bovenstaande vergelijking een hyperbolische vergelijking, wat er toe leidt dat naarmate de recovery stijgt, de concentratiefactor eerst traag toeneemt, maar zeer snel toeneemt wanneer hoge recovery bereikt wordt (>80%).

De concentraatstroom is typisch aanzienlijk in volume. Voor relatief propere bronnen van zoet water, zoals grondwater, is een recovery van ongeveer 80% aannemelijk. Dit impliceert een concentraatstroom van 20% van het voedingsdebiet. Gezien het streven naar 4% of minder waterverlies, moet deze stroom dus nog met een factor 5 - 10 verkleind worden. Daarom wordt behandeling van het concentraat en terug inbrengen in de voeding onderzocht.

2.3.2 Selectiviteit

Eerdere piloottesten uitgevoerd door Bosaq met capillaire NF membranen (Mexfil WMC110 dNF80, NX Filtration) in WPC Kluizen behaalden de volgende resultaten (Tabel 2):

Tabel 2 Behaalde retentie tijdens de Bosaq piloottesten met dNF80 membranen (NX Filtration), bij een recovery van 60%.

Component	Rein water in	Permeaat	Retentie	Belucht water in	Permeaat	Retentie
Ca (mg/L)	96.2	69.8	0.28	97.9	72.2	0.26
Cl (mg/L)	32	31.6	0	31.0	31.6	0
Fe (µg/L)	11.8	1	0.88	4166	45	0.99
Kleur (mg/L PtCo)	8.1	1.3	0.83	22.4	3.0	0.88
Mg (mg/L)	3.6	2.5	0.31	3.65	2.6	0.30
Mn (µg/L)	1	0.5	--	184	142	0.23
Na (mg/L)	16.9	15.7	0.08	16.1	14.6	0.10
NPOC (mg/L)	5.1	0.67	0.87	6.7	0.7	0.89
SO4 (mg/L)	58.8	8.9	0.85	58	8.7	0.85

De retentie van inorganische, monovalente ionen (Cl, Na) is zeer laag tot afwezig. De retentie van inorganische, meerwaardige kationen (Ca, Mg, Mn) is rond de 25%; de retentie van sulfaat, een meerwaardig inorganisch anion, is echter hoog met 85%. Deze membranen zijn dus geschikt voor gedeeltelijke ontharding zonder volledige demineralisering. De retentie van ijzer is zeer hoog, wat doet vermoeden dat dit ijzer voorkwam in driewaardige vorm. Er wordt verwacht dat tweewaardig ijzer een retentie zou vertonen gelijkaardig aan andere tweewaardige kationen.

De exacte retentie van ionen door NF membranen is afhankelijk van de concentratie en samenstelling van de oplossing. Dit is te wijten aan de vereiste van elektroneutraliteit tijdens filtratie: beide oplossingen (voeding, permeaat) moeten elk ladingsneutraal zijn. Zo is het bijvoorbeeld mogelijk dat een slecht weerhouden kation zoals Na toch een hoge retentie vertoont omdat er geen slecht weerhouden anion beschikbaar is in de voeding, en vice versa, gaan mobiele ionen minder mobiele tegenionen doorheen het membraan "trekken" [14]. Dit heeft implicaties voor andere behandelingstechnieken: wanneer slecht weerhouden ionen worden geïntroduceerd, heeft dit een nadelig effect op de retentie tijdens NF. De introductie van goed weerhouden ionen zal dan weer tot een verbeterde selectiviteit van NF leiden.

De retentie van kleur en NPOC is hoog, in de orde van 80 - 90%. Er kan redelijkerwijs aangenomen worden dat de NPOC in de voeding gefractioneerd wordt door NF, waarbij de retentie van kleinere moleculen ($MW < 1$ kDa) laag is en grotere moleculen goed weerhouden worden. De molecular weight cut-off (MWCO) van de NX Filtration MexFill membranen zijn 400 of 800 Da. De MWCO is het moleculair gewicht waarbij een retentie van minimaal 90% wordt bekomen. Dit is dus geen harde grens waarboven volledige verwijdering wordt bekomen, maar eerder indicatief voor de selectiviteit die men kan verwachten.

2.4 UV oxidatie

UV licht van lage frequentie (254 nm, 185 nm) is hoogenergetisch en kan organische moleculen afbreken tot kleinere moleculen en mineraliseren tot CO_2 . In combinatie met een oxidant (H_2O_2 , persulfaat, Cl_2), verloopt deze mineralisatie veel efficiënter. Een aandachtspunt is de vorming van desinfectie-bijproducten.

Het breken van NOM moleculen in kleinere fragmenten verhoogt de biobeschikbaarheid, zodat UV fotolyse gevolgd door een biologische behandeling zoals een trage zandfilter leidt tot een hoge NOM verwijderingsefficiëntie. Buchanan et al. [15] vonden dat 25 - 40% van de originele NOM bioafbreekbaar werd na bestraling met UV_{254} of vacuüm UV_{185} (VUV), waarbij VUV ook leidt tot hoge mineralisatie zonder microbiële bijdrage. In de studie van Buchanan et al. werd geen oxidant toegevoegd, waardoor langdurige bestraling nodig was (grootte-orde 30 - 120 minuten). Toevoeging van H_2O_2 of persulfaat verkort de stralingsduur tot enkele minuten in een studie van Ahn et al. [16] waarbij vooral persulfaat effectief blijkt, in concentraties van 5 - 10 mM. De fracties die het meest onderhevig zijn aan oxidatie, zijn de biopolymeren en huminezuren. De concentraties van *building blocks* en *low molecular weight neutrals* bleef constant bij lagere persulfaat dosissen, waarbij de vorming uit grotere moleculen en afbraak in evenwicht zijn. Volledige mineralisatie is mogelijk, maar niet noodzakelijk aangezien kleine, bio-beschikbare moleculen microbiel kunnen afgebroken worden in de zandfilter. Bij het gebruik van persulfaat dient te worden opgemerkt dat de concentratie sulfaat na behandeling sterk stijgt: 10 mM persulfaat (in peroxomonosulfaat vorm) geeft 960 mg/L sulfaat na reductie, ver boven de drinkwaternorm van 250 mg/L.

3 Potentiële behandelingsstreinen

In dit hoofdstuk worden de voorgestelde alternatieve behandelings technieken ingebed in behandelingsstreinen. Hierbij moeten een aantal afwegingen gemaakt worden. Een eerste afweging is het volledig vervangen dan wel gedeeltelijk behouden van de huidige behandelingsstroom. Een tweede afweging is de complementariteit dan wel redundantie van een combinatie van technieken.

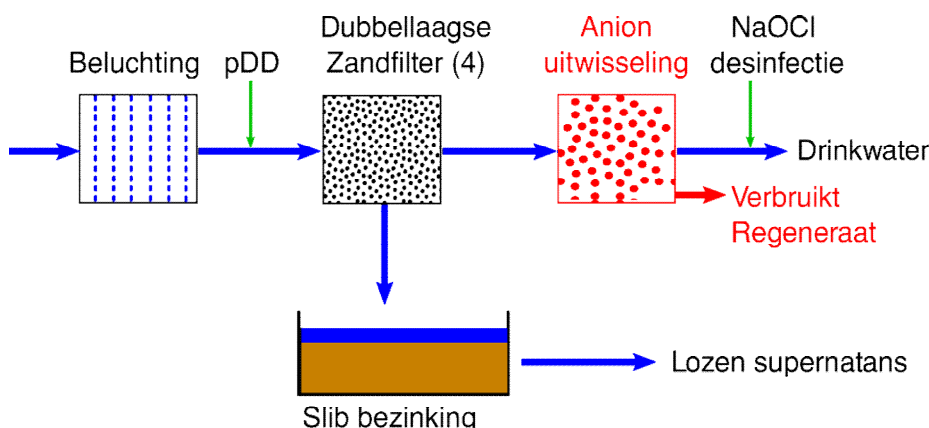
In de huidige behandelingsstroom, staat de zandfilter in voor verschillende taken: verwijdering van troebelheid, oxidatie van Fe, Mn en NH_4^+ , en gedeeltelijke verwijdering van NPOC. Een aantal van deze functies (oxidatie van Mn en NH_4^+) kunnen moeilijk door andere technieken overgenomen worden. Om die reden wordt de zandfilter behouden in de verdere scenario-analyses.

Complementariteit dan wel redundantie van technieken op vlak van NPOC verwijdering is gerelateerd aan de grote diversiteit in fysico-chemische eigenschappen van organische moleculen die allen deel uitmaken van NOM (bv. hydrofobiciteit, ladingsdichtheid, molecuulair gewicht). Dit leidt ertoe dat technieken voor de verwijdering van NOM een variabele efficiëntie vertonen voor de verschillende NOM fracties. Aldus kunnen combinaties van technieken complementair zijn wanneer ze verschillende NOM fracties verwijderen, of juist redundant wanneer ze dezelfde NOM fracties verwijderen. In dit hoofdstuk worden verschillende potentiële behandelingsstreinen verkend. In al deze scenario's is de zandfilter behouden, zoals eerder gesubsstantieerd.

3.1 Referentiescenario: huidige behandeling + AEX

Het eerste scenario, het referentie-scenario, is bijna identiek aan de huidige behandeling, met toevoeging van een AEX eenheid na de zandfilter (Figuur 2) en het omvormen van de enkellaagse zandfilter tot een dubbellaagse filter. De AEX eenheid heeft als doel negatief geladen NOM te verwijderen. Eerdere testen wijzen op een efficiëntie van 51 - 82% voor de verwijdering van kleur en 27 - 48% voor de verwijdering van NPOC [15]. De spreiding op deze resultaten is te wijten aan de variabele harsleeftijd (vers of 128k BVs) en NOM belading (20 - 30 g/L). Het type hars was PPA860S (Purolite). In dit scenario wordt er uitgegaan van het halveren van waterverliezen door de terugspoelfrequentie van de zandfilters te halveren.

Figuur 2 Referentiescenario voor de behandelingsstroom



AEX zal ook een deel van de sulfaatbelading verwijderen. Doorgaans is de affiniteit van NOM voor AEX harsen groter dan deze van sulfaat [11,12,17], waardoor NOM sulfaat kan verdringen wanneer het hars uitputting nadert. De verwijdering van sulfaat is dus een tijdelijk fenomeen, kort na regeneratie van het hars, wanneer chloride verdrongen wordt door sulfaat. Uit eerdere testen blijkt dat deze fase ongeveer 400-600 bedvolumes duurt. Dit is een relatief korte periode, aangezien regeneratie pas volgt na 8000 – 12000 bedvolumes.

AEX zal preferentieel negatief geladen en hydrofobe NOM componenten verwijderen. Het is minder efficiënt voor grotere moleculen en zeer kleine, hydrofiele componenten. Deze twee laatste categorieën worden doorgaans efficiënt verwijderd in een zandfilter, door captatie en microbieel metabolisme respectievelijk. In die zin is AEX complementair aan de zandfilter.

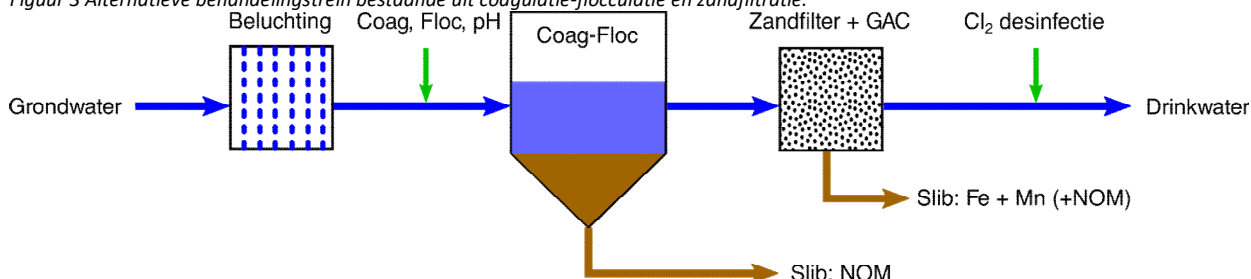
AEX kan in principe ook voor de zandfilter toegepast worden. Een potentieel voordeel daarvan is dat de organische belading van de zandfilter daardoor daalt, wat potentieel ook de terugspoelfrequentie verlaagt. Omdat het ruwe grondwater een significante turbiditeit heeft (± 30 NTU), moet AEX in dat geval toegepast worden als fluidized bed of als suspended IEX, via bv. magnetische IEX resins (MIEX). Deze vormen van AEX bedrijfsvoering zijn echter significant duurder dan de standaard bedrijfsvoering.

AEX vereist extra infrastructuur: ketels waarin het AEX bed zich bevindt, en opslagtanks voor het regenerans, reinigingsmiddel, chemicaliënopslag en afvalwateropslag. Een inschatting van de grootte van deze tanks wordt gegeven in paragraaf 6.1.

3.2 Coagulatie-flocculatie + zandfilters (+AEX)

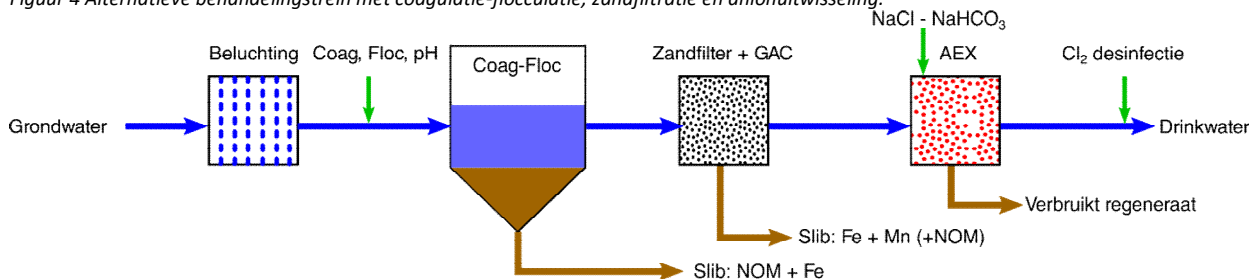
In een volgend scenario wordt de zandfilter ontlast door coagulatie-flocculatie (Figuur 3). Zoals in eerdere bekglastesten gebleken is, kan tot 40% van de NOM verwijderd worden tijdens coagulatie-flocculatie, en tot 55% van het aanwezige ijzer. Coagulatie-flocculatie verwijdert vooral de grotere NOM fracties (MW > 1kDa) [12], waardoor er nog vrij veel recalcitrante NOM in oplossing kan blijven, zoals (poly)fenolen.

Figuur 3 Alternatieve behandelingstrein bestaande uit coagulatie-flocculatie en zandfiltratie.



Er kan nog geopteerd worden voor een effluent polishing van de zandfilter door middel van een AEX, om het gedeelte anionische en recalcitrante NOM te capteren (Figuur 4). De nood aan en efficiëntie van AEX na coagulatie-flocculatie en zandfilter zal afhankelijk zijn van de prestaties van de twee voorgaande behandelingen.

Figuur 4 Alternatieve behandelingstrein met coagulatie-flocculatie, zandfiltratie en anionuitwisseling.



In beide gevallen van dit scenario zijn er significante infrastructuurwerken nodig: er is een bezinker nodig voor het afscheiden van slib na coagulatie-flocculatie. Dit kan in de vorm van een compacte lamellenbezinker. In geval AEX polishing nodig is, moet ook deze infrastructuur voorzien worden.

3.3 GAC + zandfilters

Hydrofobe en particulare NOM kan ook gecapteerd worden via GAC. GAC heeft het voordeel ten overstaan van AEX dat het niet zal interageren met sulfaat, enkel met NOM. Het heeft als nadeel dat regenereren van GAC impliceert dat het afgevoerd moet worden en vervangen worden door gereactiveerde GAC. AEX kan daarentegen in situ geregenereerd worden via een brijnstroom, wat praktisch veel eenvoudiger is. Omwille van de hoge kost voor GAC afvoer en regeneratie, wordt dit scenario niet weerhouden voor verdere analyse.

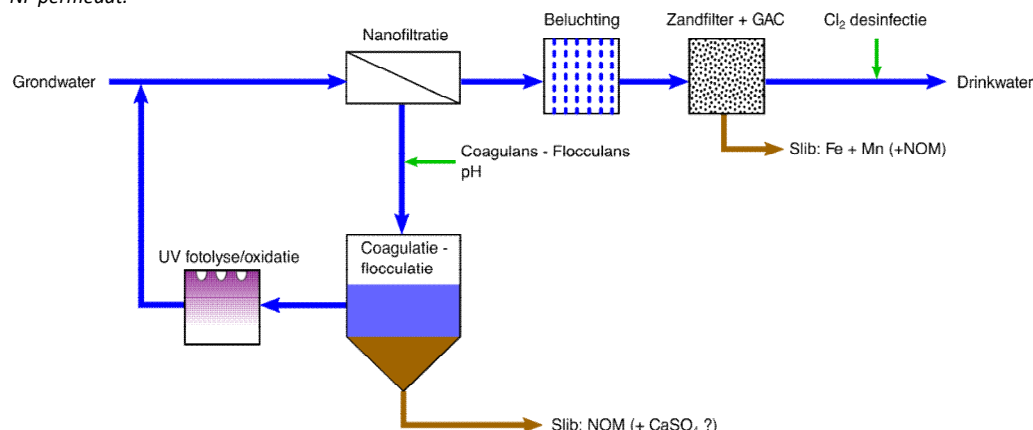
3.4 Nanofiltratie + zandfilters

Finaal wordt membraanfiltratie onderzocht. Holle vezel nanofiltratie wordt gepromoot als robuuste techniek toegepast te worden op grondwater, zonder voorbehandeling, en wordt aangeduid als directe nanofiltratie (dNF). Omdat NF niet kan bedreven worden aan 96 - 98% recovery (wat noodzakelijk is om de doelstelling voor waterverlies te behalen), wordt een lagere recovery (70 - 90%) vooropgesteld, met behandeling en hergebruik van het concentraat. Een te hoge recovery zou leiden tot excessieve membraanvervuiling ten gevolge van neerslag van ijzerhydroxiden en NOM. Daarom wordt in eerste instantie coagulatie-flocculatie voorgesteld als concentraatbehandeling. Het concentraat is een veel kleiner volume (30 - 10% in vergelijking met de voeding, voor recovery van 70 - 90%), waardoor de benodigde infrastructuur voor coagulatie-flocculatie ook veel kleiner is. Het supernatans na coagulatie-flocculatie wordt vervolgens bijgemengd met de nieuwe voeding. Dit impliceert dat het totale voedingsdebiet van de dNF eenheid verhoogd wordt met de gerecycleerde stroom. Om dit totale voedingsdebiet te beperken, dient daarom de recovery van NF hoog genoeg te zijn.

In de gesloten kringloop kunnen zich componenten opstapelen. Er zijn in dit scenario 3 uitwegen: passage door het membraan wanneer retentie < 100%, captatie tijdens coagulatie-flocculatie, of afvoer als opgeloste stof in het water dat mee met het slib afgevoerd wordt. Voor anorganische ionen wordt verwacht dat passage door het membraan het meest waarschijnlijk is. Voor kleine organische componenten (MW < 500 Da) is dit ook de meest waarschijnlijke piste, gezien de MWCO van 400 of 800 Da van de beoogde dNF membranen. Dit impliceert dat er een interval bestaat van moleculaire grootte waarbij NF retentie hoog is maar de efficiëntie van coagulatie-flocculatie laag is (MW ~ 1-2 kDa). Componenten in dit interval zouden dus kunnen accumuleren.

Om te verhelpen aan accumulatie van middelgrote NOM moleculen, is in een laatste scenario UV fotolyse voorzien (Figuur 5). UV bij een golflengte van 254 nm, en vooral vacuüm UV bij 185 nm, kan organische moleculen opbreken in kleinere fragmenten. Deze fragmenten kunnen vervolgens permeëren door het membraan, maar deze fragmenten zijn doorgaans goed biobeschikbaar [15]. Voorbeelden van fragmenten na gedeeltelijke oxidatie zijn C1-C3 carbonzuren en aldehydes [2]. Mineralisatie van NOM is ook mogelijk, mits toediening van een oxidant zoals persulfaat of waterstofperoxide [16]. In het geval een oxidant wordt toegevoegd, is het water niet langer anaeroob, wat gevolgen zal hebben voor de speciatie van ijzer en mangaan, wat op zijn beurt nadelig kan zijn voor membraanvervuiling.

Figuur 5 Alternatieve behandelingstrein met nanofiltratie, coagulatie-flocculatie en UV fotolyse in gesloten kringloop, en zandfiltratie van het NF permeaat.



4 Laboratoriumtesten

De verschillende alternatieve behandelingstechnieken zoals voorgesteld in hoofdstuk 2 werden getest op laboratorium-schaal. Dit zijn coagulatie-flocculatie, nanofiltratie en UV oxidatie. AEX werd niet getest in de context van dit project, aangezien De Watergroep hiervoor zelf reeds piloottesten heeft uitgevoerd [17].

4.1 Coagulatie – flocculatie

Coagulatie-flocculatie werd uitgevoerd op ruw onbelucht grondwater, belucht grondwater en NF concentraat. De testen werden uitgevoerd in een bekerglastoestel (DBT6, EC Engineering, Canada) met 6 parallelle bekers van 1L elk. De experimenten verlopen als volgt:

1. Doseren van coagulans en hulpmiddelen tijdens sterke mixing (250 rpm); sterke mixing enkel tijdens dosering en zo kort mogelijk.
2. Traag mixen (40 rpm) gedurende 10 minuten.
3. Bezinking zonder mixen gedurende 30 minuten.
4. Staalname en analyse.

In eerste instantie werden de coagulantia FeCl_3 en $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ met elkaar vergeleken, en werd het effect van aanzuren met H_2SO_4 getest bij het gebruik van FeCl_3 . Er werden ijzer-gebaseerde coagulantia geselecteerd (geen aluminium), omdat ijzerrijk slib uit drinkwaterproductie afgezet kan worden in anaerobe vergisters voor ontzwaveling van biogas. Het tegenion heeft weinig invloed op coagulatie-efficiëntie, maar is van belang indien nanofiltratie toegepast zou worden: de retentie van sulfaat is hoog (>85%) terwijl chlorideretentie zeer laag tot afwezig is. Een hoge sulfaatretentie draagt bij aan (gedeeltelijke) ontharding van permeaat, en vice versa voor de lage chloride-retentie.

De proefopzet van de eerste coagulatie-flocculatie testen is als volgt:

Tabel 3 Proefopzet van eerste set coagulatie-flocculatie testen.

Coagulans	Dosis (mg/L)	H ₂ SO ₄	Hulpmiddel	Ruw water
FeCl ₃	0 - 4 - ... -20 (Fe)	0	-	belucht
Fe ₂ (SO ₄) ₃	0 - 4 - ... - 20 (Fe)	0	-	belucht
FeCl ₃	8, 16 (Fe)	0	pDADMAC, 0.75, 1.5, 2.25 ppm	belucht
Fe ₂ (SO ₄) ₃	0 - 4 - ... - 20 (Fe)	0	-	onbelucht
pDADMAC	0 - 0.25 - ... - 1.25	0	-	belucht
FeCl ₃	20 (Fe)	0 - 30	-	belucht

De resultaten van de coagulatie-flocculatie testen kunnen als volgt samengevat worden:

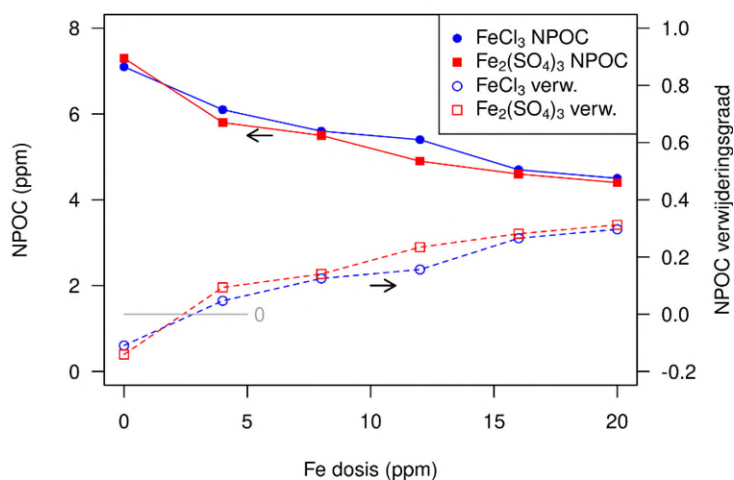
- Gelijkaardige resultaten voor FeCl₃ en Fe₂(SO₄)₃, gecorrigeerd voor de Fe dosis.
- Gelijkaardige resultaten voor belucht en onbelucht grondwater behandeld met Fe₂(SO₄)₃
- Matige verbeterde werking FeCl₃ met dosering van H₂SO₄
- Ogenscheinlijk geen toegevoegde waarde van polyDADMAC, omwille van slechte bezinking van vlokken
- Geen effect op mangaan, wel gedeeltelijke verwijdering van ijzer. Dit kan het gevolg zijn van snellere oxidatie van ijzer in vergelijking met mangaan, gecombineerd met beluchting tijdens het uitvoeren van coagulatie-flocculatie testen.
- Klein effect op silica (-7%), geen effect op hardheid (Ca, Mg), nagenoeg volledige verwijdering van fosfaat.

4.1.1 Variabele dosis FeCl₃ of Fe₂(SO₄)₃ zonder hulpmiddelen

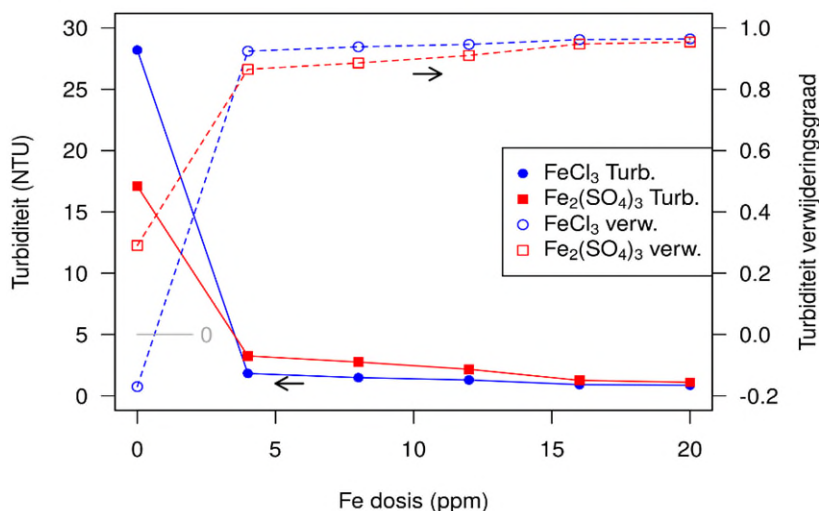
Voor FeCl₃ en Fe₂(SO₄)₃, gedoseerd van 0 tot 20 ppm Fe in belucht water, werd een NPOC verwijderingsefficiëntie behaald tot 40% bij de hoogste dosis Fe. Er was na bezinking nog respectievelijk 4.5 en 4.4 mg/L NPOC in oplossing (Figuur 6). Een vergelijkbare efficiëntie werd behaald voor UV 254 nm absorbantie. Hierbij dient opgemerkt te worden dat de stalen voor spectrofotometrie niet gefilterd werden over een 0.45 µm spuitfilter.

Voor turbiditeit werd een efficiëntie van 97 en 94% bereikt voor respectievelijk FeCl₃ en Fe₂(SO₄)₃, met een finale turbiditeit van 0.86 en 1.10 NTU respectievelijk (Figuur 7).

Figuur 6: NPOC-gehalte en -verwijderingsgraad in functie van FeCl_3 en $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ dosering. Voeding: belucht ruw grondwater.



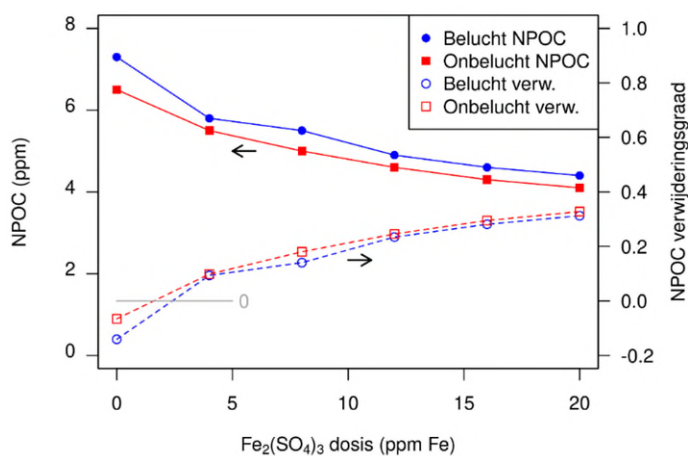
Figuur 7 Turbiditeit en verwijderingsgraad van turbiditeit in functie van FeCl_3 en $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ dosering. Voeding: belucht ruw grondwater.



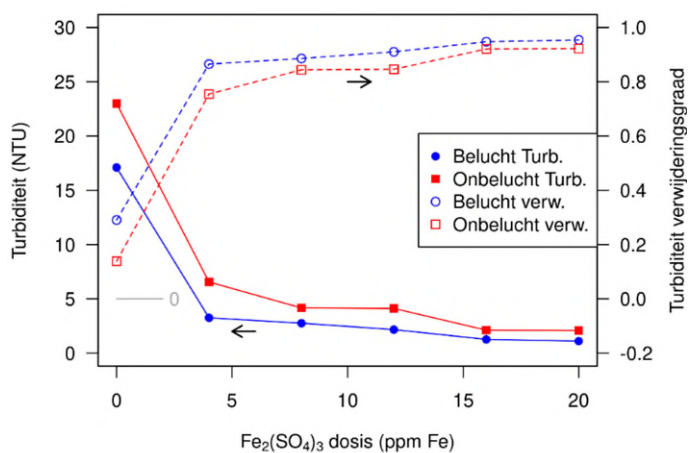
4.1.2 Effect van beluchting bij dosering van $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Het effect van beluchting op de efficiëntie van $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ is zeer beperkt. Voor de verwijdering van NPOC werd een iets beter resultaat behaald op onbelucht grondwater (4.1 en 4.4 mg/L NPOC resterend bij de hoogste $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ dosis voor onbelucht en belucht grondwater resp., Figuur 8), voor de verwijdering van turbiditeit werd een lagere turbiditeit bekomen bij belucht grondwater (2.08 en 1.10 NTU bij de hoogste $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ dosis voor onbelucht en belucht grondwater resp., Figuur 9).

Figuur 8 NPOC-gehalte en -verwijderingsgraad bij belucht en onbelucht grondwater in functie van Fe dosis na coagulatie met $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.



Figuur 9 Turbiditeit en verwijderingsgraad van turbiditeit bij belucht en onbelucht grondwater in functie van Fe dosis na coagulatie met $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

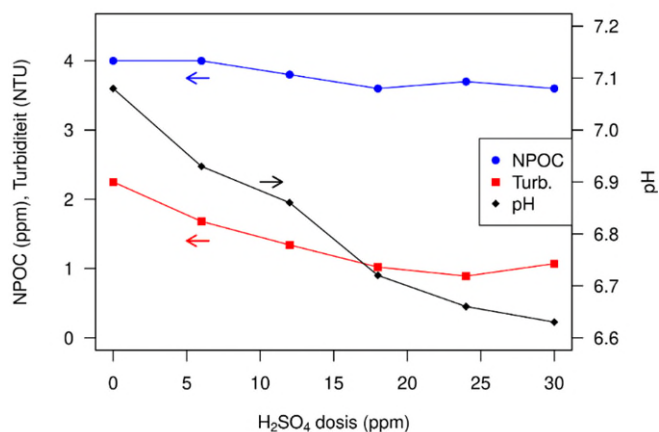


4.1.3 Effect van aanzuren bij dosering van FeCl_3

Het effect van aanzuren tijdens coagulatie werd getest door een variabele dosering van H_2SO_4 tot 30 ppm (op het moment van uitvoeren van de test was dit de maximale toegestane dosering volgens het toen geldende drinkwaterbesluit) bij een vaste FeCl_3 dosering (20 ppm Fe, maximale toegestane dosering Fe), vertrekkende van belucht grondwater (Figuur 10). De pH daalde hierbij van 7.1 tot 6.6. De zuurdosering leidde tot een daling van de turbiditeit van 2.25 tot ongeveer 1 (hoogste 3 doseringen) en een daling van NPOC van 4.0 tot 3.6 ppm. Hierbij wordt opgemerkt dat de gerapporteerde turbiditeit gemeten werd na 30 minuten bezinking. Er werd in het daarop

volgende half uur significante ontgassing waargenomen, waardoor slib werd opgewoeld en de turbiditeit opnieuw steeg.

Figuur 10 Effect van H_2SO_4 dosering bij vaste $FeCl_3$ dosis (20 ppm Fe) op NPOC gehalte, turbiditeit en pH.



4.1.4 polyDADMAC als enige coagulans of in combinatie met $FeCl_3$

PolyDADMAC (pDD) werd getest als enige coagulans en in combinatie met $FeCl_3$, beiden vertrekkende van belucht grondwater. In de huidige installatie wordt pDD gedoseerd tussen de beluchting en zandfilter. Vlokken gevormd door pDD worden gecapteerd in de zandfilter en verwijderd bij terugspoelen van de zandfilter. Wanneer pDD gedoseerd werd als enige coagulans, werden vlokken gevormd maar deze bezonken nauwelijks (). Daardoor zijn de gemeten waarden voor NPOC en turbiditeit weinig verschillend van de blanco. De gebrekkige bezinking kan eenvoudig verklaard worden: pDD is een organisch polymeer met een massadensiteit die weinig verschillend is van deze van water (densiteit 20% oplossing: 1.04 g/ml), daar waar ijzer(oxi)hydroxiden een massadensiteit hebben van ongeveer 4 g/ml (afhankelijk van exacte samenstelling en kristalvorm). Vlokken gevormd door ijzer(oxi)hydroxiden zijn dus significant zwaarder dan water en bezinken, een voorbeeld daarvan wordt getoond in Figuur 12. De afscheiding van vlokken gevormd door pDD dient dus op een andere manier te gebeuren, zoals flotatie of filtratie. Gebrekkige bezinking, kleine en zwakke vlokken kunnen ook bekomen worden wanneer de ijzerdosis laag is ten

Figuur 11 Einde van coagulatietest met polyDADMAC, waarin gebrekkige bezinking optrad. Een kleine fractie van de gevormde vlokken zijn bezonken, het grootste deel van de vlokken bleef in suspensie waardoor de turbiditeit hoog bleef.



overstaan van het NOM gehalte in water, waarbij 1 ppm Fe/ppm NOM als ondergrens beschouwd mag worden [18].

Wanneer pDD werd getest in combinatie met FeCl_3 (8 ppm Fe en 0.75 ppm pDD), leidde dit in de laagste dosering tot een verbetering van NPOC verwijdering ten overstaan van 8 ppm Fe zonder pDD (5.2 en 5.6 ppm resterend NPOC resp.), de turbiditeit na 1 uur was echter dubbel zo hoog (3.52 en 1.48 NTU resp.). Hogere pDD of hogere ijzer dosering had een negatief effect, wat toont dat pDD enkel in lage dosissen en bij gereduceerde ijzerdosering een toegevoegde waarde heeft.

Een NPOC verwijderingsefficiëntie van 40% ligt in de lijn van wat gerapporteerd wordt in de literatuur [19]. Er kan ook verwacht worden dat coagulatie-flocculatie de samenstelling van de resterende NOM in oplossing beïnvloedt. De NOM fracties die het meest gevoelig zijn aan precipitatie zijn hoog moleculair gewicht fracties ($\text{MW} > 5 \text{ kDa}$) [4], de verwijdering van kleine, geladen organische moleculen ($\text{MW} < 2 \text{ kDa}$) is dan weer zeer laag.

Figuur 12 Coagulatietesten met FeCl_3 en H_2SO_4 , tijdens bezinking. Bemerk de grote hoeveelheid slib op de bodem van de bekertjes en de lage turbiditeit van het supernatans.



4.1.5 Coagulatie-flocculatie van NF batch concentraat

Het concentraat van 7 batch NF testen (zie onder voor een beschrijving van de NF testen) werd verzameld en aangelengd met NF permeaat om zo een gemengde voeding van 7 liter te vormen. Hiervan werd 6 liter gebruikt in een coagulatie-flocculatie test met de behandelingen getoond in Tabel 4. Als controle werd deze test herhaald met een batch ruw grondwater. Het doel van deze test is nagaan of coagulatie-flocculatie een geschikte methode is om het NF concentraat te behandelen zodat het supernatans hergebruikt kan worden als NF voeding. Van belang hierbij is het neerslaan van de organische fractie die door NF met hoge efficiëntie tegengehouden wordt.

Tabel 4 Experimentele condities voor coagulatieflocculatie behandeling van NF concentraat

Beker	Behandeling
1	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 20 ppm
2	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 20 ppm + H_2SO_4 30 ppm
3	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 20 ppm + H_2SO_4 30 ppm + polyDADMAC 0.75 ppm
4	FeCl_3 20 ppm
5	FeCl_3 20 ppm + H_2SO_4 30 ppm
6	FeCl_3 20 ppm + H_2SO_4 30 ppm + polyDADMAC 0.75 ppm

Het mengstaal had een NPOC gehalte van 44.8 mg/L, versus 5.75 mg/L voor het ruwe grondwater, een verschil van een factor 7.8. De conductiviteit was 3 keer hoger met 1493 en 538 $\mu\text{S}/\text{cm}$ resp., de pH was in beide gevallen neutraal. Het NF concentraat voor en na coagulatieflocculatie wordt getoond in Figuren 13 en 14, het grondwater in Figuren 15 en 16.

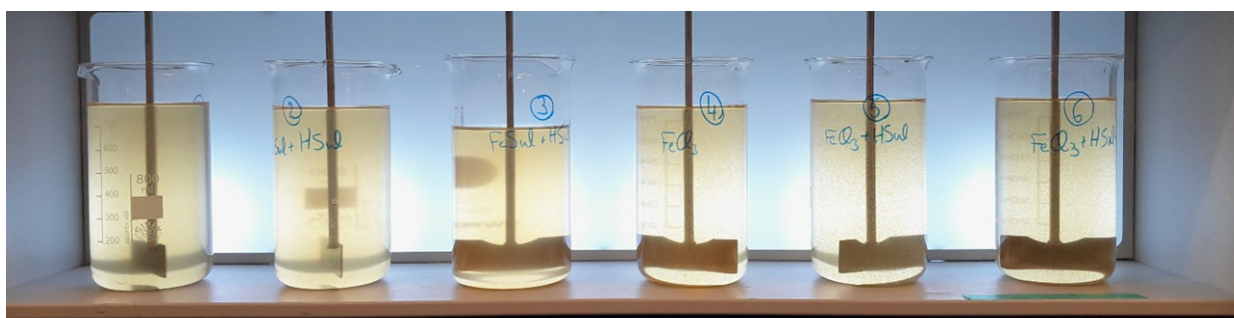
Figuur 13 NF concentraat voor de start van de coagulatieflocculatie testen, volgens Tabel 4.



Figuur 14 NF concentraat na bezinking



Figuur 15 ruw grondwater bij de start van coagulatieflocculatie testen, volgens Tabel 4.

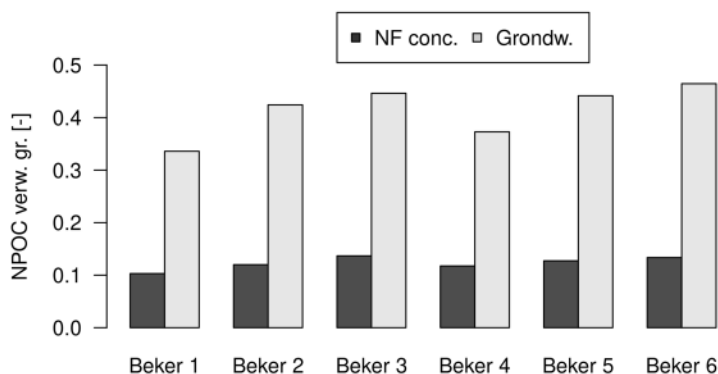


Figuur 16 ruw grondwater na bezinking



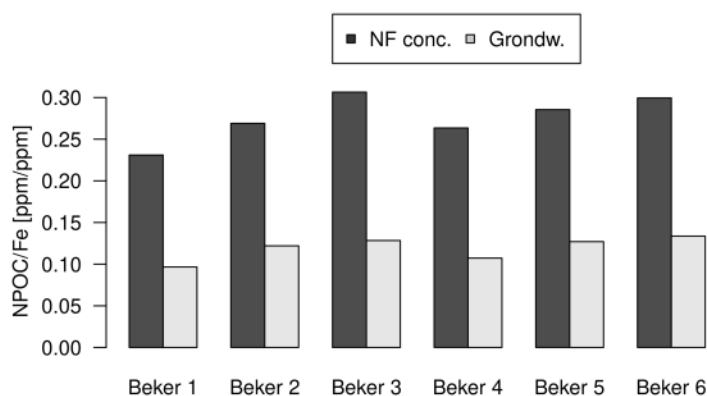
De coagulatieflocculatie behandeling had slechts een beperkt effect op het NF concentraat. Er werd 4.6 - 6.1 mg/L NPOC verwijderd, een efficiëntie van 10 - 14%. Dat impliceert dat er in het supernatans nog 38.7 - 40.2 mg/L NPOC in oplossing was. In het ruwe grondwater werd 1.9 - 2.7 mg/L NPOC verwijderd, een efficiëntie van 34 - 47%, vergelijkbaar met de eerder bekomen verwijderingsefficiënties. Dit wordt getoond in Figuur 17. De beste verwijdering werd bekomen in de behandeling met H_2SO_4 en pDD (bekers 3 en 6). $Fe_2(SO_4)_3$ en $FeCl_3$ presteerden gelijkaardig, behalve in bekens 1 en 4 waarin enkel coagulans werd gedoseerd, daar presteerde $FeCl_3$ iets beter. Aanzuren met H_2SO_4 had weinig effect op de pH, deze daalde met 0.05-0.1 eenheden. De pH van het supernatans was ongeveer 6.7 voor het NF concentraat, 6.5 voor het ruwe grondwater.

Figuur 17 NPOC verwijderingsefficiëntie voor coagulatieflocculatie toegepast op NF concentraat en ruw grondwater, volgens Tabel 4.



De veel hogere NPOC concentratie in het NF concentraat stalt leidde tot een betere benutting van het gedoseerde coagulans (mg NPOC verwijderd per mg Fe gedoseerd), maar dit was slechts een factor 2.3 beter dan in het grondwater terwijl de NPOC concentratie 7.8 keer hoger was. Deze verhoogde efficiëntie van het coagulans is dus onvoldoende om de verhoogde NPOC concentratie te compenseren. De benutting van het coagulans wordt getoond in Figuur 18.

Figuur 18 efficiëntie van Fe dosering voor NPOC verwijdering



Om eenzelfde verwijderingsgraad te bekomen voor het NF concentraat als voor het grondwater, zou 3.4 keer meer Fe gedoseerd moeten worden, of dus 68 mg/L Fe (194 mg/L FeCl_3), ervan uitgaande dat de verwijderingsefficiëntie van 0.3 mg NPOC/mg Fe gelijk blijft. Dit zou bijna de helft van het NPOC uit het concentraat verwijderen, en levert een stroom na bezinking met een NPOC concentratie van ongeveer 25 mg/L, 6 keer hoger dan het ruwe grondwater. Indien deze stroom hergebruikt wordt als NF voeding, stijgt de NPOC concentratie daarvan met 40%. Daarbij werd uitgegaan van 90% NF recovery en 10% waterverlies van het concentraat via slibafvoer. Om uit het concentraat opnieuw de ruw water kwaliteit te verkrijgen, dient 88% van het NPOC verwijderd te worden.

Gezien de hoge verwijderingsgraad van NPOC via NF (zie onderstaande paragraaf), is een enigszins verhoogde NPOC concentratie aan de voedingszijde van NF niet noodzakelijk problematisch voor de reinwaterkwaliteit. Zo lang er een afvoer is van NPOC aan de voedingszijde (via spui of coagulatieflocculatie slib), is er een uitweg voor NPOC uit de kringloop voeding – NF concentraat zonder doorbraak van NPOC in het reinwater. Een andere bekommernis is membraanvervuiling, waar redelijkerwijs verondersteld kan worden dat een hogere NPOC concentratie aanleiding geeft tot meer fouling. Aangezien er in membraanfouling “kritische drempels” lijken te bestaan [20], kan een hogere NPOC concentratie echter niet lineair vertaald worden naar membraanfouling.

Coagulatieflocculatie van het NF concentraat zou nog verder geoptimaliseerd kunnen worden, wat in de beschikbare tijd van dit project niet meer mogelijk was. Verdere optimalisatie kan inhouden: aanzuren met meer dan 30 ppm H_2SO_4 om de ladingsdichtheid van de NOM moleculen te verlagen, toevoegen van polyelektrolyet, hogere dosis FeCl_3 . De hogere dosering van chemicaliën brengt uiteraard een kost met zich mee, maar deze kost kan potentieel (meer dan) terugverdiend worden via minder frequente CIP van de NF membranen en/of een langere levensduur van de membranen. Gezien de hoge kost van de holle vezel NF membranen, is optimalisatie van de concentraatbehandeling wenselijk.

4.2 Nanofiltratie

Nanofiltratie werd getest met capillaire NF membranen, geproduceerd door NX Filtration (NL). Deze holle vezel membranen verschillen van de klassieke spiraalgewonden membranen qua vorm, maar ook qua chemie: de actieve laag van de capillaire NF membranen bestaat uit polyelektrolieten, afgezet in alternerende lagen aan de binnenkant van de holle vezels. Omdat deze membranen geen voedingsspacer bevatten en polyelektrolieten sterk hydrofiel zijn, zijn deze membranen weinig gevoelig aan fouling. Ze kunnen daarom rechtstreeks op het ruwe grondwater toegepast worden. De membranen worden inside-out bedreven, en zijn beperkt tot 6 bar maximale transmembraandruk.

Er werden testen uitgevoerd in twee modi: bij constante, anaerobe voeding met lage recovery, en in batch waar hoge recovery nagestreeft werd.

4.2.1 Nanofiltratie bij constante, anaerobe voeding

Inleiding, materiaal en methoden

In deze testen werd nanofiltratie bedreven bij constante verversing van de voeding, met lage recovery. De testen werden uitgevoerd in het WPC zelf op het ruwe grondwater, voor beluchting. De transmembraandruk werd gemaximaliseerd en de langsstroomsnelheid geminimaliseerd, om membraanvervuiling uit te lokken. Er werden stalen genomen van de voeding en het permeaat om de retentie van organische en anorganische opgeloste stoffen te bepalen.

Omwille van de oxidatie-gevoeligheid van Fe^{2+} en Mn^{2+} zijn deze testen uitgevoerd in het WPC op onbelucht grondwater. Er werd via een Gardena slang ruw grondwater afgeleid en verzameld in een 10 L bidon. De bidon was voorzien van een overloop en werd continu verversd. De grondwater afleiding en de experimentele setup zijn te zien in Figuur 19 en Figuur 20 resp. De testen werden uitgevoerd op 27-28/4/2023 voor dNF40 en 4, 8, 10/5/2023 voor dNF80. De membranen werden bedreven aan een transmembraandruk van 6 bar en een langsstroomsnelheid van 0.25 m/s.

De onderzoeksvragen in dit gedeelte van de NF testen zijn:

- Treedt er membraanfouling op, in die mate dat het operationeel merkbaar wordt door een dalende membraanpermeabiliteit?
- Wat is de selectiviteit en permeabiliteit van deze membranen voor water en de verschillende opgeloste stoffen in het grondwater? Omdat de permeabiliteit van de membranen voor Fe en Mn naar alle waarschijnlijkheid sterk afhankelijk is van de speciatie van Fe en Mn, zijn de testen ter plaatse op onbelucht grondwater uitgevoerd.
- Is er een significant verschil in performantie tussen het dNF40 en dNF80 membraan? De MWCO's van deze membranen zijn 400 en 800 Da respectievelijk, dus is de verwachting dat het dNF80 membraan een hogere concentratie organische componenten en multivalente anorganische ionen in het permeaat toelaat.

De volgende analyses werden uitgevoerd op de voeding en het permeaat:

- Standaard fysico-chemische parameters (conductiviteit, turbiditeit, pH, UV254 absorbantie)
- Anorganische ionen via ionchromatografie (Na, K, Mg, Cl, SO_4 , NO_3)
- Metalen + metalloïden via ICP-OES (Ca, Fe, Mn, Si)
- Organische opgeloste stoffen via LC-OCD en NPOC

Figuur 19 Afleiding van het ruwe grondwater, voor beluchting, via de blauwe Gardena slang.



Figuur 20 Experimentele holle vezel NF setup en voedingsvat. Het voedingsvat is de witte bidon waarin het onbeluchte grondwater toekomt via de gele Gardena slang. Het voedingsvat werd continu verversd en was voorzien van een overloop, zijnde de slang die onder de tafel doorloopt.

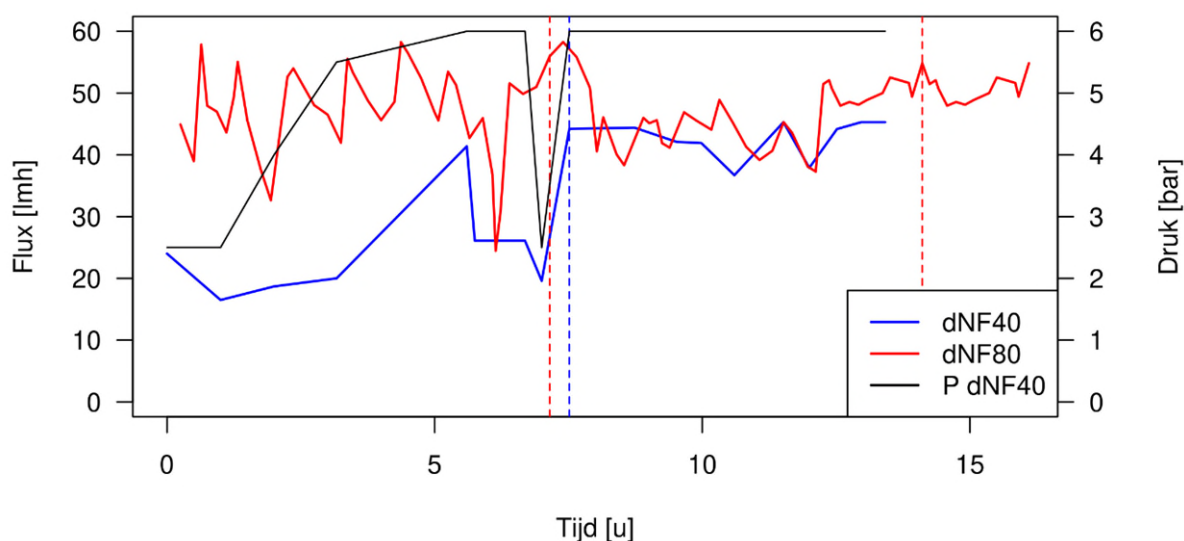


Resultaten - water flux

De behaalde fluxen voor beide membraantypes worden getoond in Figuur 21. In het geval van de dNF40 test, werd de druk geleidelijk opgebouwd tot 6 bar, bij de dNF80 test werd continu dezelfde druk aangehouden. Wegens technische problemen met de debietmeter van het permeaat, werd permeaatproductie voor dNF40 manueel

opgevolgd dmv. chronometrerings, en werd voor dNF80 het gewicht van het permeaat gelogd op een weegschaal. De flux werd dan berekend als de eerste afgeleide van het gewicht in functie van de tijd. Dit draagt bij aan foutpropagatie. Daarnaast was de aangelegde druk instabiel: het naaldventiel van de opstelling moest bijna volledig toegeschroefd worden om 6 bar te bereiken, waardoor kleine veranderingen van het ventiel een groot effect hadden op de transmembraandruk. Deze 2 factoren maken dat de flux vrij sterke schommelingen vertoont.

Figuur 21 Flux in functie van tijd voor dNF40 en dNF80 bij continue verversing van de voeding. De verticale stippellijnen geven het begin van een volgende dag aan. De aangelegde druk was in het geval van de dNF80 test ingesteld op continu 6 bar en is daarom niet opgenomen in de grafiek.



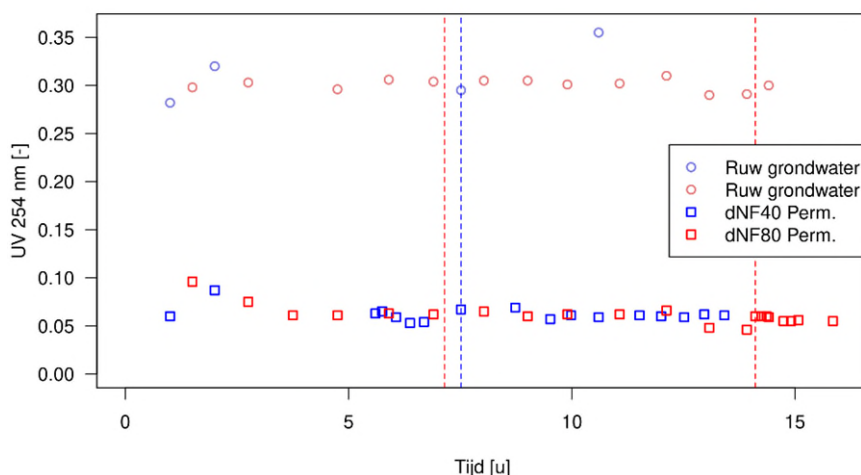
Het dNF40 membraan is selectiever dan het dNF80 membraan, en dus wordt een lagere waterflux verwacht. Het verschil is echter klein: gemiddeld 42.7 en 47.4 lmh respectievelijk (voor dNF40 werd enkel de 2de dag in rekening gebracht, waarbij de transmembraandruk continu 6 bar was). Gezien de grote variabiliteit in de fluxmetingen, is dit verschil niet significant.

Resultaten - UV absorptie & turbiditeit

De verwijdering van UV 254 nm absorptie wordt getoond in Figuur 22. Opmerkelijk is dat beide membranen een nagenoeg identieke verwijdering van UV-absorberende species vertoonden. De absorptie van het permeaat was 0.061 voor beide membranen. Dit is een zeer lage waarde: de blanco waarde (gedemineraliseerd water) was 0.044, het huidige rein water van het WPC had een absorptie van 0.190. De nulmeting voor deze analyse was telkens een leeg optisch pad (geen cuvet), deze meting werd ter plaatse uitgevoerd onmiddellijk na staalname. Gezien de verschillende MWCO's van beide membraantypes is dit identieke resultaat onverwacht. LC-OCD analyse (zie verder) toonde ook aan dat het ruwe grondwater gemiddeld 1033 ppb *building blocks* bevat, met een MW van 300 - 450 g/mol. De verwachting was dus dat het dNF80 membraan nog significante hoeveelheden van deze *building blocks* zou laten permeëren, dewelke detecteerbaar zijn via UV absorptie. Dit is kennelijk niet het geval, het membraan is selectiever dan verwacht.

Naast UV absorptie verwijderenden de beide membranen ook turbiditeit in dezelfde mate, al is dit natuurlijk volledig in de lijn van de verwachtingen voor NF membranen. De gemeten turbiditeit van het permeaat lag telkens in de buurt van 0.5 NTU. De turbiditeit van de stalen was laag genoeg om externe invloeden de meetresultaten sterk te laten beïnvloeden (bv. stofjes die achterblijven op de cuvet bij afkuisen, condens, glas dat aan de binnenzijde niet perfect proper is,...).

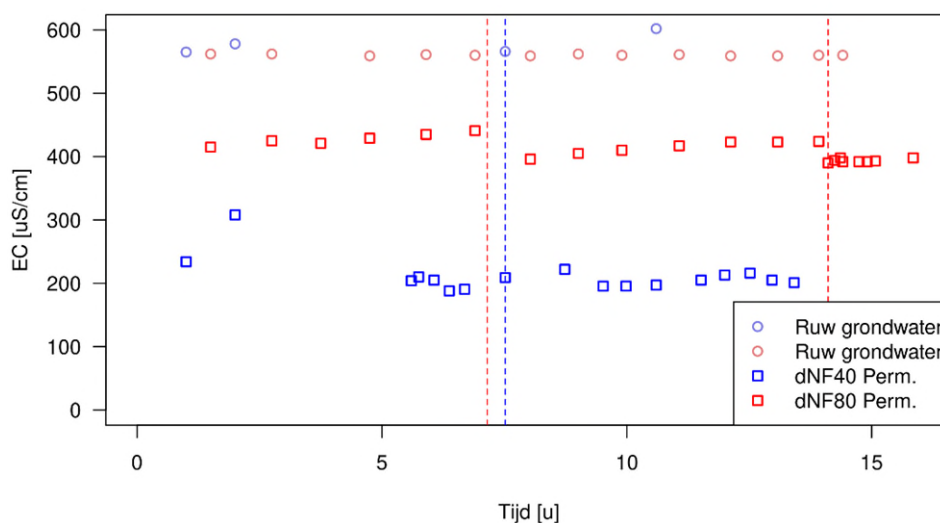
Figuur 22 UV absorbantie bij 254nm van voeding en permeaat tijdens de dNF40 en dNF80 testen bij continue verversing van de voeding. De verticale stippellijnen geven het begin van een volgende dag aan.



Resultaten - retentie metalen, metalloïden, inorganische anionen

De verwijdering van elektrische conductiviteit (EC) wordt getoond in Figuur 23. In dit geval is er wel een duidelijk verschil tussen beide membraantypes. De gemiddelde retentie van EC is 62.3% en 26.8% voor dNF40 en dNF80 respectievelijk. Er lijkt ook enige temporele variabiliteit in EC passage te zitten: voor dNF80 stijgt de EC van het permeaat doorheen een testdag, om dan bij de volgende testdag weer van een lager punt te starten. De samenstelling van de voeding is zeer stabiel en kan dit gedrag niet verklaren. Deze temporele variatie kan het gevolg zijn van interactie tussen membraanvervuiling en anorganische ionen. Wanneer zich een poreuze laag op het membraan vormt door afzetting van vervuiling, kunnen ionen zich opstapelen in deze laag en worden ze minder efficiënt weggespoeld door het langsstromen van de voeding. Dit proces heet *cake-enhanced concentration polarization* (CECP) [21]. De fouling laag zelf kan spontaan weer loskomen wanneer het membraan relatief lang niet in gebruik is tussen 2 testdagen in. Een andere mogelijkheid is dat de membranen nieuw waren bij de start van de testen en stabiele operatie nog niet bereikt was. Ook de passage van geleidbaarheid doorheen het dNF40 membraan vertoont enige instabiliteit, maar deze volgt geen dagelijks terugkerend patroon. Dit is waarschijnlijk te wijten aan het nog niet bereikt hebben van stabiele operatie.

Figuur 23 Elektrische geleidbaarheid van voeding en permeaat tijdens de dNF40 en dNF80 testen bij continue verversing van de voeding. De verticale stippellijnen geven het begin van een volgende dag aan.



De verwijdering van individuele ionen werd gemeten via ionchromatografie (IC) (Metrohm 930 Compact IC Flex) of via ICP-OES. Voor IC werden de stalen 10 keer verdund met MilliQ voor analyse. Voor ICP-OES analyse werden de stalen gedestruëerd met Aqua Regia op 95°C gedurende 8 uur. ICP-OES stalen werden 5 keer (concentraat stalen) ofwel 2 keer verdund (alle andere stalen) voor analyse. De resultaten voor dNF40 en dNF80 worden getoond in

Table 5 en Tabel 6. Fe, Mn, Ca en Si werden gemeten via ICP-OES, de andere elementen via ionchromatografie.

Table 5 Resultaten van ionchromatografie en ICP-OES voor de **dNF40** testen bij continue verversing van de voeding. Stalen genomen op het einde van de test. De kolom "Voeding ref." is het gemiddelde van analyses uitgevoerd in de periode 01/2019 - 12/2021. De voedingsconcentratie van Fe wijkt sterk af van het gemiddelde.

Species	Voeding ref. [ppm]	Voeding [ppm]	Permeaat [ppm]	Retentie [%]
Na	17	14.3	14.9	-4
NH4	1.7	1.4	0	100
K	1.9	0.9	0.6	37
Ca	100.5	96.8	19.9	79
Mg	3.7	3	1	66
Mn	0.192	0.289	0.011	96
Fe	4.31	19.6	0	100
Cl	31.9	26.9	11.2	58
SO4	62.1	51.5	2.2	96
F	0.1	0.1	0.1	5
Br	NA	0.2	0	NA
Acetaat	NA	0	2	NA
NO3	0.3	0	2.4	NA
Si	7.11	7.9	6.3	20

In

Table 5 en Tabel 6 wordt ook de kolom "Voeding ref." getoond, dit is het gemiddelde van de analyses van De Watergroep voor de periode 01/2019 - 12/2021. Zoals te zien is in de tabellen, komen de metingen van de voeding goed overeen met de referentiemetingen, behalve voor Fe. Dit is naar alle waarschijnlijkheid het gevolg van de vorming van colloïdale of bezinkbare Fe-hydroxide partikels. Aangezien ortho-fosfaat sterk bindt op Fe-colloïden, werd ook ortho-fosfaat niet gemeten via IC. De volledige verwijdering van Fe is ook te wijten aan het vormen van Fe-colloïden. Er rest daarbij wel de vraag of de colloïden reeds gevormd waren in de voeding, en dus verwijderd werden door het membraan, dan wel of gepermeëerd Fe colloïden gevormd heeft in het permeaat en daardoor niet geanalyseerd werd. Om het onderscheid te kunnen maken tussen bulk-Fe retentie en retentie van opgelost Fe^{2+} , werd een aparte test uitgevoerd in reducerende omgeving (zie onder).

De volledige retentie van NH_4 is naar alle waarschijnlijkheid het gevolg van vervluchtiging en/of nitrificatie in het permeaatstaal, en de tijd tussen staalname en IC analyse (1 maand). De concentratie van 2 ppm acetaat in het dNF40 permeaat is waarschijnlijk het gevolg van porie-bewarende stoffen die uit het membraan logen. Conventioneel wordt hiervoor glycerol of polyethyleenglycol gebruikt, maar natrium acetaat kan ook als poriebeschermer gebruikt worden. De membranen worden door de fabrikant bewaard in een 20% glycerol

oplossing, en eerdere testen gaven reeds aan dat het volledig uitloggen van deze oplossing zeer langzaam gaat (meerdere dagen continue filtratie).

Tabel 6 Resultaten van ionchromatografie voor de dNF80 testen bij continue verversing van de voeding. Stalen genomen op het einde van de test. De kolom "Voeding ref." is het gemiddelde van analyses uitgevoerd in de periode 01/2019 - 12/2021.

Species	Voeding ref [ppm]	Voeding [ppm]	Permeaat [ppm]	Retentie [%]
Na	17	15.9	12.7	20
NH4	1.7	1.4	0	100
K	1.9	0.7	0.8	-10
Ca	100.5	96.5	63.8	34
Mg	3.7	3.7	2.6	30
Mn	0.192	0.289	0.134	54
Fe	4.31	2.8	0	100
Cl	31.9	26.9	29.2	-9
SO4	62.1	52.8	3.3	94
F	0.1	0.1	0.1	17
Br	NA	0.2	0.2	-10
Acetaat	NA	0	0	NA
NO3	0.3	0	0	NA
Si	7.11	7.2	6.8	12

Er is een onbalans in de equivalenten anionen en kationen voor beide testen, en zowel voor voeding als permeaat. Dit is te wijten aan bicarbonaat, dat niet gemeten kan worden via IC of ICP-OES. De onbalans bedraagt 3.6 mEq/L in de voeding, wat goed overeenkomt met de bicarbonaatconcentratie van 4.0 mEq/L in de referentiemetingen. De onbalans verkleinde in het permeaat bij beide testen, tot 1.3 en 3.1 mEq/L voor dNF40 en dNF80 respectievelijk. Als we deze onbalans gelijk stellen aan de bicarbonaatconcentratie, resulteert dit in een retentie van 64 en 16% voor dNF40 en dNF80 respectievelijk. Dit geeft een retentie intermediair tussen chloride en sulfaat, zoals verwacht. Bicarbonaat is net zoals chloride monovalent maar wel veel groter (61 en 35.45 g/mol resp.). De lading-onbalans kan niet gesloten worden via hydroxylionen: de pH van de voeding en permeaat waren gelijk, wat impliceert dat de concentratie hydroxylionen aan beide zijden van het membraan ook gelijk waren.

De verwijdering van Si was zeer laag, 20 en 12% voor dNF40 en dNF80 respectievelijk. Dit impliceert dat Si voornamelijk voorkomt als opgeloste stof ($\text{Si}(\text{OH})_4$) of als silicium oligomeren met een laag moleculair gewicht (< 400 Da). Met een Si concentratie van 7 ppm, (equivalent aan 15 ppm SiO_2), is de concentratie laag genoeg om voornamelijk als $\text{Si}(\text{OH})_4$ voor te komen [22]. Bij neutrale pH is $\text{Si}(\text{OH})_4$ ongeladen, wat mee de lage verwijdering verklaart. De zeer lage verwijdering van SiO_2 door de dNF membranen heeft vanuit operationeel standpunt het voordeel dat de membranen niet gevoelig zijn voor silica vervuiling: er is geen accumulatie van silica species aan het membraan, die daar zouden kunnen polymeriseren tot grotere silicaatmoleculen. Eens gepolymeriseerd, zijn deze moleculen zeer moeilijk te verwijderen wat leidt tot voortijdig falen van membranen.

Resultaten - LC-OCD

LC-OCD analyses werden uitgevoerd bij DOC-Labor GmbH, van zowel voeding als NF permeaat van beide NF testen. De rapporten van deze analyses zijn toegevoegd als bijlagen, een samenvattende tabel is weergegeven als Tabel 7. De LC-OCD analyses tonen dat het voedingswater 5.3 ppm organische koolstof bevat, waarvan 3.2 ppm

huminezuren, 0.5 ppm hydrofobe componenten, 1.0 ppm *building blocks* en 0.6 ppm *LMW neutrals* en *LMW acids*. Wegens het zeer lange uitspoelen van porie-bewarende stoffen uit het dNF40 membraan, werd een van deze analyses opnieuw uitgevoerd, omdat het signaal van de porie-bewaarder (glycerol) het signaal van de andere componenten verdrongen had bij een eerste analyse. De 5.3 ppm totale DOC is lager dan het gemiddelde NPOC voor de periode 01/2019 - 12/2021 met 6.35 ppm, maar wel in overeenstemming met de LC-OCD analyse uitgevoerd op 21/11/2019 door HWL, toen een DOC gehalte van 5.2 ppm gevonden werd. De LC-OCD stalen worden voor injectie in de chromatograaf gefilterd over een 0.45 µm filter, wat een deel van het organisch materiaal kan verwijderen.

Tabel 7 Samenvatting van de LC-OCD resultaten voor beide membraantypes. Alle concentraties zijn in eenheden van ppb.

		dNF40			dNF80		
	MW [Da]	Feed	Permeaat	Retentie	Feed	Permeaat	Retentie
DOC		5343	429	92%	5290	212	96%
HOC		478	28	94%	409	15	96%
CDOC		4865	401	92%	4880	198	96%
Bio-polymers	>20k	14	6	57%	4	2	50%
Humics	800	3259	0	100%	3155	0	100%
Building Blocks	300 – 450	976	40	96%	1089	44	96%
LMW Acids	< 300	58	44	24%	47	47	0%
LMW Neutrals	< 300	558	311	44%	586	104	82%

In Tabel 7 is DOC het totale gehalte opgeloste organische koolstof (OC), wat in oplossing is na filtratie over een 0.45 µm filter. DOC is opgesplitst in HOC en CDOC. HOC is hydrofobe OC die gevangen wordt op een *guard column* en dus niet geanalyseerd wordt tijdens chromatografie. CDOC is chromatografische OC en wordt verder onderverdeeld in de 5 fracties weergegeven in de onderste 5 rijen van Tabel 7.

De verwijdering van huminezuren is volledig voor beide types membranen, de building blocks worden nagenoeg volledig weerhouden, ondanks de lage moleculaire massa's voor deze fracties. De relatief lage verwijdering van *LMW neutrals* door dNF40 in vergelijking met dNF80 kan het gevolg zijn van glycerol die nog uit het membraan loogt. Beide membranen blijken even efficiënt in het verwijderen van organische moleculen.

De onvolledige verwijdering van biopolymeren en de relatief lage verwijdering van *LMW neutrals* door dNF40 kan te wijten zijn aan uitloging van organische stoffen uit de membranen. Glycerol behoort tot de *LMW neutrals* klasse en bleek in een eerdere analyse in zeer hoge concentratie uit het dNF40 membraan te logen.

4.2.2 Nanofiltratie in batch

Inleiding, materiaal en methoden

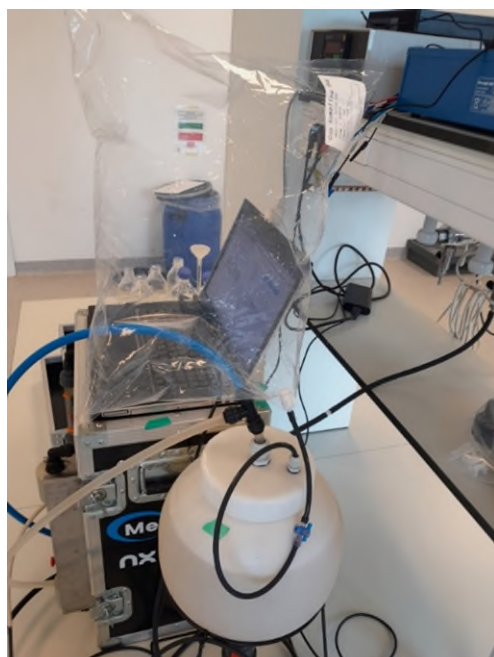
In deze testen werden batchen van 10L elk geconcentreerd door nanofiltratie. De bedoeling van deze testen is hoge recovery te halen, bij voorkeur minimaal 90%. Gezien de veel hogere concentratie van organische stoffen en Fe-colloïden in het concentraat (factor 10 bij 90% recovery), is de kans op membraanfouling groter. Wanneer het membraan een significante retentie voor ionen heeft, stijgt ook de osmotische druk van het concentraat. Zowel fouling als osmotische druk onderdrukken de flux en vereisen een hogere voedingsdruk. De maximale transmembraandruk van de holle vezel NF membranen is 6 bar, wat zeer beperkt is in vergelijking met spiraalgewonden membranen (40 - 70 bar). De uitdaging is dus een hoge recovery te halen zonder de maximale transmembraandruk te overschrijden.

In tweede instantie wordt het concentraat verder behandeld om nadien opnieuw als voeding voor nanofiltratie te dienen. Idealiter leidt het kleinere volume tot een meer efficiënte behandeling van dit concentraat.

Omwille van de grootte van de experimentele opstelling, is de concentratie in batch een *closed circuit* NF waarvan de gesloten kringloop ongeveer 7 uur duurt. Conventionele NF installaties werken steady-state, waarbij de concentratie en druk van de voeding op een gegeven plaats in de installatie constant is doorheen de tijd. CCNF installaties werken dan weer typisch met veel kortere cycli, in de orde van 20 - 60 minuten. De resultaten van deze opstelling kunnen dus niet zomaar geëxtrapoleerd worden naar conventionele NF installaties. Kortere cycli zijn ook moeilijk te simuleren in de testopstelling, gezien het relatief grote interne volume in verhouding tot de membraanoppervlakte. Daardoor zijn relatief grote batchen voeding nodig om de vereiste recovery te kunnen halen.

De testen werden uitgevoerd met een nieuw dNF40 membraan, bedreven bij 3 bar transmembraandruk en een langsstroomsnelheid van 0.8 m/s voor de eerste 3 batchen. Deze langsstroomsnelheid is aan de hoge kant (typisch in interval 0.25 – 0.5 m/s), maar dit was de laagst mogelijke langsstroomsnelheid met deze installatie. Daarna werd het membraan vervangen door een nieuw dNF40 membraan voor de volgende 4 batchen. De druk en langsstroomsnelheid werden niet gewijzigd doorheen het verloop van een batch. Nieuwe membranen werden gedurende 1-2 dagen gespoeld door middel van filtratie van demin water, om glycerol te verwijderen. Het totale volume permeaat na 1 dag spoelen is 10 L, wat overeen komt met 0.2 m³/m² permeaatproductie per dag. Het ruwe grondwater is meestal anaeroob. Er werd getracht deze anaerobe toestand zo goed mogelijk te behouden tijdens staalname en bewaring van het grondwater, en tijdens de NF filtratie. Grondwater werd verzameld in nieuwe 10 L bidons, die gevuld werden met een Gardena slang vanaf de bodem van de bidon om beluchting door vallend water te vermijden. De bidons werden gevuld met een zo klein mogelijke headspace en overstroomden ongeveer 1 minuut alvorens ze afgesloten werden. Desalniettemin vormde er zich op de bodem van de bidons een bruine bezinking, naar alle waarschijnlijkheid ten gevolge van ijzer(hydro)oxiden die coaguleren. Bij de start van NF testen werden bidons geschud voor het vullen van het NF voedingsvat om het water opnieuw te homogeniseren. De NF opstelling zelf is luchtdicht gemaakt voor deze testen: het voedingsvat kan luchtdicht afgesloten worden en de volume-afname ten gevolge van permeaatproductie wordt gecompenseerd door middel van een gaszak gevuld met stikstof (zie Figuur 24). Het voedingsvat zelf werd voor het vullen met water ook doorgeblazen met stikstof, het voedingsvat werd gevuld door middel van de pomp van de NF opstelling zelf, om opnieuw te vermijden dat het water belucht werd door te vallen.

Figuur 24 Voedingsvat en gaszak gebruikt tijdens batch NF testen, beiden gevuld met stikstof. Het voedingsvat was luchtdicht afgesloten voor de duur van een NF batch test. Dit werd geïmplementeerd om de voeding zo goed mogelijk anaeroob te houden tijdens filtratie.

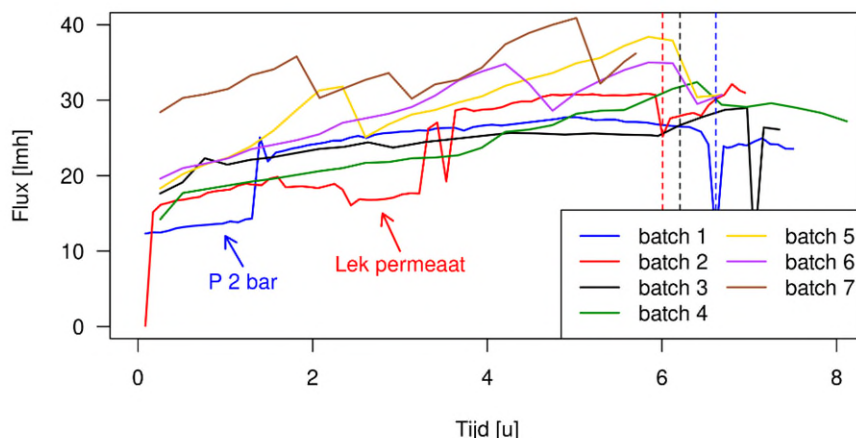


Resultaten - flux

De behaalde flux (zie Figuur 25) bedroeg 20 - 40 l/mh en vertoonde een stijgende trend. Die stijging kan verklaard worden door opwarming van de voeding: de voeding werd koud bewaard, en de voeding warmt ook op ten gevolge van het vermogen van de pomp dat gedissipeerd wordt als warmte. Een hogere temperatuur impliceert een dalende viscositeit en stijgende membraanpermeabiliteit. Zo werd batch 7 reeds de dag voor de test op kamertemperatuur bewaard, wat resulteert in een initiële flux van bijna 30 l/mh in plaats van 15-20 l/mh voor de andere batchen. Aangezien het grondwater in Klein-Sinaai gemiddeld 11°C, is de initiële flux van het gekoelde water een betere indicatie voor de verwachte flux op volle schaal. Een tweede oorzaak van oplopende flux is de drukregeling in de Mexplorer filtratie opstelling, die instabiliteit vertoonde. De druk werd ingesteld door het concentraatdebiet te smoren. Het daarvoor gebruikte naaldventiel zorgde voor een langzame, verdere drukopbouw richting 4 bar. Periodiek werd dit naaldventiel gecorrigeerd, wat het zaagtandpatroon in de flux verklaart (duidelijk zichtbaar in batchen 5 - 7). De permeabiliteit van de dNF40 membranen bedraagt ongeveer 10 l/mh/bar.

De flux bleef stabiel: er is geen duidelijke fluxdaling tijdens de batchen, en er is geen daling zichtbaar in opeenvolgende batchen. Er moet hierbij opgemerkt worden dat er veel tijd zit tussen de verschillende batchen (minstens 1 nacht), waarin de installatie volledig afgeschakeld werd. Het is mogelijk dat enige membraanvervuiling in die tijd weer losgekomen was, iets wat niet mogelijk is in een installatie die continu bedreven wordt.

Figuur 25 Verloop van de flux in functie van de tijd voor batchen 1 - 7, gefilterd met het dNF40 membraan.



Resultaten – Recovery

De recovery bedraagt 89 - 93% voor alle batchen, volumetrisch berekend. Via massabalansen op het NPOC gehalte werd een bereik van 90.5 - 93% recovery berekend. Er werd 700 - 1000 mL concentraat en 8 - 10L permeaat verzameld. De volumetrische balans is niet volledig sluitend, wegens water dat achterblijft in de installatie (buizen, pomp etc.) en lekkages. Er zit dus enige onzekerheid op de berekening van de recovery. Het bereik van 89 - 93% recovery impliceert een concentratiefactor van het concentraat van 10 - 14.3.

Resultaten - NPOC verwijdering

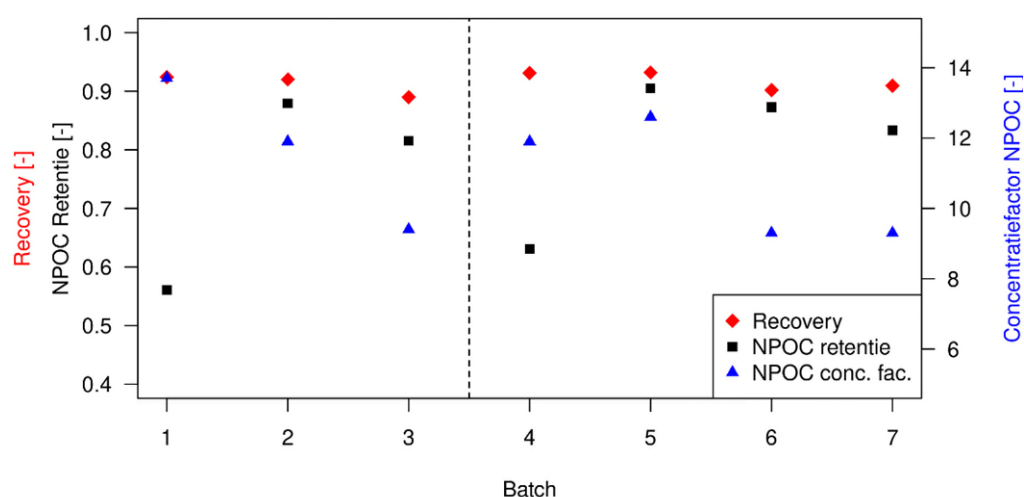
De NPOC verwijdering was 80 - 90%, gebaseerd op de ingaande voedingsconcentratie; dus, zonder rekening te houden met de stijgende NPOC concentratie in de voeding tijdens het verloop van een batch. De NPOC verwijdering, concentratiefactor en recovery worden getoond in Figuur 27. Het wisselen van membraan wordt getoond door de stippellijn. Hierbij valt op dat de initiële NPOC verwijdering laag is ($\pm 60\%$), wat te wijten is aan verdere uitloging van organische stoffen uit het membraan. Vanaf de tweede batch was de NPOC verwijdering hoog (>90%), maar vertoonde een dalende trend. Mogelijke oorzaken zijn de graduele doorbraak van organische

componenten door het membraan, en/of contaminatie van de opstelling met concentraat uit een vorige batch. De membranen werden niet gereinigd tussen de verschillende batchen, om langere termijn stabiliteit te testen. Een bijkomende test kan uitwijzen of NPOC retentie opnieuw boven 90% stijgt na membraanreiniging. Gezien de hoge NPOC retentie en hoge recovery tijdens de batch testen, werd het NPOC sterk geconcentreerd tegen het einde van een batch. Concentratiefactoren lagen tussen 9 en 14.

Figuur 26 Stalen van initiële voeding, de laatste liter permeaat en het concentraat van de eerste batch. Wat opvalt is de laag bezinksel in het staal van de initiële voeding en de sterk bruine kleur van het concentraat.



Figuur 27 Recovery, NPOC verwijdering en NPOC concentratiefactor in het concentraat voor de 7 batch testen bij 90% recovery. De stippellijn duidt aan wanneer een nieuw membraan gebruikt werd.



Na batch 7 werd het membraan gereinigd door middel van oxaalzuur 1%, gevolgd door spoeling met demin water. Vervolgens werd een 8^{ste} batch gefilterd. De NPOC retentie voor deze batch bedroeg 91.3%, wat aantoont dat de selectiviteit van het membraan hersteld kan worden via reiniging.

Tijdens filtratie van de eerste batch werd permeaat apart opgevangen na 1 L, 2 - 8 L en 9 L. Dit geeft 3 stalen permeaat van 1, 7 en 1 L respectievelijk. De NPOC gehalten zijn weergegeven in Tabel 8.

Tabel 8 : NPOC concentraties doorheen batch 1. De massabalans is niet sluitend, met 39 mg meer NPOC op het einde van de test. Dit duidt op uitloging van organische stoffen uit het membraan.

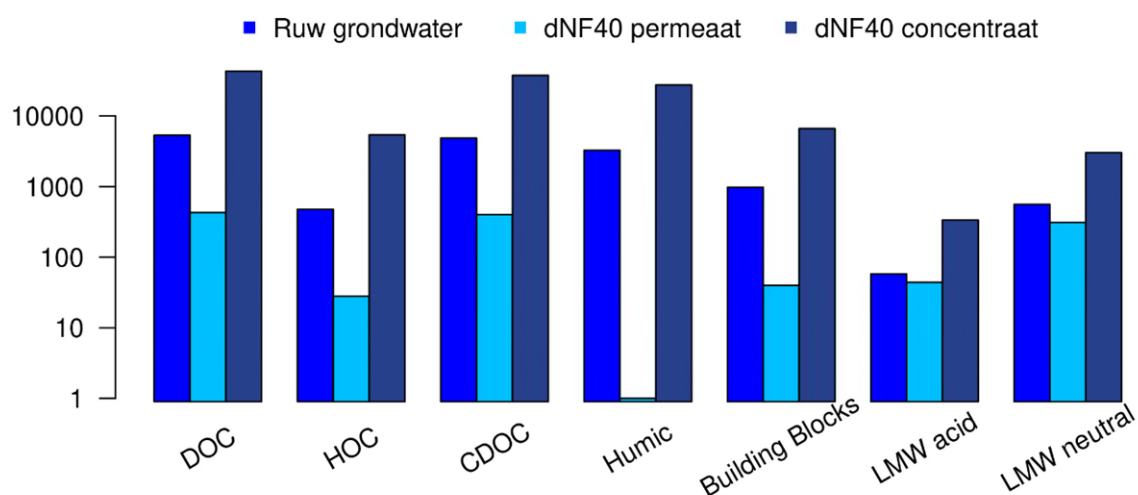
Staal	NPOC concentratie [ppm]
Voeding	5.13
Permeaat 1 L	7.41
Permeaat 2 - 8 L	1.65
Permeaat 9 L	1.29
Concentraat	70.3

Het NPOC-gehalte in de permeaatstalen daalt doorheen de eerste batch en is bij de start hoger dan de voedingsconcentratie. Dit wijst duidelijk op verdere uitloging van organische stoffen uit het membraan, ondanks het filtreren van 10 L demin water op voorhand. Dit is ook duidelijk zichtbaar in de massabalans: er is op het einde van de test in totaal 90.55 mg NPOC aanwezig in de 4 stalen, bij de start is er slechts 51.3 mg NPOC in de voeding. De retentie van NPOC tijdens de productie van de laatste liter permeaat bedroeg 97.1%. Dit ligt in de lijn van de LC-OCD resultaten bekomen bij continue verversing van de voeding (92% retentie), met een iets hogere retentie voor NPOC. Het verschil is waarschijnlijk te wijten aan de filtratie op een 0.45 µm filter voor LC-OCD analyse.

Ook op het einde van batch 7 werd een permeaatstaal van 25 ml apart opgevangen, bij 91% recovery. De NPOC retentie was toen 92.6%, het NPOC-gehalte in het permeaat was 3.875 mg/L. Dit is 4 keer hoger dan het NPOC-gehalte van het gezamenlijke permeaat van deze batch (0.9367 mg/L), maar nog steeds lager dan het huidige rein water en vergelijkbaar met water na coagulatie-flocculatie behandeling.

LC-OCD resultaten werden gecombineerd voor voeding, concentraat (mengstaal van de 7 batch experimenten) en permeaat. Dit wordt getoond in Figuur 28. Bemerkt dat deze figuur een logaritmische Y-as heeft, gezien de grote concentratieverschillen tussen ruw grondwater, permeaat en concentraat.

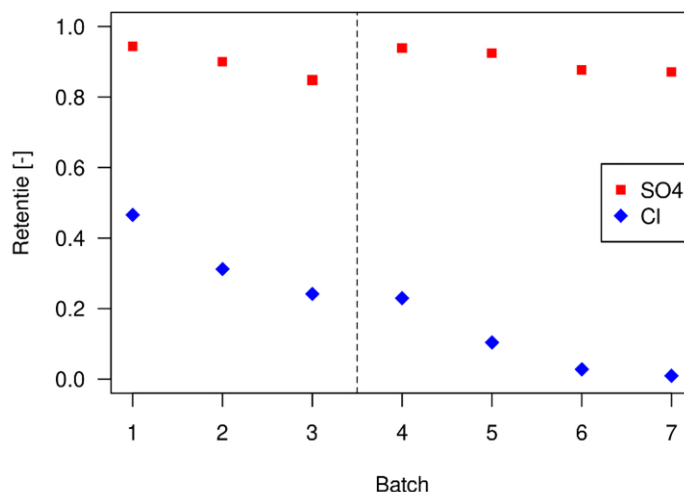
Figuur 28 Gecombineerde LC-OCD analyseresultaten van ruw grondwater, NF permeaat en NF concentraat.



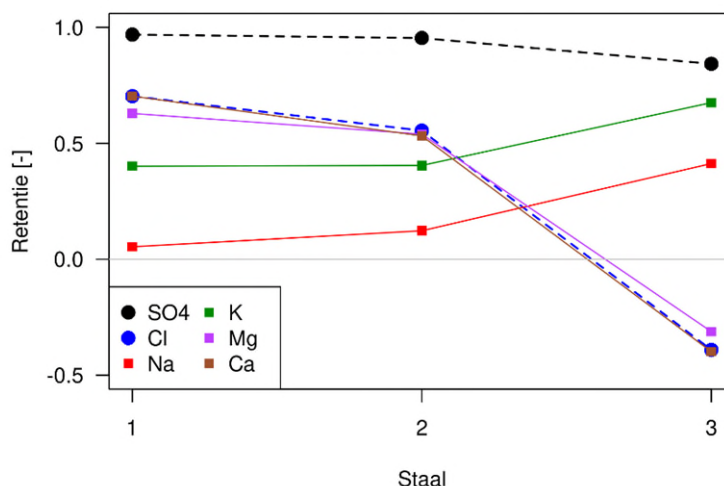
Resultaten - retentie metalen, metalloïden, inorganische anionen

De retentie werd ook hier bepaald op basis van de inkomende voeding, dus zonder rekening te houden met de oplopende concentratie in het concentraat doorheen een batch. De verwijdering van sulfaat en chloride voor de 7 batch testen wordt getoond in Figuur 30. De retentie van sulfaat is hoog en vertoont een dalende trend met oplopend membraangebruik. Voor chloride is dezelfde trend waarneembaar, met een initieel veel lagere retentie. Ook hier kan een bijkomende test na membraanreiniging duidelijk maken of deze daling in selectiviteit kan hersteld worden.

Figuur 30 Retentie van chloride en sulfaat voor de 7 batch testen bij 90% recovery. De stippellijn duidt aan wanneer een nieuw membraan gebruikt werd.



Figuur 29 Retentie van verschillende anorganische ionen tijdens de eerste batch test. Stalen zijn de 1ste liter permeaat, liters 2 t.e.m. 8 en de 9de liter permeaat. Retentie werd berekend t.o.v. de initiële voedingsconcentratie.



De retentie van kationen en anionen doorheen batch 1 wordt getoond in Figuur 29. Permeaat werd apart opgevangen na 1 L, 2 - 8 L en 9 L. Dit geeft 3 stalen permeaat van 1, 7 en 1 L respectievelijk. Tijdens productie van de laatste liter permeaat (van 80 naar 90% recovery) werden de retenties van magnesium, calcium en chloride negatief, en stegen de retenties van natrium en kalium. De retenties van calcium en magnesium waren tot 80% recovery hoog, waardoor de concentratie van deze elementen sterk toegenomen was (± 540 en 30 mg/L Ca en Mg resp. in concentraat). Nadien steeg de permeabiliteit van het dNF membraan sterk voor Ca en Mg: de permeaatconcentratie verdrievoudigde terwijl de concentratiefactor slechts verdubbelde in dit interval. Waarom het membraan specifiek op dit moment meer permeabel werd voor Ca en Mg kan niet verklaard worden zonder bijkomende testen. Vermoedelijk is dit gedrag te wijten aan een onevenwicht tussen anionen en kationen die

doorheen het membraan permeëren. Over het verloop van de test is de verhouding van monovalente kationen (Na en K) over divalente kationen (Mg en Ca) sterk gedaald, met een factor 30. Gemiddeld over de volledige batch werden Ca en Mg voor 45% elk verwijderd.

4.2.3 Nanofiltratie van Fe²⁺ oplossing

Inleiding, materiaal en methoden

IJzer kan in het ruwe grondwater voorkomen als opgelost Fe²⁺ of als Fe³⁺, wat zeer slecht oplosbare ijzer(oxi)hydroxiden vormt, en dus als colloïde in oplossing gesuspenderd is. De speciatie hangt af van het contact met zuurstof. De retentie van Fe³⁺-partikels door beide membranen is (nagenoeg) 100%, terwijl de retentie van Fe²⁺ ionen redelijkerwijs kan verondersteld worden lager te zijn. Om deze laatste te meten, moet de vorming van Fe³⁺-partikels uitgesloten kunnen worden tijdens de filtratietest. Daarom werd een test uitgevoerd in anoxische omstandigheden op een synthetische voedingsoplossing, waarin ascorbinezuur toegevoegd was om Fe³⁺ te reduceren tot Fe²⁺.

De test werd twee keer uitgevoerd met hetzelfde dNF40 membraan: met een voedingsoplossing waarin enkel FeCl₂ en ascorbinezuur aanwezig was, en met een voedingsoplossing waarin de ionaire samenstelling van het ruwe grondwater nagebootst werd. Het doel hiervan was de invloed van andere ionen op Fe²⁺ retentie na te gaan. De samenstelling van deze matrix is gegeven in *Tabel 9*. Er werd 4 L voeding aangemaakt die anaeroob bewaard en gebruikt werd. Filtratie werd uitgevoerd bij 2, 3 en 4 bar druk, waarbij telkens gedurende 1 uur het permeaat werd teruggevoerd om het systeem te laten equilibreren bij de ingestelde druk alvorens een staal genomen werd. Fe(II) concentraties werden spectrofotometrisch bepaald via de fenanthroline methode in een acetaatbuffer. Er werden 10 ppm Fe en 450 ppm ascorbinezuur toegevoegd aan de voedingsoplossing.

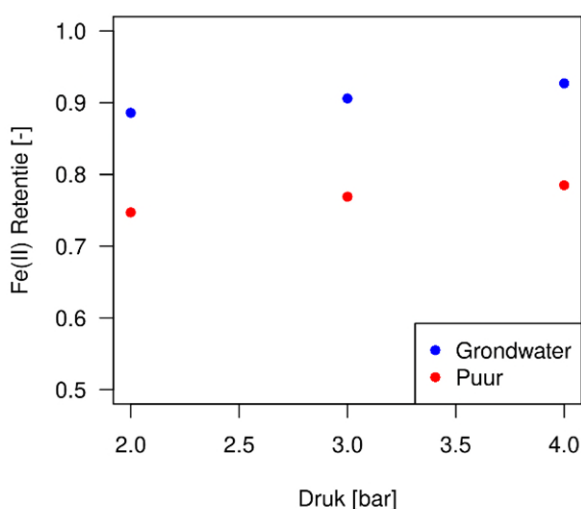
Tabel 9 Ionaire samenstelling van de werkelijke en nagebootste grondwatermatrix.

Species	Voeding referentie (ppm)	Voeding nagebootst (ppm)
Na	17.0	17.0
K	1.9	1.9
Ca	100.5	100.5
Mg	3.7	3.7
Cl	31.9	31.9
SO ₄	62.1	62.1
HCO ₃	245.9	55.9

Resultaten

De Fe^{2+} retentie wordt getoond in Figuur 31. Deze varieerde tussen 75-79% voor de zuivere Fe^{2+} oplossing en tussen 89-93% voor de oplossing in grondwatermatrix. De retentie steeg licht bij toenemende druk, wat typisch is voor transport van opgeloste stoffen in membranen. De andere ionen in de grondwatermatrix verbeteren de retentie van Fe^{2+} . Dit kan verklaard worden door de aanwezigheid van "snelle" kationen zoals Na, en "trage" anionen zoals sulfaat en bicarbonaat in de grondwatermatrix [23]. Tijdens de filtratie van zuiver FeCl_2 , permeëert chloride veel sneller door het dNF40 membraan dan Fe^{2+} , waardoor transport van Fe^{2+} versneld wordt via elektrostatische aantrekking. Wanneer ook "snelle" kationen zoals Na aanwezig zijn, permeëert NaCl zonder de vorming van een elektrostatische lading tussen voeding en permeaat. De hoge retentie van sulfaat zorgt er ook voor dat de lading van Fe^{2+} in de voeding geneutraliseerd wordt. Deze elektrostatische effecten zijn concentratie-afhankelijk, en alle ionen beïnvloeden elkaar. Ook NOM en ascorbinezuur hebben hierop een invloed. Daardoor is

Figuur 31 Fe(II) retentie in functie van de oplossingsmatrix en aangelegde druk



dit effect moeilijk te voorspellen of te modelleren.

Er kan gesteld worden dat de dNF40 membranen een zeer goede ontijzering mogelijk maken: Fe^{3+} wordt tegengehouden als colloïdale partikels, en Fe^{2+} wordt voor ongeveer 90% tegengehouden. Aangezien er gemiddeld $4308 \mu\text{g/L}$ Fe in het ruwe grondwater aanwezig is, en de drinkwaternorm $200 \mu\text{g/L}$ is, is een verwijdering van 95.4% nodig om de norm te halen. Dit is nipt voor nanofiltratie, maar maakt dat bijkomende ontijzering in verdere behandelingen slechts weinig ijzer hoeft te verwijderen.

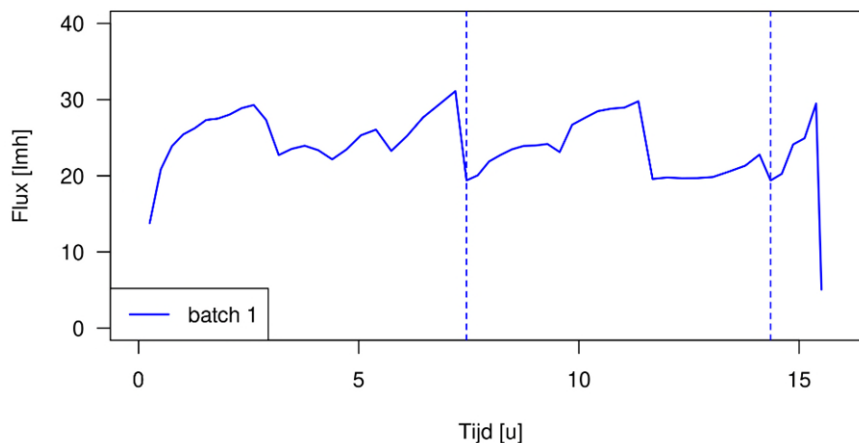
4.2.4 Batch nanofiltratie met 95% recovery

In deze test werd 20 L voeding gefilterd tot 95% recovery. Dit werd sequentieel gedaan: 10 L werd gefilterd zoals in de 90% recovery batch testen, daarna werd het concentraat aangelengd met de volgende 10L voeding. Het permeaat werd opgevangen in 2 batchen van ongeveer 10 L, en er werd finaal 50 ml apart opgevangen. Er werd ongeveer 700 ml concentraat verzameld.

De flux vertoonde een licht dalende trend, zie Figuur 32. Ook hier is een zaagtandpatroon te zien door de drukopbouw en periodieke correctie. De zeer hoge recovery veroorzaakte ongewenste doorbraak van NPOC en UV absorbantie, zie Table 10. Het tweede permeaat mengstaal had nog een vergelijkbare kwaliteit aan deze van het rein water, het apart opgevangen permeaat op het einde had een significant slechtere kwaliteit dan het ruw water. De NPOC concentratie, UV absorbantie en sulfaat concentratie zijn ongeveer 3 keer hoger dan deze in het ruw

water. Hieruit kan besloten worden dat 95% recovery te veel is en leidt tot een slechtere rein water kwaliteit. Op het einde van batch 7, bij 91% recovery, had het permeaat nog een aanvaardbare kwaliteit (beter dan het huidige

Figuur 32 Flux verloop tijdens 95% recovery batch test. De stippellijn duidt een nieuwe dag aan.



rein water), met 3.8 ppm NPOC en 0.06 UV 254nm absorptie.

Table 10 Karakteristieken van permeaat, concentraat en voeding in de 95% recovery test.

Staal	UV 254 abs.	NPOC [ppm]	SO4 [ppm]	Cl [ppm]
Voeding	0.182	6.27	68.8	30.7
Concentraat	2.486	81.9	722.6	20.8
Permeaat 1-10	0.052	5.81	9.08	25.8
Permeaat 11-20	0.123	3.57	48.0	24.7
Permeaat einde	0.550	21.3	271.3	1.1 4.2

4.3 UV – peroxide oxidatie

4.3.1 Inleiding, materiaal & methoden

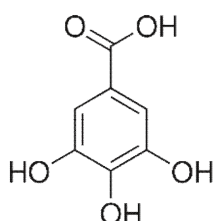
UV – peroxide oxidatie werd onderzocht als een potentiële behandeling van het NF concentraat om NOM moleculen te oxideren en op te breken in kleinere fragmenten. Mits voldoende verwijdering van NOM uit het concentraat, kan het behandelde concentraat gerecycleerd worden en bijgemengd worden bij verse voeding.

Er werd gebruik gemaakt van een PondClear UVC 15000 lamp, met een vermogen van 18W. Deze lampen hebben een maximale emissie bij 254 nm. De lamp zit in een zwarte behuizing die de gebruiker beschermt tegen de schadelijke UV straling. Deze behuizing heeft 2 vloeistoftoegangen, langswaar het te behandelen water wordt in- en uitgepompt. Deze lamp opereert dus via een sidestream principe. Tijdens de oxidatietesten werd gewerkt met een vloeistofvolume van 2L en een pompdebiet van 0.2L/min, zodat de voeding gemiddeld per 10 minuten door de UV reactor gepompt wordt. De voeding werd sterk geroerd. Het intern volume van de UV reactor beschikbaar voor water is 576 ml, waardoor zich ten allen tijde 28% van de voedingsoplossing in de reactor bevindt tijdens een test, en de verblijftijd per passage was 2 minuten 53 seconden. Er werd 10 mM H₂O₂ (340 mg/L) toegediend bij de start van de test. Onmiddellijk na staalname werd eventueel resterend peroxide geneutraliseerd met een overmaat natriumbisulfiet (5 mM Na₂S₂O₅).

Er werden 3 testen uitgevoerd: een modeloplossing van 25 mg/L galluszuur, NF concentraat geproduceerd via batch NF testen met 90% recovery en ruw grondwater. De test met galluszuur was bedoeld als een verkennende test, waarbij galluszuur een goede modelcomponent is voor NOM. De structuur van galluszuur wordt gegeven in . Zoals te zien in de moleculaire structuur, is galluszuur een polyfenol en carboxylaat. Het kan daarom beschouwd worden als een monomeer voor grotere huminezuur moleculen. Tijdens de verkennende test werden frequent stalen genomen (na 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 minuten). Tijdens de testen met grondwater en NF concentraat werden enkel een begin- en eindstaal na 30 minuten genomen. Het grondwater en NF concentraat werden geanalyseerd via LC-OCD analyse.

De experimentele omstandigheden tijdens de testen met grondwater en NF concentraat komen overeen met een UV instraling van 62.4 J/cm^2 en een energieverbruik van 4.5 kWh/m^3 . De UV instraling werd berekend op basis van een kwadratisch-gewogen gemiddelde diameter in de behuizing van de UV lamp.

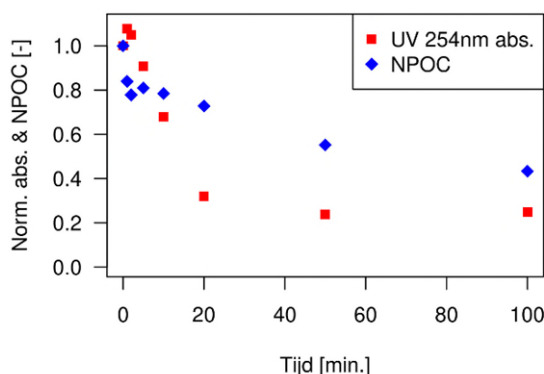
Figuur 33 Moleculaire structuur van galluszuur.



4.3.2 Resultaten verkennende test

De genormaliseerde verwijdering van UV absorptie bij 254 nm en NPOC tijdens de oxidatie van galluszuur wordt getoond in . Hierbij valt op dat de UV absorptie vlak na de start toeneemt om na 2 minuten snel te dalen. De UV absorptie daalt ook veel sneller dan het NPOC gehalte. Dit toont aan dat galluszuur afgebroken wordt in intermediaire producten, met een kortlevend intermediair dat sterker UV licht absorbeert dan galluszuur zelf, en langlevende intermediären die geen of minder licht absorberen bij 254 nm. De NPOC verwijdering start snel, om dan vervolgens langzamer en lineair te verlopen. Na 50 minuten was de UV absorptie voor 82% verwijderd, NPOC voor 45%. De uiteindelijke NPOC verwijdering na 100 minuten bedroeg 57%.

Figuur 34 Genormaliseerd NPOC gehalte en UV absorptie in functie van tijd tijdens UV-peroxide oxidatie.



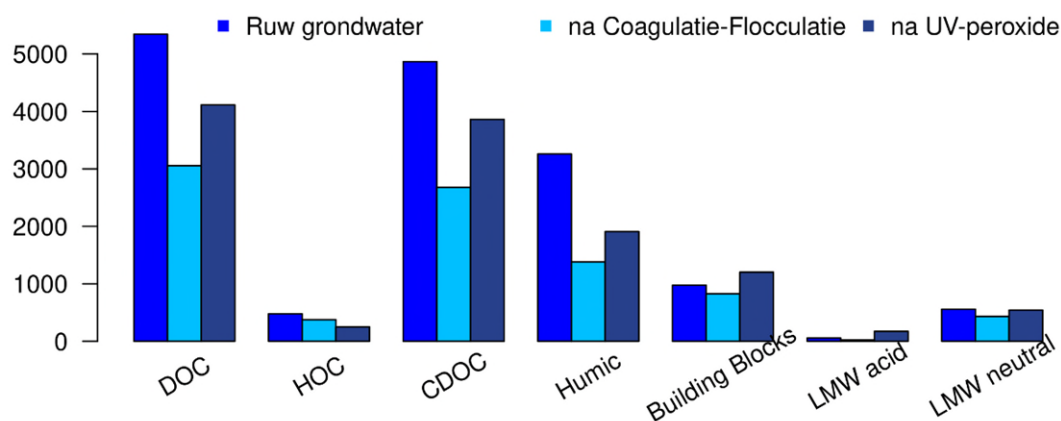
Het NF concentraat vertoonde een daling in UV absorptie van 1.286 naar 0.593 na UV-H₂O₂ behandeling, een verwijdering van 54%. Het grondwater vertoonde slechts een daling van 0.201 naar 0.142, een daling van 29%.

4.3.3 Resultaten NF concentraat en grondwater

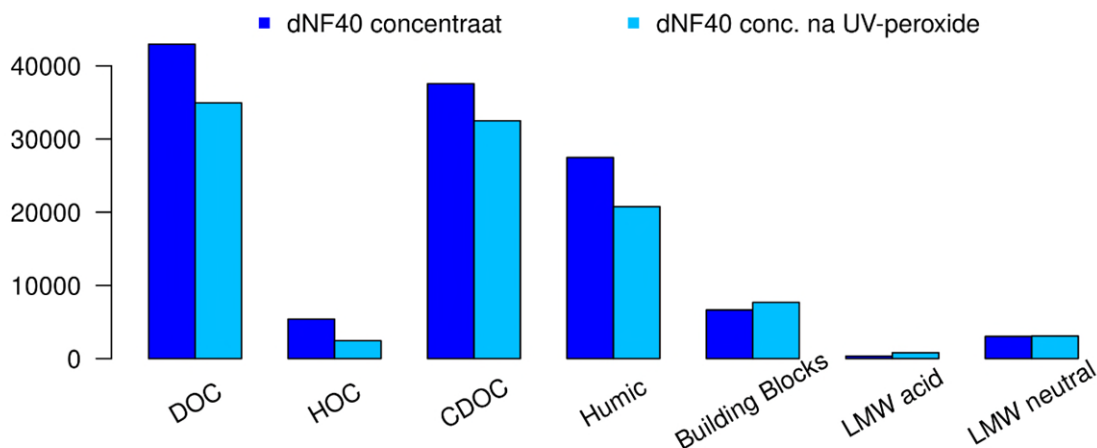
UV-H₂O₂ behandeling veroorzaakte een gedeeltelijke mineralisatie van NPOC. In grondwater daalde de DOC van 5.3 tot 4.1 ppm (-23%), in dNF40 concentraat bij 90% recovery daalde de DOC van 43.0 tot 34.9 ppm (-18.7%). Naast de mineralisatie was ook transformatie merkbaar: LC-OCD analyses toonden dat de concentraties van kleine fragmenten (building blocks, LMW acids en LMW neutrals) toenamen, terwijl de concentraties van hydrofobe componenten (HOC) en huminezuren daalden. Er was ook “bleking” van huminezuren merkbaar: de SUVA daalde van 3.6 – 4.1 voor ruw grondwater en NF concentraat tot 1.91 en 2.27 voor UV-behandeld grondwater en NF concentraat respectievelijk.

De resultaten van de LC-OCD analyses worden getoond in en . Voor het ruwe grondwater wordt ook het resultaat van coagulatie-flocculatie getoond, ter vergelijking met UV oxidatie. De coagulatie-flocculatie behandeling bestond uit 20 ppm Fe als FeCl₃ en 30 ppm H₂SO₄. Zoals te zien is in , zijn de componenten die verwijderd worden door coagulatie-flocculatie grotendeels dezelfde als tijdens UV-H₂O₂ behandeling. Ook coagulatie-flocculatie veroorzaakte een daling van de SUVA, deze daalde tot 2.62. De combinatie van beide behandelingen lijkt dus niet interessant, aangezien een van beiden redundant is. Enkel indien de transformatieproducten na UV-H₂O₂ behandeling meer biobeschikbaar zouden zijn [15], kan UV-H₂O₂ behandeling een toegevoegde waarde bieden boven coagulatie-flocculatie op vlak van NPOC verwijdering. Dit is niet getest in het kader van dit project, maar is wel gekend in de literatuur.

Figuur 36 LC-OCD analyseresultaten van grondwater voor en na UV-peroxide en coagulatie-flocculatie behandelingen.



Figuur 35 LC-OCD analyseresultaten van NF concentraat (dNF40, 90% recovery) voor en na UV-peroxide behandeling.



5 Modelstudie

5.1 Beschrijving model

De modelstudie heeft als doel te dienen als decision support tool. Individuele behandelingen worden gemodelleerd als functies die een gegeven waterige stroom als input nemen en twee outputs genereren: behandeld water en een afvalstroom. Deze laatste kan verder behandeld worden of geloosd worden. Individuele behandelingen kunnen na mekaar geschakeld worden om behandelingstreinen te vormen. Ook is het mogelijk om afvalstromen verder te behandelen en opnieuw in te brengen als voeding, in een gesloten kringloop.

De volgende behandelingen zijn opgenomen in de modelstudie:

- Zandfilter
- Nanofiltratie
- Coagulatie-flocculatie
- Anion uitwisseling (AEX)
- UV fotolyse
- Kristallisatie van CaSO_4 en CaCO_3 na overschrijden van oplosbaarheid

Het model laat verder ook toe dat er een spuistroom geïmplementeerd wordt, en dat individuele behandelingstechnieken slechts een deel van de voeding behandelen, waarbij het overige deel via een bypass achteraf onbehandeld wordt bijgemengd. Dit laatste kan interessant zijn wanneer van een bepaalde probleemcomponent slechts een gedeeltelijke verwijdering nodig is.

De verwijderingsefficiëntie van de verschillende technieken voor de verschillende opgeloste stoffen wordt overgenomen uit operationele data, literatuur of experimenten, en is weergegeven in Tabel 11. Voor de zandfilter werd operationele data van de periode 2019-2021 gebruikt, voor coagulatie-flocculatie werden resultaten van laboratorium testen gebruikt, uitgaande van 20 ppm Fe (als FeCl_3) als coagulans. Er wordt verondersteld dat tijdens coagulatie-flocculatie ongeveer 50 mg/L slib wordt geproduceerd met een droge stof gehalte van 1% [24], wat neerkomt op 5 mL spui/L drinkwater of 0.5%.

Voor AEX hangt de verwijderingsefficiëntie af van de specifieke keuze van het hars en de regeneratiefrequentie. Dit laatste omdat anionen met hogere affiniteit voor het hars andere anionen kunnen verdringen. Daardoor kan bv. een hars reeds uitgeput zijn voor sulfaat, maar nog niet voor hydrofobe organische anionen. De verwijderingsefficiëntie voor NOM daalt ook naarmate de harsbelading stijgt [11,17]. Aangezien er geen data beschikbaar is over de verwijderingsefficiëntie van verschillende NOM fracties, werd deze verondersteld gelijk te zijn voor alle fracties. Op basis van de AEX piloottesten van De Watergroep werd een verwijderingsefficiëntie van 50% verondersteld. De verwijdering van ijzer via AEX wordt berekend op basis van de NPOC concentratie in de voeding. Er wordt verondersteld dat per mg NPOC 0.163 mg ijzer gebonden wordt (cfr. de verhouding gevonden in [10]). Indien de verwijdering door binding op NPOC 90% zou overschrijden, wordt deze laatste geplafoneerd op 90%. Dit om onrealistisch hoge verwijdering te vermijden wanneer de verhouding NPOC/Fe hoog is. De verwijdering van ijzer via AEX dient nog experimenteel bevestigd te worden voor Klein-Sinaai. Het is ook aannemelijk dat de factor van 0.163 niet constant zal zijn, aangezien het grondwater in Klein-Sinaai periodiek aeroob is, waardoor de speciatie van ijzer ook periodiek zal variëren.

Voor nanofiltratie werden experimenteel bekomen verwijderingsefficiënties gebruikt, op basis van de testen uitgevoerd bij continue verversing van de voeding. Er dient opgemerkt te worden dat de verwijderingsefficiëntie van anorganische ionen sterk kan variëren: er is enige discrepantie tussen de resultaten bekomen door Bosaq (Tabel 2) en deze bekomen in dit onderzoek (Tabel 6). In het algemeen is retentie door membranen gevoelig voor

veranderingen in operationele omstandigheden en voedingssamenstelling wanneer de retentie ongeveer 50% bedraagt. Een voorbeeld van discrepantie is de verwijdering van MgSO_4 : NX Filtration claimt een verwijdering van 80% met dNF80, in de Bosaq testen werden 30% en 85% bekomen voor Mg en SO_4 , in de continue dNF80 testen in dit rapport waren dit 30% en 94% respectievelijk. Een tweede belangrijke discrepantie tussen experimentele resultaten en specificaties van de producent is de verwijdering van organische componenten. Het dNF80 membraan bleek quasi even selectief te zijn als het dNF40 membraan; beide membranen hadden ook een quasi identieke waterpermeabiliteit. Volgens NX Filtration zou de MWCO van dNF80 het dubbele zijn van het dNF40 membraan. De verwijderingsefficiënties van verschillende organische fracties gebruikt in het model zijn afkomstig van LC-OCD analyses, zie Tabel 7.

De selectie van opgeloste stoffen is gebaseerd op de samenstelling van het ruwe water in Klein-Sinaai. Concreet worden de normen voor zware metalen in het ruwe grondwater niet overschreden, met uitzondering van ijzer en mangaan. Daarnaast wordt ook de norm voor ammonium overschreden. Sulfaat, natrium en chloride overschrijden de norm niet in het ruwe grondwater, maar worden opgenomen in het model omdat deze ionen toegevoegd kunnen worden tijdens waterbehandeling. Fosfaat wordt toegevoegd omdat dit ion een essentieel nutriënt is en aldus kan bijdragen aan ongewenste microbiële hergroei in het distributienetwerk. Silica is opgenomen omwille van de bijdrage aan membraanvervuiling. De ionen magnesium, calcium en bicarbonaat worden opgenomen omwille van de berekening van waterhardheid. NPOC is opgesplitst in 4 fracties, in analogie met de fracties die gemeten worden via LC-OCD (*LMW neutrals*, *LMW acids*, *building blocks*, *humic substances*, *biopolymers*). Er wordt in het model geen onderscheid gemaakt tussen *LMW neutrals* en *LMW acids*, omdat deze zich (met uitzondering van AEX) ongeveer gelijk gedragen in de verschillende behandelingen. De concentraties van de 4 fracties zijn overgenomen uit LC-OCD analyses uitgevoerd op 21/11/2019, en werden vermenigvuldigd met 1.24. Deze factor 1.24 is het relatieve verschil tussen de totale hoeveelheid NPOC ten tijde van de LC-OCD analyse en het gemiddelde NPOC gehalte in ruw water over de periode 2019-2021.

De backwash frequentie van de zandfilters wordt in het model geïmplementeerd als volgt:

$$f = \frac{\text{maxFeLoad} \cdot S_{\text{filter}}}{[\text{Fe}] \cdot Q}$$

Daarbij wordt de maximale belading van 180 g/m^2 aangehouden voor de huidige behandeling, en 360 g/m^2 voor alle andere scenario's omdat er wordt uitgegaan van dubbellaagse zandfilters na renovatie. Het debiet en de ijzerconcentratie in de voeding zijn afhankelijk van de gekozen behandelingstrein, waardoor de terugspoelfrequentie sterk verschilt tussen de verschillende scenario's.

Kristallisatie van CaCO_3 en/of CaSO_4 werd geïmplementeerd als een aparte functie die na NF controleert of het oplosbaarheidsproduct van deze twee zouten overschreden wordt in het NF concentraat. Indien het overschreden wordt, wordt een hoeveelheid CaCO_3 en/of CaSO_4 afgescheiden tot het oplosbaarheidsproduct bereikt wordt. De verwijdering van CaCO_3 en/of CaSO_4 via deze weg is eerder indicatief, omdat het oplosbaarheidsproduct geldig is voor zuiver water. Andere opgeloste stoffen, zoals humineuzen die metaalionen kunnen complexeren, zullen het oplosbaarheidsproduct verschuiven, typisch in de richting van hogere oplosbaarheid. Het overschrijden van het oplosbaarheidsproduct is alsnog een nuttige indicator voor het risico op scaling van de NF membranen.

Tabel 11 Concentraties opgeloste stoffen in ruw grondwater gebruikt tijdens modelstudie en de verwijderingsefficiëntie van de verschillende behandelingstechnieken.

	Ca	Cl	Fe	HCO3	kleur	Mg	Mn	Na	NH4	OC LMW	OC BB	OC HS	OC HMW	Pest	PO4	SiO2	SO4	Turb .
Conc. (ppm)	101	31.9	4.309	191.8	18	3.8	0.193	17	1.67	0.80	1.29	4.29	0.01	73E-6	0.61	15.2	62.1	30.4
R_NF40	0.8	0.58	0.9	0.8	0.98	0.8	0.8	0.1	0.1	0.33	0.96	0.99	1	0.4	0.999	1	0.96	1
R_NF80	0.34	0	0.6	0	0.98	0.3	0.54	0.1	0.1	0.33	0.96	0.99	1	0.2	0.999	1	0.94	1
R_AEX	0	0	NA*	0	0.68	0	0	0	0	0.68	0.68	0.68	0.68	0	0.03	0	0.03	0
R_Sand	0	0	0.995	0	0.47	0	0.995	0	0.995	0.135	0.157	0.25	0.5	0	0.967	0.04	0	0.99
R_floc	0	0	0.55	0	0.6	0	0	0	0	0.2	0.25	0.55	1	0	0.92	0.07	0	0.95
R_GAC	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.4	0.4	0.8	1	1	0	0	0	0
R_UV	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0	0	0

NA*: verwijdering van ijzer door AEX wordt berekend relatief aan NOM concentratie, volgens de formule $R_{AEX,Fe} = 0.163 \cdot [NOM] \cdot R_{AEX,NPOC}$ waarbij [NOM] de som is van concentraties van de verschillende NPOC fracties. De fractie ijzer gebonden aan NOM is overgenomen van Cornelissen et al. [10].

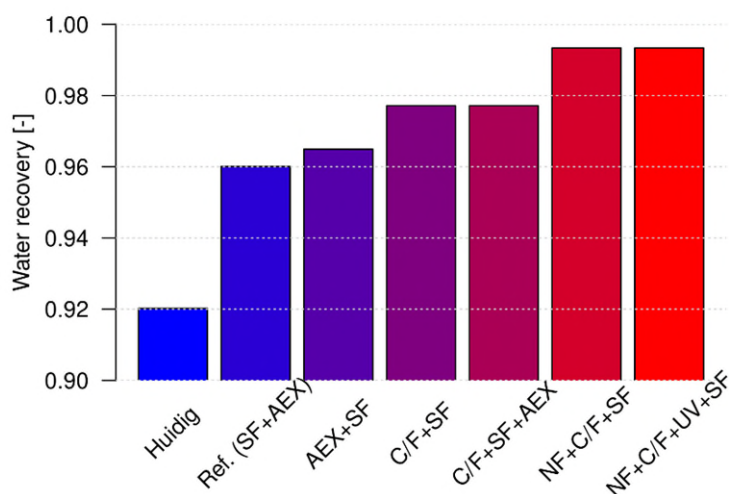
5.2 Resultaten modelstudie

De hieronder gepresenteerde resultaten werden bekomen uitgaande van FeCl_3 als coagulans en gebruik makend van het meer selectieve dNF40 membraan. De potentiële behandelingstreinen zoals voorgesteld in hoofdstuk 5 werden gemodelleerd. De huidige behandeling is opgesplitst in "Huidig", zijnde het WPC zoals het nu is en "Ref.", zijnde een dubbellaagse zandfilter in plaats van enkellaags en AEX na de zandfilter. De zandfilter werd verondersteld dubbellaags te zijn in alle alternatieve behandelingstreinen. De resultaten worden thematisch gegroepeerd.

5.2.1 Water recovery

De water recovery varieert omwille van de variabele backwash frequentie van de zandfilter, op zijn beurt afhankelijk van de ijzerbelasting. Het omvormen van de zandfilters tot dubbellaagse filters kan de waterverliezen halveren. Het implementeren van AEX heeft een verwaarloosbare invloed op water recovery, aangezien regeneratie slechts om de ± 10000 bedvolumes nodig is. Coagulatie-flocculatie geeft aanleiding tot 0.5% waterverlies (uitgaande van 50 mg/L slib en 1% DS bij bezinking), maar verwijdert 55% van het aanwezige ijzer, waardoor via sterk gedaalde terugspoelfrequentie van de zandfilter water gespaard wordt. In de scenario's gebruik makend van NF met concentraatbehandeling, is de recovery het hoogste met 99.3%.

Figuur 37 Water recovery voor de verschillende alternatieve behandelingstreinen.

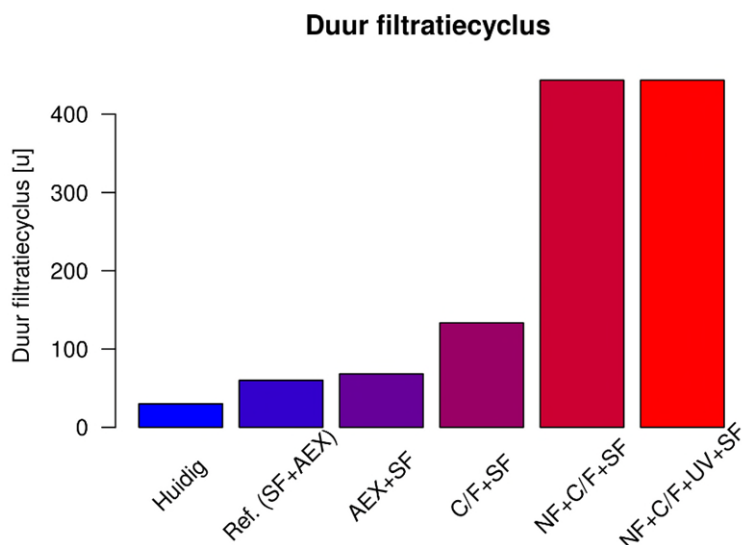


5.2.2 Backwash frequentie zandfilter

Door een gedeeltelijke verwijdering van ijzer voorafgaand aan de zandfilter, kan de backwash frequentie van die laatste verlaagd worden, waardoor waterverliezen beperkt worden. Hierbij dient te worden opgemerkt dat in het model een backwash verondersteld werd enkel afhankelijk te zijn van de ijzerbelading, daar waar in werkelijkheid accumulatie van organisch slib en mangaanoxide ook bijdragen aan de drukval over de zandfilter.

Het verdubbelen van de ijzerbelading door de zandfilters om te vormen tot dubbellaagse filters heeft logischer wijze tot gevolg dat de filtratiecyclus verdubbelt van 39.8u tot 79.6u. Verder leidt gedeeltelijk verwijderen van ijzer via AEX (voor de zandfilter) of coagulatie-flocculatie tot een cyclus van 95 en 177u respectievelijk, gebruik makend van NF wordt een cyclus van 443u voorspeld. AEX als eerste behandlingsstap, in de vorm van MIEX of SIEX, heeft slechts een beperkte toegevoegde waarde ten overstaan van conventionele AEX na zandfiltratie. Maar, MIEX en SIEX zijn aanzienlijk duurder dan conventionele AEX in bedrijfsvoering. Daarom wordt de behandelingstrein AEX + zandfilter niet weerhouden voor de kostenberekening in hoofdstuk 6.

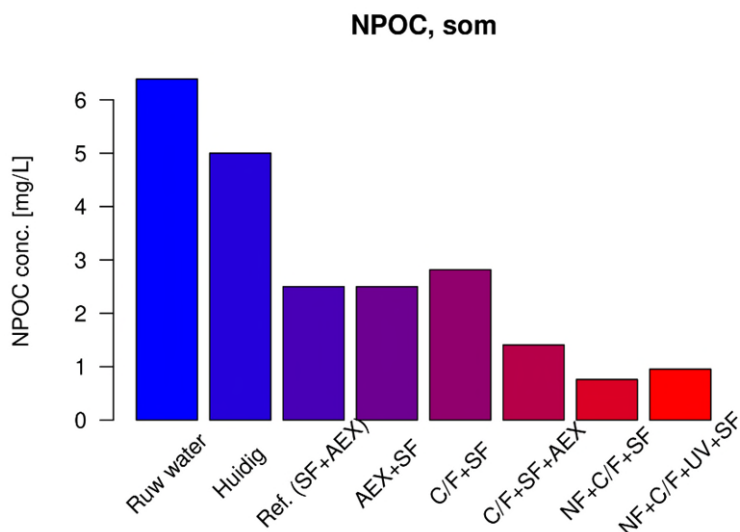
Figuur 38 Duur filtratiecyclus van de zandfilter tot backwash.



5.2.3 NPOC in rein water

Alle voorgestelde alternatieve behandelingstreinen zouden resulteren in sterke reducties van het totale NPOC gehalte in het rein water in vergelijking met de huidige behandeling. Het toevoegen van een AEX behandeling aan de huidige installatie halveert het NPOC gehalte tot 2.5 mg/L in het rein water. De behandeling laten starten met coagulatie-flocculatie resulteert in een NPOC gehalte van 2.8 mg/L. De meer doorgedreven behandelingen van coagulatie-flocculatie + zandfilter + AEX of NF resulteren allen in nog lagere NPOC gehalten, voor NF zelfs lager dan 1 mg/L (1.4, 0.76 en 0.95 respectievelijk). Er dient wel opgemerkt te worden dat in de 3 meer doorgedreven behandelingsscenario's de duur van de filtratiecyclus van de zandfilter sterk gestegen is ten overstaan van de huidige bedrijfsvoering. Dit heeft naar alle waarschijnlijkheid een effect op de verwijderingsefficiëntie van NPOC door de zandfilter.

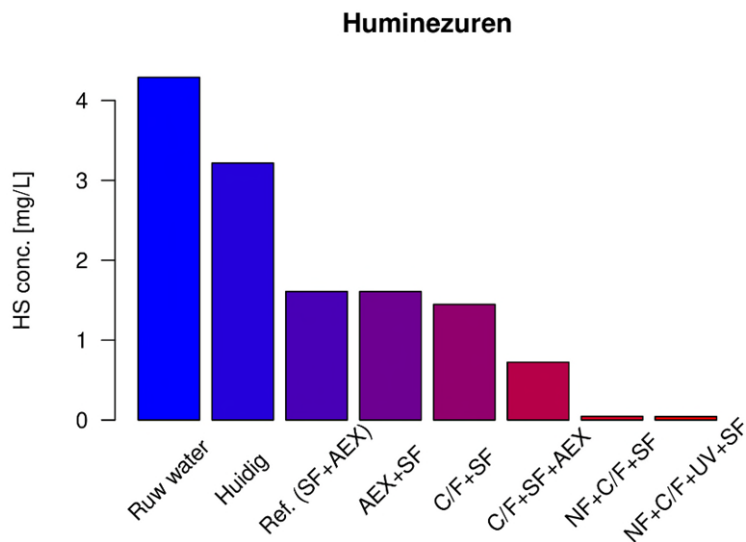
Figuur 39 Voorspeld NPOC gehalte in rein water



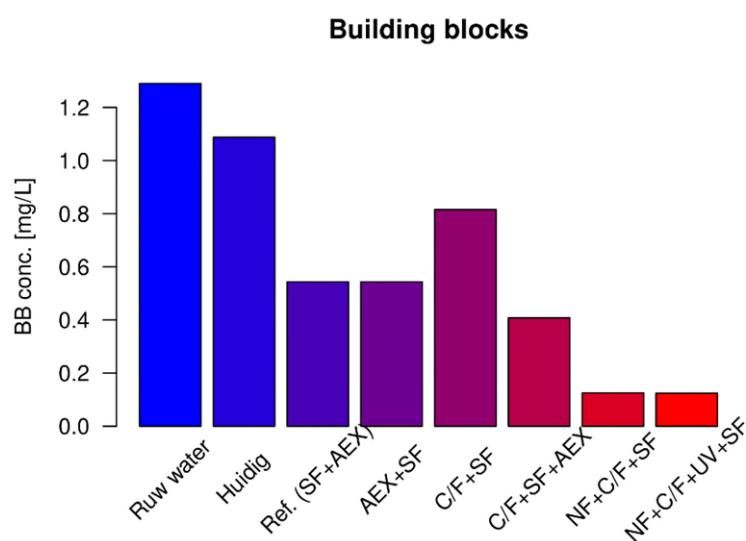
Wanneer de NPOC per fractie bekeken wordt, wordt vooral een sterke reductie in huminezuren en building blocks voorspeld. Dit is het gevolg van goede verwijdering van huminezuren door de verschillende individuele behandelingstechnieken waaruit de alternatieve behandelingstreinen zijn opgebouwd, daar waar de huidige

zandfilter slechts een zeer beperkte verwijdering bereikt (25%). Vooral de NF behandelingstreinen verwijderen huminezuren en *building blocks* zeer efficiënt, zoals ook gebleken is uit de laboratoriumtesten.

Figuur 40 Verwachte concentraties huminezuren in rein water voor de verschillende behandelingstreinen

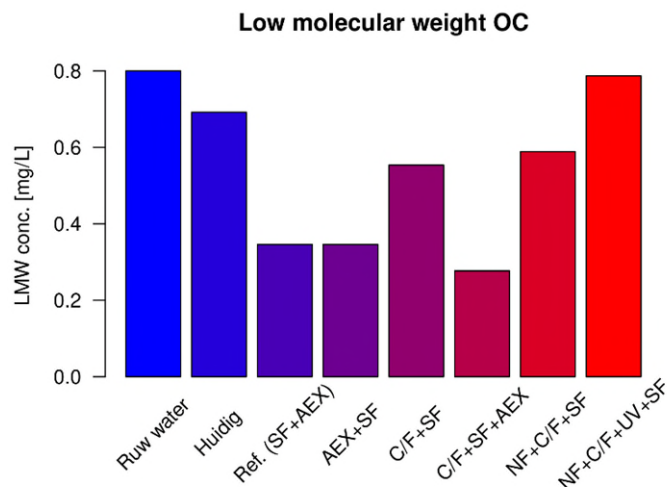


Figuur 41 Verwachte concentraties building blocks in rein water voor de verschillende behandelingstreinen



Voor de fractie met laag moleculair gewicht wordt voorspeld dat de scenario's met AEX goed scoren, met een LMW concentratie van ongeveer 0.2 mg/L. De andere scenario's zijn beduidend minder performant voor de verwijdering van deze categorie. Al moet hier dus de bedenking gemaakt worden dat de zandfilters bij lagere terugspoelfrequentie waarschijnlijk efficiënter zullen worden in het mineraliseren van deze fractie wegens meer bacteriële activiteit. Ook de efficiëntie van AEX voor deze categorie specifiek is niet experimenteel bevestigd.

Figuur 42 Verwachte concentraties van componenten met laag moleculair gewicht in rein water voor de verschillende behandelingstreinen



5.2.4 Chloride concentratie in rein water

Het gebruik van AEX en coagulatie-flocculatie brengt extra chloride in oplossing. De simulaties tonen aan dat dit effect beperkt is, met een maximale stijging tot 80 mg/L in het reinwater, vertrekkende van 32 mg/L in het ruw water, wanneer zowel AEX als coagulatie-flocculatie gebruikt worden. De chloride concentratie blijft daarmee ruim onder de norm van 250 mg/L.

De vervanging van sulfaat door chloride is zeer beperkt wanneer AEX pas na $\pm 10\,000$ bedvolumes geregenereerd wordt. Gemiddeld genomen stijgt de chloride concentratie met ongeveer 2 mg/L. Het verdringen van chloride door sulfaat gebeurt echter discontinu: in de eerste 400 bedvolumes is dit proces voltooid [11,17]. Er is dus een chloride piek gedurende de eerste 400 bedvolumes en een daling in de sulfaatconcentratie, nadien normaliseren beide concentraties. Deze chloride piek kan afgevlakt worden door meerdere AEX units in parallel te bedienen, en deze sequentieel te regenereren.

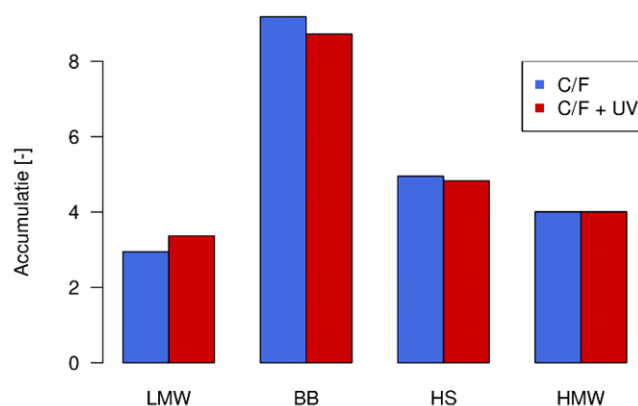
Het hars zal bij uitputting veel sulfaat bevatten, aangezien sulfaat een grotere affiniteit bezit voor het hars dan chloride, en sulfaat in hoge concentratie voorkomt in het grondwater. De sulfaatconcentratie in het water van Klein-Sinaai is 62 mg/L (0.65 mM). Uitgaande voor NOM moleculen van 1 equivalent anionische lading per 250 Dalton [25,26] zijn er in het ruwe grondwater 50 keer meer equivalenten sulfaat dan NOM aanwezig. Hierop wordt dieper ingegaan in paragraaf 6.1. Deze ladingsdichtheid is (nagenoeg) gelijk aan 100 g NPOC/Eq, of 0.01 Eq/g NPOC, omdat het aandeel zuurstofatomen in NPOC moleculen niet vervat zit in NPOC. In paragraaf 6.1 wordt gerekend met 0.01 Eq/g NPOC.

5.2.5 Accumulatie van OC in gesloten kringloop NF concentraat

De retentie van organische componenten door NF, en het na behandelen opnieuw mengen van NF concentraat met verse voeding, kan leiden tot de accumulatie van deze componenten. Er wordt in de alternatieve behandelingsscenario's uitgegaan van coagulatie-flocculatie of coagulatie-flocculatie plus UV fotolyse om deze accumulatie te temperen. Overmatige accumulatie zou leiden tot membraanvervuiling en, indien de accumulerende component niet volledig tegengehouden wordt door het membraan, doorbraak in het NF permeaat.

NF werd gesimuleerd bij 80% recovery en werd verondersteld een (nagenoeg) volledige retentie te bereiken voor huminezuren (HS) en de hoog moleculair gewicht (HMW) componenten. Deze laatste categorie is niet significant aanwezig, wat typisch is voor grondwater. De accumulatie van deze fracties is in beide scenario's beperkt, wat erop duidt dat coagulatie-flocculatie deze componenten voldoende kan verwijderen. De fracties van kleinere componenten, de laag moleculair gewicht (LMW) en *building blocks* (BB) worden slechts beperkt weerhouden door

Figuur 43 Accumulatie van de verschillende NOM fracties bij gebruik van NF in de gesloten kringloop van het concentraat. Eenheid: veelvoud van de voedingsconcentratie.



het NF membraan, wat in het geval van de LMW categorie bijdraagt tot lage accumulatie. De BB categorie is het meest onderhevig aan accumulatie, wegens slechte verwijdering tijdens coagulatie-flocculatie en hoge NF retentie.

Fotolyse werd gesimuleerd als een percentuele afbraak van een bepaalde categorie, waarbij het verwijderde gedeelte werd opgeteld bij de eerstvolgende categorie met kleiner moleculair gewicht. Bijvoorbeeld: gefotolyseerd huminezuur werd *building blocks*. Deze pathway is vooral van toepassing bij fotolyse [27]. Bij foto-oxidatie (met toevoeging van oxidator) worden er weinig oxidatieproducten van een kleinere categorie gevormd, maar vindt er rechtstreekse mineralisatie tot CO_2 plaats. Het gedeelte LMW dat gefotolyseerd werd, werd verondersteld volledig gemineraliseerd te zijn tot CO_2 . Er werd een afbraak van 10% per cyclus verondersteld, wat in de lijn ligt met lagere dosissen UV licht [16,27]. Mineralisatie tot CO_2 wordt enkel bereikt wanneer ook een oxidator wordt toegevoegd, zoals H_2O_2 of persulfaat, wanneer UV licht bij een golflengte van 254 nm gebruikt wordt. Wanneer vacuüm-UV gebruikt wordt (185 nm), worden hydroxylradicalen gevormd uit watermoleculen, waardoor toevoeging van een oxidator overbodig wordt [15].

6 Economische uitwerking alternatieve scenario's

In dit hoofdstuk worden operationele kosten (OPEX) en investeringskosten (CAPEX) voor de verschillende technologieën berekend. De CAPEX werden berekend via de RHDHV CoP Kostencalculatie voor drinkwater (beschikbaar via <https://kostenstandaard.nl>), voor alle technieken behalve AEX, chlorering en NF. De CAPEX voor NF werden berekend door middel van het STOWA rapport 2020-22 [28] omtrent het gebruik van holle vezel NF voor de verwijdering van organische micropolluenten. De CAPEX voor AEX zijn een expertenoordeel, geschat door Klaas Schoutteten. Voor chlorering werden CAPEX geschat door Han Vervaeren, als een factor te vermenigvuldigen met de OPEX. Voor chlorering zijn zowel de OPEX als CAPEX in alle geval laag en niet van doorslaggevend belang. In de operationele kosten per technologie werden onderhoud en personeelskosten niet expliciet opgenomen. Voor personeelskosten wordt uitgegaan van een vaste kost van €80 000 per jaar. Deze vermeerdering is niet toegepast op de kostenberekeningen per technologie, maar wordt in de finale paragraaf bij de OPEX verrekend.

Twee technieken (zandfiltratie en coagulatie-flocculatie) produceren slib als afvalstroom. Dit afval kan afgevoerd worden na bezinking en indikking. Met een droge stofgehalte van 8-12% wordt deze afvalstroom geklassificeerd als vloeibaar waterijzer, wat in 2022 een kost had van € 14.71 per ton voor afvoer. Indien verder ingedikt tot 30 – 40% droge stof, wordt dit geklassificeerd als vast waterijzer, wat in 2022 vermarktbaar was aan €19.89 per ton. Ingedikt slib brengt dus geld op, maar het indikken zelf vereist verdere behandeling of langdurige bezinking (en vereist dus grote bezinkbekkens). De meerkost van indikken moet dus afgewogen worden tegen de potentiële winst bij verkoop van het ingedikte slib. De praktische uitwerking hiervan valt buiten het bestek van dit onderzoek.

De operationele kosten worden per technologie berekend en genormaliseerd per m³ behandeld water. Dit betekent dat waterverliezen voor die specifieke technologie in rekening werden gebracht in de genormaliseerde kostenberekening. In paragraaf 6.8, de synthese, worden behandelingstreinen doorgerekend, en wordt de kost genormaliseerd per m³ rein water. De absolute waarden van de operationele kosten zijn telkens berekend op basis van het volledige vergunde debiet van het WPC, zijnde 4000 m³ per dag.

6.1 Anion uitwisseling (AEX)

Voor de kostenberekening van AEX werd gebruik gemaakt van de rapporten van De Watergroep van de hand van Klaas Schoutteten, handelend over pilootproeven met AEX in WPCs Eeklo en Klein-Sinaai [11,17]. Er wordt uitgegaan van Purolite PPA860S hars, met 0.8 equivalenten/L in chloride vorm. Deze hars is ontworpen voor NOM verwijdering en wordt reeds gebruikt door De Watergroep in WPC Eeklo. Verder wordt uitgegaan van 100 g NPOC/Eq (of 0.01 Eq/g NPOC) voor de ladingsdichtheid van de NOM en 4.8 mg/L NPOC na zandfiltratie. Deze ladingsdichtheid is uitgedrukt per gram NPOC, en niet als het totale gewicht van de NOM componenten. Voor de modelcomponent galluszuur is de ratio van moleculair gewicht op gewicht van enkel koolstof gelijk aan 2.02 (i.e. 202 g galluszuur = 100 g koolstof in galluszuur).

6.1.1 AEX na zandfilter (referentiescenario)

Piloottesten in Klein-Sinaai resulteerden in de NOM belading van het hars getoond in Tabel 12 (zie Figuur 6 in ref. [17]) voor nieuw hars. Wanneer hars veroudert, gaat een deel van de uitwisselingscapaciteit verloren via irreversibele binding van een deel van de geladen functionele groepen. Het resultaat daarvan is een verlaagde NOM belading bij hetzelfde aantal bedvolumes, of een langere looptijd om dezelfde NOM belading te bereiken. Concreet zou bij veroudering de verwijderingsefficiëntie getoond in Tabel 13 met zo'n 10 percent-punten dalen (i.e. 52% wordt 42%). Deze afgenomen verwijderingsefficiëntie had geen significante invloed op de operationele kosten van de AEX behandeling, maar leidde tot een mindere reinwaterkwaliteit.

Tabel 12 Belading van AEX hars en aantal bedvolumes tot uitputting

	Laag	Middel	Hoog
NOM belading (g NPOC/L)	20	25	30
NOM belading (Eq/L)	0.2	0.25	0.3
Bed Volumes (approx.)	8000	11000	14000

In de volgende AEX kostberekeningen, worden de 3 NOM beladingen naast mekaar vergeleken. De bovenstaande beladingen en bedvolumes geven de volgende NPOC verwijderingsefficiëntie en regeneratiefrequentie:

Tabel 13 Verwijdering van NPOC door AEX in functie van harsbelading

Hars NPOC belading	Laag (20 g/L)	Middel (25 g/L)	Hoog (30 g/L)
Verwijderingsefficiëntie. (%)	52%	47%	45%
NPOC conc. post-AEX (mg/L)	2.30	2.53	2.66

Voor oud hars zouden de NPOC concentraties post-AEX respectievelijk 2.8, 3.2 en 3.7 mg/L zijn.

Er werd uitgegaan van 3 AEX filters die in parallel bedreven worden, zodat tijdens regeneratie van 1 filter de 2 resterende filters nog operationeel zijn. Concreet moeten de AEX filters gedimensioneerd zijn zodat elke filter de helft van het totale voedingsdebiet kan behandelen, met 1 filter redundant. Er werd uitgegaan van een empty bed contact time (EBCT) van **6 minuten** (4 minuten met 1 filter redundant). Er werd uitgegaan van een **doorstroomsnelheid** van **25 m/u**, overeenkomend met **10 BV/u** (richtwaarde fabrikant: 8 – 16 BV/u). Dit geeft een bedvolume van 5.6 m³ per filter, of 16.7 m³ totaal harsvolume.

De regeneratiefrequentie is afhankelijk van de toegelaten belading bij uitputting. Voor de regeneratie wordt uitgegaan van 4 maal een 10% NaCl brijn te gebruiken, en een vijfde maal alkalisch te reinigen met 10% NaCl + 2% NaOH. Er wordt uitgegaan van 3 BVs brijn en spoelwater per regeneratie die geproduceerd worden als afvalwater. Dit geeft de volgende regeneratiefrequentie, jaarlijkse massa's zouten en volume afvalwater:

Tabel 14 Regeneratie van AEX hars in functie van harsbelading

Hars NPOC belading	Laag (20 g/L)	Middel (25 g/L)	Hoog (30 g/L)
Filtratiecyclus (d)	11.1	15.3	19.4
NaCl (ton)	31.5	22.9	18.0
NaOH (ton)	1.63	1.18	0.93
Afvalwater (m ³)	584	425	334

Watern verliezen ten gevolge van regeneratie zijn verwaarloosbaar, in de orde van 0.03 – 0.05%. De kosten van AEX worden dus genormaliseerd per m³ inkomende voeding. Er wordt gerekend aan € 100/ton voor NaCl, € 400/ton voor NaOH en € 160/m³ voor afvalwaterafvoer. Dit geeft de volgende jaarlijkse kosten voor regeneratie:

Tabel 15 Kosten van AEX regeneratie in functie van harsbelading

Has NPOC belading	Laag (20 g/L)	Middel (25 g/L)	Hoog (30 g/L)
NaCl (€)	3150	2291	1800
NaOH (€)	651	474	372
Afvalwater (€)	93440	67960	53400
Totaal regeneratie (€)	97240	70720	55570
Totaal regeneratie (c€/m ³)	6.7	4.8	3.8

Hieruit blijkt dat veruit de grootste kost te wijten is aan de verwerking van het afvalwater. Deze stroom heeft een extreem hoge saliniteit en NPOC concentratie, en kan dus niet zomaar geloosd worden.

Andere operationele kosten specifiek voor AEX zijn energieverbruik van pompen die de drukval over en het hoogteverschil van het filterbed compenseren en de periodieke vervanging van de hars. Er wordt uitgegaan van een levensduur van 12 - 7 jaar voor lage - hoge belading respectievelijk en een kost van € 12/L voor de hars, en een

opvoerhoogte van 7m voor de pomp. Dit geeft samenvattend de volgende kosten:

Tabel 16 Samenvatting OPEX van AEX in functie van harsbelading, genormaliseerd per m³ behandeld water

Hars NPOC belading	Laag (20 g/L)	Middel (25 g/L)	Hoog (30 g/L)
Totaal regeneratie (c€/m ³)	6.7	4.8	3.8
Pompkosten (c€/m ³)	0.39	0.39	0.39
Harsvervanging (c€/m ³)	0.38	0.51	0.65
Totaal OPEX (€)	108500	83800	70900
Totaal OPEX (c€/m³)	7.4	5.4	4.5

De kost voor het verwerken van het afvalwater maakt 75% uit voor de hoge belading, dit loopt op tot 86% bij lage NPOC belading.

Gezien de grote kost van afvalwaterverwerking, werd onderzocht of gebruikt regenerans kan worden hergebruikt. In dit geval wordt NaCl bijgevuld in de gebruikte brijn om opnieuw een concentratie van 100 g/L te bereiken. De brijn bevat daarnaast dan ook de NPOC en Na₂SO₄ die vrijgesteld is na de eerste regeneratie. Aangezien sulfaat en NPOC met een grotere affiniteit binden aan het hars dan NaCl, leidt de hogere concentratie in de brijn bij de start er toe dat het hars minder efficiënt geregenereerd wordt.

Hergebruik van brijn werd gemodelleerd op basis van relatieve affiniteiten (K) tussen chloride, sulfaat en NPOC voor de hars. Hiervoor werden $K(\text{SO}_4/\text{Cl}) = 2$ en $K(\text{NPOC}/\text{SO}_4) = 2.5$ gebruikt. Aangezien sulfaat chloride verdringt, en sulfaat op zijn beurt door NPOC verdrongen wordt, is $K(\text{NPOC}/\text{Cl}) = K(\text{NPOC}/\text{SO}_4) \cdot K(\text{SO}_4/\text{Cl}) = 5$. Modelvoorspellingen op basis van deze waarden komen goed overeen met de experimentele resultaten van de pilootproeven van De Watergroep. Regeneratie werd gemodelleerd als een CSTR proces in plaats van een propstroom, ondanks het feit dat een propstroom dichter aansluit bij de realiteit. De reden voor deze keuze is dat een propstroommodel vereist dat de kolom gediscrèteerd wordt in dunne schijven kolom waarin een evenwicht zich instelt tussen de lokale hars en lokale oplossing. Dit is een veel ingewikkeldere modelstructuur die wegens beperkingen in de tijd niet werd toegepast.

Relatieve affiniteiten zijn gedefinieerd als volgt (voorbeeld van SO_4/Cl , analoog voor andere):

$$\frac{[\text{SO}_{4,h}]}{[\text{SO}_{4,aq}]} = K_{\text{SO}_4/\text{Cl}} \frac{[\text{Cl}_h]}{[\text{Cl}_{aq}]}$$

In het AEX model wordt de voedingsoplossing vereenvoudigd tot een oplossing die enkel NaCl, Na₂SO₄ en NPOC (NOM) bevat. Via massabalansen in de vloeibare fase en hars kunnen de concentraties van chloride, sulfaat en NPOC berekend worden. Voor sulfaat is dit de volgende relatie:

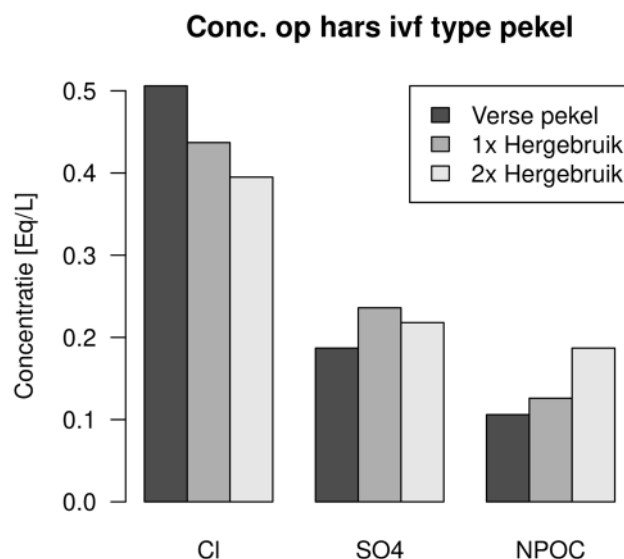
$$[\text{SO}_{4,h}] = \frac{\Sigma \text{SO}_4 \frac{[\text{Cl}_h]}{[\text{Cl}_{aq}]} K_{\text{SO}_4/\text{Cl}} \cdot \frac{1}{BV}}{1 + \frac{[\text{Cl}_h]}{[\text{Cl}_{aq}]} K_{\text{SO}_4/\text{Cl}} \cdot \frac{1}{BV}}$$

met BV het aantal bedvolumes brijn die gebruikt worden per regeneratie (1.6 in deze berekeningen). Analooq voor NPOC:

$$[\text{NPOC}_h] = \frac{\Sigma \text{NPOC} \frac{[\text{Cl}_h]}{[\text{Cl}_{aq}]} K_{\text{NPOC}/\text{Cl}} \cdot \frac{1}{BV}}{1 + \frac{[\text{Cl}_h]}{[\text{Cl}_{aq}]} K_{\text{NPOC}/\text{Cl}} \cdot \frac{1}{BV}}$$

De voorspelde concentraties chloride, sulfaat en NPOC op het hars na regeneratie in functie van het hergebruik van brijn wordt getoond in Figuur 44. Hierop is duidelijk te zien dat bij tweemaal hergebruik van brijn de NPOC concentratie op het hars toegenomen is tot bijna 0.2 Eq/L, de grenswaarde van lage NPOC belading op hars waarbij regeneratie nodig is. Eenmaal hergebruik van de brijn lijkt een beperkt effect te hebben op de hoeveelheid NPOC die na regeneratie nog gebonden is aan de hars. Door de brijn eenmalig te hergebruiken, kan de kost voor afvalwaterafvoer gereduceerd worden met 40% (ervan uitgaande dat alkalische reiniging ongewijzigd blijft).

Figuur 44 Concentraties van anionen gebonden aan AEX hars na regeneratie in functie van hergebruik van brijn.



6.1.2 AEX na coagulatie-flocculatie en zandfilter (scenario 3.2)

In dit scenario wordt AEX voorafgegaan aan coagulatie-flocculatie en de zandfilter, waarin verondersteld wordt dat respectievelijk 40% en 20% van de ingaande NPOC verwijderd wordt. Dit zijn de verwijderingsefficiënties die experimenteel bekomen werden voor beide technieken. Gecombineerd leidt dit tot een verwijdering van 52% van de NPOC nog voor de AEX. De ontwerpparameters EBCT en doorstroomsnelheid van de AEX werden verondersteld identiek te zijn met de referentiecasse, waardoor hetzelfde volume hars gebruikt zou worden in deze case. Het verschil is dat het hars langer gebruikt kan worden tot uitputting. Hiervoor werd verondersteld dat de verwijderingsefficiëntie van het hars identiek is voor beide cases. In werkelijkheid is het waarschijnlijk dat deze laatste veronderstelling niet klopt: zoals blijkt uit de LC-OCD analyse na coagulatie-flocculatie, worden vooral huminezuren verwijderd tijdens coagulatie-flocculatie en veranderen dus de eigenschappen van de resterende opgeloste organische stoffen. Het gemiddelde molecuulair gewicht zal lager zijn, waardoor de resterende NOM componenten waarschijnlijk minder efficiënt verwijderd worden door AEX harsen.

Tabel 17 AEX na coagulatie-flocculatie, filtratiecyclus en NPOC in behandeld water in functie van harsbelading.

Hars NPOC belading	Laag (20 g/L)	Middel (25 g/L)	Hoog (30 g/L)
Verwijderingsefficiëntie. (%)	52%	47%	45%
NPOC conc. post-AEX (mg/L)	1.47	1.62	1.70
Filtratiecyclus (d)	17.4	23.9	30.4

De verlaagde regeneratiefrequentie resulteert in besparingen op chemicaliën en afvalwaterafvoer:

Tabel 18 AEX (na coagulatie-flocculatie) regeneratiekosten in functie van harsbelading

Hars NPOC belading	Laag (20 g/L)	Middel (25 g/L)	Hoog (30 g/L)
NaCl (€)	2016	1466	1152
NaOH (€)	417	303	238
Afvalwater (€)	59800	43500	34170
Totaal regeneratie (€)	62230	45620	35560
Totaal regeneratie (c€/m ³)	4.3	3.1	2.4

De totale OPEX bevatten naast regeneratie ook harsvervanging en pompkosten. Deze werden verondersteld gelijk te blijven in beide scenario's.

Tabel 19 Samenvattign OPEX van AEX na coagulatie-flocculatie

Hars NPOC belading	Laag (20 g/L)	Middel (25 g/L)	Hoog (30 g/L)
Totaal regeneratie (c€/m ³)	4.3	3.1	2.4
Pompkosten (c€/m ³)	0.39	0.39	0.39
Harsvervanging (c€/m ³)	0.91	1.01	1.14
Totaal OPEX (c€/m³)	5.0	3.6	3.1

6.2 Coagulatie-flocculatie

Coagulatie-flocculatie kan toegepast worden als eerste behandeling op het ruwe grondwater, zoals in scenario 2 (zie paragraaf 3.2), of als behandeling van geconcentreerde stromen rijk aan NPOC, zoals NF concentraat of gebruikte AEX brijn. Behandeling van AEX brijn werd niet onderzocht in dit project, en zal dus ook niet opgenomen worden in deze analyse. De heffing op het spuien van water na slibindikking is verwaarloosbaar en wordt genegeerd. De volgende operationele kosten werden in rekening gebracht:

- Aankoop coagulantia
- Slibafvoer
- Energieverbruik coagulatie-flocculatie-bezinking

6.2.1 Coagulatie-flocculatie van ruw grondwater

Er wordt uitgegaan van het gebruik van FeCl₃ als coagulans in de volgende berekeningen, toegepast bij een concentratie van 20 mg/L Fe. Dit impliceert een verbruik van 212 ton per jaar van 40% FeCl₃ oplossing. Bij deze dosis wordt 38.1 mg/L chloride vrijgesteld in het water. Aangezien de chloride concentratie van het ruwe grondwater slechts 32 mg/L bedraagt, blijft de chlorideconcentratie na coagulatie ruim onder de drinkwaternorm van 250 mg/L.

Er wordt aangenomen in de volgende berekeningen dat de gevormde vlokken bestaan uit Fe(OH)₃ en NOM. Bij een dosering van 20 ppm Fe, werd een NPOC verwijderingsgraad van 35% bereikt en werd 55% van het reeds aanwezige ijzer mee verwijderd. Daarnaast werd nog een kleine hoeveelheid fosfaat verwijderd (daling van 0.52 tot 0.04 mg/L totaal-PO₄). Daaruit volgt dat er 45.5 mg/L slib geproduceerd wordt. Bij bezinking compacteert dit slib tot een concentratie van ongeveer 9 g/L [29], overeenkomstig met een volume van 0.5% van de originele voeding. Dit slib kan verder worden ingedikt tot een droge stofgehalte van 10-15% in een bezinkbekken, waarna het slib afgevoerd wordt naar anaerobe vergisting. Een waterverlies van 0.5% komt overeen met 20 m³/dag. FeCl₃ kost € 190/ton in een 40% oplossing, wat resulteert in een kost van € 40300 per jaar of **2.8 c€/m³** behandeld water.

Het slib, geproduceerd a rato van 20 m³ per dag met 1% droge stof gehalte [24], wordt in het bezinkbekken verder ingedikt met een factor 10, wat impliceert dat 90% van het verse slib vrijkomt als supernatans tijdens indikking. Deze stroom wordt gespuid, aangezien de bezinktanks open zijn aan de lucht en het water daardoor niet meer aan bacteriologische kwaliteitseisen voldoet. Deze spuiroom bedraagt 18 m³ per dag of 6635 m³ per jaar, en kost € 113 per jaar in heffing. Er wordt dagelijks 2 m³ of jaarlijks 665 m³ ingedikt slib geproduceerd, zijnde vloeibaar waterijzer met een droge stofgehalte van 10%. Afvoer van deze stroom kost jaarlijks € 10800, met een eenheidskost van € 14.71 per ton, of **0.74 c€/m³** behandeld water. Het slib kan verder ingedikt worden tot steekvast waterijzer (30% droge stof). Dit is vermarktbaar, en brengt ongeveer €20/ton op. Verwijdering van dit slib brengt € 4400 per jaar, of een kost van **-0.30 c€/m³** behandeld water.

Coagulatie-flocculatie installaties kunnen als 1 gecombineerde unit aangekocht worden, waarin de verschillende deelprocessen geïntegreerd zijn (menging, coagulatie, flocculatie, bezinking). De grootte van de installatie hangt af van de geselecteerde leverancier. Als voorbeeld wordt de Veolia Multiflo Pack toegelicht (type A1935, BC3035), toepasbaar voor WPC Klein Sinaai. Deze installatie bestaat uit een mengtank, coagulatie tank en een flocculatie + bezinking tank. Deze installatie heeft een totale vloeroppervlakte van 40 m² en een hoogte van 4.6 m voor het vergunde debiet van WPC Klein Sinaai. Deze installatie heeft een geïnstalleerd vermogen van 4.9 kW. Uitgaande van een werkelijk verbruik van 80% van het nominale vermogen, en een elektriciteitsprijs van 120 €/MWh, komt dit neer op € 4100 per jaar, of **0.28 c€/m³** behandeld water.

6.2.2 Coagulatie-flocculatie van NF concentraat

Coagulatie-flocculatie werd voorgesteld als potentiële behandeling van NF concentraat om hergebruik van het concentraat toe te laten. Bij toepassing op het NF concentraat wordt een zeer vergelijkbare slibproductie verwacht in vergelijking met coagulatie-flocculatie toegepast op het ruw water. De dosis FeCl₃ zou opgedreven worden tot 69 mg/L Fe, volgend uit de laboratoriumtesten, waar deze dosis bekomen werd via extrapolatie tot 40% NPOC verwijdering. Deze hogere dosis wordt echter op een kleiner volume concentraat toegepast, waardoor netto 14% minder FeCl₃ geconsumeerd zou worden. De kost komt daardoor op **2.4 c€/m³**. De voorspelde hoeveelheid geproduceerd slib is nagenoeg hetzelfde als in het geval van coagulatie-flocculatie toegepast op ruw water, met een opbrengst van € 4370 per jaar voor steekvast slib of een kost van € 10700 per jaar voor vloeibaar slib. Genormaliseerd zijn deze kosten opnieuw respectievelijk **-0.30 c€/m³** en **0.74 c€/m³** NF permeaat.

De installatie zou aanzienlijk kleiner zijn dan de installatie voor de behandeling van ruw water. Opnieuw binnen het gamma van de Veolia Multiflo Pack (type A1020, BC1535) is er 15 m² vloeroppervlakte nodig. Deze installatie heeft een geïnstalleerd vermogen van 3.47 kW, wat aan 80% benutting neerkomt op € 2900 per jaar, of **0.20 c€/m³** NF permeaat.

6.3 Nanofiltratie

Voor nanofiltratie werden de volgende operationele kosten in rekening gebracht:

- Energiekost van de benodigde voedingsdruk
- Kosten voor membraanreiniging
- Membraanvervanging

De heffing op het spuien van NF concentraat op oppervlaktewater heeft een verwaarloosbare impact op de totale kost, gesteld dat slechts een beperkt deel van het concentraat gespuid wordt. Bijvoorbeeld: het spuien van 100 m³ per dag, met BOD, COD en zwevende stof gehalten van resp. 5, 25 en 75 mg/L, kost € 1860 per jaar, ofwel 0.13 c€/m³ NF permeaat. Bemerkt dat de bovenvermelde BOD, COD en zwevende stof gehalten 5 keer hoger zijn dan deze van het ruwe grondwater, potentieel zijn deze concentraties te hoog om te mogen lozen op

oppervlaktewater. Het gedeeltelijk spuien van NF concentraat kan een oplossing bieden voor het verwijderen van componenten die goed weerhouden worden door NF maar niet verwijderd worden tijdens concentraatbehandeling (e.g. coagulatie-flocculatie).

Er werd uitgegaan van 4 bar voedingsdruk, dit is inclusief een gedeelte opvoerhoogte voor gebruik van reservoirs, drukval ten gevolge van wrijving in membraanmodules en dergelijke. Dit is een relatief lage druk in vergelijking met klassieke polyamide membranen (5-10 bar). Bij deze druk wordt uitgegaan van een flux van 20 l/mh. Er wordt uitgegaan van de afwezigheid van een *energy recovery device* (ERD) die de potentiële energie van het concentraat op druk terugwint. De redenen hiervoor zijn de lage voedingsdruk en het lage concentraatdebiet in verhouding tot het voedingsdebiet.

Aangezien er wordt uitgegaan van hergebruik van NF concentraat na behandeling, is het voedingsdebiet hoger dan het debiet ruw grondwater. Bijvoorbeeld: in geval van 80% recovery en volledig hergebruik, stijgt het voedingsdebiet tot $4000/0.8 = 5000 \text{ m}^3$ per dag. Door waterverliezen tijdens concentraatbehandeling of gedeeltelijke spui van het concentraat daalt het voedingsdebiet. Het voedingsdebiet is gevoelig aan de gekozen NF recovery: stel dat slechts een recovery van 70% gehaald wordt, stijgt het voedingsdebiet bij recyclage van concentraat tot 5714 m^3 per dag. De kostenberekening werd uitgevoerd voor 70%, 80% en 90% recovery. Voor bovenstaande aannames werd een energieverbruik van 0.19 kWh/m^3 voeding bekomen, inclusief inefficiëntie pompen en elektrische installaties (60% totale efficiëntie elektriciteit tot aangelegde druk). Dit geeft de volgende resultaten voor de grootte van de installatie en energieverbruik:

Tabel 20 Grootte en energieverbruik van nanofiltratie-installaties in functie van NF recovery, met recyclage van concentraat.

Recovery	70%	80%	90%
Voedingsdebiet (m^3/u)	238.1	208.3	185.2
Aantal modules (50 m^2 , 10% marge)	262	230	204
Energieverbruik (MWh/j)	386.2	338.0	300.4
Energiekost (c€/m³ permeaat)	3.2	2.8	2.5

Membraanreiniging werd verondersteld uitgevoerd te worden met citroenzuur in een 1% oplossing; citroenzuur (46%) kost € 1400/ton. Het benodigde volume per CIP werd geschat op 10 keer het volume water vervat in de membraanmodules aan de voedingszijde, dit varieerde van 18 tot 23 m^3 van 90% tot 70% recovery. Dit impliceert dat de kosten voor het aanmaken en afvoeren van CIP oplossingen per CIP hoger zijn voor een installatie met een lagere recovery. Er werd verondersteld dat de CIP frequentie daalde met de dalende recovery. Het exacte verband tussen recovery en benodigde CIP frequentie zal experimenteel moeten bepaald worden, maar het is zeer waarschijnlijk dat dit verband bij lage recovery onbestaande is (i.e. CIP frequentie zou horizontaal zijn wanneer geplott in functie van recovery), om dan bij een hogere recovery abrupt sterk te stijgen. Waar exact deze omslag ligt, is moeilijk op voorhand te voorspellen. Er werd uitgegaan van 2 mogelijke prijzen voor de afvoer van gebruikte CIP oplossing. De gebruikte CIP oplossing bestaat uit citroenzuur + ijzercitraat, wat potentieel een residuele waarde heeft in biologische waterzuiveringsinstallaties als koolstofbron. In dit geval, de goedkopere casus, werd uitgegaan van € 10/ m^3 afvoerkosten. In het duurdere geval werd uitgegaan van €100 m^3 , dezelfde grootte-orde als de verwerkingskost van gebruikte AEX brijn. Zoals te zien is in onderstaande tabel, heeft deze prijsvork een grote impact op de verwachte kost van CIPs.

Tabel 21 Kosten voor CIP in functie van NF recovery. De gebruikte CIP oplossing (1% citroenzuur + gedesorbeerd ijzer en NOM) heeft potentieel nog een toepassing in WWTP's als koolstofbron en zou dan goedkoop afgezet kunnen worden. De duurdere optie geldt wanneer de CIP oplossing als afval afgevoerd moet worden.

Recovery	70%	80%	90%
Volume CIP oplossing (m ³)	22.9	20.1	17.9
CIP frequentie (dagen)	28	14	7
CIP kost (c€/m³ permeaat)	0.8 - 2.7	1.5 - 4.7	2.6 - 8.3

De membraanmodules werden verondersteld een levensduur van 6 tot 4 jaar te hebben voor recovery van 70% tot 90%. Dit is een eerder korte levensduur, en wordt ingegeven door het hoge Fe gehalte in het ruw water. Opnieuw is het exacte verband tussen levensduur en CIP frequentie experimenteel te bepalen. Aangezien polyelektrolyet holle vezel NF membranen een recente technologie zijn, is het moeilijk hier een meer onderbouwde inschatting te maken. De modules, zoals het type WRC200 dNF40 Integrated Rack Design, bevatten 50 m² membraanoppervlakte en kosten € 3840 per stuk.

Tabel 22 NF membraan vervangingskosten

Recovery	70%	80%	90%
Levensduur modules (jaar)	6	5	4
Aantal modules (50 m ² , 10% marge)	262	230	204
Vervangingskost (c€/m³ permeaat)	11.5	12.1	13.4

De kost voor periodieke vervanging van membraanmodules is aanzienlijk hoger dan de energiekost of CIP kost. De totale kost voor NF zal dus gevoelig zijn aan zowel de aankoop prijs van NF modules als hun levensduur. De holle vezel NF modules zijn op dit moment aanzienlijk duurder dan polyamide spiral wound membraanmodules. Indien deze technologie meer gevestigd geraakt, kan de prijs potentieel dalen richting deze van polyamide spiral wound membraanmodules. Conventionele polyamide membranen zouden ongeveer € 1700 per 50 m² kosten, minder dan de helft van de prijs van de NX Filtration holle vezel NF membranen.

De operationele kosten voor nanofiltratie worden samengevat tot:

Tabel 23 Samenvatting OPEX van NF

Recovery	70%	80%	90%
Energie	3.2	2.8	2.5
CIP	0.8 - 2.7	1.5 - 4.7	2.6 - 8.3
Membraanvervanging	11.5	12.1	13.4
Totaal (c€/m³ permeaat)	15.4 - 17.3	16.4 - 19.6	18.5 - 24.2

De operationele kosten lopen hoger op voor toenemende recovery, wat verklaard wordt door de hogere kosten voor CIP en verkorte membraanlevensduur. Deze oplopende kosten gaan meer dan compenseren voor het hogere energieverbruik bij lagere recovery. De gevoeligheid van de operationele kosten voor recovery is hier echter gebaseerd op veronderstellingen omtrent CIP frequentie en membraanlevensduur die enkel via langdurige piloottesten getest kunnen worden. De prijsvork geeft de onzekerheid weer op de kosten van de verwerking van gebruikte CIP oplossing. Een eventuele prijsdaling van membraanmodules tot een prijs vergelijkbaar met conventionele polyamide membranen is niet opgenomen in bovenstaande tabel.

6.4 UV – peroxide

Voor UV – peroxide, toegepast op het NF concentraat, werden de volgende operationele kosten berekend:

- Energiekost UV lampen
- Toediening van peroxide

Er werd uitgegaan van 5 mM peroxide dosering, wat overeenkomt met 170 mg/L. Dit is een hoge dosis, maar het NPOC gehalte in het NF concentraat is ook hoog, ondanks coagulatie-flocculatie. De NPOC concentratie wordt geschat op 20 - 25 mg/L na coagulatie-flocculatie. Voor galluszuur, een modelcomponent voor NOM, is 2.4 g H₂O₂/g NPOC nodig voor volledige mineralisatie. Dit impliceert een minimale H₂O₂ dosis van 48 – 60 mg/L. H₂O₂ zal echter ook reageren met andere stoffen in oplossing, waaronder metaalionen zoals Fe en Mn. Tot deze reacties behoort ook katalytische omzetting tot water en zuurstofgas, waarbij H₂O₂ verloren gaat zonder componenten in oplossing te degraderen. Aan een prijs van € 470/ton voor 30% H₂O₂ en een dosis van 170 mg/L, is de jaarlijkse kost voor H₂O₂ dosering bijna €100 000 per jaar, of **6.7 c€/m³** NF permeaat.

Het energieverbruik van de UV lampen is moeilijker in te schatten, aangezien de waarden die gerapporteerd worden in de literatuur en het experimenteel bekomen energieverbruik ver uit elkaar liggen. Zo rapporteren Katsoyiannis et al. [30] een energieverbruik van 0.11 tot 1.6 kWh/m³ voor de oxidatie van micropolluenten in water met laag NPOC gehalte (1.3 – 3.9 mg C/L). In deze studie werd 4.5 kWh/m³ verbruikt tijdens de UV - peroxide testen. In geval van de literatuurwaarden kost het energieverbruik **1.32 – 19.2 c€/m³** NF permeaat, voor de experimenten uitgevoerd in deze studie was de energiekost **54 c€/m³** NF permeaat. Hierbij dient opgemerkt te worden dat de experimentele opstelling niet geoptimaliseerd was op vlak van energie-efficiëntie of UV instraling voor deze toepassing. De hoge kosten, gecombineerd met beperkte NPOC verwijdering, tonen dat UV - peroxide geen efficiënte behandeling is van NF concentraat, ten minste niet bij de gekozen UV golflengte (254 nm).

6.5 Beluchting

Ruw water wordt belucht via Dresdener beluchting, waarbij het water eerst omhoog gepompt wordt en vervolgens valt op horizontale platen. Het vallende water vormt een dunne film in een verluchte ruimte. De operationele kosten zijn dus gerelateerd aan de opvoerhoogte van de voeding en verluchting van de ruimte. Er werd uitgegaan van 3 m opvoerhoogte, wat overeenkomt met een verwaarloosbare kost van € 2400 per jaar of **0.16 c€/m³** voeding.

Voor de verluchting werd uitgegaan van 5% overdracht van zuurstof in de lucht naar het water, en absorptie van 8 ppm zuurstof in het water. Dit geeft een geschat vermogen van de ventilator van iets meer dan 400 W, wat een verwaarloosbare kost impliceert (<0.1 c€/m³).

6.6 Zandfilter

De zandfilter werd behouden in elk scenario, omwille van zijn rol in ammonium- en mangaanverwijdering. De belading van de zandfilter is echter sterk verschillend tussen de verschillende behandelingstreinen, zoals reeds werd getoond in Figuur 38, waar de duur van de filtratiecyclus getoond werd. Deze variabele belading heeft zijn weerslag in de kosten voor slibbezinking en slibafvoer. Een bijkomende onzekerheid is de veranderende microbiële gemeenschap in de zandfilter naarmate de filtratiecyclus verlengt. Bijvoorbeeld, in de scenario's waarin NF wordt toegepast stijgt de filtratiecyclus van 2 dagen tot 3 weken en daalt het Fe gehalte van 78% tot 47% (als Fe(OH)₃). Deze langere filtratiecyclus biedt meer kansen voor NPOC mineralisatie (zoals in een trage zandfilter), wat de slibaccumulatie verder vertraagt.

Wat de operationele kosten betreft, is de opvoerhoogte en ingaande debiet van de zandfilter (nagenoeg) gelijk voor alle scenario's. Deze opvoerhoogte werd verondersteld 2 m te zijn, wat € 1600 per jaar of **0.12 c€/m³** aan pompkosten impliceert. De terugspoeling heeft een verwaarloosbare impact op pompkosten.

De huidige installatie produceert ongeveer 40 ton steekvast waterijzer (30% DS), wat € 780 per jaar opbrengt, of 118 ton vloeibaar waterijzer (10% DS) wat € 1730 per jaar kost in afvoer. De heffing voor de lozing van spui afkomstig van slibbezinking op oppervlaktewater kost aan het huidige debiet ruw water € 1470 per jaar, wanneer het volledige vergunde debiet verwerkt zou worden, stijgt het volume spui waardoor de heffing toeneemt tot €

1940 per jaar. Het volume spui bedraagt 320 m³ per dag (bij winning van het volledige vergunde debiet), of 116800 m³ per jaar.

In een verbeterde versie van de zandfilter met een dubbellaags bed, halveert het waterverlies via spui en blijft de slibproductie gelijk. De heffing op het spuien van supernatans na slibbezinking daalt tot € 970 per jaar, wat verwaarloosbaar is per m³ rein water. Het waterverlies wordt gehalveerd tot 58400 m³ per jaar.

Na coagulatie-flocculatie daalt de slibproductie van de zandfilter tot 27 ton per jaar steekvast slib, en daalt het waterverlies via spui tot 22400 m³ per jaar; in de scenario's met NF voorafgaand aan de zandfilter, is er nog productie van 7 ton slib per jaar en een waterverlies van 6000 m³ per jaar. De kosten en opbrengsten gerelateerd aan deze hoeveelheden zijn verwaarloosbaar.

6.7 Chlorering

Chlorering wordt toegepast in alle scenario's, en dit door middel van het doseren van NaOCl. Er wordt uitgegaan van het doseren van maximaal 0.4 ppm NaOCl, waarvan een deel snel verbruikt wordt door oxidatiereacties en een klein deel gedurende langere tijd aanwezig blijft in het rein water als reactief chloor. Deze dosering verbruikt 4.1 ton per jaar van 15% NaOCl oplossing. Deze oplossing kost €350 per ton, wat neerkomt op een kost van € 1430 per jaar of **0.10 c€/m³** rein water.

6.8 Synthese

In onderstaande tabel (Tabel 24) worden de operationele en investeringskosten voor de verschillende technologieën samengevat. Voor AEX en NF worden hier de middelste scenario's opgenomen (25 g NPOC/L harsbelading en 80% recovery respectievelijk), het waterverlies voor NF varieert van enkel het CIP water tot een spui van 100 m³ concentraat per dag. Voor de snelle zandfilter worden de kosten getoond van een dubbellaagse zandfilter, gevoed met belucht grondwater. Voor coagulatie-flocculatie worden eveneens resultaten getoond van een installatie gevoegd met belucht grondwater, inclusief bezinking door middel van een lamellenbezinker. Voor zowel de zandfilter als coagulatie-flocculatie is in de OPEX een vork opgenomen, afhankelijk van de wijze van slibverwerking. De lagere OPEX duiden op slibindikking tot steekvast, de hogere OPEX duiden op slibafvoer als vloeibaar waterijzer.

Tabel 24 Samenvatting van CAPEX, OPEX en waterverliezen per technologie. OPEX in deze tabel zijn exclusief personeelskosten. De prijsvork voor coagulatie-flocculatie en zandfilter geven het verschil in kosten weer tussen slibafvoer als vaste of vloeibare fractie. De prijsvork voor NF geeft het verschil in kosten weer voor afvoer van gebruikte CIP oplossing, wanneer deze al of niet als grondstof kan gebruikt worden. Het hogere waterverlies in NF duidt op het spuien van 100 m³ concentraat per dag.

Techniek	OPEX (1000 €/j)	OPEX (c€/m ³)	CAPEX (1000 €)	Waterverlies (m ³ /j)
Anion uitwisseling	84	5.4	2500	425
Coagulatie-flocculatie	40 - 55	2.8 – 3.8	1919	6800
Nanofiltratie	238 - 286	16.4 – 19.6	8036	525 – 37000
UV – peroxide	272	18.7	255	0
Beluchting	2.8	0.2	674	0
Snelle zandfilter	1.9 – 4.5	0.1	6860	58000
Chlorering	1.4	0.1	50	0

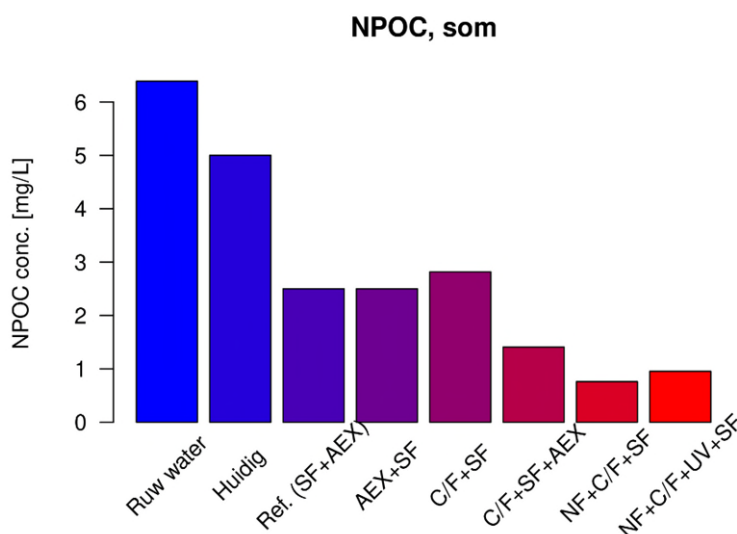
Via deze data kunnen de kosten en waterverliezen van de verschillende behandelingstreinen berekend worden. Voor de behandelingstreinen waarbij de vuilvracht van de zandfilter sterk gedaald is, worden aangepaste OPEX gebruikt. Alle behandelingstreinen in onderstaande tabel starten met beluchting en eindigen met chlorering. Er werd uitgegaan van slibafvoer als vloeibaar waterijzer, de duurdere maar praktisch meer haalbare optie. Voor de

scenario's waarin nanofiltratie gebruikt wordt, wordt ook een optionele spui van 100 m³ NF concentraat per dag getoond. Aangezien de andere behandelingen in deze scenario's zeer lage waterverliezen kennen, heeft het spuien van concentraat een grote invloed op de totale waterverliezen. Er kan tot ongeveer 50 m³ concentraat per dag gespuid worden om nog steeds het laagste waterverlies te hebben van alle hier onderzochte scenario's. De huidige behandelingstrein is veruit de goedkoopste, maar geeft ook aanleiding tot de hoogste waterverliezen en het hoogste NPOC gehalte in het reinwater. In de onderstaande tabel werden personeelskosten in rekening gebracht als een vaste kost van € 80 000 per jaar. Voor zowel de huidige behandeling als de behandelingstrein bestaande uit coagulatie-flocculatie en zandfiltratie is de personeelskost hoger dan de geschatte andere operationele kosten. Er wordt ook uitgegaan van het afvoeren van slib als vloeibaar waterijzer in onderstaande tabel (Tabel 25).

Tabel 25 Inschattingen van operationele kosten, waterverliezen en reinwater NPOC gehalte voor de verschillende behandelingstreinen. OPEX zijn inclusief personeelskosten.

Scenario	OPEX		Waterverlies		NPOC mg/L rein w.
	1000 €/j	c€/m ³	1000 m ³ /jaar	%	
0: huidig	90	6.7	1168	8.0	5.0
1: ZF + AEX	174	12.4	58.7	4.0	2.5
2a: C-F + ZF	141	9.9	29.2	2.0	2.8
2b: C-F + ZF + AEX	201	14.0	29.7	2.0	1.4
3a: [NF + CF] + ZF	373	26.5	12.6 – 52	0.9 – 3.6	0.76
3b: [NF + CF + UV] + ZF	645	44.6	12.6 – 52	0.9 – 3.6	0.95

Ter herhaling wordt Figuur 39 hier getoond, het verwachte NPOC gehalte in reinwater voor de verschillende alternatieve behandelingen. De behandelingstreinen gebruik makend van nanofiltratie behalen de beste reinwater kwaliteit (0.76 mg/L NPOC), maar zijn ook beduidend duurder dan de andere scenario's. De behandelingstrein gebruik makend van coagulatie-flocculatie, zandfiltratie en anionuitwisseling zou een bijna evenwaardige kwaliteit behalen (1.4 mg/L NPOC) voor 50% van de OPEX als nanofiltratie, en met beperkte waterverliezen van slechts 2%. De goedkoopste alternatieve behandeling maakt gebruik van coagulatie-flocculatie en zandfiltratie. Ervan uitgaande dat de sterk gereduceerde vuilvracht voor de zandfilter leidt tot minder waterverliezen, zou in dit scenario het waterverlies ook beperkt zijn tot slechts 2%. Het NPOC gehalte in het reinwater is iets hoger met 2.8 mg/L, dit is iets meer dan de helft van het NPOC gehalte in het huidige reinwater.



De scenario's verschillen ook op vlak van de hoeveelheid afval die geproduceerd wordt. In de onderstaande tabel is het spuien van supernatans na slibbezinking of het spuien van NF concentraat niet opgenomen als vloeibaar afval,

aangezien deze stromen zonder verdere behandeling op oppervlaktewater geloosd kunnen worden. Er wordt onderscheid gemaakt tussen het afvoeren van coagulatie-flocculatie en zandfilter slib als vloeibaar waterijzer (10% DS), of als steekvast slib (30% DS). Afval van andere technologieën (bv. AEX brijn) blijft in beide gevallen vloeibaar afval.

Tabel 26 Verwachte afvalproductie van de verschillende behandelingstreinen. Er wordt onderscheid gemaakt tussen vloeibare of vaste afvoer van waterijzer.

Scenario	Waterijzer vloeibaar afgevoerd	Waterijzer steekvast afgevoerd	
	Vloeibaar afval (m ³ /j)	Vloeibaar afval (m ³ /j)	Vast afval (ton/j)
0: huidig	118	0	39
1: ZF + AEX	543	531	39
2a: C-F + ZF	683	0	244
2b: C-F + ZF + AEX	1005	340	228
3a: [NF + CF] + ZF	1202	525	226
3b: [NF + CF + UV] + ZF	1202	525	261

In bovenstaande tabel wordt getoond dat de alternatieve behandeling allen meer afval produceren dan de huidige behandeling. In deze hoeveelheden afval is geen hergebruik van AEX brijn opgenomen, voor NF is een CIP frequentie van 2 weken verondersteld, zonder hergebruik van de CIP oplossing. Wanneer coagulatie-flocculatie toegepast wordt, stijgt de hoeveelheid waterijzer met ongeveer een factor 6. De kosten voor de verwerking van de verschillende afvalstromen lopen sterk uit mekaar, afhankelijk van de toepasbaarheid van een afvalstroom als grondstof in andere processen.

Er is geen harde grens voor het toegelaten NOM gehalte in drinkwater, aangezien de Europese drinkwaterrichtlijn zich op dit vlak beperkt tot “Geen abnormale verandering”. Dit betekent dat de afwegingen voor een nieuwe behandelingstrein neerkomen op: hoeveel NOM in het reinwater wordt als aanvaardbaar beschouwd, en wat is de marginale kost voor de verwijdering van NOM? Deze marginale kost (k , c€/m³·ppm) werd berekend als:

$$k = \frac{OPEX_{\text{behandelingstrein}}}{NPOC_{\text{huidig}} - NPOC_{\text{nieuw}}}$$

waarin $NPOC$ de $NPOC$ concentratie is in het reinwater, ofwel van de huidige behandelingstrein ofwel van een alternatieve behandelingstrein. Deze kost wordt gegeven in Tabel Table 27. De behandelingstrein bestaande uit coagulatie-flocculatie, zandfiltratie en AEX scoort hier het beste.

Table 27 Marginale kost van $NPOC$ verwijdering voor de verschillende behandelingstreinen

Scenario	Marginale kost $NPOC$ verwijdering c€/m ³ ·ppm)
0: huidig	NA
1: ZF + AEX	4.96
2a: C-F + ZF	4.50
2b: C-F + ZF + AEX	3.89
3a: [NF + CF] + ZF	6.25
3b: [NF + CF + UV] + ZF	11.01

7 Conclusies

In deze studie werden verschillende behandelingstechnieken en aaneenschakelingen van behandelingstechnieken onderzocht op hun toepasbaarheid in WPC Klein Sinaai. Het WPC bereikt in zijn huidige behandeling te weinig NPOC verwijdering (21%, 5.0 mg/L resterend), terwijl de waterverliezen (8%) te hoog zijn. De huidige zandfilter presteert goed op vlak van verwijdering van ijzer, mangaan en ammonium; de NPOC verwijdering valt binnen de verwachtingen van een snelle zandfilter. Alternatieve behandelingstechnieken worden dus gescoord op basis van het verwijderen van NPOC met zeer beperkte waterverliezen. De technieken moeten daarnaast ook robuust en kostenefficiënt zijn. De volgende technieken werden in detail onderzocht: coagulatie-flocculatie, anion uitwisseling (AEX), capillaire nanofiltratie en UV – peroxide oxidatie.

Coagulatie-flocculatie door middel van FeCl_3 of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ behaalde $\pm 35\%$ NPOC verwijdering bij de hoogste dosis van 20 mg Fe/L, beide coagulantia waren even effectief. Aanzuren met H_2SO_4 had een marginaal effect wegens sterk buffering van het grondwater en wordt dus afgeraden. PolyDADMAC als coagulatiehulpmiddel kon een deel van de ijzerdosis vervangen. Het kon echter niet als enige coagulans gebruikt worden, omdat de bekomen vlokken te licht en klein waren waardoor ze niet bezonken. De verwijderingsgraad van 35% is waarschijnlijk een maximum: zoals te zien is in Figuur 6, in hoofdstuk 4.1.1, vakt de NPOC verwijdering af bij toenemende Fe dosis. De reden hiervoor is dat de NPOC in het ruwe grondwater voornamelijk bestaat uit relatief kleine moleculen (huminezuren en building blocks, zoals blijkt uit LC-OCD analyse), en de binding van kleine moleculen door coagulantia verloopt relatief inefficiënt. Coagulatie-flocculatie is een goedkope technologie met een operationele kost van 2.8 – 3.8 c€/m³, afhankelijk van de wijze van slibverwerking. De waterverliezen zijn beperkt tot ongeveer 0.5%. De slibproductie door coagulatie-flocculatie is aanzienlijk: ongeveer 6 keer meer slib zou geproduceerd worden in vergelijking met de huidige slibproductie door de zandfilter. Er is nauwelijks verschil in kosten of slibproductie wanneer coagulatie-flocculatie toegepast wordt op ruw water dan wel op NF concentraat, zie hoofdstuk 4.1.5. De vuilvracht is nagenoeg dezelfde in beide gevallen, en de hogere concentratie van deze vuilvracht in het NF concentraat leidt maar tot een beperkte besparing van het volume coagulans dat gedoseerd moet worden.

AEX werd in deze studie enkel *in silico* bestudeerd, op basis van piloottesten van De Watergroep zelf, uitgevoerd in WPC Kluizen en WPC Klein Sinaai. AEX kan ongeveer 40-50% van het NPOC verwijderen en dient per 8000 – 10 000 bedvolumes geregenereerd worden. Deze verwijderingsefficiëntie is geldig voor nieuwe hars: na verloop van tijd, treedt er fouling op waarbij een deel van de uitwisselingscapaciteit van het hars permanent bezet blijft. De NPOC verwijderingsefficiëntie van het hars is dan 30-40%, afhankelijk van de regeneratiefrequentie. Aangezien de afvoer van gebruikt brijn de grootste operationele kost is bij AEX, is meervoudig gebruik of recyclage van brijn aangeraden. Zonder hergebruik van brijn kost AEX 6 - 10 c€/m³, afhankelijk van de exacte regeneratiefrequentie. Het brijn éénmaal hergebruiken, doet deze kost met 30 – 40% dalen, opnieuw afhankelijk van de regeneratiefrequentie. De waterverliezen tijdens toepassing van AEX zijn verwaarloosbaar en overstijgen 0.1% niet. Gezien het hoge sulfaatgehalte van het ruwe grondwater in WPC Klein Sinaai, bevat de gebruikte brijn grote hoeveelheden Na_2SO_4 . Dit heeft geen nadelige invloed op de werking van het hars, regeneratie door middel van brijn met daarin Na_2SO_4 kan ook NPOC verdringen van de hars. De oplosbaarheid van Na_2SO_4 is sterk temperatuursafhankelijk, wat in koude omstandigheden zou kunnen leiden tot kristallisatie van Na_2SO_4 in opslagtanks of leidingen. In het gebruikte brijn zijn huminezuren sterk geconcentreerd (factor 1000 ten opzichte van ruw water). Dit huminezuur-concentraat is misschien vermarktbaar als bodemverbeteraar na ontzilting, maar vereist verdere verwerking.

Nanofiltratie door middel van holle vezel polyelektrolyet membranen heeft in deze studie bewezen een zeer goede NPOC verwijdering te bewerkstelligen (>90%) en resistent te zijn tegen fouling, zelfs bij hoge recovery tot 90%. De foulingresistentie moet echter met enig voorbehoud geïnterpreteerd worden: een kleine laboratorium-schaal installatie die batch-gewijs werkt en tussen batchen in stilgelegd wordt, is moeilijk te vergelijken met een installatie

op volle schaal die continu in bedrijf is. Desalniettemin vertoonde membraanperformantie, zowel voor flux als retentie, nauwelijks achteruitgang ondanks het sterke potentieel voor fouling. NF scoorde het beste op vlak van NPOC in reinwater, met een verwachte concentratie van 0.76 mg/L in een behandelingstrein waarin het NF concentraat hergebruikt wordt. NF is terzelfdertijd de duurste techniek op UV – peroxide na. Zo’n 75% van de kosten zijn te wijten aan periodieke vervanging van membraanmodules, waarbij een levensduur van 4 – 6 jaar verondersteld werd. De holle vezel NF membranen zijn meer dan dubbel zo duur als klassieke polyamide membranen (per m² membraanoppervlakte). Een meer gunstige prijs en/of een langere levensduur van de membranen kan dus een grote invloed hebben op de kosten van NF. Energieverbruik was van onderschikt belang in de kosten van NF, aangezien de holle vezel NF membranen bij lage druk bedreven worden (3-4 bar). Er wordt verwacht dat CIP significante hoeveelheden afval produceert (300 – 930 m³ per jaar). De gebruikte CIP oplossing bestaat in principe voornamelijk uit citroenzuur + ijzercitraat, en kan waarschijnlijk afgezet worden als koolstofbron in WWTPs. In dit geval is de kost van afvalwater verwerking zeer beperkt (max. 1 c€/m³ rein water).

UV – peroxide oxidatie bij 254 nm voor de behandeling van NF concentraat is af te raden. Ondanks lange verblijftijd van 30 minuten, overmaat peroxide en hoog energieverbruik (4.5 kWh/m³) werd slechts 20% NPOC verwijderd, zowel bij ruw water en NF concentraat. Deze techniek zou potentieel efficiënter kunnen werken bij lagere golflengtes (190 of 210 nm), wanneer UV licht voldoende energetisch is om veel meer chemische bindingen in organische moleculen rechtstreeks te breken. UV licht bij 254 nm kan enkel grotere aromatische structuren verbreken, waardoor moleculen “gebleekt” worden maar niet gemineraliseerd. Dit was ook duidelijk te zien in de afname van de SUVA na UV behandeling, en in de verkennende test waarin galluszuur als modelcomponent voor NOM gebruikt werd. Mineralisering bij 254 nm kan enkel bereikt worden wanneer een oxidator toegevoegd wordt, in dit geval H₂O₂. De benutting van H₂O₂ was zeer inefficiënt in deze studie. Op de reden hiervoor is niet dieper ingegaan.

De verschillende behandelingstechnieken, inclusief de reeds toegepaste technieken, werden in behandelingstreinen gesimuleerd om zo tot een totaalbeeld te komen van de potentiële behandelingstreinen, op vlak van waterkwaliteit, waterverliezen, kosten en afvalproductie. Uit deze synthese blijkt dat de huidige behandeling veruit de goedkoopste is, maar wel de meeste waterverliezen en het hoogste reinwater NPOC gehalte (5.0 mg/L) kent. Voor een operationele kost (inclusief personeel) tot 14 c€/m³ reinwater kunnen combinaties van coagulatie-flocculatie, een dubbellaagse zandfilter en AEX kan het NPOC gehalte verlaagd worden tot 2.8 – 1.4 mg/L. Nanofiltratie met hergebruik van het concentraat via coagulatie-flocculatie levert de beste reinwaterkwaliteit met 0.76 mg/L NPOC, voor een kost van 26 c€/m³ reinwater.

8 Bibliografie

- [1] A. Korth, B. Bendinger, C. Czekalla, K. Wichmann, Biodegradation of NOM in rapid sand filters for removing iron and manganese, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 29 (2002) 289–295. doi:10.1002/1521-401X(200112)29:5<289::AID-AHEH289>3.0.CO;2-S.
- [2] J. Świetlik, A. Dąbrowska, U. Raczyk-Stanisławiak, J. Nawrocki, Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone, *Water Res.* 38 (2004) 547–558. doi:10.1016/j.watres.2003.10.034.
- [3] O. Gibert, B. Lefèvre, A. Teuler, X. Bernat, J. Tobella, Distribution of dissolved organic matter fractions along several stages of a drinking water treatment plant, *J. Water Process Eng.* 6 (2015) 64–71. doi:10.1016/j.jwpe.2015.03.006.
- [4] P. Jarvis, B. Jefferson, D. Dixon, S.A. Parsons, Treatment options and their effect on NOM-coagulant floc structures, *J. / Am. Water Work. Assoc.* 100 (2008) 64–73. doi:10.1002/j.1551-8833.2008.tb08130.x.
- [5] M.R. Collins, T.T. Eighmy, J.M. Fenstermacher, S.K. Spanos, Removing natural organic matter by conventional slow sand filtration, *J. / Am. Water Work. Assoc.* 84 (1992) 80–90. doi:10.1002/j.1551-8833.1992.tb07357.x.
- [6] P. Wiercik, B. Frączek, P. Chrobot, Fouling of anion exchanger by image and FTIR analyses, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020). doi:10.1016/j.jece.2020.103761.
- [7] C.A. Rokicki, T.H. Boyer, Bicarbonate-form anion exchange: Affinity, regeneration, and stoichiometry, *Water Res.* 45 (2011) 1329–1337. doi:10.1016/j.watres.2010.10.018.
- [8] Z.B. Gönder, Y. Kaya, I. Vergili, H. Barlas, Capacity loss in an organically fouled anion exchanger, *Desalination.* 189 (2006) 303–307. doi:10.1016/j.desal.2005.07.012.
- [9] N.W. Frisch, R. Kunin, Organic Fouling of Anion-Exchange Resins, *J. AWWA.* 52 (1960) 875–887. doi:10.1002/j.1551-8833.1960.tb00546.x.
- [10] E.R. Cornelissen, D. Chasseriaud, W.G. Siegers, E.F. Beerendonk, D. van der Kooij, Effect of anionic fluidized ion exchange (FIX) pre-treatment on nanofiltration (NF) membrane fouling, *Water Res.* 44 (2010) 3283–3293. doi:10.1016/j.watres.2010.03.007.
- [11] K. Schoutteten, Verwijdering van kleurcomponenten in WPC Eeklo, 2021.
- [12] Z. Liu, M. Mohseni, S. Sauvé, B. Barbeau, Segmented regeneration of ion exchange resins used for natural organic matter removal, *Sep. Purif. Technol.* 303 (2022). doi:10.1016/j.seppur.2022.122271.
- [13] A. Ignatev, T. Tuhkanen, Step-by-step analysis of drinking water treatment trains using size-exclusion chromatography to fingerprint and track protein-like and humic/fulvic-like fractions of dissolved organic matter, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 5 (2019) 1568–1581. doi:10.1039/c9ew00340a.
- [14] N. Pages, A. Yaroshchuk, O. Gibert, J.L. Cortina, Rejection of trace ionic solutes in nanofiltration: Influence of aqueous phase composition, *Chem. Eng. Sci.* 104 (2013) 1107–1115. doi:10.1016/j.ces.2013.09.042.
- [15] W. Buchanan, F. Roddick, N. Porter, M. Drikas, Enhanced biodegradability of UV and VUV pre-treated natural organic matter, *Water Sci. Technol. Water Supply.* 4 (2004) 103–111. doi:10.2166/ws.2004.0067.
- [16] Y. Ahn, D. Lee, M. Kwon, I. hwan Choi, S.N. Nam, J.W. Kang, Characteristics and fate of natural organic matter during UV oxidation processes, *Chemosphere.* 184 (2017) 960–968.

- doi:10.1016/j.chemosphere.2017.06.079.
- [17] K. Schoutteten, Verwijdering van kleurcomponenten in WPC Klein Sinaai met ionenwisseling, 2023.
- [18] P. Jarvis, B. Jefferson, S.A. Parsons, How the natural organic matter to coagulant ratio impacts on floc structural properties, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 8919–8924. doi:10.1021/es0510616.
- [19] A. Matilainen, M. Vepsäläinen, M. Sillanpää, Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 159 (2010) 189–197. doi:10.1016/j.cis.2010.06.007.
- [20] P. Le Clech, B. Jefferson, I.S. Chang, S.J. Judd, Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor, *J. Memb. Sci.* 227 (2003) 81–93. doi:10.1016/j.memsci.2003.07.021.
- [21] E.M. V. Hoek, M. Elimelech, Cake-Enhanced Concentration Polarization : a new fouling mechanism for salt-rejecting membranes, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 5581–5588.
- [22] R.Y. Ning, Discussion of silica speciation, fouling, control and maximum reduction, *Desalination*. 151 (2003) 67–73. doi:10.1016/S0011-9164(02)00973-6.
- [23] N. Pages, A. Yaroshchuk, O. Gibert, J.L. Cortina, Rejection of trace ionic solutes in nanofiltration: Influence of aqueous phase composition, *Chem. Eng. Sci.* 104 (2013) 1107–1115. doi:10.1016/j.ces.2013.09.042.
- [24] H. Wei, B. Gao, J. Ren, A. Li, H. Yang, Coagulation/flocculation in dewatering of sludge: A review, *Water Res.* 143 (2018) 608–631. doi:10.1016/j.watres.2018.07.029.
- [25] S. Kyu Kam, E. Il Cho, Charge Determination of Humic Acid and Humic Extract by Spectrophotometry.pdf, *Environ. Sci.* 2 (1998) 139–148.
- [26] N. Narkis, M. Rebhun, Stoichiometric relationship between Humic and Fulvic Acids and Flocculants, *Water Technol.* 69 (1997) 325–328. doi:10.1016/s0015-1882(00)80112-3.
- [27] G. Imoberdorf, M. Mohseni, Degradation of natural organic matter in surface water using vacuum-UV irradiation, *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 240–246. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.10.118.
- [28] J. van Opijnen, H. Evenblij, P. Roeleveld, Haalbaarheidsstudie holle vezel nanofiltratie voor verwijdering van microverontreinigingen op RWZI's, Amersfoort, 2020.
- [29] X. Liu, H. Yin, J. Zhao, Z. Guo, Z. Liu, Y. Sang, Understanding the coagulation mechanism and floc properties induced by Fe(VI) and FeCl₃: population balance modeling, *Water Sci. Technol.* 83 (2021) 2377–2388. doi:10.2166/wst.2021.150.
- [30] I.A. Katsoyiannis, S. Canonica, U. von Gunten, Efficiency and energy requirements for the transformation of organic micropollutants by ozone, O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂, *Water Res.* 45 (2011) 3811–3822. doi:10.1016/j.watres.2011.04.038.