



Karakterisering, effecten en verwijdering van NOM

Samenvatting NOM-gerelateerd onderzoek

BTO 2010.008
September 2010



Watercycle Research Institute

Karakterisering, effecten en verwijdering van NOM

Samenvatting NOM-gerelateerd onderzoek

BTO 2010.008
September 2010

© 2010 KWR

Alle rechten voorbehouden.

Niets uit deze uitgave mag 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, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.

Colofon

Titel

Karakterisering, effecten en verwijdering van NOM.
Samenvatting NOM-gerelateerd onderzoek.

Projectnummer

B111.603

Onderzoeksprogramma

BTO programma Waterbehandeling

Projectmanager

Erwin Beerendonk

Opdrachtgever

CvO

Kwaliteitsborger

Maarten Nederlof

Auteurs

Frank Oesterholt
Emile Cornelissen

Verzonden aan

Dit rapport is verspreid onder BTO-participanten en is openbaar

Voorwoord

In het bedrijfstak onderzoek (BTO) is in de laatste 5 jaar een aantal projecten uitgevoerd op het gebied van natuurlijk organisch materiaal (NOM) en de invloed daarvan op de kwaliteit en bereiding van ons drinkwater. NOM in bronnen voor drinkwater en het effect ervan op de bereiding van drinkwater blijkt een groeiend en intrigerend onderzoeksgebied met zowel fundamentele als praktische vragen.

NOM heeft een negatief effect op de prestaties van de meeste zuiveringsprocessen (bijvoorbeeld ozonisatie en actieve koolfiltratie). Het effect van NOM op membraanfiltratieprocessen zoals ultrafiltratie en nanofiltratie was nog niet opgehelderd en is de afgelopen jaren meegenomen in het BTO-onderzoek. Daarnaast biedt de verwijdering van NOM, aan het begin van de zuivering, kansen om nageschakelde zuiveringsprocessen effectiever te laten plaatsvinden. Met een veelbelovend innovatief fluïde ionenwisselingsproces (FIX) is tijdens de laatste jaren de verwijdering van NOM en het effect ervan op nageschakelde processen onderzocht onder andere op de locatie Weesperkarspel van Waternet.

De NOM-projecten zijn mede uitgevoerd met financiering van Agentschap NL (voormalig SenterNovem) en in nauwe samenwerking met Waternet, Vitens, TU Delft en IHE. Het BTO-onderzoek is intensief begeleid door de enthousiaste NOM expert groep die bestond uit de volgende leden:

- Marco Dignum (Waternet),
- Maarten Nederlof (KWR, ex-Vitens),
- Peter Sjoerdsma (Vitens),
- Jan Cromphout (VMW),
- Hilde Prummel (WLN),
- Gilbert Galjaard (PWN),
- Emile Cornelissen (KWR)

Met dit samenvattende rapport wordt een boeiende periode afgesloten van BTO-projecten die waren gerelateerd aan NOM.

Wij wensen u allen veel leesplezier!

Frank Oesterholt
Erwin Beerendonk
Emile Cornelissen

Samenvatting

Vrijwel alle drinkwaterbronnen bevatten in meer of mindere mate natuurlijk organisch materiaal, meestal afgekort tot NOM. NOM kan worden gedefinieerd als opgeloste, niet vluchtige organische verbindingen met een natuurlijke herkomst. NOM is als zodanig niet schadelijk voor de mens, maar kan de esthetische waarde van het water verlagen door de uitgesproken kleur dat het aan het water geeft. Men zou kunnen stellen dat NOM een onbeduidende factor was in de drinkwaterbehandeling tot in de jaren 70 van de vorige eeuw werd ontdekt dat bepaalde humusverbindingen uit het NOM als precursor kunnen dienen voor de vorming van trihalomethanen bij de chlorering van drinkwater [Rook, 1976]. Toen in de daarop volgende jaren de zuiveringstechnologie voor de drinkwaterbereiding steeds geavanceerder werd, kwam NOM nog meer in de belangstelling te staan vanwege de interacties met die technologie. Zuiveringsprocessen als actieve koolfiltratie, ontharding, UV-desinfectie, geavanceerde oxidatie (AOP) en niet te vergeten membraanfiltratie worden beïnvloed door NOM of door bepaalde NOM-fracties. Tegelijkertijd ontstond de behoefte om de vaak ingewikkelde structuren van NOM beter te karakteriseren en te classificeren.

Dit rapport is een samenvatting van het NOM-gerelateerd onderzoek dat in de jaren 2004 – 2010 is uitgevoerd binnen het programma Waterbehandeling van het BTO, aangevuld met andere relevante onderzoeksresultaten.

Het NOM-onderzoek is gestart met een inventarisatie van alle commercieel beschikbare karakteriseringsmethoden voor NOM. De conclusie was dat vooral de methoden LC-OCD, FEEM en SUVA bruikbaar zijn voor praktisch onderzoek naar de interactie van NOM met relevante zuiveringstechnieken. In een verdieping is gekeken naar de bruikbaarheid van NOM-karakteriseringsmethoden voor het voorspellen van parameters die gerelateerd zijn aan biologische stabiliteit. Dit heeft geresulteerd in een eerste set van regressievergelijkingen voor de berekening van het AOC-gehalte op basis van LC-OCD en SUVA metingen. De vergelijkingen moeten nog verder worden gevalideerd maar hiervoor ontbreekt op dit moment nog de dataset.

Vervolgens is onderzoek gedaan naar de relatie tussen NOM en ultrafiltratie en de relatie tussen NOM en nanofiltratie/omgekeerde osmose. Enerzijds ging het daarbij om de vraag in hoeverre NOM of bepaalde NOM-fracties worden verwijderd met behulp van deze technologie, anderzijds is veel onderzoek gedaan naar de vervuiling van de membranen door NOM/NOM-fracties. Bij toepassing van ultrafiltratie vindt nauwelijks verwijdering van NOM plaats. Afhankelijk van het watertype en de aard van het aanwezige NOM kan er sprake zijn van een substantieel fouling probleem van UF-membranen door NOM. Een lage SUVA-waarde ($< 2 \text{ l/mg}\cdot\text{m}$) is een eerste indicatie voor problemen door NOM-vervuiling van UF-membranen. Verder is er een sterke relatie tussen de mate van NOM-fouling en de aanwezigheid van calcium- en magnesiumionen. Selectieve verwijdering van calcium- en magnesiumionen voorafgaand aan de ultrafiltratie blijkt zowel op labschaal als op semi-praktijkschaal effectief in het verminderen van de vervuilingssnelheid van de UF-membranen. Passage van NF-membranen door NOM is laag ($< 5 \%$). Dat geldt voor vrijwel alle NOM-fracties met uitzondering van polysacchariden en de hydrofobic organic carbon-fractie (HOC) in de LC-OCD analyse. Een daling van de SUVA-waarde na nanofiltratie wijst op een preferente retentie van de humusfracties in het NOM. Uit literatuurgegevens en resultaten van BTO-onderzoek is op te maken dat NOM-vervuiling bij full-scale NF- en RO-systemen nauwelijks een rol speelt.

Voor de selectieve verwijdering van NOM is veel onderzoek gedaan met gefluïdiseerde ionenwisselaars in het zogenaamde FIX-proces. Verschillende anionwisselaars zijn onderzocht op hun capaciteit voor de verwijdering van bepaalde NOM-fracties. Uit het onderzoek blijkt dat verschillende harsen verschillende NOM-fracties verwijderen, zodat de keuze van het hars af kan hangen van de nageschakelde zuivering. Bij onderzoek op productielocatie Weesperkarspel is vastgesteld dat NOM-verwijdering met FIX de looptijd van nageschakelde actieve koolfilters met een factor 10 kan verlengen. Bij toepassing van FIX voorafgaand aan nanofiltratie is vastgesteld dat biologische groei op de harsbolletjes aanleiding geeft tot biofouling op het membraan en een versnelde

drukopbouw in de membraanelementen ten opzichte van de situatie zonder voorbehandeling. Dit paradoxale resultaat is het gevolg van biologische groei op de harsbolletjes als gevolg van de adsorptie van bepaalde NOM-fracties. Hierdoor komt uit het FIX-proces biologisch afbreekbaar materiaal vrij.

Om de relatie tussen calcium en NOM beter te kunnen begrijpen is onderzoek gedaan naar een nieuwe meetmethode waarmee indirect de hoeveelheid gebonden calcium kan worden vastgesteld. Hierbij gaat het om het verschil van de calciumconcentratie gemeten via ICP-MS (totaal calcium) en de calciumconcentratie gemeten met een calcium ionselectieve elektrode/CaISE (vrij calcium). De methode blijkt betrouwbaar en biedt mogelijkheden voor betere bewaking van membraanprocessen.

Met het uitgevoerde onderzoek zijn een groot aantal onderzoeksvragen beantwoord die de basis hebben gevormd voor het NOM-onderzoek van het programma Waterbehandeling in de periode vanaf 2002. Terugkijkend kunnen de volgende omissies in de kennis worden vastgesteld:

- Verwijdering van NOM is vooral onderzocht met ionenwisseling. Kennis over verwijdering van NOM door andere technieken zoals coagulatie/sedimentatie is achtergebleven, terwijl het verwijderingseffect van die techniek juist aanvullend kan zijn op ionenwisseling (verwijdering hydrofobe fracties met hoog Mw). Meer onderzoek naar de configuratie coagulatie-sedimentatie-IEX/FIX als voorzuivering lijkt daarom wenselijk.
- Ionenwisseling is een interessante optie gebleken voor verwijdering van NOM. Er is echter relatief weinig aandacht besteed aan de optimalisatie van de regeneratie en de verwerking van het regeneraat.
- De kennis over vervuilingsmechanismen van UF is nog onvolledig. Er is wel aandacht besteed aan het effect van calcium bij de NOM-vervuiling van UF-membranen, maar het effect van NOM zelf is nog maar beperkt onderzocht. Bovendien is ook het exacte mechanisme van het 'calcium-effect' nog grotendeels onbekend.

De onderzoeksbehoefte ten aanzien van NOM kan op basis van dit rapport en de resultaten van de bijeenkomst van de expertgroep NOM op 14 december 2009 als volgt worden omschreven:

- Bijhouden van nieuwe ontwikkelingen met betrekking tot karakterisering van NOM door de vinger aan de pols te houden via literatuuronderzoek en bestaande contacten.
- De accuratesse van de piekintegratiemethode voor de bepaling van de verschillende NOM-fracties in de LC-OCD meting zou kritisch bekeken moeten worden. Vooral bij lage concentratieniveaus voor de te bepalen fracties (kleine pieken in het chromatogram) en vooral ook bij volledige afwezigheid van één of meerdere NOM-fracties in het chromatogram.
- Onderzoek naar de effecten van coagulatie-flocculatie-sedimentatie op de verwijdering van NOM en NOM-fracties. In eerste instantie moet worden geïnventariseerd welke informatie op dit gebied al beschikbaar is (bijvoorbeeld onderzoek uit Noorwegen). Vervolgens moet worden vastgesteld welke aanvullende informatie wenselijk is.
- Onderzoek naar mogelijkheden voor verdere verwerking van het regeneraat van ionenwisselingsprocessen voor NOM-verwijdering. Voor grote schaal toepassingen is dit een serieus probleem.
- Het vervuilingsgedrag van ultrafiltratiemembranen door NOM blijft een interessant onderwerp. Met de nieuwe meetstrategie voor gebonden calcium kan aanvullend onderzoek worden gedaan naar de vervuilingproblematiek van UF-membranen zodat die problemen beter kunnen worden begrepen. Diezelfde meetstrategie zou kunnen worden gebruikt voor het relateren van het percentage gebonden calcium aan bijvoorbeeld vervuilingproblemen in NF- en RO-installaties maar ook aan problemen in andere waterzuiveringsprocessen.
- Onderzoek naar de toepassing van FIX of IEX voor NOM-verwijdering als voorzuivering voor oxidatietechnieken (ozon, AOP). Voor de verbetering van de operationele eigenschappen van de nageschakelde processen gecombineerd met een verbetering in waterkwaliteit van het productwater.
- Samenvattend zijn de volgende zuiveringsconfiguraties gericht op NOM-verwijdering van belang voor vervolgonderzoek:
 - o **COAG - FLOC- SED** (als referentie)
 - o **FIX - UF** (vermindering UF vervuiling/verbetering verwijdering deeltjes/organische stoffen)

- **FIX/EIX - ozon/AOP** (vermindering bijproductvorming en verlagen energiebehoefte van de oxidatieprocessen)

Inhoud

Voorwoord	1
Samenvatting	3
Inhoud	7
1 Inleiding	9
1.1 Definitie en eigenschappen van NOM ?	9
1.2 Effecten van NOM	10
1.3 Overzicht doelstellingen NOM-onderzoek BTO	12
2 Karakterisering van NOM	15
2.1 Overzicht karakteriseringsmethoden	15
2.2 Biologische stabiliteit en NOM	17
2.3 Nieuwe ontwikkelingen en valkuilen bij NOM-karakterisering	19
3 Relatie tussen NOM en ultrafiltratie	21
3.1 Verwijdering van NOM met UF	21
3.2 Problemen door NOM bij UF	21
3.2.1 Verschillende watertypen, verschillende NOM fracties, verschillende vervuiling	21
3.2.2 Effect van hardheid en backwash water kwaliteit	22
4 Relatie tussen NOM en nanofiltratie/omgekeerde osmose	27
4.1 Verwijdering van NOM met NF en RO	27
4.2 Problemen door NOM bij NF en RO	29
5 Verwijdering van NOM met ionenwisseling	33
5.1 Ionenwisseling	33
5.2 FIX en MIEX	36
5.3 Regeneraatbehandeling	38
5.4 Andere technologie voor NOM-verwijdering	38
6 Relatie tussen calcium en NOM	41
7 Conclusies en aanbevelingen	43
7.1 Conclusies	43
7.2 Aanbevelingen voor vervolgonderzoek	45
8 Literatuur	47
8.1 BTO- en KWR-rapporten	47

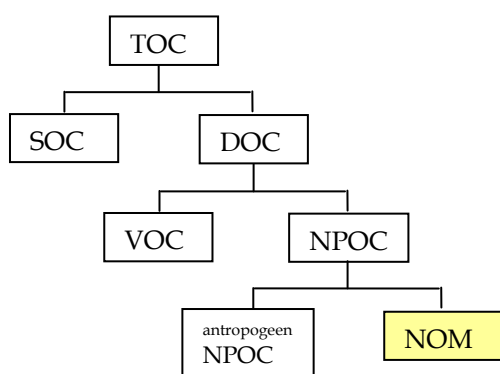
8.2	Overige referenties	48
9	Lijst met afkortingen	51
I	Overzicht karakteriseringsmethoden NOM	53

1 Inleiding

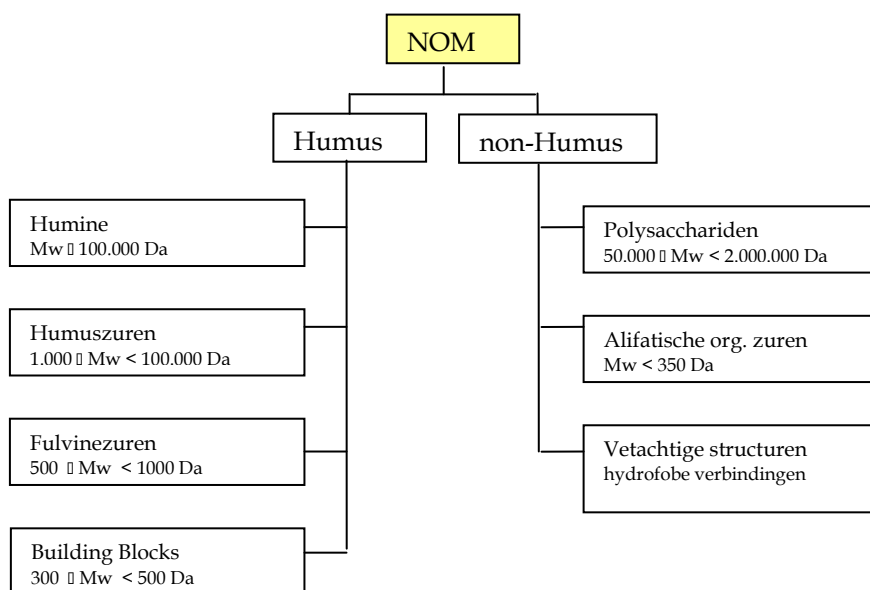
1.1 Definitie en eigenschappen van NOM ?

Natuurlijk organisch materiaal (NOM) komt wereldwijd van nature voor in water en bestaat uit een heterogeen mengsel van opgeloste organische verbindingen die sterk variëren in moleculaire structuur, molecuulgewicht en reactiviteit. In de literatuur wordt de herkomst van NOM meestal verdeeld in een allochtoon en een autochtoon deel [Amy et al., 2001]. Het autochtone deel is afkomstig van processen die zich in het water afspelen (afscheidingsproducten van bacteriën en algen), het allochtone en veruit het grootste deel is afkomstig van plantenmateriaal dat door middel van regen en ondergronds transport in water terechtkomt. Het allochtone NOM bevat verhoudingsgewijs meer aromatische groepen dan het autochtone NOM doordat planten, door hun dikkere celwand, meer aromatische verbindingen bevatten dan bijvoorbeeld algen. Het autochtone NOM is over het algemeen gemakkelijk biologisch afbreekbaar vanwege het hoge stikstofgehalte en lagere aromaticiteit [Aiken, 2001]. Organisch materiaal van vaak niet-natuurlijke herkomst dat via lozingen van afvalwaterzuiveringen in het oppervlaktewater terecht komt, waaronder bestrijdingsmiddelen en endocriene verbindingen, worden niet als NOM beschouwd. De gemiddelde NOM-concentratie in natuurlijke waterstromen wereldwijd bedraagt ongeveer 6 mg C/l. De hoogste concentratie is te vinden in de koudere klimaatzones (10 mg C/L) en de laagste in de warmere gebieden (3 mg C/L) [Eikebrokk B. et al., 2001]. Maar ook binnen Nederland is er sprake van een grote variatie van NOM-concentraties in (potentiële) bronnen voor de productie van drinkwater. Tabel 1 geeft een overzicht van typische concentratieniveaus voor NOM in verschillende typen water.

In figuur 1 is schematisch weergegeven welke fractie van het totaal organisch koolstof (TOC) in water als NOM wordt aangeduid. Deze figuur is gebaseerd op een praktische indeling met parameters waarvoor in de praktijk analysemethoden zijn gedefinieerd (operationeel bepaald). NOM kan worden gedefinieerd als opgeloste, niet vluchtige organische verbindingen met een natuurlijke herkomst. NOM kan verder worden verdeeld in humus (polair) en niet-humusachtige verbindingen (veelal apolair). Beide fracties kunnen verder worden onderverdeeld zoals weergegeven in figuur 2. Hierbij bestaat de fractie Building Blocks waarschijnlijk uit verouderings- en oxidatieproducten van humus- en fulvinezuren. De hier gepresenteerde indeling heeft een algemeen karakter, waarbij moet worden opgemerkt dat de verschillende NOM-karakteriseringsmethoden (zie paragraaf 2.1) vaak afwijkende indelingen gebruiken.



*Figuur 1 Positionering van NOM binnen het totaal organisch stofgehalte (TOC) van water
(toelichting: SOC = suspended organic carbon = deeltjes organisch materiaal; DOC = dissolved organic carbon = opgelost organische verbindingen; VOC = volatile organic carbon = vluchtige organische verbindingen, NPOC = non-purgeable organic carbon = niet vluchtige opgeloste organische verbindingen; antropogeen = van menselijke herkomst = verontreinigingen)*



Figuur 2 Verdeling van NOM in humus en niet-humusachtige fracties

NOM als zodanig is niet schadelijk voor de mens. De humus- en fulvinezuren veroorzaken een geelkleuring van het water en beïnvloeden soms de smaak en geur van het water. Hierdoor kan de aanwezigheid van NOM in (drink)water de esthetische waarde van het water verlagen, wat soms reden is voor een waterleidingbedrijf om NOM te verwijderen.

Naast de esthetische aspecten van NOM zijn de invloed die NOM of bepaalde NOM-fracties kunnen hebben op de effectiviteit van een groot aantal waterzuiveringsprocessen, de biologische stabiliteit van drinkwater en de vorming van bijproducten bij de desinfectie van belang (zie paragraaf 1.2). Hierdoor is de noodzaak ontstaan om NOM als verzamelparameters beter te karakteriseren, om specifiek onderzoek te doen naar de effecten van NOM-fracties op een aantal zuiveringsprocessen en om onderzoek te doen naar de mogelijkheden voor verwijdering van NOM of bepaalde fracties van NOM. Hierin schuilt de essentie van het BTO-onderzoek dat op het gebied van NOM in de afgelopen 6 jaar is uitgevoerd (zie paragraaf 1.3).

Tabel 1 Concentratie NOM in verschillende typen water

type water	concentratie NOM in mg C/l
diep grondwater	0,5 - 2
rivierwater	< 10
meren	< 10
veengebieden	< 50
zeewater	0,5 - 6

1.2 Effecten van NOM

Zoals in de vorige paragraaf beschreven kan NOM door beïnvloeding van de geur, smaak en kleur van het water direct invloed hebben op de waterkwaliteit. Daarnaast kunnen vooral de lichtere fracties van NOM maar bijvoorbeeld ook de polysacchariden als zware fractie van invloed zijn op de biologische stabiliteit van water en nagroei veroorzaken in het distributienet. Dit effect ontstaat als verbindingen die

deel uitmaken van NOM door micro-organismen kunnen worden gebruikt als substraat. In dat geval maken deze NOM-verbindingen deel uit van het assimileerbaar organisch koolstof.

In de literatuur zijn veel negatieve effecten van NOM op zuiveringsprocessen beschreven. Hier volgt een opsomming met toelichting zonder de pretentie dat dit overzicht compleet is.

- *Desinfectie met vrij chloor.* Humuszuren gelden als precursors voor de vorming van trihalomethanen en AOX bij de toepassing van desinfectie met chloor [Rook, 1976]. De structuur van de organische verbindingen is in dat geval van essentieel belang voor de vorming van desinfectiebijproducten. Door hydroxyl- of aminogroepen geactiveerde aromatische elementen in de molecuulstructuur zijn de favoriete posities voor reactie met chloor. Chlooradditie aan de aromatische ring zorgt daarbij voor een afname van de UV-absorptie van het water (afname SUVA), vervolgens wordt de ring opgebroken en leiden verdere oxidatie- en hydrolyse-acties tot vorming van trihalomethanen uit getrichloreerde acetylresten [Glauner, 2003]. Vooral humusverbindingen bezitten een hoge THM- en AOX-vormingspotentiaal. Door de ongewenste oxidatiereacties van vrij chloor met humusverbindingen neemt bovendien het chloorverbruik toe. Deze ongewenste effecten vormen de belangrijkste reden waarom in Nederland bij de drinkwaterproductie en -distributie geen chloor meer wordt toegepast.
- *Actieve koolfiltratie.* De effectiviteit en looptijd van actieve kool voor de verwijdering van doelverbindingen neemt sterk af door preferente adsorptie van NOM [Kornegay, 2000]. Bovendien is NOM verantwoordelijk voor de verstopping van macroporiën. Beide aspecten leiden uiteindelijk tot een verhoogde regeneratiefrequentie en als gevolg daarvan een toename van de exploitatiekosten.
- *Coagulatie/flocculatie.* Door de complexering van NOM met de ijzer- en aluminiumzouten die als coagulant worden toegepast, moet vaak meer coagulant worden gedoseerd om het coagulatieproces voldoende effectief te maken. Door coagulatie/flocculatie zal overigens ook een deel van het NOM worden verwijderd (als gewenst effect). Dat geldt in het bijzonder voor de humusfractie. Dit leidt wel tot de vorming van meer slib tijdens het coagulatie/flocculatie-proces.
- *Ontharding.* Door complexering van NOM met calcium en magnesium en door adsorptie van NOM aan calcietskristallen verloopt de ontharding minder goed. De effectiviteit van de ontharding neemt af met een toenemende concentratie van de hydrofiele organische fractie van NOM. Juist deze fractie concurreert met carbonaationen om de binding aan calcium [Chi-Wang Li, 2005]. Daarnaast is er een interactie tussen de hydrofobe fractie van NOM met een hoog moleculair gewicht en de groeiende calcietskristallen waardoor de kristalgroei wordt belemmerd [Yi-Pin Lin, 2005]. Overigens zal de remming van de kristalvorming ook optreden in de warmwaterapparatuur bij de klant zodat ongewenste afzettingen van kalksteen in het distributienet minder snel optreden.
- *Ontijzering.* Onderzoek van KWR uit 1999 heeft aangetoond dat door complexering van NOM aan tweewaardig ijzer in anaeroob grondwater de ontijzering van het grondwater (na beluchting) wordt verstoord waardoor deze onvolledig is [Joost Kappelhof, 1999].
- *UV-desinfectie.* Een deel van het UV-licht zal door die fracties van het NOM die bepalend zijn voor de kleur van het water worden geabsorbeerd zodat de desinfectie minder effectief is.
- *Oxidatie/AOP.* Door nevenreacties van een oxidatiemiddel zoals ozon met NOM neemt het verbruik van het oxidatiemiddel toe waardoor de efficiëntie van het proces wordt verminderd. Bovendien geeft de oxidatie van NOM aanleiding tot de vorming van ongewenste bijproducten in de vorm van AOC waardoor de biologische stabiliteit van het water afneemt. Bij UV/H₂O₂ als advanced oxidation process (AOP) wordt door de absorptie van UV-licht het waterstofperoxide gesplitst in hydroxylradicalen. Omdat NOM in hetzelfde golflengtegebied absorbeert als waterstofperoxide wordt dit proces verstoord waardoor de opbrengst van radicalen wordt verminderd.
- *Membraanfiltratie algemeen.* Aanwezigheid van bepaalde NOM-fracties leidt tot verhoogde vervuilingssnelheid en blijvende vervuiling van membraanfiltratie elementen [Kornegay, 2005]. Naast een verhoogde kans op biofouling kan het hierbij ook gaan om directe adsorptieve NOM-vervuiling.
- *Nanofiltratie (NF) en omgekeerde osmose (RO).* Bij deze twee membraantechnieken waarbij de scheiding is gebaseerd op een oplos/diffusie mechanisme kunnen door adsorptie van NOM op het membraanoppervlak de oppervlakte-eigenschappen veranderen, die belangrijk zijn voor het "normale" scheidingsgedrag. Dit kan zowel een negatief als positief effect hebben op bijvoorbeeld de verwijdering van pesticiden.

Uit dit overzicht blijkt dat NOM allerlei zuiveringsprocessen negatief kan beïnvloeden. Overigens mag worden aangenomen dat het telkens slechts een bepaalde fractie van het NOM is die het omschreven effect veroorzaakt. Voor veel zuiveringsprocessen is niet bekend welke NOM-fracties verantwoordelijk zijn voor de ongewenste interactie.

Naast de effecten op verschillende zuiveringsprocessen kan NOM complexen vormen met zware metalen en organische microverontreinigingen zoals Cu, Pb, Hg, PCB, DDT, PAK's etc. [Kördel W. et al., 1997] Bij consumptie zullen deze stoffen in het zure milieu van het spijsverteringsstelsel gemakkelijk uit het NOM worden verdreven en door het lichaam worden opgenomen. [Workshop 2001, p. 45].

1.3 Overzicht doelstellingen NOM-onderzoek BTO

De in de vorige paragraaf beschreven effecten op waterzuiveringsprocessen en waterkwaliteit (direct of indirect) verklaren waarom NOM een belangrijke rol speelt bij verschillende onderzoekstrajecten in de drinkwaterbereiding en -distributie. Bij het bereiken van de kwaliteitsdoelen Q21, bij toepassing van membraanfiltratie, bij onderzoek naar biologische stabiliteit van drinkwater, bij onderzoek naar de condities voor de groei van *Legionella* tot en met onderzoek naar effecten tijdens de distributie van drinkwater: NOM is een constante factor in het BTO-onderzoek.

In deze paragraaf is een overzicht gegeven van de onderzoeksvragen die de basis hebben gevormd voor het NOM-onderzoek binnen het programma Waterbehandeling in de afgelopen jaren. Dit overzicht vormt de leidraad voor de samenvatting van de onderzoeksresultaten in dit rapport.

UF + NOM (CVO 8 juli 2002 projectvoorstel UF-NOM)

1. Welke karakteriseringsmethoden voor NOM zijn beschikbaar? In hoeverre kunnen die worden gebruikt om een verband te leggen tussen de aard van NOM en vervuilingsproblemen bij ultrafiltratie (UF)?
2. Kan met behulp van UF-experimenten op kleine schaal (ontwikkeling mini-UF) een verband worden gelegd tussen de aard van NOM en vervuilingsproblemen bij UF?

UF + NOM (PBC WBH 06-03 projectplan UF-NOM)

3. Welke fracties van NOM veroorzaken de vervuiling op UF membranen en is het mogelijk die fracties selectief te verwijderen?
4. Welke rol spelen kationen (Ca, Mg) bij de vervuiling van UF-membranen en wat is het effect van de concentratie kationen?

Verwijdering van NOM (projecthandvest CvO 06-01-05 D)

5. In welke mate wordt NOM verwijderd door zuiveringsprocessen?
6. In hoeverre leidt dit tot een verbetering van de biologische stabiliteit?
7. Is optimalisatie van de NOM-verwijderingen in de diverse zuiveringsprocessen mogelijk?
8. Welke aanvullende zuiveringsprocessen zijn nodig?
9. Wat is de invloed van NOM-complexen op de verwijdering van NOM?
10. Leidt NOM-verwijdering tot een verbetering van de esthetische parameters geur en kleur?

In het *projecthandvest CvO 06-01-05 E* zijn deze onderzoeksvragen toegespitst op innovatieve ionenwisselingstechnologie (IX-technologie zoals IEX en FIX) in combinatie met opwerking van het regeneraat met nanofiltratie (NF). Door bepaalde fracties van NOM aan het begin van de waterzuivering te verwijderen, is de gedachte dat alle downstream waterzuiveringsprocessen minder problemen van NOM ondervinden.

Effecten van NOM op UF en NF (projecthandvest CvO 06-01-05 D)

11. Op welke wijze heeft NOM een invloed op verschillende zuiveringsprocessen?
12. Welke invloed heeft NOM op de wijze van bedrijfsvoering van de processen?
13. Welke NOM fractie heeft een invloed op welk type zuiveringsproces?
14. Wat is de invloed van NOM-complexen op verschillende zuiveringsprocessen?

15. Op welke wijze kunnen we (negatieve) invloed van NOM op zuiveringsprocessen minimaliseren ?
16. Welke verbeteringen zijn mogelijk met aanvullende of alternatieve zuiveringstechnologie ?

In het *projecthandvest CvO 06-01-05 E* zijn deze onderzoeksvragen toegespitst op de effecten van NOM op ultra- en nanofiltratiemembranen (UF en NF).

Karakterisering NOM en relatie met biologische stabiliteit (projecthandvest CvO 06-01-05 D)

17. Wat is de meest geschikte meetmethode om NOM en NOM fracties te karakteriseren, eventueel afhankelijk van het zuiveringsproces?
18. Wat is de relatie tussen NOM (fracties) en biologische stabiliteit en welke meetmethoden geven het meeste inzicht in die relatie?
19. Wat is de variatie van NOM en biologische stabiliteit in de tijd en plaats, gezien seizoensvariaties en locatie specifieke NOM (fracties) ?

In het *Projecthandvest CvO 06-01-05 F* zijn deze onderzoeksvragen verder geconcretiseerd. Ten eerste wordt hier gesteld dat een inventarisatie van verschillende NOM karakteriseringstechnieken reeds is gemaakt binnen het project Q21 (zie onderzoeksvraag 1). Enkele veel gebruikte karakteriseringsmethoden zijn LC-OCD (of SEC-DOC), FEEM en SUVA. Deze karakteriseringsmethoden zullen in ieder geval worden gebruikt bij het beantwoorden van de onderzoeksvragen, aangevuld met een relatief nieuwe NOM karakteriseringstechniek: FFF (flow field fractionation).

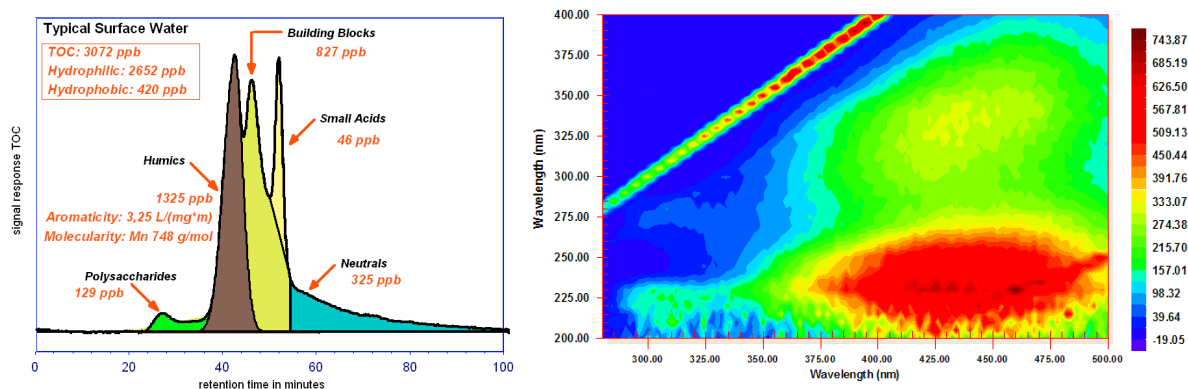
De belangrijkste onderdelen van het binnen het BTO uitgevoerde NOM-onderzoek zijn:

- Karakterisering van NOM (hoofdstuk 2).
- Relatie tussen NOM en ultrafiltratie (hoofdstuk 3).
- Relatie tussen NOM en nanofiltratie/omgekeerde osmose (hoofdstuk 4).
- Verwijdering van NOM met ionenwisseling (hoofdstuk 5).
- Relatie tussen calcium en NOM (hoofdstuk 6).

2 Karakterisering van NOM

2.1 Overzicht karakteriseringsmethoden

In januari 2005 is in het kader van het BTO een rapport opgeleverd met een overzicht en beschrijving van alle beschikbare karakteriseringsmethoden voor NOM [Siegers, 2005]. Het rapport beschrijft in detail per methode (de waarde van) het verkregen resultaat, de voor- en nadelen en de kosten per bepaling. In het rapport is een onderscheid gemaakt tussen fractioneringsmethoden (MF, SEC, FFF, GC-MS, XAD), spectrometrische methoden (SUVA, NMR, IR, Fluorescence), directe analytische methoden (TOC, SOA) en biologische methoden (AOC, BDOC). Voor een toelichting op de afkortingen wordt verwezen naar de lijst in hoofdstuk 9. De samenvattende tabel uit het onderzoek is opgenomen in bijlage I. Naar Size Exclusion Chromatography (SEC) aangevuld met een detector voor organische koolstof (SEC-OCD) wordt vaak verwezen met de commercieel beschikbare naam LC-OCD. De fluorescentiemethode (Fluorescence in bijlage I) heeft zich in de afgelopen jaren ontwikkeld tot Fluorescence excitation emission matrix, afgekort FEEM.



Figuur 3 Karakteristieke weergaven van de resultaten van een LC-OCD (links) en een FEEM meting (rechts)

Uit het gebruik van NOM-karakteriseringsmethoden in diverse onderzoeken naar de invloed van NOM-fracties op zuiveringsprocessen blijkt dat de methoden LC-OCD, FFF, FEEM en SUVA het meest waardevol zijn. Zo is door KWR in 2005 een onderzoek gedaan naar de inzetmogelijkheden van NOM-karakteriseringsmethoden bij de zuiveringsprocessen van PWN en WLB (het huidige Waternet) [Beerendonk, 2005]. In overleg met beide opdrachtgevers en Het Waterlaboratorium (HWL) is een multi-criteria-analyse uitgevoerd op basis waarvan een selectie is gemaakt van de meest geschikte karakteriseringsmethoden voor het bewaken, besturen en optimaliseren van de zuiveringsprocessen en de waterkwaliteit. Belangrijkste beoordelingscriteria waren de reproduceerbaarheid van de resultaten, de analysegrens, de mate van kwantificering van NOM-fracties en de eis dat NOM (concentratie en karakter) niet wordt beïnvloed door de methode. Op basis van deze analyse aangevuld met literatuuronderzoek zijn de volgende fractioneringsmethoden geselecteerd: LC-OCD, MF en FFF. Vervolgens is vastgesteld dat voor het bepalen van de rol van NOM in de verschillende zuiveringsprocessen vooral de karakterisering van de verschillende NOM-fracties nuttig is. Omdat per zuiveringsproces een andere karakteriseringsmethode de voorkeur kan hebben, is geconcludeerd dat standaardisatie van de NOM-karakterisering met één methode niet mogelijk is. De aanbeveling luidde dan ook om ten minste één maar bij voorkeur meerdere methoden te implementeren bij Nederlandse waterlaboratoria. Uit een recente publicatie blijkt dat HWL als eerste een NOM-analyse in Nederland heeft geïntroduceerd. Deze analyse wordt uitgevoerd volgens NEN-EN ISO 17025 en komt overeen met de LC-OCD methode waarbij via gelpermeatiechromatografie een scheiding van de NOM-fracties tot stand wordt gebracht waarna de fracties met een DOC-detector wordt gedetecteerd [Kroesbergen, 2009].

In een AwwaRF/EPA-studie naar NOM-fouling van lage druk membraansystemen is onder andere gebruik gemaakt van LC-OCD, FEEM en SUVA [Lozier *et al*, 2008]. Toepassing van LC-OCD bleek een waardevolle tool in die studie omdat juist die methode inzicht geeft in de fractie polysacchariden (PS) en de fractie humuszuren (HZ). Dat zijn twee NOM-fracties die een belangrijke rol spelen bij de vervuiling van UF-membranen. Met LC-OCD is men in staat om relatief snel de NOM-vervuilingspotentie van een watertype (voor UF) en bovendien de effectiviteit van waterbehandelingstechnieken voor NOM-verwijdering vast te stellen. De onderzoekers voorspellen dat de LC-OCD methode zich in de komende tien jaar sterk zal ontwikkelen en uiteindelijk algemeen zal worden toegepast door zowel commerciële als onderzoekslaboratoria. FEEM wordt, op grond van de spectrofotometrische basis van de techniek, vooral gezien als een tool die zich zal ontwikkelen tot een online techniek voor procescontrole. SUVA ten slotte wordt in dit onderzoek beschouwd als een eerste waarschuwingstool voor de vervuilingspotentie van een bepaald watertype voor UF-membranen. SUVA is de ratio van de UV-absorptie bij 254 nm en het DOC-gehalte van het water en geeft daarmee een indicatie voor het aandeel van de humus-fractie in NOM of in feite het aromatisch karakter van NOM ($SUVA > 4 \text{ l/mg}\cdot\text{m}$ wijst op een groot aandeel humus/aromaticiteit; $SUVA < 2$ wijst op een laag aandeel humus/aromaticiteit). Een lage SUVA-waarde voor een bepaald watertype wijst mogelijk op een hoge vervuilingspotentie van UF-membranen.

De karakteriseringsmethoden SUVA, FEEM en LC-OCD zijn succesvol toegepast voor de karakterisering van NOM in de zuiveringsstraten van de productielocaties Loenderveen en Weesperkarspel van Waternet [Bagthoth, 2008]. De onderzoekers stellen vast dat FEEM en LC-OCD in staat zijn om NOM-fracties te identificeren die van belang zijn in een drinkwatersysteem zonder desinfectieresidu waar biologisch afbreekbare componenten van NOM nagroei kunnen veroorzaken in het distributienet. FEEM bleek vooral van belang voor het vaststellen van de reductie van humusachtige en eiwitachtige bestanddelen van NOM tijdens de zuivering. Met de LC-OCD methode kon het verloop van vijf NOM-fracties door de zuivering worden gevolgd waaronder de meer biologisch afbreekbare fracties zoals polysacchariden en de alifatische organisch zuren. Hierdoor ontstaat inzicht in de verwijdering en vorming van NOM-fracties in de verschillende zuiveringsstappen. Daarbij moet wel een kanttekening worden gemaakt. Bij de LC-OCD methode worden de concentraties van de verschillende NOM-fracties uit het chromatogram berekend met behulp van een (piek)integratiemethode. Het vermoeden bestaat dat deze integratiemethode wordt verstoord als door toepassing van een bepaalde zuiveringstechnologie een specifieke NOM-fractie uit het water en daarmee uit het chromatogram wordt verwijderd (zie beschrijving onderzoeksresultaten in paragraaf 4.1).

Een stap verder is het toepassen van NOM-karakteriseringsmethoden als onderdeel van karakteriseringstechnieken voor de vervuiling van NF en RO-membranen [Paloc, 2006]. Dit onderzoek richtte zich op het vaststellen van de aard van NOM-vervuiling in monsters afkomstig van het membraanoppervlak die tijdens autopsie met behulp van extractietechnieken waren verkregen. NOM-vervuiling in NF- en RO-membranen bij de drinkwaterbereiding is een belangrijk probleem (zie hoofdstuk 4). Als door autopsie en analyse de aard van de NOM-vervuiling op het membraan kan worden vastgesteld, kunnen wellicht praktische maatregelen worden genomen om de vervuiling te voorkomen. In het onderzoek zijn verschillende extractie-oplossingen gebruikt zoals zuren en basen met en zonder EDTA. Daarnaast is ultrasoon geluid toegepast om de vervuiling los te krijgen van het membraanoppervlak (sonicatie). De op die wijze verkregen extracten zijn geanalyseerd op DOC en gekarakteriseerd met de SUVA-, LC-OCD en FEEM-methode. Uit het onderzoek bleek dat de extractiemethoden selectief zijn voor bepaalde NOM-fracties en bovendien waren de extracties niet reproduceerbaar. Door toepassing van de NOM-karakteriseringsmethoden kon wel worden vastgesteld dat extractie met basen voornamelijk laagmoleculaire bestanddelen losmaakt, terwijl extractie met sonicatie juist de hoogmoleculaire bestanddelen verwijdert, zoals biopolymeren en humusachtige verbindingen. De conclusie luidt dat bij een autopsie de NOM-vervuiling van membranen verwijderd kan worden door extractie en kan worden gekarakteriseerd met NOM-karakteriseringsmethoden. De interpretatie van de resultaten is echter lastig en bovendien is het effect van de extractie op de NOM-fracties nog onbekend. De methode moet dus nog verder worden ontwikkeld. [Noot: door voortschrijdend inzicht wordt ondertussen genuanceerder tegen de hier beschreven conclusie aangekeken. Door extractie en sonicatie wordt namelijk een suspensie verkregen terwijl het bijvoorbeeld bij de LC-OCD methode altijd gaat om de bepaling opgeloste stoffen na filtratie over $0,45 \mu\text{m}$].

2.2 Biologische stabiliteit en NOM

Omdat in Nederland geen gebruik wordt gemaakt van desinfectiemiddelen bij de distributie van drinkwater, is het streven naar biologische stabiliteit van drinkwater vóór distributie een essentieel onderdeel van de kwaliteitsdoelstellingen. Voor een klein deel bestaat NOM uit biologisch afbreekbare organische verbindingen. Vaak zijn die verbindingen al in de bron aanwezig als NOM-fractie (bijvoorbeeld bepaalde polysacchariden of alifatische organische zuren), soms ontstaan ze bij oxidatiereacties tijdens de drinkwaterbereiding zoals bij de toepassing van ozon.

Biologische stabiliteit van drinkwater wordt uitgedrukt in de microbiologische groeipotentie van het water, en wordt in de praktijk gemeten met behulp van bio-assays zoals de bepaling van het AOC-gehalte (assimilable organic carbon; bepaling met Nox- en P17-bacteriestammen) en de bepaling van de Biofilmvormingssnelheid (BVS of BFR; biofilm formation rate).

De hier geschetste relatie tussen NOM en biologische stabiliteit doet vermoeden dat er ook een relatie bestaat tussen de NOM-karakteriseringsmethoden en de bioassays voor het vaststellen van de biologische stabiliteit. Dit onderwerp is bediscussieerd in een BTO-workshop die in 2006 is gehouden in het Waterhuis in Nieuwegein [Siegers, 2006]. De volgende vragen, met oplopend ambitieniveau, zijn in de workshop aan de orde gekomen:

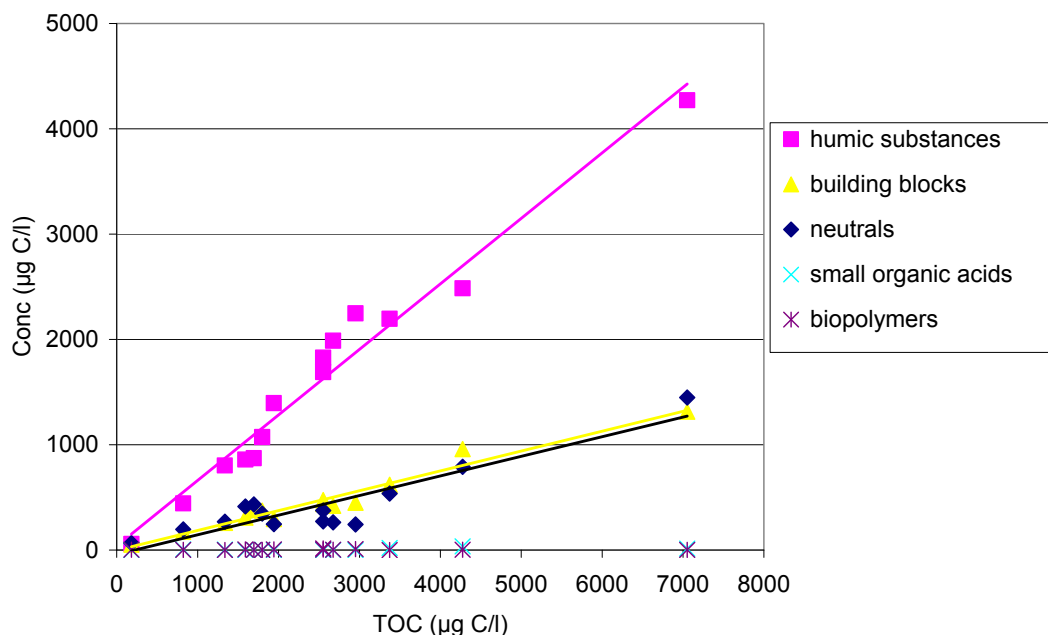
1. Geven NOM-karakteriseringsmethoden informatie over factoren die bijdragen aan de biologische stabiliteit van drinkwater?
2. Wat kunnen NOM-karakteriseringsmethoden toevoegen aan de klassieke bio-assays en hoe zijn die methoden aan elkaar gerelateerd?
3. Kunnen NOM-karakteriseringsmethoden worden gebruikt voor het voorspellen van de biologische stabiliteit?

De resultaten cq. aanbevelingen van de workshop kunnen als volgt worden samengevat:

- Een combinatie van NOM-karakteriseringsmethoden en bio-assays voor biologische stabiliteit is de meest geschikte manier om biologische stabiliteit te onderzoeken.
- Voer op meerdere drinkwaterproductielocaties de bepaling van de Biofilmvormingssnelheid (BVS) uit in combinatie met LC-OCD en FEEM om op die manier de onderlinge relatie te onderzoeken.
- Focus in de toekomst op de eerste twee ambitieniveaus aangezien het derde niveau te ambitieus is.
- Stel vast of LC-OCD en FEEM als NOM-karakteriseringsmethoden bruikbaar zijn voor de bepaling van biologisch afbreekbare NOM-fracties.
- Onderzoek of de AOC-bepaling uitgebreid kan worden met bacteriestammen die in staat zijn om aanvullende biologisch afbreekbare NOM-fracties in de bepaling mee te nemen.
- Stel vast of de bepaling van het BDOC-gehalte (Biodegradable Organic Carbon), die veel wordt toegepast voor de karakterisering van afvalwaterstromen, in combinatie met LC-OCD en FEEM informatie oplevert over de totale biologische afbreekbaarheid van het in water aanwezige NOM.

De aanbevelingen van deze workshop zijn aanleiding geweest voor een uitgebreid BTO-onderzoek in 2009 waarin de relatie tussen de bioassays AOC en BVS enerzijds en de NOM-karakteriseringsmethoden LC-OCD en FEEM anderzijds is onderzocht uitgaande van beschikbare data voor drinkwater, ruw water en proceswater uit 2007 [Siegers, 2009]. Met statistische methoden is onderzocht in hoeverre de resultaten van de NOM-karakteriseringsmethoden een voorspellende waarde hebben voor de biologische stabiliteit.

Uit het onderzoek blijkt dat NOM in Nederlands drinkwater voornamelijk bestaat uit humuszuren en fulvinezuren (60 %), uit building blocks en neutrale stoffen met een laag molecuulgewicht (tot 15 %) en uit hydrofobe verbindingen (tot 5 %). De verdeling van deze componenten blijkt onafhankelijk van het TOC-gehalte van het drinkwater en onafhankelijk van de bron (zie figuur 4). Polysacchariden (biopolymeren) en alifatische organische zuren (low M_w organic acids) zijn weliswaar aangetroffen, maar in concentraties rond of onder de detectielimiet van 10 µg/l. Overigens worden deze componenten wel aangetroffen in de drinkwaterbronnen, vooral in oppervlaktewater.



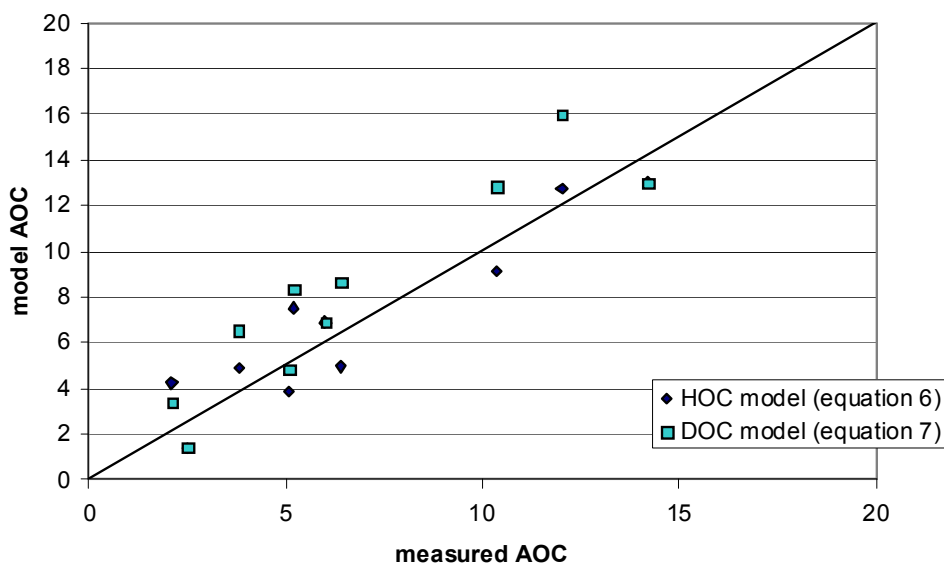
Figuur 4: Concentraties van LC-OCD fracties ten opzichte van TOC in drinkwater uit grondwater- en oppervlaktewaterbronnen [Siegers;2009]

Verder blijkt er in algemene zin een goede correlatie te bestaan tussen de resultaten van de LC-OCD en FEEM methoden. Anders is dat voor de vergelijking van LC-OCD/FEEM met BVS/AOC bij verschillende watertypes. Hiervoor is met de verschillende statistische methoden geen correlatie vastgesteld. Bij de meervoudige regressie analyse voor alleen de drinkwatermonsters kon echter wel een correlatie worden gevonden tussen de LC-OCD/FEEM-resultaten en de AOC-bepaling. De analyse resulteerde in drie regressievergelijkingen die kunnen worden gebruikt voor het voorspellen van de AOC-waarden van drinkwater (zie tabel 2). Eén van de vergelijkingen (vergelijking 2 in tabel 2) is bijzonder interessant omdat die de mogelijkheid biedt om het AOC-gehalte te berekenen op basis van relatief eenvoudige metingen zoals UV-absorptie en DOC-concentratie, waarbij het molecuulgewicht van humuszuren in drinkwater (MW-factor) als constante wordt aangenomen. De modellen zijn gebaseerd op relatief weinig data en moeten om die reden nog worden gevalideerd met meer onafhankelijke data alvorens ze mogen worden toegepast in de praktijk.

Tabel 2: Regressievergelijkingen voor de berekening van AOC op basis van resultaten van de LC-OCD bepalingen SUVA-meting [Siegers;2009].

	Vergelijking	R ²	N	naam in referentie
1	$[AOC] = 0.014 [HOC] + 0.018 [MW] - 3.922 [SUVA] - 0.167$	0.867	10	Equation 6
2	$[AOC] = 0.002 [DOC] + 0.015 [MW] - 4.088 [SUVA] + 1.002$	0.869	10	Equation 7
3	$[Nox] = 0.002 [HS] + 0.014 [MW] - 3.109 [SUVA] - 1.406$	0.761	12	Equation 8

AOC and Nox in µg C-acetate/l; DOC, HOC and HS in µg C/l SUVA in l*(mg*m)⁻¹; MW van humuszuren in g/mol



Figuur 5: Vergelijking van gemeten en berekende AOC-waarden op grond van twee regressievergelijkingen [Siegers;2009].

2.3 Nieuwe ontwikkelingen en valkuilen bij NOM-karakterisering

Uit het overzicht in dit hoofdstuk blijkt dat er veel ontwikkelingen zijn geweest op het gebied van NOM-karakterisering. Maar de ontwikkelingen gaan verder en in de nabije toekomst zullen bestaande methoden verder worden geoptimaliseerd en nieuwe methoden worden ontwikkeld. Een goed voorbeeld van een nieuwe ontwikkeling is de Polarity Rapid Assessment Method (PRAM), een snelle methode waarmee de polariteit van NOM-fracties kan worden onderzocht [Rosario-Ortiz, 2004]. Er is dus alle reden om de ontwikkelingen op het gebied van NOM-karakterisering te blijven volgen.

Met de veelheid aan bestaande methoden en nieuwe methoden moet tegelijkertijd worden gewaakt voor een aantal mogelijke valkuilen bij NOM-karakterisering:

- Leg (om reden van kosten) niet teveel beperkingen op in het gebruik van verschillende methoden naast elkaar. Veel methoden zijn complementair.
- Stap tijdens een onderzoek niet over op een andere methode of een ander laboratorium.
- Pas op met het rechte reeks vergelijken van NOM-fracties uit verschillende karakteriseringmethoden.
- Wees alert met het rechtstreeks vergelijken van resultaten van een NOM-karakteriseringsmethode afkomstig van verschillende laboratoria (ringonderzoeken vinden op dit moment nog niet plaats).
- Waak voor 'over-interpretatie' van resultaten en bevestig een resultaat zo nodig met een andere methode.

3 Relatie tussen NOM en ultrafiltratie

3.1 Verwijdering van NOM met UF

In het kader van het BTO-project “Q21-water” is de technische haalbaarheid van Q21-kwaliteit voor drinkwater uit anoxisch grondwater onderzocht op de productielocatie Spannenburg van Vitens [Beerendonk et al., 2006]. Het concept Q21-water is gedefinieerd als een concept waarbij de totale drinkwatervoorziening van bron tot tap zodanig robuust is, dat de drinkwaterkwaliteit onder alle omstandigheden gewaarborgd is en dat die door de klant wordt ervaren als onberispelijk. Bij het bereiken van die doelstelling spelen meerdere aspecten een rol waaronder de mogelijke inzet van membraanfiltratie voor het realiseren van een kwaliteitsverbetering. De locatie Spannenburg is in dat opzicht interessant vanwege het hoge gehalte NOM in het grondwater dat als bron wordt gebruikt en de nagroeiproblemen in het voorzieningsgebied die daar mede het gevolg van zijn. Kan NOM of kunnen bepaalde NOM-fracties met behulp van UF worden verwijderd? De in het rapport gepresenteerde literatuurgegevens wijzen op een slechte verwijdering van NOM door UF (-1 % op basis van DOC; 5 % op basis van UV-extinctie en 19 % op basis van kleur). Die verwijdering kan worden verbeterd door vooraf coagulatie toe te passen. Het type membraan speelt dan vervolgens ook nog een rol. Bij UF-membranen met een lage Mw cut-off (< 20 kDa) worden retenties gevonden van 30 – 50 % op basis van DOC en bij membranen met grotere Mw cut-off waarden van 50 – 200 kDa worden geringere retenties waargenomen van circa 20 %. Het onderzoek met UF (X-flow UFC M5; MWCO 200 kDa) op het reine water van productiebedrijf Spannenburg bevestigde dat de techniek nauwelijks verwijdering van NOM bewerkstelligt. Door toepassing van LC-OCD kon wel een significante verwijdering van bepaalde fracties (deeltjes of POC en hydrofobe organische fractie of HOC) worden aangetoond, maar omdat het relatief kleine fracties betreft, is het effect van UF op het totale gehalte NOM niet meetbaar. Conform de verwachting is in een ander deelonderzoek aangetoond dat UF nauwelijks effect heeft op de DOC- en AOC-gehalten van het water.

3.2 Problemen door NOM bij UF

3.2.1 *Verschillende watertypen, verschillende NOM fracties, verschillende vervuiling*

In het hierboven beschreven onderzoek op pb Spannenburg is vastgesteld dat de UF-membranen nauwelijks vervuilen tijdens 8 maanden onderzoek, ondanks de hoge DOC-concentraties in het influent. Als verklaring is genoemd dat het water een zuurgraad heeft boven pH 6,5 waardoor de negatief geladen organische NOM-fractie grotendeels wordt afgestoten door het eveneens negatief geladen membraan.

Toch is er bij andere watertypen sprake van een substantieel fouling probleem dat wordt veroorzaakt door NOM zoals blijkt uit een omvangrijk AwwaRF/USEPA-project [Lozier, 2008]. Die watertypen zijn bijvoorbeeld gebaseerd op ruw oppervlaktewater, waarbij afhankelijk van de oorsprong van het aanwezige NOM de volgende classificatie kan worden gemaakt:

1. oppervlaktewater met NOM vooral afkomstig van algenbloei (intracellulaire en extracellulaire organisch materiaal en celfragmenten; zogenaamd autochtoon NOM);
2. oppervlaktewater met NOM vooral afkomstig van plantaardige bronnen (bijvoorbeeld bladeren en andere organisch afval die vooral leiden tot humusverbindingen; zogenaamd allochtoon NOM);
3. oppervlaktewater (of RWZI-effluenten) met NOM vooral afkomstig uit biologische processen in rioolwaterzuiveringen.

Uit de AwwaRF/USEPA-studie blijkt dat vooral de eerst- en laatstgenoemde watertypen fouling veroorzaken van UF-membranen. Dat is het gevolg van het relatief hoog gehalte aan polysacchariden en

eiwitachtige verbindingen als onderdeel van NOM. Hoewel in absolute zin deze fractie meestal minder dan 10 % van het NOM uitmaakt. Beide watertypen onderscheiden zich verder door relatief lage SUVA-waarden ten opzichte van watertypen met veel humus- en fulvinezuren. Een lage SUVA-waarde ($< 2 \text{ l/mg}\cdot\text{m}$) kan in dat verband worden beschouwd als een eerste indicatie voor vervuilingsproblemen bij toepassing van UF. Overigens kunnen ook humusverbindingen vervuiling van UF-membranen veroorzaken, maar dat is alleen significant bij hoge concentraties NOM en/of de aanwezigheid van hoge concentraties calcium. In algemene zin stellen de onderzoekers vast dat bij vervuiling van UF-membranen de *aard* van het aanwezige NOM belangrijker is dan de *hoeveelheid*.

Naast het watertype zijn ook de membraaneigenschappen van belang bij het ontstaan van NOM-vervuiling. Het AwwaRF-rapport stelt vast dat een hogere oppervlaktelading van het membraan en een kleinere contacthoek van water op het membraanoppervlak (hydrofiel karakter) in dat opzicht gunstige eigenschappen zijn.

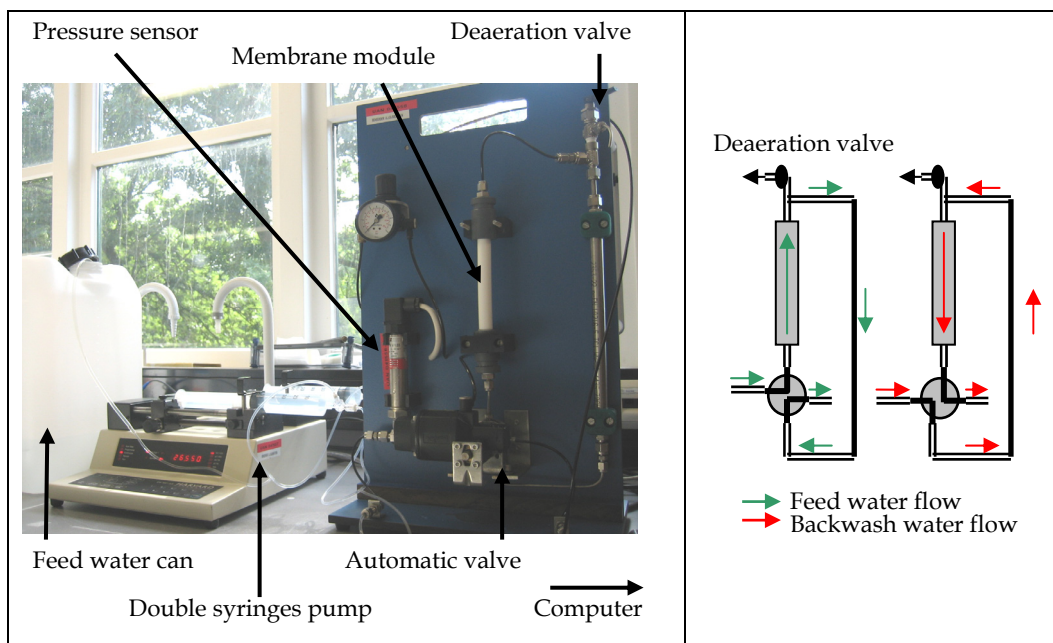
3.2.2 Effect van hardheid en backwash water kwaliteit

De aanwezigheid van bivalente kationen (voornamelijk hardheid) heeft een belangrijk effect op de mate en aard van NOM-vervuiling. Voor dat effect bestaan verschillende hypothesen (uitgaande van calcium als belangrijkste kation in drinkwaterbronnen):

- Bij een hoge ionsterkte, lage pH en hoge calciumconcentraties hebben de Ca-NOM complexen een opgerolde, compacte configuratie waardoor ze een dichte en dikke laag vormen op het membraan die leidt tot een sterke fluxafname. Echter bij een lage ionsterkte, hoge pH en lage hardheid zijn de NOM-moleculen meer uitgestrekt en vormen een losse, meer open laag op het membraan die leidt tot een minder sterke fluxafname.
- De calciumionen vormen bruggen tussen het membraanoppervlak en NOM-complexen in oplossing of tussen NOM-complexen op dat membraanoppervlak en NOM-complexen in oplossing (zogenaamde “glue-theory”).
- Er is sprake van een ladingeffect waarbij de aanwezigheid van bivalente ionen zorgt voor een verlaging van de zetapotential en het indrukken van de dubbellaag van colloïden en het geladen membraanoppervlak waardoor beide elkaar minder afstoten.

In het kader van het BTO is de relatie tussen kationen en de vervuiling van UF-membranen nader onderzocht [Lipreau, 2006]. Dit onderzoek is uitgevoerd met een mini-UF, een compacte pilotinstallatie die in 2005 was ontwikkeld voor het onderzoek naar de relatie tussen NOM en membraanvervuiling [Herbin, 2005]. De mini-UF, die schematisch is weergegeven in figuur 6, bevat een UF-membraan type X-flow UFC M5 met een MWCO van 100 kDa. De resultaten van het onderzoek, dat is uitgevoerd met water uit het Twentekanaal, kunnen als volgt worden samengevat:

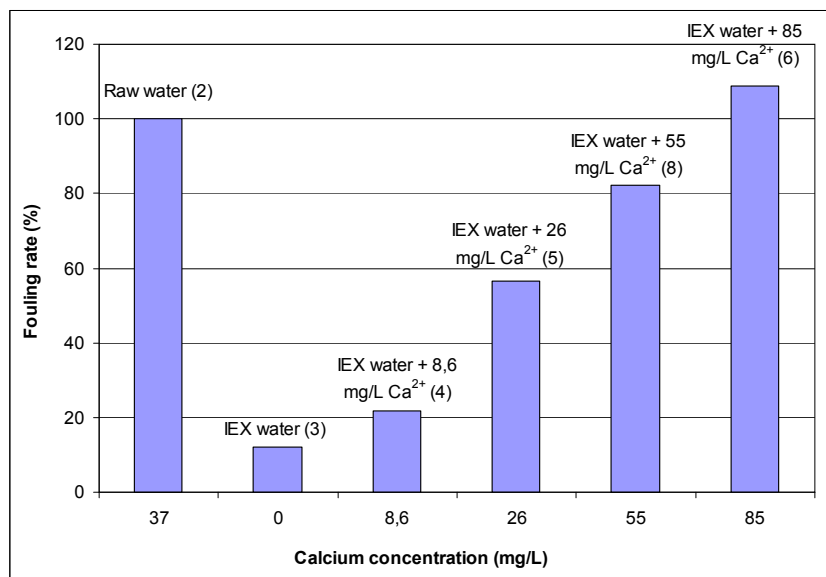
- De blijvende, irreversibele vervuiling van het UF-membraan in de mini-UF (die resteert na een hydraulische backwash) is evenredig met de concentraties calcium of magnesium en voor beide kationen vergelijkbaar (zie ter illustratie figuur 7 voor calcium). Voor zink en ijzer is dat verband niet gevonden.
- Het selectief verwijderen van calcium- en magnesiumionen uit het water voorafgaand aan de filtratie blijkt zeer effectief te zijn in het reduceren van de blijvende NOM-vervuiling van de UF-membranen.
- Er is een significant effect op het herstel van de membraanpermeabiliteit als in plaats van UF-permeaat, ionvrij water (Milli-Q water) als terugspoelwater wordt toegepast. Blijkbaar worden onder invloed van demiwater bindingen tussen membraan en NOM verbroken; een soort relaxatie-effect doordat de ionsterkte plotseling daalt. Als in plaats van MilliQ-water echter permeaat wordt gebruikt dat is behandeld met ionenwisseling (sterk zuur hars voor verwijdering kationen), dan blijkt het effect aanzienlijk minder.



Figuur 6 : De Mini-UF opzet (links) en een schematisch weergave van de membraanmodule (rechts)

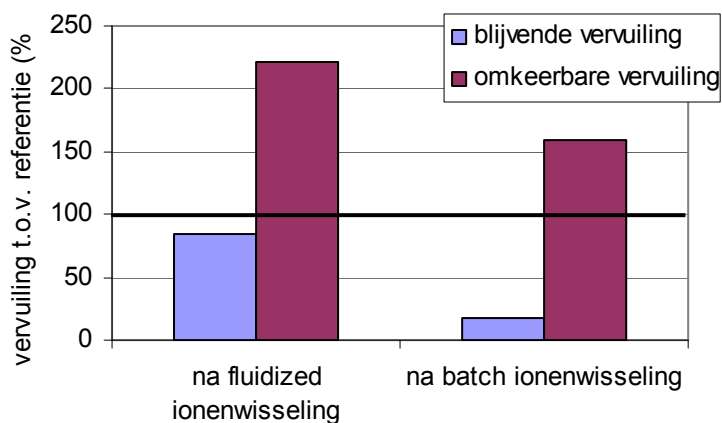
Bovengenoemde onderzoeksresultaten bieden een aantal opties om de gevolgen van NOM-vervuiling te verminderen:

- Door het selectief verwijderen van NOM vooraan in de zuiveringstrein bijvoorbeeld met behulp van ionenwisseling (FIX met anionwisselaarhars, MIEX, zie hoofdstuk 5).
- Door het selectief verwijderen van calciumionen met ontharding of het selectief verwijderen van calcium- en magnesiumionen door ionenwisseling (FIX met kationwisselaarhars).
- Door het terugspoelen van MF/UF-installaties met water dat een geringe hoeveelheid zouten bevat, bijvoorbeeld demiwater of RO-effluent.



Figuur 7 : Vervuilingssnelheid van het UF-membraan in de Mini-UF voor ruw Twentekanaalwater, hetzelfde water na behandeling met ionenwisseling en het water na ionenwisseling waaraan verschillende hoeveelheden calcium zijn toegevoegd. Het ruwe water bevat 37 mg/l Ca^{2+} . De vervuilingssnelheid van het ruwe water is op 100 % gesteld. (Tussen haakjes staan de experiment nummers uit het oorspronkelijke onderzoek).

Een aantal behandelingsopties zijn onderzocht door gebruik te maken van de mini-UF test waarin op eenvoudige wijze de mate van vervuiling kan worden gemeten. Omdat met de klassieke pelletontharding magnesium niet en calcium niet volledig wordt verwijderd, is in het BTO-onderzoek vooral aandacht besteed aan het toepassen van ionenwisseling waarmee beide kationen vergaand kunnen worden verwijderd. Omdat conventionele ionenwisselaars als gepakte bedden worden bedreven, is een gedegen voorbehandeling vereist gericht op de verwijdering van zwevende stoffen. Door gebruik te maken van een gefluidiseerd ionenwisselaarsbed, is voorbehandeling van de voeding minder kritisch. Dit leidt tot een besparing in de voorbehandelingskosten en een logische zuiveringsconfiguratie waarbij het zwevende stof in de UF wordt verwijderd. Om die reden is in het BTO-onderzoek gekozen voor toepassing van een ionenwisselaarsbed in gefluidiseerde toestand vooraan in de zuivering; het zogenaamde FIX-proces (fluidized ion exchange) (zie hoofdstuk 5). In 2006 is BTO-onderzoek gerapporteerd waarin de haalbaarheid van FIX voor de verwijdering van calcium- en magnesiumionen is onderzocht met behulp van de Mini-UF en ruw water van de WRK in Nieuwegein [Cornelissen, 2006]. De methode blijkt goed te werken. Er treedt geen bedverstopping op in een periode van een maand. In de eerste drie dagen is de verwijdering van calcium en magnesium respectievelijk 80 en 40 %. Na ongeveer een week moet het ionenwisselaarsbed worden geregenereerd omdat dan het hars verzadigd raakt. In het nageschakelde UF-membraan resulteert het verwijderen van de kationen in een afname van de irreversibele (blijvende) vervuiling en een significante toename van de reversibele vervuiling. Dit betekent dat door het verwijderen van calcium- en magnesiumionen het NOM minder de neiging heeft om te plakken aan het membraan en eenvoudiger door een backwash kan worden verwijderd. Daarnaast krijgt NOM mogelijk een minder compacte structuur waardoor het eenvoudiger wordt tegengehouden door het membraan. Als in een batchexperiment calcium en magnesium nagenoeg volledig worden verwijderd, dan blijkt de afname van de irreversibele vervuiling ook significant (zie figuur 8). De resultaten van dit onderzoek zijn in 2009 gepubliceerd in Desalination [Cornelissen, 2009].



Figuur 8 Blijvende en reversibele vervuiling van UF na behandeling met ionenwisseling ten opzichte van vervuiling met ruw water (WRK water Nieuwegein)..

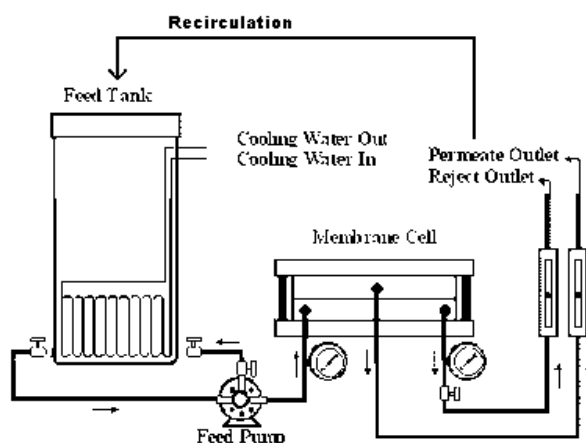
De hierboven beschreven effecten van calcium- en magnesiumionen op de vervuilingsproblemen van UF-membranen met NOM zijn bevestigd door onderzoek aan de TU Delft in 2006 [Heijman, 2006]. Als onderdeel van het Q21-project is in dit onderzoek een nieuw zuiveringsconcept geïntroduceerd voor de behandeling van oppervlaktewater dat bestaat uit de volgende configuratie: FIX – UF – NF – marmerfiltratie – actieve koolfiltratie (GAC). Dit concept heeft met UF-NF een dubbele barrière voor deeltjes en pathogene micro-organismen en met NF-GAC een dubbele barrière voor microverontreinigingen en NOM. Om NOM-vervuiling van de UF- en NF-membranen zoveel mogelijk te voorkomen is FIX toegepast gericht op de verwijdering van calcium en magnesium. Het concept is getest op oppervlaktewater uit de Schie in Delft. Ook hier blijkt dat de verwijdering van calcium en magnesium effectief is om de vervuiling van UF-membranen te verminderen. Bovendien is in het

onderzoek nog eens bevestigd dat het terugspoelen met demiwater een aanzienlijke verlaging geeft van de irreversibele vervuiling van de UF-membranen. Hierbij geldt dat het effect groter is naarmate de zoutconcentratie van terugspoelwater lager is.

4 Relatie tussen NOM en nanofiltratie/omgekeerde osmose

4.1 Verwijdering van NOM met NF en RO

De eerste onderzoeken gericht op de interactie tussen nanofiltratie membranen en NOM zijn bij KWR uitgevoerd in 2004 en 2005. Hierbij is gebruik gemaakt van een SEPA®-CF test cel in een membraan test apparaat (MTA) zoals weergegeven in figuur 9. Op labschaal zijn de effecten van NOM op een Trisep 4040-TS80 nanofiltratiemembraan onderzocht [Paon, 2004] [De Ridder, 2005]. Voor de testen is gebruikt van water afkomstig van de productielocaties Weesperkarspel en Spannenburg. In beide gevallen gaat het om water voor en na ontharding. Voor NOM-karakterisering is gebruik gemaakt van LC-OCD, FEEM en UV-absorptie bij 254 nm (SUVA).



Figuur 9 Schematische weergave van de labschaal testopstelling met SEPA®-CF test cel. De cel maakt gebruik van een vlak stuk membraan.

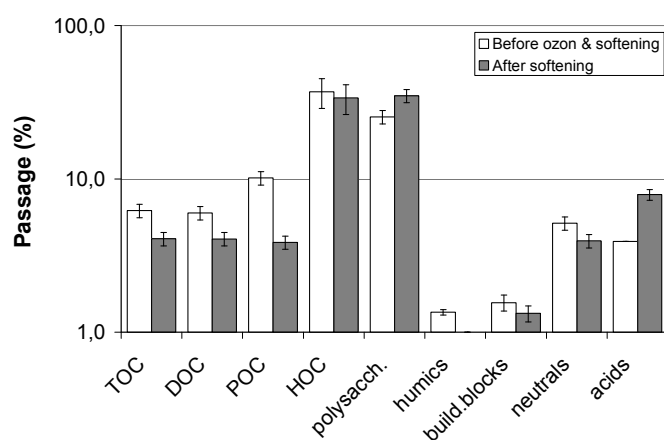
Tabel 3: SUVA-waarden (L/mg.m) voor voedingswater en permeaat (NF onder vervuilde condities)

	Weesperkarspel (oppervlaktewater)		Spannenburg (grondwater)	
	Voeding	Permeaat	Voeding	Permeaat
voor ontharding	1,73	0,72	2,47	1,55
na ontharding	1,63	0,47	2,47	1,08

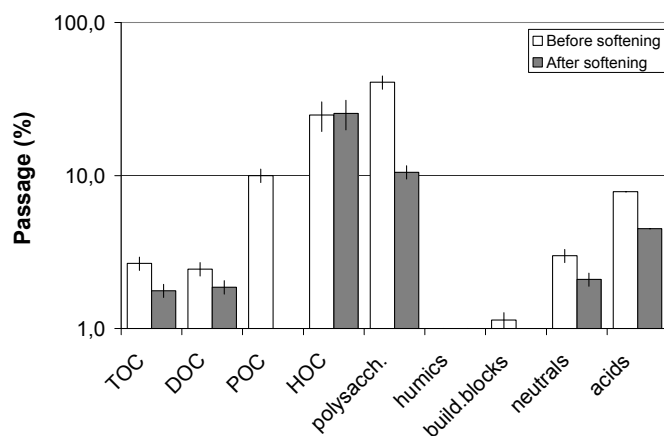
De resultaten van het labschaalonderzoek tonen aan dat de passage van alle fractie NOM-fracties door het NF-membraan laag is (< 5 %), met uitzondering van de HOC-fractie en de polysacchariden (beide ongeveer 30 %). De relatief hoge passage van deze fracties is onverwacht en kan op basis van scheidingsmechanismen niet worden verklaard. De oorzaak houdt wellicht verband met de integratiemethode waarmee de verschillende LC-OCD fracties worden bepaald (zie opmerking in hoofdstuk 2).

Deze metingen hebben plaatsgevonden onder niet vervuilde condities van het NF-membraan. Onder normale productieomstandigheden zal door de vervuiling van het membraan (dynamisch membraan) de retentie van deze fracties toenemen. Voor alle watertypes is na nanofiltratie een afname van de SUVA waargenomen wat wijst op een preferente retentie van de humusfracties in NOM (zie tabel 3). De permeaatmonsters na ontharding geven significant lagere SUVA-waarden wat wijst op een toename van de retentie van humusfracties. Dit kan worden verklaard door een toename van de elektrostatische afstoting van deze humusfractie door het membraan bij lagere concentraties calciumionen. De aanwezigheid van calciumionen blijkt van invloed op de retentie van NF-membranen voor NOM als geheel. Voor de meeste fracties geldt dat lagere calciumconcentraties (water na ontharding) leiden tot

een hogere retentie, met uitzondering van polysacchariden en organische zuren (zie figuur 10). De retentie van deze fractie neemt af bij afname van de calciumconcentratie onder niet vervuulende condities van het NF-membraan. Onder vervuulende condities is een omgekeerd effect zichtbaar (zie figuur 11).



Figuur 10 Passage door een NF-membraan van NOM-fracties in water voor en na ontharding van productielocatie Weesperkarspel. (In beide situaties vóór ozonbehandeling; NF onder niet-vervuulende condities)



Figuur 11 Passage door een NF-membraan van NOM-fracties in water voor en na ontharding van productielocatie Weesperkarspel (NF onder vervuulende condities)

Omdat vooral de NOM-fracties bestaande uit polysacchariden en organische zuren aanleiding geven tot nagroei problemen in distributienetten, volgt uit dit onderzoek in de eerste plaats dat nanofiltratie de biologische stabiliteit aanzienlijk kan verbeteren. Daarnaast blijkt dat onder niet-vervuulende condities van de nanofiltratie voorafgaande ontharding het risico op nagroei kan verhogen. De resultaten van dit onderzoek zijn gepresenteerd tijdens de IWA Leading-Edge Conference in Sapporo, Japan in juni 2005 [Cornelissen, 2005].

Ook bij het proefinstallatie-onderzoek op productiebedrijf Spannenburg (BTO-project "Q21-water") is aangetoond dat het daar toegepaste NF-membraan (Trisep 4040-TS80-TSF) een zeer groot deel van NOM en NOM-fracties tegenhoudt [Beerendonk, 2006]. Voor alle fracties, met uitzondering van polysacchariden en HOC, worden retenties gevonden van circa 99%. De vastgestelde retentie van de fractie HOC is groter dan 50 % als gevolg van lage concentratie in het influent en concentraties in het permeaat onder de detectiegrens. De lage retentie van polysacchariden (50 %) kan niet worden verklaard vanuit het mechanisme van scheiding van NF. Maar gezien het lage concentratieniveau voor deze fractie is wellicht sprake van een onnauwkeurigheid in de integratiemethode waarmee de verschillende LC-OCD fracties worden berekend. Een mogelijke consequentie van de NOM-verwijdering is dat daardoor ook de biologische stabiliteit van het reine water werd verbeterd.

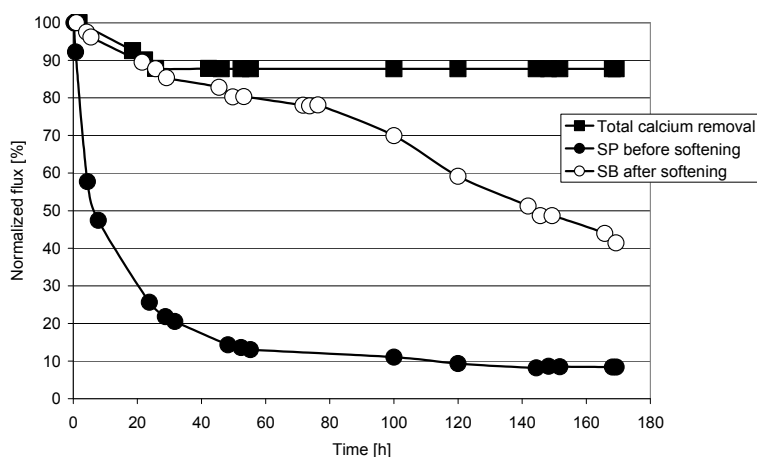
Uit analyse van de aan biologische stabiliteit gerelateerde parameters AOC en biofilmvormingssnelheid (BVS) tijdens dit onderzoek, blijkt dat door toepassing van NF het AOC-gehalte met circa 90 % kan worden verlaagd terwijl er vrijwel geen biofilmvorming meer wordt waargenomen ($BVS < 0,1 \text{ pg ATP/cm}^2\cdot\text{dag}$).

4.2 Problemen door NOM bij NF en RO

Het onderzoek naar de rol van NOM bij de vervuiling van nanofiltratiemembranen is gestart met het uitvoeren van kleinschalige testen op labschaal met de MTA. Die testen zijn veelal uitgevoerd met NOM-houdend water afkomstig uit Weesperkarspel en/of Spannenburg. In vrijwel alle gevallen kan bij toepassing van Trisep 4040-TS80 nanofiltratiemembranen ook daadwerkelijk vervuiling worden vastgesteld.

Met de zogenaamde sessile drop methode of contacthoekmeting is de verandering in hydrofobiciteit van het membraanmateriaal gemeten als gevolg van adsorptie van NOM aan het membraan [De Ridder, 2005]. Uit de metingen blijkt dat de contacthoek na filtratie van NOM-houdend water toeneemt van 30° voor een schoon membraan tot 90° voor een vervuild membraan. Dit wijst op een toename van het hydrofobe karakter van het membraan waarschijnlijk als gevolg van adsorptie van NOM-fracties aan het membraanoppervlak. De vervuilingsexperimenten in dit onderzoek geven een eerste indicatie voor de invloed die calciumionen hebben op de vervuilingssnelheid. Bij het gebruik van onthard water verloopt de fluxdaling aanzienlijk trager.

Het effect van calciumionen is verder onderzocht op labschaal onder vergelijkbare condities [Ogier, 2005]. Uitgaande van literatuurgegevens is in dit onderzoek de hypothese getoetst dat calcium- en magnesiumionen zorgen voor een compacte, opgerolde configuratie van het NOM dat daardoor een compacte, dichte laag vormt op het membraan. Bovendien zouden de calciumionen zorgen voor een sterke hechting van NOM aan het membraanoppervlak door brugvorming tussen het negatief geladen membraan en het negatief geladen NOM. De invloed van calciumionen op het vervuilingsgedrag van NF-membranen in een MTA blijkt inderdaad significant (zie figuur 12). NOM-Ca complexen zorgen voor een dichte vervuilingslaag die resulteert in lagere fluxen en hogere retenties. Hiermee is inderdaad het effect aangetoond, maar de resultaten geven nog geen uitsluitsel over het beschreven mechanisme.

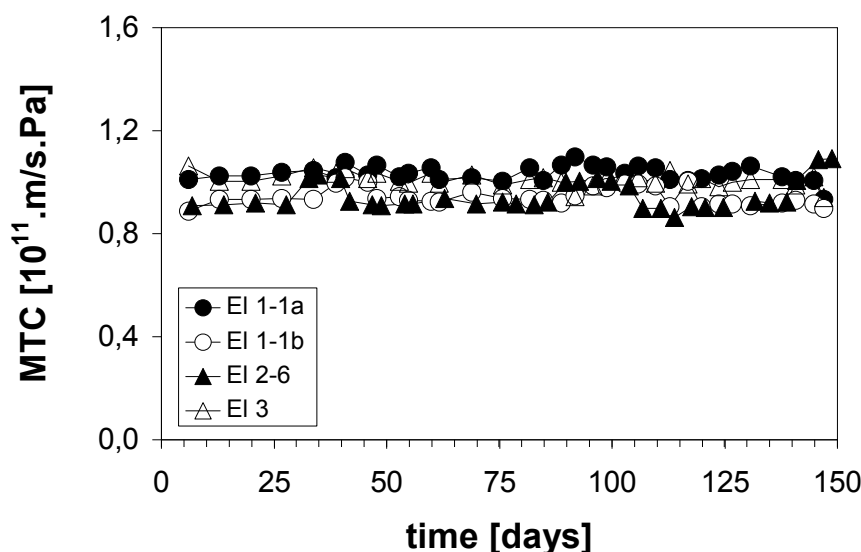


Figuur 12 Het effect van de verwijdering van calciumionen op de genormaliseerde flux van een NF-membraan (De afkortingen SP en SB verwijzen allebei naar grondwater afkomstig van productielocatie Spannenburg)

In het NOM-onderzoek gericht op vervuiling van NF/RO-membranen is vervolgens gekozen voor een schaalvergroting waarbij spiraalgewonden modules zijn onderzocht. In paragraaf 2.1 is al beschreven hoe NOM-karakteriseringsmethoden zijn toegepast om de vervuiling van spiraalgewonden membranen uit praktijkinstallaties via autopsie te karakteriseren [Paloc, 2006]. Conclusie was dat in deze membranen niet eenduidig NOM-vervuiling kon worden vastgesteld, omdat de interpretatie van de analyseresultaten van de geëxtraheerde oplossingen uitermate moeilijk bleek (zie noot paragraaf 2.1). In 2007 is opnieuw autopsieonderzoek gedaan aan spiraalgewonden membraanmodules afkomstig uit

testbank experimenten [Le Derff, 2007]. Ook in deze studie kon niet onomstotelijk worden aangetoond dat NOM-vervuiling verantwoordelijk is voor een afname in performance van de membranen. Bij autopsie van de membraanmodules was extractie met een basische vloeistof (NaOH; pH 12) het meest effectief voor het verwijderen van ijzer, calcium en de meeste NOM-fracties van het membraan, met uitzondering van biopolymeren.

In het kader van de relatie tussen NOM en ultrafiltratie is al gerefereerd aan het BTO Q21 onderzoek dat is uitgevoerd op productiebedrijf Spannenburg van Vitens [Beerendonk, 2006]. Het water van dit productiebedrijf bevat relatief hoge NOM-concentraties tot gemiddeld 7,6 mg/l gemeten als DOC. Bij het proefinstallatie-onderzoek is gebruik gemaakt van spiraalgewonden NF-membraanmodules van het type Trisep 4040-TS80-TSF). Tijdens het onderzoek kon geen membraanvervuiling worden waargenomen als gevolg van de aanwezigheid van NOM. Over een periode van 150 dagen is geen daling van de MTC (mass transfer coëfficiënt) gevonden voor de installatie als geheel noch voor de afzonderlijke elementen (zie figuur 13).

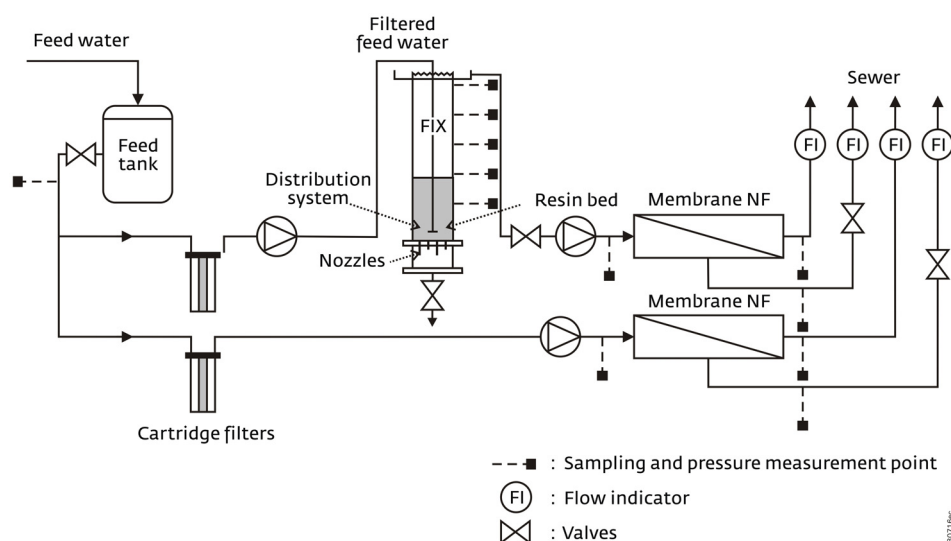


Figuur 13 MTC-waarden voor 4 elementen in de proefinstallatie op productielocatie Spannenburg

Dit heeft geleid tot de onderzoekshypothese dat NOM-vervuiling geen of slechts een ondergeschikte rol speelt in testbank en full-scale NF/RO-installaties. Een hypothese die bleek te worden ondersteund door de resultaten van een literatuuronderzoek waarbij tientallen referenties over NOM-vervuiling op MTA-schaal zijn gevonden maar geen enkele referentie over problemen op testbank- en praktijkschaal [presentatie Cornelissen, 2008]. Bij de hypothese geldt als eerste voorbehoud dat veel onderzoek bij KWR is uitgevoerd met eenzelfde type NF-membraan (Trisep TS80 4040), met uitzondering van het FIX-NF onderzoek waar een ander type membraan is toegepast. Uit vergelijkbare studies blijkt dat dit type membraan ten opzichte van andere membraantypen relatief ongevoelig is voor NOM-vervuiling, maar die eigenschap zou dan ook op MTA-schaal merkbaar moeten zijn. Op grond van literatuurgegevens blijkt in ieder geval dat bij andere type membranen wel NOM-vervuiling kan worden vastgesteld, maar zoals hierboven aangegeven gaat het dan uitsluitend om onderzoek in kleinschalige opstellingen. Een tweede voorbehoud moet worden gemaakt op basis van de resultaten uit onderzoek dat eind 2006/begin 2007 heeft plaatsgevonden op de productielocaties Baanhoek (Evides) en Kisuma (waterbedrijf Groningen) vanuit de BTO-onderzoekslijn "Biofouling". Hierbij is gebruik gemaakt van proefinstallaties met NF-membranen van het type Trisep TS80 4040 en DOW BW30LE-440. Op beide locaties is sprake van een relatief snelle daling van de MTC-waarde binnen een termijn van 10 tot 20 dagen. Deze MTC-daling zou het gevolg kunnen zijn geweest van NOM-vervuiling, maar dat is niet nader onderzocht.

Om de hypothese te toetsen is in 2007 in Nieuwegein een pilot-onderzoek gestart op testbank schaal met twee identieke parallel opgestelde membraanmodules waarbij één module is belast met onbehandeld water en één module met water waaruit NOM is verwijderd (zie figuur 14). Voor NOM-verwijdering is

een anionische ionenwisselaar van het type Lewatit VPOC 1071 toegepast in gefluidiseerde toestand (FIX). In de pilot is gebruik gemaakt van spiraalgewonden NF-modules van het 4040-type Desal HL (GE ater & process Technologies) die zijn bedreven met een recovery van 10 % per element. Dit membraan is speciaal geselecteerd omdat het wel gevoelig is voor NOM-vervuiling.



Figuur 14 Schematische weergave van de proefinstallatie met twee parallel opgesteld NF-modules met de FIX-voorbehandeling in de voeding van één van de modules

In tabel 4 is de watersamenstelling voor en na behandeling met FIX opgenomen. Hieruit blijkt dat het gehalte NOM door FIX substantieel wordt verlaagd. Na behandeling met FIX zijn de DOC-, UVA- en SUVA-waarden duidelijk verlaagd. Verder blijkt uit de analyse dat voornamelijk de humus fractie en de hydrofobe organische fractie (HOC) worden verwijderd met FIX. Complexering van ijzer met humusverbindingen is waarschijnlijk verantwoordelijk voor de gedeeltelijke verwijdering van ijzer door FIX.

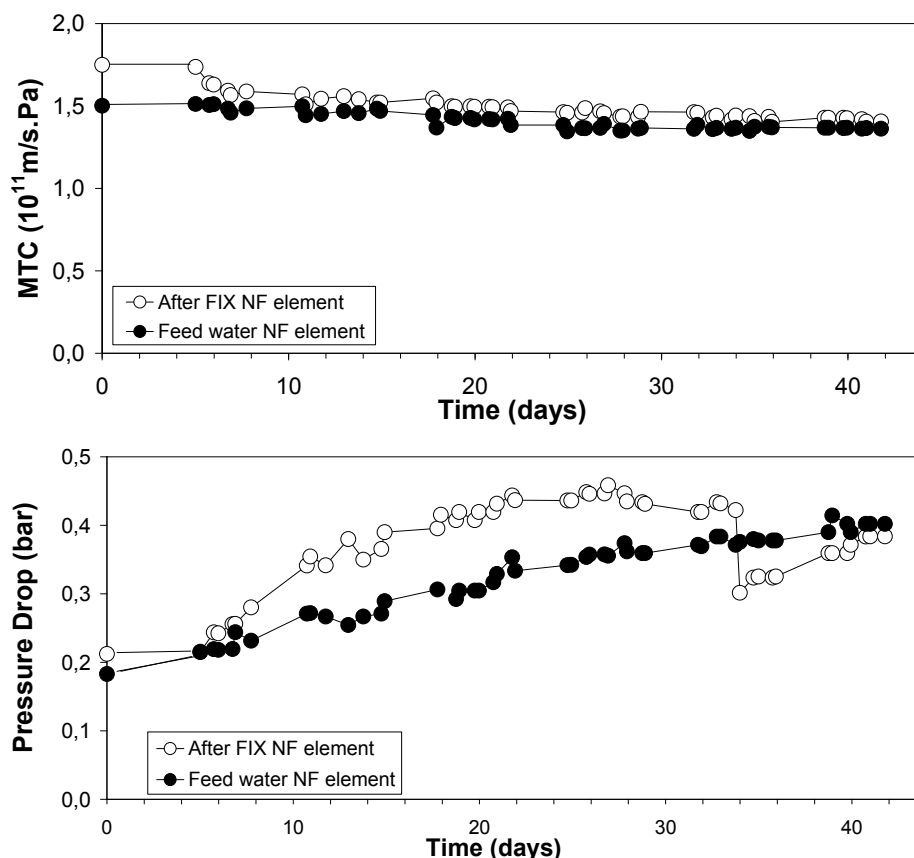
Tabel 4 Gemiddelde watersamenstelling voor en na behandeling met FIX (n = 2)

Parameter	voedingswater	water na FIX
pH	7.9	7.9
Temperatuur (°C)	20.6	20.6
UVA ₂₅₄	5.8	0.40 ; 0.84*
DOC (mg/L)	1.9	0.36 ; 0.49*
SUVA (L/(mg m))	3.1	1.11 ; 1.71*
Ijzer (mg/L)	0.34	0.10
Biopolymers (µg/L)	17	15
Humic substances (µg/L)	1246	111
Buildings blocks (µg/L)	285	279
Neutrals (µg/L)	267	230
Acids (µg/L)	-	-
HOC (µg/L)	152	21

- beneden detectielimiet

* op dag 1 respectievelijk dag42

De verwachting was dat door de verwijdering van NOM door FIX de performance van de nageschakelde nanofiltratie zou verbeteren ten opzichte van de situatie zonder voorbehandeling. De resultaten van het onderzoek tonen echter aan dat het omgekeerde het geval is. Vooral de genormaliseerde drukval neemt sneller toe in de NF-module na FIX (zie figuur 15).



Figuur 15 Membraan transport coëfficiënt en drukval als functie van de tijd in de NF-membraan modules met en zonder voorafgaande FIX

Uit autopsie blijkt dat de slechte performance vooral wordt veroorzaakt door biofouling op het membraan. Uit de autopsie blijkt verder dat door de voorbehandeling met FIX wel minder organisch materiaal geadsorbeerd is aan het membraan. Omdat echter door FIX bij voorkeur humusachtige verbindingen worden verwijderd, die niet adsorberen aan het membraanoppervlak, is de NOM-verwijdering in algemene zin onvoldoende om organische vervuiling te voorkomen.

De biofouling op de membraanmodule na FIX is veroorzaakt door groei van biomassa op de harsbolletjes waardoor biologisch afbreekbaar materiaal uit het FIX-proces vrijkomt. Dit is afgeleid uit metingen aan parallel opgestelde kolommen met het ionenwisselaarhars en kolommen met glasparsels. In de kolommen met hars is overduidelijk sprake van groei van biomassa, terwijl op de glasparsels nauwelijks groei is aangetoond. De groei van biomassa in het harsbed wordt veroorzaakt door stoffen afkomstig uit het hars zelf en/of door aan het hars geadsorbeerde NOM-fracties. De resultaten van dit onderzoek zijn in 2010 gepubliceerd in Water Research [Cornelissen, 2010].

De verandering van de eigenschappen van het membraanoppervlak door vervuiling met NOM, al dan niet beïnvloedt door calciumionen (toename hydrofobe karakter, veranderende ladingsverdeling), kan van invloed zijn op de retentie van zouten en organische microverontreinigingen en daardoor ongewenste gevolgen hebben voor de permeaatkwaliteit. Arne Verliefde heeft in zijn promotieonderzoek aangetoond dat vooral voor hydrofobe stoffen de retentie van NF en RO-membranen vaak lager is dan verwacht werd op basis van scheiding door grootte, omwille van de affiniteit tussen de hydrofobe stoffen en het hydrofobe membraanoppervlak. Voor geladen organische stoffen kunnen elektrostatische interacties tussen de geladen stoffen en het membraanoppervlak een groot effect hebben op de verwijdering van die stof. De membraanlading blijkt afhankelijk te zijn van de hoeveelheid NOM en de hoeveelheid tweewaardige ionen in het voedingswater. Aanwezigheid van NOM kan leiden tot een meer negatieve membraanlading, terwijl de aanwezigheid van tweewaardige ionen (zoals calcium) de schijnbare membraanlading kunnen verkleinen door die af te schermen [Verliefde, 2008].

5 Verwijdering van NOM met ionenwisseling

5.1 Ionenwisseling

Ionenwisseling wordt gebruikt bij de verwijdering van anionen en kationen uit water bijvoorbeeld voor de ontharding van water (verwijdering Ca en Mg) of voor de productie van gedemineraliseerd water (verwijdering van alle zouten). Het verwijderingsprincipe van ionenwisseling is gebaseerd op chemische binding op grond van verschillen in affiniteit van ionen voor de functionele groepen van het ionenwisselaarhars. Bij de binding neemt het te verwijderen ion de positie in van een ion in de functionele groep met een lagere affiniteit (uitwisseling). Dat laatste ion wordt met het te behandelen water afgevoerd. Als het aantal uitwisselingsplaatsen gaat afnemen is dat merkbaar in de effluentkwaliteit van de kolom door het oplopen van de concentratie van het te verwijderen ion. Het ionenwisselaarbeid moet dan uit productie worden genomen en worden geregenereerd. Meestal gebeurt dat met geconcentreerd zuur of een geconcentreerde zoutoplossing waarbij de oorspronkelijke samenstelling van de functionele groep weer wordt hersteld.

De verwijdering van NOM met ionenwisselaars heeft plaats volgens hetzelfde principe, alleen vindt in dit geval de adsorptie op basis van affiniteit van één of meerdere functionele groepen in een NOM-molecuul met de functionele groepen van het hars. Dit betekent dat in theorie alleen de (hydrofiele) NOM-fracties met ladingen zoals humuszuren, fulvinezuren en alifatische organische zuren (zie figuur 2) door middel van ionenwisseling kunnen worden verwijderd.

Tussen de verschillende beschikbare ionenwisselaarharsen kan op vier verschillende manieren onderscheid worden gemaakt [Oosterholt, 2008]:

- Het eerste onderscheid ontstaat bij de productie van de harskorrels door de keuze van het monomeer. Er zijn harsen gebaseerd op polymerisatie van styreen dat wordt gecrosslinked met divinylbenzeen en er zijn harsen die worden gevormd door polymerisatie van acrylamide dat op dezelfde manier wordt gecrosslinked.
- Het tweede onderscheid ontstaat tijdens de polymerisatie zelf op grond van het al dan niet toevoegen van een verbinding die verantwoordelijk is voor de vorming van poriën in het driedimensionale netwerk. Gel type IX harsen bevatten geen macroporiën en zijn daardoor doorzichtig. Macroporeuse IX harsen bevatten die poriën wel en zijn meestal wit van kleur. Door de aanwezigheid van kanalen en poriën verloopt de kinetiek van de uitwisseling van deze harsen meestal sneller.
- Het derde onderscheid heeft te maken met de uniformiteit van de harskorrels die ontstaat afhankelijk van de keuze van het productieproces. Hierbij wordt onderscheid gemaakt tussen monodisperse (gelijke grootte van de korrels) en heterodisperse harsen (vaste verdeling voor de diameter van het hars).
- Het vierde en laatste onderscheid is op basis van de functionele groep die in het hars wordt geïntroduceerd waardoor het hars zijn specifieke eigenschappen krijgt. Op die manier worden onder andere zwak zure (-COOH-groep), sterk zure (-SO₃H groep), zwak basische (-R₂HN-Cl) en sterk basische (-R₃N-Cl) ionenwisselaarharsen onderscheiden. Daarnaast zijn er nog harsen met andere functionele groepen maar die zijn in dit verband niet relevant. Vooral de zwak en sterk basische anionwisselaars zijn van belang voor de verwijdering van NOM. Overigens houden de termen 'zwak' en 'sterk' verband met de bindingskracht, zodat in algemene zin zwakke basische harsen vooral meerwaardige ionen of moleculen met meerdere geladen groepen binden terwijl sterk basisch harsen ook eenwaardige ionen kunnen binden.

In een literatuurstudie naar ionenwisseling voor NOM-verwijdering [Gijsbertsen, 2006] is een inventarisatie gemaakt van commercieel beschikbare anionwisselaars voor NOM-verwijdering. Dit resulteerde in 33 verschillende anionwisselaars van 7 verschillende leveranciers. Een van de harsen die in de literatuur meer in detail is bekeken is het MIEX®-hars. Bij dit harstype hebben de harskorrels

magnetische eigenschappen waardoor ze onder rustige stromingscondities samenklonteren. Op die manier kan dit hars in een geroerde tank intensief in contact worden gebracht met het te behandelen water waarna de korrels in een vervolgstap door bezinking worden afgescheiden.

Het doel van de literatuurstudie was vervolgens om vast te stellen welke typen harsen effectief NOM verwijderen en welke componenten en fracties van NOM vooral worden verwijderd. De resultaten kunnen als volgt worden samengevat:

- Afhankelijk van het watertype en het anionwisselaarhars kan bij voldoende lange contacttijd gemiddeld 30 tot 90 % van het NOM worden verwijderd (als DOC).
- De tijd die nodig is om 50% van de evenwichtswaarde voor DOC te bereiken, is voor veel harsen ongeveer 10 minuten. MIEX® harsen zijn kleiner en binden de componenten aanzienlijk sneller. Dat geldt ook voor macroporeuze harsen door hun open structuur.
- Sterke basische anionwisselaarharsen verwijderen meer DOC dan zwak basische harsen.
- NOM-fracties die met MIEX® worden verwijderd, kunnen ook met andere anionwisselaarharsen worden verwijderd.
- Door hun poreuze structuur lijken macroporeuze harsen in algemene zin geschikter voor de verwijdering van NOM dan gel type harsen. Dat geldt niet alleen voor de verwijdering van NOM maar ook voor de mechanische stabiliteit van het hars onder invloed van afschuifkrachten.
- Een belangrijke eigenschap van het hars blijkt verder het watergehalte in de harsstructuur te zijn. Hoe hoger het watergehalte van het hars, hoe beter de verwijdering van NOM.
- Grote moleculen zoals polysacchariden en eiwitten worden niet uitgewisseld of geadsorbeerd.
- NOM-fracties met een hoge SUVA (hoge aromaticiteit) worden beter verwijderd dan die met een lage SUVA.
- pH, ionsterkte, sulfaat-, bicarbonaat- calcium- en natriumconcentratie kunnen invloed hebben op de effectiviteit van anionwisselaarharsen en daarmee op de verwijdering van NOM.
- Coagulatie gevolgd door sedimentatie kan een goede aanvulling op anionwisseling betekenen, omdat hiermee vooral de grote NOM-moleculen worden verwijderd die minder snel door ionenwisseling worden verwijderd.

Aansluitend op deze literatuurstudie zijn negen verschillende anionwisselaarharsen in batchexperimenten getest op hun verwijderingscapaciteit voor NOM-fracties uit water afkomstig van productielocatie Weesperkarspel [Moreau, 2006]. Voor het onderzoek zijn ruw watermonsters genomen vóór de ozonisatie, zodat het feitelijk voorbehandeld oppervlaktewater betreft afkomstig uit de Waterleidingplas bij Loenderveen. Dit water heeft een TOC-gehalte van 5,7 mg/l en deze TOC bestaat voornamelijk uit humusverbindingen (3,2 mg/l), building blocks (1,2 mg/l) en neutrals (1,3 mg/l). Tijdens de batchexperimenten zijn voor de verschillende harsen de Freundlich-constanten en LDF (Linear Driving Force)-constanten bepaald die vervolgens zijn toegepast in Stimela, een gestandaardiseerd wiskundig model voor drinkwaterbehandelingsprocessen (zie www.stimela.nl). Op grond van de berekeningen kon per hars een doorbraakcurve worden bepaald. Door toepassing van de karakteriseringsmethoden LC-OCD en FEEM kon bovendien per hars worden vastgesteld welke NOM-fractie wordt verwijderd.

Uit de resultaten van de studie blijkt in de eerste plaats dat de verwijdering van NOM en specifieke NOM-fracties varieert voor de verschillende typen ionenwisselaarharsen van 1 % tot bijna 60 %, waarbij is vastgesteld dat bij de geselecteerde sterk basische harsen geen sprake was van competitie tussen de verwijdering van NOM en sulfaat. Opvallend hierbij is dat de verwijdering van humus- en fulvineverbindingen toeneemt bij een toenemend watergehalte van het hars en een afname van de gemiddelde korrelgrootte van de harskorrels. De berekende doorbraakcurves van NOM, gebaseerd op DOC metingen, varieerden van 4 tot 38 dagen afhankelijk van het type hars. De tijd tot doorbraak neemt eveneens toe met een toename van het watergehalte van het hars en een afname van de gemiddelde korrelgrootte van de harskorrels. De harsen met de beste performance voor het ruwe water (na coagulatie en sedimentatie) van Weesperkarspel zijn Lewatit Monoplus MP500, Lewatit VP OC 1071 en ResinTech SIR-22P-HP. Dit zijn ook de harsen met de kleinste korreldiameters. Het laatstgenoemde hars heeft bovendien het hoogste watergehalte. Verder bleek uit de resultaten dat een door de leverancier opgegeven capaciteit van een ionenwisselaarhars, die met een standaardmethode wordt bepaald en is gebaseerd op de hoeveelheid functionele groepen in het hars, geen goede indicatie geeft van de werkelijke verwijderingscapaciteit van NOM. Harsen met de hoogste opgegeven capaciteit gaven de laagste verwijdering van DOC. Ten slotte kan op grond van de verschillende gevoeligheid van harsen

voor bepaalde NOM-fracties worden geconcludeerd dat de selectie van een ionenwisselaarhars ook afhangt van de processen die verderop in de zuivering worden toegepast. Zo blijkt bijvoorbeeld Lewatit VP OC 1071, een sterk basisch, geltype, heterodispers hars op basis van polyacrylamide, vanwege de goede verwijdering van DOC de meest geschikte voorbehandelingstap voor actieve koolfiltratie. (Opmerking: vanwege het ontbreken van specifieke analyseresultaten is hierbij DOC als maat genomen voor de verwijdering van apolaire NOM-verbindingen). ResinTech SIR-22P-HP is een sterk basisch, geltype hars op basis van polystyreen. Dit hars blijkt bijzonder geschikt als voorbehandelingstap voor ozonisatie omdat dit hars het meest effectief is in de verwijdering van UV-absorberende (aromatische) verbindingen in combinatie met humus- en fulvinezuren. In tabel 5 zijn de resultaten van deze studie samengevat op basis van een rangorde gebaseerd op de berekende doorbraakcurves voor de harsen.

Tabel 5 Rangschikking van 9 verschillende ionenwisselaarharsen op basis van hun verwijderingscapaciteit voor verschillende NOM-fracties; 1 wijst op de hoogste en 9 op de laagste capaciteit.

IEX Resins	Stimela Break-through	Fluorescence		LC-OCD			KWR lab		removal of HS (LCOCD)
	DOC	HS	FS	HS	BB	DOC	UV	DOC	big (+)/small (-)
Lewatit VP OC 1071	1	4	1	1	4	1	1	1	+
ResinTech SIR-22P-HP	2	1	1	2	6	4	1	3	+
Amberlite PWA900	2	5	4	7	7	7	4	1	-
Amberlite PWA958	4	4	4	4	9	6	5	5	-
Purolite A860S	5	5	4	5	5	5	6	6	=
Lewatit Monoplus MP500	6	1	1	3	3	1	1	3	+
Purolite A500PS	6	1	4	6	2	1	7	6	+
Dowex Marathon A	8	8	8	8	1	8	8	8	+
Dowex M-43	9	9	9	9	8	9	9	9	+

De toepassing van Lewatit VP OC 1071 als voorbehandelingstap voor actieve koolfiltratie is op de productielocatie Weesperkarspel verder onderzocht in een gezamenlijk, door SenterNovem gesubsidieerd, IS-NOM-project van de TU Delft, Unesco-IHE, Vitens, Waternet en KWR [Grefte, 2007]. In batchexperimenten zijn naast het genoemde hars nog drie andere ionenwisselaarharsen toegepast waaronder een MIEX®-hars. De harsen zijn geselecteerd op basis van verschillen in structuur, type en capaciteit (zie tabel 6). Het onderzoek richtte zich op het ruwe water van de productielocatie Weesperkarspel, dat is oppervlaktewater voorbehandeld door coagulatie, verblijft in een open voorraadbekken en snelfiltratie.

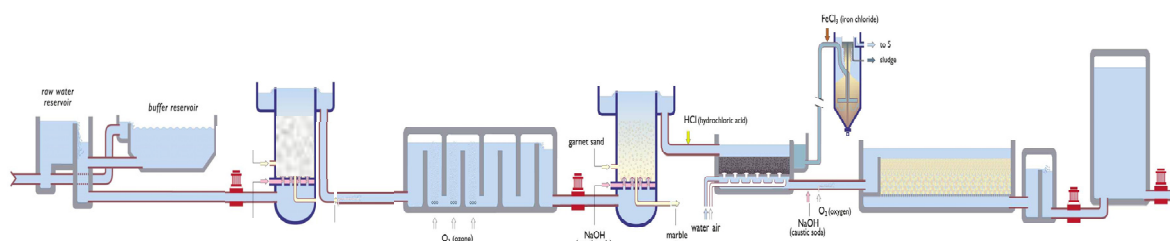
Tabel 6 Toegepaste harsen voor NOM-verwijdering voor actieve koolfiltratie [Grefte, 2007]

Hars	porositeit	structuur	capaciteit meq/ml	type	water gehalte
MIEX DOC resin	macroporeus	acrylamide		sterk basisch anion	
Lewatit VP OC 1071	gel	acrylamide	1,25	sterk basisch anion	55 – 61
Duolite A7	macroporeus	fenol	2,10	zwak basisch anion	54 – 64
Purolite MN 200	macroporeus	polystyrene	-	adsorbent	55 – 62

Uit het onderzoek blijkt dat het Lewatit-hars het beste in staat is om DOC en de grootste NOM-fractie (humus- en fulvinezuren) uit het ruwe water te verwijderen. De humusfractie met de grootste aromaticiteit (hoogste UV-absorptie bij 254 nm) wordt het best verwijderd door Duolite A7 bij relatief lage pH. Het betreft dan vooral de zware humusfractie. Het Purolite-hars daarentegen verwijdert geen humusverbindingen maar voornamelijk polysacchariden, eiwitten en 'neutrals'. Deze fracties maken weliswaar slechts 12 % uit van het NOM in dit type water, maar het zou toch effect kunnen hebben op het functioneren van bepaalde nageschakelde waterbehandelingsstappen. Voor de Lewatit- en MIEX-harsen is met modelberekeningen aangetoond dat voorbehandeling van het ruwe water van

Weesperkarspel met deze harsen de levensduur van een nageschakeld actieve koolbed met een factor 10 zou kunnen verlengen.

Over de selectie van de meest geschikte ionenwisselaarharsen voor NOM-verwijdering op productielocatie Weesperkarspel is een gezamenlijke publicatie van de IS-NOM partners verschenen in Water Research [Cornelissen, 2008].



Figuur16: Onderzoek met FIX op de productielocatie Weesperkarspel

5.2 FIX en MIEX

Nog voordat aandacht is besteed aan de verschillende harstypen zoals beschreven in de vorige paragraaf, is in januari 2006 een haalbaarheidsstudie uitgevoerd naar de toepassing van gefluïdiseerde ionenwisseling (FIX) voor ontharding en NOM-verwijdering [Cornelissen, 2006]. De resultaten van dit onderzoek betreffende het effect van de verwijdering van hardheidsionen met FIX op het presteren van een UF zijn al in paragraaf 3.2.2 beschreven. Voor NOM-verwijdering door FIX is in het onderzoek een Purolite A860S anionwisselaarhars gebruikt dat geschikt is voor toepassing in gefluïdiseerde toestand (sterk basisch macroporeus acrylamidehars in FL-grade). Dit hars wordt in de praktijk vooral toegepast voor de verwijdering van kleur en DOC. De NOM-verwijdering in de proefopstelling, met een capaciteit van 10 tot 50 l/uur, is bepaald als verwijdering van kleur door meting van de UV-absorptie bij 254 nm (SUVA). Uit het onderzoek blijkt dat toepassing van FIX voor NOM-verwijdering technisch haalbaar is. Er treedt geen bedverstopping op, hoewel de bedhoogte wel afneemt in de onderzoeksperiode ten

gevolge van de uitwisseling met NOM. Uit het WRK-water dat als voeding is gebruikt (gemiddelde kleur 11 mg Pt-Co/l; gemiddelde TOC-gehalte 4,8 mg/l), kon aanvankelijk 90 % van het NOM worden verwijderd. Bij een bedbelasting van 20 bed volumes per uur (BV/uur) stabiliseerde zich de verwijdering na een week op 60 % van het NOM waarbij het hars na een periode van 25 dagen nog niet was uitgeput. De totale belasting bedroeg op dat moment 12.000 BV.

Vervolgens is besloten een pilot-installatie voor het FIX-proces te ontwerpen met een capaciteit van enkele m³/uur. Een prototype van die installatie is gebruikt voor oriënterend onderzoek met drinkwater bij KWR in Nieuwegein waarbij een nanofiltratie-installatie is nageschakeld en het effect van NOM-verwijdering op de nanofiltratie is onderzocht (zie hoofdstuk 4). Drie identieke FIX-kolommen met een vergelijkbare capaciteit zijn gebouwd voor proefonderzoek op de locatie Weesperkarspel, waarbij de techniek vooraan in een zuivering met ozon, ontharding, actieve koolfiltratie en langzame zandfiltratie is toegepast [Chasseriaud, 2008]. In haar onderzoek heeft Chasseriaud veel aandacht besteed aan het optimaliseren van de operationele condities waaronder de pilot-installatie moet worden bedreven. Vanuit eerdere studies was het Lewatit VP OC 1071 hars geselecteerd voor het oriënterende onderzoek met drinkwater in Nieuwegein (DOC-gehalte is 2,0 mg/l). Lewatit VP OC 1071 is een gel-type, heterodispers hars op basis van polyacrylamide. De verwijdering van NOM uit drinkwater verloopt bijzonder efficiënt met 91 % NOM-verwijdering op basis van UV-absorptie metingen (SUVA) en 81 % op basis van DOC-metingen. Voor de start van het navolgend onderzoek met nanofiltratie is het hars geregenereerd. Visueel verloopt de regeneratie niet volledig aangezien het hars een deel van de kleur behoudt. De NOM-verwijdering blijft echter goed op peil gedurende een periode van 40 dagen met een rendement tussen 84 % en 94 % op basis van SUVA-metingen en een rendement tussen 66 en 82 % op basis van DOC-metingen. Op basis van de SUVA-metingen is geconcludeerd dat voornamelijk humuszuren als NOM-fractie worden verwijderd. Paradoxaal resultaat van dit onderzoek is dat na toepassing van FIX de biofouling van NF-membranen juist sneller verloopt dan zonder toepassing van FIX (zie paragraaf 4.2). Biologische groei op het hars zelf is hiervan de meest waarschijnlijke oorzaak.

Chasseriaud heeft in 2008 ook een start gemaakt met het pilotonderzoek met FIX op productielocatie Weesperkarspel. Het onderzoek is gestart met het testen van twee verschillende harstypen (Lewatit VPOC 1071 en Lewatit MP64) op het voedingswater op Weesperkarspel (voorbehandeld oppervlaktewater van Loenderveense plassen). Lewatit MP64 is een macroporeus, monodispers hars op basis van polystyreen dat andere fluïdisatie-eigenschappen heeft dan Lewatit VPOC 1071. De expansie van het bed met Lewatit MP64 blijkt in de praktijk groter te zijn (21 vol.% per m/uur respectievelijk 11 vol.% per m/h voor Lewatit VPOC 1071) en dit leidt onder andere tot snellere uitspoeling van het hars. Uiteindelijk blijkt uit het onderzoek dat Lewatit VPOC 1071 als hars beter in staat is om NOM te verwijderen.

Het pilotonderzoek op Weesperkarspel is in 2009 voortgezet in het kader van het IS-NOM project en loopt in de zomer van 2010 nog steeds. Het effect van FIX met Lewatit VPOC 1071 op de nageschakelde ozon-oxidatie, actieve koolfiltratie en langzame zandfiltratie wordt onderzocht en vergeleken met de resultaten van een referentiestraat zonder FIX. Voorlopige (nog niet gerapporteerde) resultaten tonen een duidelijke reductie van het DOC-gehalte en de UV-absorptie bij 254 nm over de gehele zuiveringstrein in de FIX-straat ten opzichte van de referentiestraat. Uit LC-OCD metingen blijkt dat ook de concentratie humuszuren aanzienlijk wordt verlaagd in de FIX-straat (globaal van 3.000 µg/l naar 1.000 µg/l). Diezelfde LC-OCD metingen tonen aan dat de concentratie biopolymeren toeneemt direct na FIX (globaal van 80 µg/l naar 120 µg/l). De hoeveelheid AOC die wordt gevormd door ozonisatie ligt in de FIX-straat lager dan in de referentiestraat. Na langzame zandfiltratie wordt echter een niveau lager dan 10 µg/l acetaat-C niet bereikt. Opvallend is dat in de FIX-straat het aandeel van de Nox-stam in de AOC-bepaling overheerst, wat wijst op de aanwezigheid van carbonzuren. In de referentiestraat wordt na de ozonisatie bij de AOC-bepaling groei van beide stammen waargenomen, wat in dat geval wijst op de aanwezigheid van gemakkelijk afbreekbare stoffen zoals aminozuren, koolhydraten en/of aromaten naast carbonzuren [Grefte, 2009].

De essentie van de toepassing van FIX als voorbehandelingstechniek is dat de expansie van het bed accumulatie van deeltjes en op termijn bedverstopping moet voorkomen. Om een duidelijker beeld te krijgen van de invloed van deeltjes in het voedingswater op het functioneren van FIX is in 2009 een onderzoek uitgevoerd specifiek gericht op dat onderwerp [Paas, 2009]. Voor dit onderzoek is gebruik

gemaakt van zowel de kleinschalige FIX-proefopstelling als de pilot-installatie. In beide gevallen zijn de testen uitgevoerd met Lewatit VPOC 1071. Er zijn metingen verricht met deeltjestellers ($1 - 15 \mu\text{m}$) en troebelheidsmeters. Via beide meetmethoden is aangetoond dat in het FIX-bed accumulatie plaatsvindt van deeltjes. Deeltjesgroottemetingen tonen aan dat de accumulatie toeneemt naarmate de deeltjes groter zijn. Bij een bedexpansie van slechts 10 % (expansiefactor 1,1) moet zelfs bij de kleinste deeltjes ($1 - 2 \mu\text{m}$) rekening worden gehouden met 50 % accumulatie. Dat neemt af tot 10 % bij een expansiefactor 2,1 (110 % bedexpansie). Voor de grotere deeltjes ($7 - 10 \mu\text{m}$) is de accumulatie bijna 85 % bij een expansiefactor 1,1 en nog steeds 70 % bij een expansiefactor 2,1. Door tussentijds spoelen van het bed met een hogere doorstroomsnelheid (al dan niet bij een regeneratie) kan een groot deel van de geaccumuleerde massa weer worden verwijderd. Dit spoelproces is echter niet geoptimaliseerd. Op grond van het onderzoek wordt aanbevolen om een expansiefactor aan te houden van minstens 2,5. Dat een dergelijke hoge expansiefactor een negatief effect heeft op de verwijdering van NOM is (via meting van NPOC) in het onderzoek wel aangetoond, maar dat effect blijkt relatief gering. Bij een toename van de expansiefactor van 1,2 naar 2,7 neemt de NPOC-verwijdering af van 77,5 % naar 72 %.

5.3 Regeneraatbehandeling

Uit de resultaten van het onderzoek beschreven in voorgaande paragrafen blijkt dat ionenwisseling een uitermate geschikte techniek is voor de verwijdering van NOM uit drinkwater. De regeneratie van het ionenwisselaarhars resulteert echter in een donker gekleurde concentraatstroom (brijn) met een hoge concentratie NOM en zout. Lozing van de brijn is wettelijk niet toegestaan. Op hun productielocatie Oldeholtspade past Vitens een anionwisselaar toe voor de verwijdering van kleur (en NOM) uit drinkwater. Het hars wordt geregenereerd met een 10 % natriumchloride oplossing. Die spoeloplossing wordt, na een aantal malen te zijn hergebruikt, geconcentreerd door toepassing van dead-end nanofiltratie (DE-NF). Het permeaat (80 %) van de nanofiltratie kan worden hergebruikt als spoelvloeistof voor de ionenwisselaar. Het concentraat (20 %) bevat zout en NOM en wordt geloosd op oppervlaktewater. De recovery van het DE-NF proces wordt beperkt door membraanvervuiling, mogelijk ten gevolge van NOM of calcium-NOM complexen.

In samenwerking met Vitens heeft KWR, als onderdeel van het lopende BTO-onderzoek, onderzoek gedaan naar de optredende vervuiling met als doel de recovery van het DE-NF proces verder te verhogen [Dumas, 2009] [Ogier, 2008]. Het onderzoek is uitgevoerd op labschaal met water van de productielocatie Oldeholtspade in een cross-flow membraan testsysteem. In het systeem zijn twee verschillende NF-membranen onderzocht, een Koch MPF-34 membraan en een Trisep XN 45 membraan. Beide membranen hebben een hoge retentie voor NOM ($> 97,6 \%$) en voor beide membranen geldt dat er sprake is van snelle fluxafname door NOM-fouling. Uiteindelijk bleek de (gewenste) zoutpassage voor het Koch-membraan significant lager en bovendien vertoonde het membraan een nog snellere fluxafname dan het Trisep-membraan. Die snellere fluxafname is mogelijk het gevolg van een hogere concentratie polarisatie (osmotische druk) aan het membraanoppervlak in combinatie met NOM-fouling. Met het Trisep-membraan zijn vervolgens testen uitgevoerd voor en na selectieve verwijdering van calcium met ionenwisseling (Lewatit TP 207 in een gepakt bed). De onderzoekshypothese was dat calcium-NOM complexen een belangrijke rol zouden spelen bij het ontstaan van fouling. Maar selectieve verwijdering van calcium van 51 tot 31 mg/l leidde niet tot een verbetering van de flux, noch tot een beïnvloeding van de zout- en NOM-retentie. De invloed van calcium-NOM complexen onder deze specifieke condities van hoge zout- en NOM-concentraties lijkt dus beperkt. Vermoedelijk speelt hierbij een afname van de elektrostatische repulsie bij hoge zoutconcentraties een grotere rol.

5.4 Andere technologie voor NOM-verwijdering

Terwijl in het BTO-onderzoek de focus zich richt op NOM-verwijdering met IX (MIEX, FIX) is in het buitenland ook naar andere voorbehandelingsmethoden gekeken:

- Dat bleek bijvoorbeeld tijdens een BTO-bijeenkomst Waterbehandeling gehouden in 2008 waar een presentatie werd gehouden door Dr. Bjørnar Eikebrokk van SINTEF in Noorwegen [BTO-bijeenkomst Waterbehandeling 2008]. In dat land is veel aandacht besteed aan het optimaliseren van de NOM-verwijdering door coagulatie/flocculatie. In de praktijk betekent dit dat de techniek wordt

gestuurd op de verwijdering van NOM in plaats van zwevende stof. Met coagulatie/flocculatie worden vooral de zware hydrofobe NOM-fracties verwijderd, waarbij die fracties – meer dan het totale gehalte aan DOC – bepalend zijn voor de vereiste coagulantdosering. Met een gerichte sturing van het proces kan de verwijdering van de genoemde NOM-fracties significant worden verbeterd.

- In de UK is gekeken naar de toepassing van het Fenton proces en het foto-Fenton proces op de verwijdering van NOM uit drinkwater ter voorkoming van de vorming van ongewenste bijproducten bij de desinfectie met chloor. Uit het onderzoek bleek dat met beide processen onder optimale condities meer dan 90 % van het DOC en de UV₂₅₄-absorptie kan worden verwijderd. pH en Fe²⁺-dosering zijn kritische parameters [Murray, 2004].
- Met steun van Yorkshire Water en EPSRC (Engineering and Physical Sciences Research Council) heeft Cranfield University in de UK plannen om de toepassing van UV/TiO₂ als fotokatalytische oxidatietechniek voor NOM-verwijdering te gaan onderzoeken. De noodzaak om NOM te verwijderen komt in dit geval vooral voort uit het beperken van de vorming van ongewenste bijproducten bij de desinfectie.

6 Relatie tussen calcium en NOM

Uit de in dit rapport beschreven interacties tussen NOM en filtratietechnieken als UF, NF en RO kan worden geconcludeerd dat calciumionen een belangrijke rol spelen in de vervuilingsmechanismen van deze membranen en/of bij de NOM-passage van NF/RO-membranen. Calciumionen kunnen complexen vormen met NOM die de vervuiling van membranen versnellen. Literatuurbronnen wijzen op de brugvormende functie van calcium tussen het negatief geladen NOM en het negatief geladen membraan [Schäfer,1998] [Li, 2004]. Daarnaast speelt calcium een belangrijke rol bij het optreden van scaling in NF/RO-toepassingen waarbij bijvoorbeeld calciumcarbonaat of calciumsulfaat zich afzetten op het membraan.

De precipitatie van calciumzouten en de binding van calcium aan NOM geven aan dat voor het begrip van de rol die calcium speelt in waterbehandelingsprocessen een onderscheid tussen gebonden en vrij calcium relevant is. De analyse van gebonden calcium is echter met de huidige analysetechnieken niet mogelijk. Door KWR is in het kader van het BTO-onderzoek gezocht naar een meetstrategie waarmee indirect de hoeveelheid gebonden calcium kan worden vastgesteld [Ogier, 2009]. Hierbij gaat het om het verschil van de calciumconcentratie gemeten via ICP-MS (totaal calcium) en de calciumconcentratie gemeten met een calcium ionselectieve elektrode/CalSE (vrij calcium).

Verschillende oppervlaktewater- en afvalwatermonsters, genomen voor en na UF, RO of pelletontharding, zijn met beide analysemethoden onderzocht waarna het percentage gebonden calcium is berekend. Daarnaast is het DOC-gehalte gemeten als NPOC. De methode blijkt betrouwbaar en biedt mogelijkheden voor betere bewaking van membraanprocessen. Uit de resultaten blijkt dat er een bepaalde minimum concentratie voor calcium en DOC moet zijn om gebonden calcium te kunnen vaststellen. Hoge percentages gebonden calcium (6 – 72 %) worden bijvoorbeeld vooral aangetroffen in het concentraat van RO. Daarnaast blijkt ook de herkomst van NOM een significante rol te spelen bij het percentage gebonden calcium. De laagste percentages gebonden calcium zijn aangetroffen in het RO-concentraat van oppervlaktewater en de hoogste percentages in het RO-concentraat van huishoudelijk of industrieel afvalwater. Gebonden calcium wordt dus vooral aangetroffen in concentraatstromen van NOM-rijke watertypen.

Een vervolgstap zal zijn om het percentage gebonden calcium te relateren aan de (vervuilings)problemen die in membraanprocessen en andere waterzuiveringsprocessen optreden.

7 Conclusies en aanbevelingen

In dit rapport is een overzicht gegeven van het NOM-gerelateerd onderzoek dat in het afgelopen decennium is uitgevoerd in het kader van het BTO of daaraan gelieerd onderzoek. Op grond van deze samenvatting zijn in dit hoofdstuk conclusies geformuleerd (met verwijzing naar de onderzoeksvragen in paragraaf 1.3), is een overzicht gegeven van nog ontbrekende kennis en zijn aanbevelingen gedaan voor vervolgonderzoek.

7.1 Conclusies

Karakterisering van NOM

- In het afgelopen decennium is veel informatie verzameld over karakteriseringsmethoden voor NOM. De op dit moment beschikbare methoden zijn in kaart gebracht. Daarnaast is voldoende kennis opgebouwd over hoe de methoden kunnen worden ingezet bij praktisch onderzoek gericht op NOM-verwijdering (*onderzoeksvragen 1 en 17*).
- Vooral de LC-OCD methode is veelvuldig toegepast tijdens onderzoek. Op grond van onderzoeksresultaten bestaat het vermoeden dat de (piek)integratiemethode die bij deze bepaling wordt gebruikt voor het berekenen van de fracties, afwijkingen vertoont bij lage concentratieniveaus en/of bij volledige afwezigheid van bepaalde NOM-fracties in het chromatogram. Dit aspect vereist nadere aandacht vooral in situaties waarbij door toepassing van zuiveringstechnologie specifieke NOM-fracties uit het water worden verwijderd (*onderzoeksvraag 17*).
- Hoewel men in 2006 tijdens een workshop nog sceptisch stond over het gebruik van NOM-karakteriseringsmethoden voor het voorspellen van biologische stabiliteit, heeft onderzoek inmiddels geresulteerd in een eerste set regressievergelijkingen voor de voorspelling van AOC op basis van LC-OCD en SUVA-metingen. Verder validatie van die modellen is nog noodzakelijk (*onderzoeksvraag 18 en deels 19*).

Relatie tussen NOM en UF

- Uit onderzoek blijkt dat UF nauwelijks invloed heeft op de verwijdering van NOM, DOC en AOC (*onderzoeksvraag 5*).
- Uit een AwwaRF-studie waaraan KWR heeft geparticipeerd is duidelijk geworden dat NOM in bepaalde watertypen zoals oppervlaktewater na algenbloei of oppervlaktewater met een groot aandeel RWZI-effluent vaak problemen geeft bij UF-filtratie. Deze watertypen onderscheiden zich door een lage SUVA-waarde ($< 2 \text{ l/mg}\cdot\text{m}$). Vooral de relatief kleine NOM-fractie die bestaat uit polysacchariden en eiwitachtige verbindingen blijken verantwoordelijk voor de vervuilingproblemen (*onderzoeksvragen 3, 11, 13 en 14*).
- Er is een compacte UF-installatie ontworpen (mini-UF) die succesvol is ingezet voor het onderzoek naar NOM-vervuiling van UF-membranen (*onderzoeksvraag 2*).

Relatie tussen NOM en NF/RO

- Onder niet vervuilende condities is de retentie van NF-membranen voor alle NOM-fracties hoog ($> 95 \%$), met uitzondering van de HOC-fractie en de polysacchariden (beide ongeveer 70%). Bij praktijkonderzoek op de productielocatie Spannenburg is dit resultaat bevestigd (*onderzoeksvraag 5 en 12*).
- De ontharding van water voorafgaand aan de nanofiltratie leidt tot een hogere retentie voor de humusfractie van NOM, wat is af te leiden uit de lagere SUVA-waarden na filtratie van onthard water. Voor de HOC-fractie en de polysacchariden is vastgesteld dat ontharding voorafgaand aan de nanofiltratie onder niet-vervuilende condities kan leiden tot een afname van de retentie, met als gevolg een verhoogd risico op nagroei (*onderzoeksvragen 6 en 9*).
- In algemene zin kan worden geconcludeerd dat toepassing van nanofiltratie de biologische stabiliteit van het water aanzienlijk verbetert. Na analyse van de aan biologische stabiliteit gerelateerde parameters AOC en biofilmvormingssnelheid (BVS) op locatie Spannenburg bleek dat door toepassing van NF het AOC-gehalte met circa 90% kan worden verlaagd terwijl er vrijwel geen biofilmvorming meer wordt waargenomen ($\text{BVS} < 0,1 \text{ pg ATP/cm}^2\cdot\text{dag}$) (*onderzoeksvraag 6*).

- Op labschaal met de MTA is vervuiling van het NF-membraan door NOM in verschillende onderzoeken aangetoond. Door filtratie met NOM-houdend water neemt de hydrofobiciteit van het membraan toe waardoor vervuiling zich makkelijker hecht (*onderzoeksvraag 11 en 12*).
- In overeenstemming met de ervaringen op labschaal met de MTA wordt in de literatuur bewijs gevonden voor NOM-vervuiling van NF- en RO-membranen op labschaal. Op testbankschaal en in praktijkinstallaties lijkt NOM-vervuiling echter een ondergeschikte rol te spelen, zoals blijkt uit de resultaten van het Q21-onderzoek op Spannenburg en indirect uit het ontbreken van literatuurreferenties voor dat type installaties (*onderzoeksvraag 14*).

Verwijdering van NOM

- Voor de verwijdering van NOM is vooral gekeken naar de toepassing van verschillende typen ionenwisselaars. Er is een inventarisatie gemaakt van commercieel beschikbare harsen waarna de effectiviteit van een selectie van harsen is onderzocht. De effectiviteit van NOM-verwijdering door de geselecteerde harsen varieert van 1 tot bijna 60 %. Harsen blijken ook verschillende NOM-fracties te verwijderen. Zo verwijdert Lewatit VP OC 1071 vooral humusachtige verbindingen terwijl het Purolite MN 200 een voorkeur heeft voor polysacchariden, eiwitten en neutrals. Hiermee is informatie verzameld over de meest effectieve harstypen voor NOM-verwijdering, over de verschillen tussen harsen als het gaat om de verwijdering van specifieke NOM-fracties en is ervaring opgedaan met het toepassen van NOM-karakterisering voor het vaststellen van de NOM-fracties die worden verwijderd (*onderzoeksvragen 6, 7 en 8*).
- De toepassing van FIX voor de selectieve verwijdering van NOM is uitgebreid onderzocht. Aanvankelijk op kleine schaal, later met een pilot-installatie. Die verwijdering verloopt bijzonder effectief, wat zowel blijkt uit DOC- en SUVA-metingen (*onderzoeksvraag 10 en 16*).
- Uit onderzoek met een FIX-kolom in een pilot-installatie blijkt dat accumulatie van deeltjes in de kolom kan worden voorkomen door een bedexpansie van minimaal 150 % toe te passen (expansiefactor > 2,5) (*onderzoeksvraag 7*).
- Met SUVA, DOC en LC-OCD is aangetoond dat verwijdering van NOM met FIX leidt tot minder adsorptie van organisch materiaal op het oppervlak van nageschakelde NF-membranen. Omdat echter voornamelijk humuszuren worden verwijderd, die maar beperkt hechten aan het membraanoppervlak, was NOM-verwijdering met FIX onvoldoende om organische vervuiling te voorkomen.
- Nog lopend onderzoek op productielocatie Weesperkarspel geeft aanwijzingen voor een verbetering van de biologische stabiliteit van het water door verwijdering van NOM met FIX. Daarnaast is het effect onderzocht van NOM-verwijdering met FIX op een nageschakelde nanofiltratie. Paradoxaal genoeg leidde die toepassing tot meer biofouling op het NF-membraan, waarschijnlijk veroorzaakt door biomassa afkomstig van biologische groei op de harskorrels en versterkt door accumulatie van ijzer in de biofilm op het membraan (*onderzoeksvragen 7, 10 en 16*).
- Voor de behandeling van regeneraat afkomstig van de selectieve verwijdering van NOM/kleur via ionenwisseling is de toepassing van nanofiltratie onderzocht. Idee hierbij is dat het permeaat kan worden hergebruikt als regeneratievloeistof voor de ionenwisseling. Een snelle fluxafname die mogelijk het gevolg is van NOM-vervuiling blijkt een belangrijk aandachtspunt. In dit verband is al vastgesteld dat onder deze specifieke condities de rol van calcium-NOM complexen bij het optreden van de vervuiling beperkt is (*onderzoeksvraag 4 en 8*).

Relatie tussen Ca en NOM

- Uit onderzoek met de mini-UF is gebleken dat calciumionen een belangrijke rol spelen bij het ontstaan van NOM-vervuiling op UF-membranen. Het selectief verwijderen van calciumionen met een kationwisselaar via FIX blijkt inderdaad een positief effect te hebben op het type en mate van vervuiling (*onderzoeksvragen 14, 15 en 16*).
- De invloed van calciumionen op het vervuilingsgedrag van NF-membranen in een MTA blijkt significant. NOM-Ca complexen zorgen voor een compacte vervuilingslaag op het membraan (*onderzoeksvraag 14*).
- De relatie van calcium en NOM is nader onderzocht waarbij in eerste instantie een meetstrategie is ontwikkeld voor de meting van het gebonden calcium. Toepassing van die meetstrategie gaf informatie over de relatie tussen calcium en NOM in verschillende watertypen (*onderzoeksvragen 4 en deels 9*).

Uit dit overzicht blijkt dat op alle in paragraaf 3.1 genoemde onderzoeksvragen één of meerdere antwoorden zijn geformuleerd, waarmee overigens niet is gezegd dat op alle vragen ook een sluitend antwoord is gegeven. In dat verband zijn bijvoorbeeld de volgende omissies in kennis vastgesteld:

- Verwijdering van NOM is vooral onderzocht met ionenwisseling. Kennis over verwijdering van NOM door andere technieken zoals coagulatie/sedimentatie is achtergebleven, terwijl het verwijderingseffect van die techniek juist aanvullend kan zijn op ionenwisseling (verwijdering hydrofobe fracties met hoog Mw). Meer onderzoek naar de configuratie coagulatie-sedimentatie-IEX/FIX als voorzuivering lijkt daarom wenselijk.
- Ionenwisseling is een interessante optie gebleken voor verwijdering van NOM. Er is echter relatief weinig aandacht besteed aan de optimalisatie van de regeneratie en de verwerking van het regeneraat.
- De kennis over vervuilingsmechanismen van UF is nog onvolledig. Er is wel aandacht besteed aan het effect van calcium bij de NOM-vervuiling van UF-membranen, maar het effect van NOM zelf is nog maar beperkt onderzocht. Bovendien is ook het exacte mechanisme van het 'calcium-effect' nog grotendeels onbekend.

7.2 Aanbevelingen voor vervolgonderzoek

De onderzoeksbehoefte ten aanzien van NOM kan op basis van dit rapport en de resultaten van de bijeenkomst van de expertgroep NOM op 14 december 2009 als volgt worden omschreven:

- Bijhouden van nieuwe ontwikkelingen met betrekking tot karakterisering van NOM door de vinger aan de pols te houden via literatuuronderzoek en bestaande contacten.
- De accuratesse van de piekintegratiemethode voor de bepaling van de verschillende NOM-fracties in de LC-OCD meting zou kritisch bekeken moeten worden. Vooral bij lage concentratieniveaus voor de te bepalen fracties (kleine pieken in het chromatogram) en vooral ook bij volledige afwezigheid van één of meerdere NOM-fracties in het chromatogram.
- Onderzoek naar de effecten van coagulatie-flocculatie-sedimentatie op de verwijdering van NOM en NOM-fracties. In eerste instantie moet worden geïnventariseerd welke informatie op dit gebied al beschikbaar is (bijvoorbeeld onderzoek uit Noorwegen). Vervolgens moet worden vastgesteld welke aanvullende informatie wenselijk is.
- Onderzoek naar mogelijkheden voor verdere verwerking van het regeneraat van ionenwisselingsprocessen voor NOM-verwijdering. Voor grote schaal toepassingen is dit een serieus probleem.
- Het vervuilingsgedrag van ultrafiltratiemembranen door NOM blijft een interessant onderwerp. Met de nieuwe meetstrategie voor gebonden calcium kan aanvullend onderzoek worden gedaan naar de vervuilingproblematiek van UF-membranen zodat die problemen beter kunnen worden begrepen. Diezelfde meetstrategie zou kunnen worden gebruikt voor het relateren van het percentage gebonden calcium aan bijvoorbeeld vervuilingproblemen in NF- en RO-installaties maar ook aan problemen in andere waterzuiveringsprocessen.
- Onderzoek naar de toepassing van FIX of IEX voor NOM-verwijdering als voorzuivering voor oxidatietechnieken (ozon, AOP). Voor de verbetering van de operationele eigenschappen van de nageschakelde processen gecombineerd met een verbetering in waterkwaliteit van het productwater.
- Samenvattend zijn de volgende zuiveringsconfiguraties gericht op NOM-verwijdering van belang voor vervolgonderzoek:
 - o **COAG - FLOC- SED** (als referentie)
 - o **FIX - UF** (vermindering UF vervuiling/verbetering verwijdering deeltjes/organische stoffen)
 - o **FIX/IEX - ozon/AOP** (vermindering bijproductvorming en verlagen energiebehoefte van de oxidatieprocessen)

8 Literatuur

8.1 BTO- en KWR-rapporten

Beerendonk, E. W. Siegers (2005). Inzet NOM karakterisering bij de zuiveringsprocessen van PWN en WLB. Nut en mogelijkheden voor procesoptimalisering. Kiwa Water Research. KWR-rapport 05.070.

Beerendonk, E., E. Cornelissen, D. Harmsen, H. Vrouwenvelder, A. Verliefde en D. van der Kooij (2006). Technische haalbaarheid van Q21-kwaliteit voor drinkwater uit anoxisch grondwater. Proefinstallatie-onderzoek ultra- en nanofiltratie bij productiebedrijf Spannenburg. Kiwa Water Research. BTO 2006.004.

BTO-bijeenkomst Waterbehandeling 2008 "Organische stof tot nadenken". Het Waterhuis Nieuwegein, 11 juni 2008. BTO 2008.024 (s).

Chasseriaud, D. (2008). NOM removal in drinking water. Kiwa Water Research. No report number.

Cornelissen, E. (2006). Gefluïdiseerde ionenwisseling (FIX) voor ontharding of NOM-verwijdering. Kiwa Water Research. BTO 2006.003.

Cornelissen, E. Wisselwerking tussen NOM en membranen. Presentatie BTO-bijeenkomst "Organische stof tot nadenken", 11 juni 2008.

Dumas, C. J. Ogier (2009). Study of membrane fouling under high NOM and high salt concentrations. KWR Watercycle Research Institute. BTO(s) 2009.033.

Gijsbertsen, A (2006) Ionenwisseling voor NOM-verwijdering. Literatuurstudie. Kiwa Water Research. BTO 2006.040 (s)

Herbin, A. (2005). Small scale ultrafiltration fouling test. Kiwa Water Research. BTO 2005.051.

Kappelhof, J. (1999). SWI-rapport 99.246. Kan complexering van ijzer met NOM aanleiding zijn tot onvolledige ontijzering? Kiwa 1999.

Le Derff, F. (2007). NOM fouling in NF/RO membranes on bench scale. Autopsy study related to NOM fouling. No report number.

Lipreau, C. (2006). Influence of cations on fouling of ultrafiltration membranes by NOM. Kiwa Water Research. BTO 2006.043.

Moreau, N. (2006). Selection of anionic exchange resins for natural organic matter removal. Kiwa Water Research. BTO 2006.042

Oesterholt, F. (2008). Verslag cursus ionenwisseling LanXess Leverkusen. 26 mei 2008. KWR-rapport.

Ogier, J.F.C. (2005). Nanofiltration membrane fouling by Natural Organic Matter. Focus on calcium effects. Kiwa Water Research. BTO 2005.041

Ogier, J.F.C. (2009). Method to determine bound calcium in water. Memorandum August 7, 2009.

Paas, A. (2009) Invloed van deeltjes in voedingswater op gefluïdiseerde ionenwisseling (FIX) bij drinkwaterbereiding. Afstudeerrapport KWR Watercycle Research Institute. Augustus 2009.

Paloc, F. Fouling characterisation of NF/RO membranes. Use of NOM characterisation techniques in autopsy studies. Kiwa Water Research. BTO 2006.039.

Paon, M. Membrane fouling due to the presence of Natural Organic Matter. A first attempt to show fouling of nanofiltration membranes on bench scale. BTO 2004.047. August 2004.

Siegers, W., M. Paon en A. Bourigh (2005). NOM characterisation methods for water treatment. An overview based on literature and internet sources. Kiwa Water Research. BTO 2004.077.

Siegers, W. (2006) Characterization of NOM in relation to biological stability of drinking water. NOM-workshop June 21 2006. Kiwa Water Research. BTO 2006.071.

Siegers W., J. Ogier, P. van der Wielen (2009). The use of NOM-characterisation methods to determine biodegradable NOM. KWR. BTO2009.031(s).

8.2 Overige referenties

Aiken, G. (2001): Variability in the Nature and Reactivity of Dissolved Organic Matter. Workshop Results Utilization of NOM characteristics to improve process selection and performance; Berlin 2001.

Amy, G., Her N.G., Jarusutthirak C. (2001): Size exclusion chromatography with UV, fluorescence and on-line DOC detection; Fingerprints of Natural (NOM), algal (AOM) and wastewater effluent (EfOM) Organic Matter. Workshop Results Utilization of NOM characteristics to improve process selection and performance; Berlin 2001.

Baghoth, S.A., M. Dignum, A. Grefte, J. Kroesbergen, G. Amy (2008). Characterization of NOM in a drinking water treatment process train with no disinfectant residual. IWA-conference 'Natural Organic Matter: from source to tap'. 2- 4 september 2008, Bath.

Chi-Wang Li et al. Integrating a membrane and a fluidized pellet reactor for removing hardness: effects of NOM and phosphate. Desalination 175 (2005) pp. 279 – 288.

Cornelissen, E.R., W.G. Siegers, E.F. Beerendonk, W.G.J. van der Meer (2005). Divalent ions influencing NOM passage of nanofiltration membranes in drinking water production. Article presented at the 3rd IWA Leading-Edge Conference. Sapporo, Japan.

Cornelissen, E.R., N. Moreau, W.G. Siegers, A.J. Abrahamse, L.C. Rietveld, A. Grefte, M. Dignum, G. Amy, L.P. Wessels (2008). Selection of anionic exchange resins for removal of natural organic matter (NOM) fractions. Water Research 42, p. 413 – 423.

Cornelissen, E.R., E.F. Beerendonk, M.N. Nederlof, J.P. van der Hoek, L.P. Wessels (2009). Fluidized ion exchange (FIX) to control NON fouling in ultrafiltration. Desalination 236 (2009), p. 334 – 341.

Cornelissen, E.R., D. Chasseriaud, W.G. Siegers, E.F. Beerendonk, D. van der Kooij (2010). Effect of anionic fluidized ion exchange (FIX) pre-treatment on nanofiltration (NF) membrane fouling. Water Research 44, p. 3283 – 3293.

Eikebrokk, B., Thorsen T., Melin E., Hallvard Ø. (2001): Promising NOM removal technologies. Workshop Results Utilization of NOM characteristics to improve process selection and performance; Berlin 2001.

Glauner, T. Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser – Bildung und Nachweis von Desinfektionsnebenprodukten und ihre Minimierung mit Membran- und Oxidationsverfahren. Dissertation. Karlsruhe 2007.

Greft, A., M. Dignum, L. Rietveld, M. Colin, P. Wind(2009). NOM in drinking water treatment. Presentation of the IS-NOM project.

Grefte, A., M. Dignum, L.C. Rietveld, E.R. Cornelissen and G. L. Amy (2007). Removal of NOM fractions by different ion exchange and adsorbent resins and effect on the performance of activated carbon. WQTC conference, 4 – 8 November, Charlotte (USA).

Heijman, B., S. Li, J. van Dijk (2006). Treatment concept for future drinkingwater production. Proceeding of the AWWA WQTC conference 2006.

Kornegay, B.H., Kornegay K.J., Torres E. (2000): Natural organic matter in drinking water: Recommendations to water utilities. Awwa-RF report. ISBN 1-58321-032-6.

Kroesbergen, J., K. ten Brinck, T. van der Kaaij (2009). Karakterisering van natuurlijk organisch materiaal. H2O Nr. 21 p. 46 – 48.

Li, Q., M. Elimelech (2004), Organic Fouling and Chemical Cleaning of Nanofiltration Membranes: Measurements and Mechanisms, Environ. Sci. Technol., 38 (17) 4683–4693

Lozier, J. L. Capupucci, G. Amy, N.Lee, J. Jacangelo, C. Mysore, J-P Croué, B. Heijman (2008). Natural organic matter fouling of low-pressure membrane systems. AwwaRF/EPA report.

Murray, C. A. and S. A. Parsons (2004). "Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes." Chemosphere 54(7): 1017-1023.

Ogier, J.F.C., P. Sjoerdsma, W.G. Siegers, E.F. Beerendonk en E.R. Cornelissen (2008). Reduction of the regenerate volume of the ionic exchange resin for NOM removal. Proceedings NOM conference, Bath UK, September 2008.

Rook J.J., (1976). Haloforms in drinking water. Journal AWWA, 63 (3): 168.

Rosario-Ortiz, F.L., K. Kozawa, H. Al-Samarrai, F. Gerringer, C. Gabelich, I. Suffet (2004). Characterization of the changes in polarity of natural organic matter using solid-phase extraction: introducing the NOM polarity rapid assessment method (NOM-PRAM). Water Science and Technology: Water Supply Vol. 4 No. 4 pp. 11 – 18.

Schäfer A. I., A. G. Fane T. D. Waite (1998), Nanofiltration of natural organic matter: Removal, fouling and the influence of multivalent ions, Desalination 118 (1-3) 109-122

Verliefde, A.R.D. (2008). Rejection of organic micropollutants by high pressure membranes (NF/RO). Proefschrift. Water Management Academic Press, Delft.

Workshop (2001). Utilization of NOM characteristics to improve process selection and performance; Berlin 2001.

Yi-Pin Lin et al. Inhibition of calcite precipitation by natural organic material : kinetics, mechanism, and thermodynamics. Environ. Sci. Technol. 39 (2005), pp. 6420 – 6428

9 Lijst met afkortingen

[illegible]

I Overzicht karakteriseringsmethoden

NOM

Division	Method	Result	Time required (estimated)	Costs in € (estimated)	Advantages	Disadvantages
Fractionation methods	MF	Molecular size distribution based on separation by MWCO	1 day	200	- Easy to perform - Straight size distribution	- Limited amount of MWCO's - Possible adsorption on membrane surface
	SEC	Molecular size distribution based on separation by pores in a solid phase gel	1 hour	400	- Easy to perform - Qualification and quantification of fractions possible - Preparative technique as well - Simultaneous multiple detection - No pre-treatment necessary	- Expensive equipment - Separation on size - Interaction with the solid phase - Effects of eluate (salt boundary)
	FFF	Molecular weight distribution based on diffusion speed in a liquid laminar flow and cross flow	1 hour	400	- High resolution - Short elution time - Separation on weight - Variable fields can be applied - No interaction with solid phase - No pre-treatment necessary	- Low expertise - Spherical molecules can interfere results - Loss of small molecules depending on MWCO of used membrane - Possible adsorption on the membrane surface
	GC-MS	Chromatogram with specific mass identified molecules	1 day	400	- One step reaction - Protection of carboxylic groups	- For quantification standards are required - Isolation of NOM is required - Limited amount of sample - Low expertise
	XAD	Hydrophobic, hydrophilic and transphilic fractions	2 days	300	- High expertise	- Loss of fractions during isolation - Polar NOM is not recovered - Labour intensive

Division	Method	Result	Time required (estimated)	Costs in € (estimated)	Advantages	Disadvantages
Spectrometric methods	Fluorescence	Information on the amount and availability of specific fluorescent molecular groups	1 hour	50	- Recent developments has opened more possibilities - Easy to operate - No pre-treatment necessary - Inexpensive - Sensitive and high repeatability - Small sample amount	- Not yet completely understood - Negative effects of pH - Relatively low expertise
	SUVA	Aromaticity of the organic molecules present	1 hour	70	- Inexpensive - Easy to operate - Good indication of aromaticity of HS	- Negative effects of molecules which strongly absorb at 660 nm - Non specific - Interference of other UV absorbing components - Comparison difficult in case of oxidation - No good determination with low HS water
	NMR	Availability of specific molecular carbon groups like ketones, hydroxyl acids, ...	1 day	100	- Qualification of specific molecular groups possible	- Low sensitive - Overlap of groups can interfere interpreting results
	IR	Availability of specific molecular groups like oxygen, nitrogen and functional groups	1 day	100	- Qualification of functional groups possible - Purity of samples is possible to detect	- Small differences are difficult to analyse - Labour intensive
Direct analytical methods	TOC	Concentration of TOC, DOC or NPOC	10 min	50	- Fast analyses - Cheap - Automatic dilution possible	- Non specific - Sample pre-treatment can interfere the results
	SOA	Concentration of small organic acids like oxalic, formic and acetic acid	1 hour	400	- Quantification at a low concentration level	- Sensible method, difficult to handle - Low expertise - Low amount of different acids available at the moment

Division	Method	Result	Time required (estimated)	Costs in € (estimated)	Advantages	Disadvantages
Biological methods	AOC	Concentration of easily assimilable organic carbon	6 weeks	400	- Quantification at a low concentration level - The used strains of bacteria give specific information on the presence of organic acids and other biomass components	- Only 2 strains of bacteria used - Non specific - Time consuming - Expensive - High standard deviations at low concentration level
	BDOC	Concentration of the total of biodegradable organic carbon	1 week	200	- Quantification using strains of bacteria of natural environment	- Time consuming - Not accurate at low differences in DOC (depending on DOC detection limit)

