



# Onderzoek naar de veroudering van MF/UF membranen

Ontwikkeling protocol en ervaringen van de  
bedrijfstak

**BTO 2013.022**  
**Februari 2013**

# Onderzoek naar de veroudering van MF/UF membranen

Ontwikkeling protocol en ervaringen van de  
bedrijfstack

**BTO 2013.022**  
**Februari 2013**

© 2012 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**

Onderzoek naar de veroudering van MF/UF membranen

**Opdrachtnummer**

B111790

**Rapportnummer**

BTO 2013.022

**Onderzoeksprogramma**

Waterbehandeling

**Projectmanager**

Erwin Beerendonk

**Opdrachtgever**

CvO

**Kwaliteitsborger(s)**

Jan Post

**Auteur(s)**

Emile Cornelissen, Wolter Siegers en George Mesman

**Verzonden aan**

PBC

Dit rapport is verspreid onder BTO-participanten en is openbaar



# Voorwoord

Ultrafiltratie (UF) wordt veelvuldig toegepast in de drink- en proceswaterzuivering vanwege de robuustheid en veelzijdigheid van de technologie. Helaas verouderen UF-membranen en dat kan leiden tot rietjesbreuk met als resultaat een verslechtering van de kwaliteit van het productwater. Tijdens een UF inventarisatiestudie in 2004 is in het BTO verband rietjesbreuk al eens eerder opgemerkt als aandachtspunt. Hoewel rietjesbreuk niet door ieder waterbedrijf wordt aangemerkt als een groot probleem treedt het regelmatig op en roept het vragen op over de oorzaken ervan.

Met de leden van de expertgroep membraanfiltratie (EG MF) is gezocht naar een focus in onderzoek naar (oorzaken van) veroudering en rietjesbreuk van UF membranen. Deze is gevonden in het onderwerp rietjesbreuk tengevolge van (1) leeftijdseffect, (2) mechanische belasting (bros worden bij potting), (3) chemische belasting (als gevolg van chemisch reinigen) en (4) uitspoeling van hydrofiel PVP.

Een onderdeel van het onderzoek was een inventarisatie naar het optreden van rietjesbreuk in de praktijk. Dit onderzoek zou nooit tot stand hebben kunnen komen zonder de hulp van onze collega's in de bedrijfstak, hieronder vermeld met naam en (alfabetische op) bedrijfsnaam:

- Dhr. Stephan van de Wetering (Brabant Water)
- Dhr. Tim van Dijk (Brabant Water)
- Dhr. Wilbert van den Broek (Evides Industriewater)
- Dhr. Rinner Schurer (Evides Drinkwater)
- Dhr. Maarten Lut (Oasen)
- Dhr. Gilbert Galjaard (PWN)
- Dhr. Bas Rietman (Vitens) (voorzitter EG MF)
- Dhr. Dirk Bloemen (VMW)
- Dhr. Eric Baars (Waternet)
- Dhr. Reinder de Valk (WLN)
- Dhr. Luc Palmen (WML)

Het optreden en oorzaken van rietjesbreuk is een interessant probleem, dat enerzijds complex en locatiespecifiek lijkt en anderzijds weinig systematisch onderzocht en begrepen is. Wij hopen dat dit rapport een bijdrage kan leveren aan het vergroten van de kennis over rietjesbreuk.

Wolter Siegers  
George Mesman  
Emile Cornelissen

15 februari 2013



# Samenvatting

Lage druk membraantechnologie (zoals ultra- en microfiltratie – UF/MF) speelt in de drink- en proceswaterzuivering een voorname rol in het verbeteren van de waterkwaliteit door verwijdering van deeltjes en pathogenen (virussen en bacteriën). De levensduur van lage druk membranen is doorgaans 7-9 jaar, toch worden er (soms) eerder problemen ondervonden met de UF membranen. Eén van de problemen is rietjesbreuk en komt regelmatig voor bij de geïnventariseerde UF-installaties in Nederland en Vlaanderen. In 15 van de 32 geïnventariseerde UF-installaties komt rietjesbreuk voor, uiteenlopend van een enkel gebroken rietje per jaar tot meerdere honderden tot bijna duizenden gebroken rietjes per jaar per installatie. Een negatieve uitschieter is de DECU installatie (Evides) die gedurende half 2009 tot half 2012 1500 gebroken rietjes heeft moeten afdichten. Rietjesbreuk wordt echter doorgaans niet gezien als een groot probleem, met uitzondering voor UF-installaties die worden toegepast in de drinkwaterproductie. De vraag is wat de oorzaken zijn van membraanveroudering resulterend in rietjesbreuk. Hypothesen voor rietjesbreuk zijn (1) leeftijdseffect, (2) mechanische belasting (bros worden bij pottig), (3) chemische belasting (als gevolg van chemisch reinigen) en (4) uitspoeling van hydrofiel PVP. Het zijn deze mogelijke mechanismen voor rietjesbreuk bij UF membranen die het onderwerp vormden van dit onderzoek.

Bij de inventarisatiestudie is geprobeerd een relatie te leggen tussen het optreden van rietjesbreuk en membraanleeftijd. Op basis van de inventarisatie blijkt dat leeftijd weinig tot geen effect heeft op het optreden van rietjesbreuk. Er zijn meer kwantitatieve gegevens nodig om eventuele verbanden aan te tonen. Systematisch onderzoek op laboratorium schaal lijkt een betere methode om een eventueel verband aan te tonen tussen rietjesbreuk en membraanleeftijd. Om een indicatie te krijgen over de conditie van UF-membranen in functie van de leeftijd van UF membranen is gebruik gemaakt van (i) treksterkte testen (10 cm rietjes belast met een snelheid van 20 mm/min bij 23°C), (ii) barstdruktesten (10 cm rietjes belast met oplopende druk van 0,1 MPa bij 23°C) en (iii) drukpuls testen (cyclus van 8 s druktoename 100 kPa naar 1200 kPa, 1 s terug naar 100 kPa en 1 s rust). De materiaaleigenschappen tussen de UF-membranen uit 2008 en 2011 van Kisuma (WMD) blijken te verschillen. De UF-membranen uit 2008 geven lagere waarden voor de treksterkte (trekkracht  $2,67 \pm 0,07$  N versus  $2,91 \pm 0,09$  N) en de rek bij breuk ( $46,2 \pm 5,0$  % versus  $60,6 \pm 3,9$  %) dan de UF-membranen uit 2011. Er is geen significant verschil in barstdruk waargenomen tussen de twee typen membranen. Fysieke veroudering als gevolg van een temperatuurbehandeling gedurende een week bij 70°C is niet aangetoond.

Oorzaken voor rietjesbreuk worden in de wetenschappelijke literatuur toegeschreven aan versnelde veroudering door mechanische krachten zoals door regelmatige terugspoelingen en/of drukstoten (waterslag) bij de UF-membranen. Onvoldoende voorbehandeling van UF-installaties blijkt ook een oorzaak te kunnen zijn van rietjesbreuk door fysieke beschadiging van de rietjes of door hoge lokale afschuifkrachten veroorzaakt door deeltjes. Er is geen relatie gevonden in de inventarisatie studie tussen mechanische belasting en rietjesbreuk. Hiernaast heeft er geen experimenteel onderzoek plaatsgevonden naar de rol van mechanische belasting tijdens UF bedrijfsvoeding op rietjesbreuk.

Het gebruik van chemicaliën kan ook leiden tot (chemische) veroudering van UF-membranen resulterend in rietjesbreuk, echter hierover zijn de meningen verdeeld in de wetenschappelijke literatuur. Bij de inventarisatiestudie is geprobeerd een relatie te leggen tussen het optreden van rietjesbreuk en blootstelling aan peroxide en NaOCl. Op basis van de inventarisatie blijkt dat er geen verband te bestaan tussen de hoeveelheid gebruikte peroxide of NaOCl en het optreden van rietjesbreuk. Er zijn meer kwantitatieve gegevens nodig om eventuele verbanden aan te tonen. Hiervoor is systematisch onderzoek op laboratorium schaal uitgevoerd met treksterkte, barstdruk- en drukpuls testen waarbij de relatie tussen rietjesbreuk en chemische blootstelling (met NaOCl) centraal stond. Voor chemische blootstelling met NaOCl is 0,4 % NaOCl (4 g/L actief chloor) aangemaakt en zijn de membranen gedurende 2, 4, 8 of 16 dagen hierin ondergedompeld bij kamertemperatuur. De treksterkte en rek bij breuk nemen toe na 2 dagen chemische behandeling ten opzichte van de referentie. Bij toename van de chemische blootstelling nemen de treksterkte en rek bij breuk af. Er is geen significant verschil in barstdruk waargenomen tussen



de chemische verouderde membranen. Chemische veroudering komt slechts beperkt voor bij het gebruik van NaOCl.

Uit de wetenschappelijke literatuur bleek dat de sterkte van het UF materiaal een belangrijke relatie heeft met rietjesbreuk. Uitloging van hydrofiel polyvinylpyrrolidon (PVP) uit PES/PVP membranen zou een relatie kunnen hebben met membraanveroudering en rietjesbreuk. De testen om PVP-uitloging aan te tonen zijn niet goed gelukt, mogelijk veroorzaakt doordat de gebruikte PES/PVP monsters een laag PVP-gehalte bezaten tijdens het nemen van de monsters. Hiernaast is de referentie PVP-meting mislukt zodat de oorspronkelijke conditie van de rietjes niet kon worden vastgesteld. Verandering in het PVP-gehalte van de rietjes is daarom moeilijk te kwantificeren. De PVP-meting, uitgevoerd door EMI van de Universiteit Twente, kan worden gebruikt bij toekomstig onderzoek.

Treksterkte testen kunnen het best worden gebruikt voor het meten van de mechanische sterkte. De treksterkte en de elasticiteit geven een goede indicatie voor de sterkte van de rietjes. Barstdruk- en drukpulstesten uitgevoerd met water zijn niet te gebruiken voor het vergelijken van de conditie van rietjes onderling, gebruik van glycerine in plaats van water biedt hier uitkomst. De drukpulstest heeft de grootste potentie om verder uitgebouwd te worden tot een conditietest. Tijdens de barstdruk- en drukpulstesten vindt een snelle taaie breuk plaats bij het bezwijken van het materiaal. Uit deze breukgegevens blijkt dat het materiaal anisotroop is, waaruit blijkt dat de materiaaleigenschappen niet gelijk zijn in de verschillende richtingen.

# Inhoud

<b>Voorwoord</b>	<b>1</b>
<b>Samenvatting</b>	<b>3</b>
<b>Inhoud</b>	<b>5</b>
<b>1 Inleiding</b>	<b>7</b>
1.1 Aanleiding en doel	7
1.2 Projectomschrijving	7
1.3 Leeswijzer	7
<b>2 Theorie/literatuur</b>	<b>9</b>
2.1 Schade aan UF/MF membranen door gebruik	19
2.2 Het meten van de effecten van de standtijd van UF/MF membranen	19
2.3 Onderzoek aan nieuw ontwikkelde membranen	20
<b>3 Inventarisatie UF-installaties</b>	<b>9</b>
3.1 Membraangegevens	10
3.2 Procesgegevens	12
3.3 Reinigingsgegevens	14
3.4 Prestatiegegevens in relatie tot veroudering en rietjesbreuk	15
3.5 Deelconclusie	17
<b>4 Uitvoering</b>	<b>23</b>
4.1 Informatie geteste membranen	23
4.2 Uitvoering treksterkte test	23
4.3 Uitvoering barstdruk test	24
4.4 Uitvoering PVP uitloging	25
<b>5 Resultaten testprotocol</b>	<b>27</b>
5.1 Mechanische testen	27
5.1.1 Treksterkte testen	27
5.1.2 Barstdruksterkte testen	28
5.1.3 Drukpulstesten	29
5.1.4 Discussie mechanische testen	29
5.2 PVP uitloging testen	30
<b>6 Conclusies en aanbevelingen</b>	<b>33</b>
<b>7 Literatuur</b>	<b>35</b>

I	Vragenlijst veroudering MF/UF vezels	37
II	Memo: aanvullende notitie dd 12 april 2012	39
III	Opzet testprotocol	41
IV	Testprotocollen membranen	43
V	Rapport EMI Twente	45

# 1 Inleiding

## 1.1 Aanleiding en doel

Lage druk membraantechnologie (zoals ultra- en microfiltratie - UF/MF) speelt in de waterzuivering een voorname rol in het verbeteren van de waterkwaliteit door verwijdering van deeltjes en pathogenen (virussen en bacteriën). Hiernaast spelen kunnen UF-membranen een belangrijke rol spelen in de verbetering van de biologische stabiliteit van drinkwater in het distributienetwerk. De levensduur van lage druk membranen is doorgaans 7-9 jaar, toch worden er (soms) eerder problemen ondervonden met de membranen. Door veroudering van UF membranen treedt vermindering van membraanprestaties op (productieverlies en/of verlaagde retentie voor verontreinigingen) of problemen met de integriteit van membranen (rietjesbreuk). Naast prestatieverlies is rietjesbreuk uiteindelijk een reden om membranen te vervangen. Vertragen van de veroudering in combinatie met het beheersen van membraanvervuiling kan dus leiden tot een langere levensduur van membranen en daarmee tot een reductie van exploitatiekosten. De vraag is welke processen gerelateerd zijn aan membraanveroudering resulterend in rietjesbreuk. Hypothesen voor veroudering/rietjesbreuk zijn (1) leeftijdseffect, (2) mechanische belasting (bros worden bij potting), (3) chemische belasting (als gevolg van chemisch reinigen) en (4) uitspoeling van hydrofiel PVP. Het doel van dit (deel)project is om te begrijpen wat ten grondslag ligt aan rietjesbreuk bij UF membranen, om met deze kennis handvaten te ontwikkelen voor de verlenging van de levensduur van deze membranen.

## 1.2 Projectomschrijving

Het verbeteren van de prestatie van membraanprocessen door het verlengen van de levensduur van UF membraan door onderzoek aan rietjesbreuk bij UF membranen. Hypothesen voor rietjesbreuk door veroudering zijn (1) leeftijdseffect, (2) mechanische belasting (bros worden bij potting), (3) chemische belasting (als gevolg van chemisch reinigen) en (4) uitspoeling van hydrofiel PVP.

## 1.3 Leeswijzer

Het rapport begint met een inventarisatie naar rietjesbreuk in praktijk UF-installaties bij Nederlandse en Vlaamse waterbedrijven in Hoofdstuk 2, gevolgd door een literatuurstudie naar oorzaken van rietjesbreuk en meetmethoden in Hoofdstuk 3. In Hoofdstuk 4 worden testprotocollen beschreven voor conditiebepalingen van UF-membranen met treksterkte testen, barstdruk- en drukpulstesten en PVP-uitloging. Met deze testprotocollen worden de hypothesen voor rietjesbreuk getoetst<sup>1</sup> en de resultaten gerapporteerd in Hoofdstuk 5. De conclusies en aanbevelingen van het onderzoek staan gerapporteerd in Hoofdstuk 6.

---

<sup>1</sup> Met een focus op hypothesen 1, 3 en 4



## 2 Inventarisatie UF-installaties

Acht jaar geleden in 2004 is een inventarisatie gemaakt van UF-installaties in beheer bij Nederlandse waterbedrijven (BTO 2004.016). Hierin is een overzicht gegeven van ontwerpgegevens, procesvoering, membraanreiniging, waterkwaliteit en integriteit van de membranen. In dit rapport wordt rietjesbreuk geïdentificeerd als belangrijk punt van aandacht. Bij X-flow Xiga membraanelementen kan het aantal gebroken rietjes oplopen tot 0,6% per jaar [Gijsbertsen-Abrahamsen et al.; 2006]. In dit hoofdstuk wordt een bijgewerkt overzicht gepresenteerd van UF-installaties in beheer bij Nederlandse en (enkele) Vlaamse waterbedrijven. Sinds 2004 zijn UF-installaties bijgebouwd, gesloten en uitgebreid. De focus van de huidige inventarisatie is de prestatie van de UF-installaties, vooral op (veranderingen van) permeabiliteit ten gevolge van) rietjesbreuk.

**Tabel 2.1** Overzicht UF-installaties in beheer bij Nederlandse en Vlaamse waterbedrijven

Nr	Bedrijf	Locatie	Capaciteit [m <sup>3</sup> /h]	Water-type	Membraantype	Membraan-Leeftijd [jaren]
1	BrabantW	DAF	150	ow	Pentair UFC	9,3
2-1		Macharen-1 (Stork)	30	gw	Stork	11,5
2-2		Macharen-2 (x-flow)	30	gw	Pentair UFC M5	11,5
3		Eindhoven	100	sw	Pentair UFC M5	11,5
4		Helmond	55	sw	Pentair UFC M5	11,5
5-1	Evides	DECU-1	86	ew	Pentair Xiga 40	6
5-2		DECU-2	114	ew	Pentair Xiga 40	4,5
6		Baanhoek	255	ow	Pentair Xiga 40	3,3
7		Kamperland	45	zw	Pentair Seaguard 40	3,7
8		Ouddorp	340	ow	Pentair UFC	11,5
9	PWN	Heemskerk	3200	ow	Pentair Xiga 40	7
10	Vitens	Fledite	8	sw	Pentair	5
11a		Spannenburg (1999)	100	sw	Stork	10
11b		Spannenburg (2009)	140	sw	Puron HF	3,5
12a	VMW	Farm Frites-1 (2009)	60	ew	Dizzer 5000	3
12b		Farm Frites-2 (2012)	64	ew	Dizzer 5000	0,1
13		Rousselot	190	ow	Dizzer XL 0,9 MB	1,25
14		Gavers	292	ow	Pentair Aquaflex 40	3,5
15a	WGr	Kisuma I (1999)	50	ow	Pentair UFC	7
15b		Kisuma I (2006)	50	ow	Pentair Xiga 40	5
16		Kisuma II	95	ow	Pentair Xiga 40	3,5
17		Nietap	90	sw	Stork	10,5
18	WMD	Gietwater Erica	45	ow	Pentair UFC	8
19		Norit (K'veen)	132	ow	Pentair UFC	12,5
20		Gietwater K'veen	400	ow	Pentair Xiga 40	8
21		Waterland (pinguins)	155	aw	Pentair UFC	10
22		Waterland (nijlpaarden)	200	aw	Pentair UFC	10
23		Waterland (afvalwater)	80	ew	Pentair Xiga 40	3
24		Annen	40	sw	Pentair UFC	11,5
25		Valterbos	35	sw	Pentair UFC	4,5
26a	WML	Heel (2001)	240	ogw	Stork	11
26b		Heel (2012)	240	ogw	Pentair UFC	1

aw = afvalwater  
 ew = effluent water  
 (o)gw = (oever)grondwater

ow = oppervlaktewater  
 sw = spoelwater  
 zw = zeewater

Het bijgewerkte overzicht is gemaakt in samenwerking met de waterbedrijven in Nederland (Brabant Water, Evides, PWN, Vitens, Waterbedrijf Groningen en WMD) en in Vlaanderen (VMW). Informatie is ingewonnen met behulp van een beknopte vragenlijst die is ingevuld door medewerkers van de betreffende waterbedrijven. In een enkel geval zijn aanvullende telefonische gesprekken gevoerd. De beknopte vragenlijst is opgenomen in Bijlage I van dit rapport. De resultaten van de inventarisatiestudie worden in dit hoofdstuk gepresenteerd. In tabel 2.1 is een overzicht gegeven van de geïnventariseerde UF-installaties in beheer van Nederlandse en Vlaamse drinkwaterbedrijven.

De Nederlandse (en geïnventariseerde Vlaamse) waterbedrijven bezitten en bedrijven op dit moment (januari 2013) zo'n vijftig UF-installaties voor de productie van drinkwater, spoelwaterbehandeling, voorbehandeling van RO of andere toepassingen zoals proceswaterbereiding, gietwater of grijswater gebruikt in dierenverblijven. De WMD bezit de meeste UF-installaties, terwijl PWN de grootste UF-installatie bezit. In de onderstaande paragrafen worden de gegevens van de UF-installaties verkregen uit de vragenlijsten geanalyseerd en gepresenteerd. De volgende onderdelen worden onderscheiden:

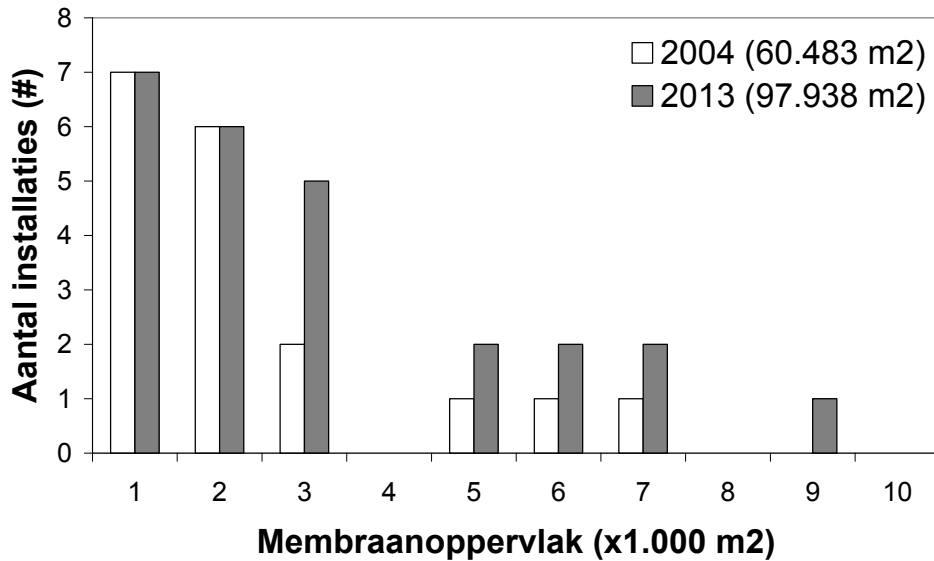
1. Membraangegevens
2. Procesgegevens
3. Reinigingsgegevens
4. Prestatiegegevens

De focus van de inventarisatie is het optreden van rietjesbreuk ten gevolge van veroudering door leeftijd en chemische behandeling. Deze aspecten worden in de volgende paragrafen kwalitatief en kwantitatief verder uitgediept.

## 2.1 Membraangegevens

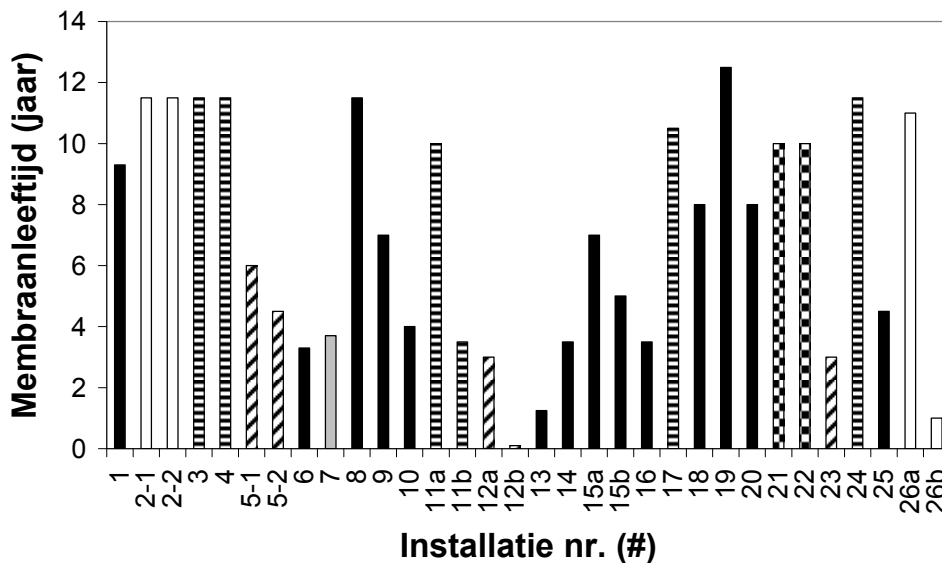
Pentair holle vezel membraanelementen zijn veruit het meest in gebruik bij de Nederlandse waterbedrijven. Er worden verschillende typen membraanelementen toegepast van Pentair. Relatief nieuwe installaties zoals de Baanhoek (Evides) en de Kisuma II (WGr) installaties gebruiken Xiga40 elementen met een membraanoppervlak van 40 m<sup>2</sup> per element. Oudere installaties zoals de Macharen (Brabant Water) of de Erica (WMD) installaties passen nog Pentair (destijds NMT of X-flow) membraanelementen toe met een kleiner membraanoppervlak van 35 m<sup>2</sup> per element (Pentair UFC) of 22,5 m<sup>2</sup> per element (UFC M5). Bijzonder is het gebruik van Pentair Seaguard 40 elementen voor het voorbehandelen van zeewater bij de Kamperland installatie van Evides. De Pentair membranen zijn gemaakt van een polyethersulfon (PES) en polyvinylpyrrolidon (PVP) blend met een gemiddelde poriediameter van 15 nm (UFM-type) of 25 nm (UFC-type). De diameter van de holle vezel membranen zijn 0,8 mm met een lengte van 1,5 m in een membraanelement. Het aantal capillairen in een membraanelement hangt af van het membraanoppervlak van het element. Bij het Vlaamse waterbedrijf VMW worden naast Pentair membranen ook Inge Dizzer type membranen toegepast bij de UF-installaties bij Farm Frites en Rousselot. De Inge membranen bestaan uit multibore holle vezels met een gemiddelde poriediameter van 20 nm. Oudere UF-installaties maken soms nog gebruik van Stork UF membranen, zoals Macharen (Brabant Water), Spannenburg (Vitens), Nietap (WGr), Fledite (Vitens) en Heel (WML). De meeste van deze installaties hebben tegenwoordig nieuwe Pentair membranen met uitzondering van Macharen (Brabant Water) en Nietap (WGr).

Het totaal geïnstalleerd membraanoppervlak wordt bepaald uit het aantal en type toegepaste UF-elementen. De grootste UF-installatie is Heemskerk (PWN) met een totaal geïnstalleerd membraanoppervlak van 30.720 m<sup>2</sup> gevolgd door de Gavers installatie van VMW (6500 m<sup>2</sup>) en de Klazienaveen gietwaterinstallatie van WMD (5760 m<sup>2</sup>). In figuur 2.1 is het membraanoppervlak van alle UF-installaties in beheer van Nederlandse (en Vlaamse) drinkwaterbedrijven weergegeven. Het blijkt dat sinds de laatste inventarisatie in 2004 het totaal geïnstalleerd membraanoppervlak aanzienlijk is toegenomen van 60.483 m<sup>2</sup> tot 97.938 m<sup>2</sup> (85.438 m<sup>2</sup> zonder de VMW-installaties die in 2004 niet zijn geïnventariseerd). De reden hiervoor is deels uitbreiding van bestaande installaties (bijvoorbeeld Heemskerk (PWN), Baanhoek (Evides) of Klazienaveen (WMD)) en deels nieuwe installaties (bijvoorbeeld Decu (Evides), Spannenburg (Vitens) en Kisuma II (WGr)). Deze nieuwe UF-installaties sinds 2004 zijn meestal relatief groot qua geïnstalleerd oppervlak (5000-7000 m<sup>2</sup>) (zie Figuur 2.1).



**Figuur 2.1** Aantal UF-installaties met het totaal geïnstalleerd membraanoppervlak in 2004 en 2013. De installatie in Heemskerk van PWN (30720 m<sup>2</sup> in 2013) is niet opgenomen in de grafiek.

De UF membraanelementen zijn vaak voor een lange tijd in bedrijf. Voor veel installaties geldt dat de UF-membranen al meer dan 10 jaar in bedrijf zijn, zoals voor de meeste installatie van Brabant Water (figuur 2.2). Het valt op dat vooral UF membranen met spoelwater en (oever)grondwater als voeding bijzonder lang meegaan. Membraanleeftijden zijn minder lang voor UF-installaties met oppervlaktewater en effluent water als voeding, met uitzondering van Ouddorp (Evides) en Norit (WMD) met leeftijden van zo'n 12 jaar. Dit zou een relatie kunnen hebben met een meer intensief reinigingsprogramma voor UF-membranen met oppervlaktewater en effluent water als voeding, waardoor deze membranen meer onderhoudig zijn aan mechanische of chemische slijtage als gevolg van meer terugspoelingen of meer chemische reinigingen. Dit wordt in paragraaf 2.3 nader onderzocht. Bij een aantal installaties zijn de membranen onlangs vervangen, zodat een uitspraak over mogelijke mechanische of chemische slijtage niet mogelijk is. In Figuur 2.2 zijn de membraanleeftijden van alle geïnventariseerde UF-installaties bij drinkwaterbedrijven in Nederland en deels in Vlaanderen weergegeven.

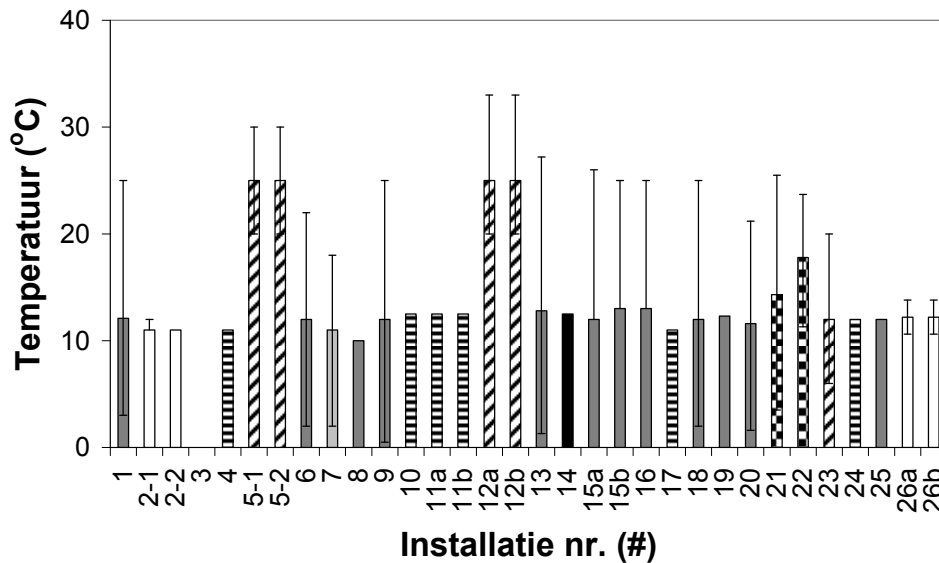


**Figuur 2.2** Membraanleeftijd van de verschillende geïnventariseerde UF-installaties. Verschillende watertypen: oppervlaktewater (zwart), (oever)grondwater (wit), spoelwater (horizontaal gearceerd), effluentwater (diagonaal gearceerd), zeewater (grijs) en afvalwater (geblokt).



## 2.2 Procesgegevens

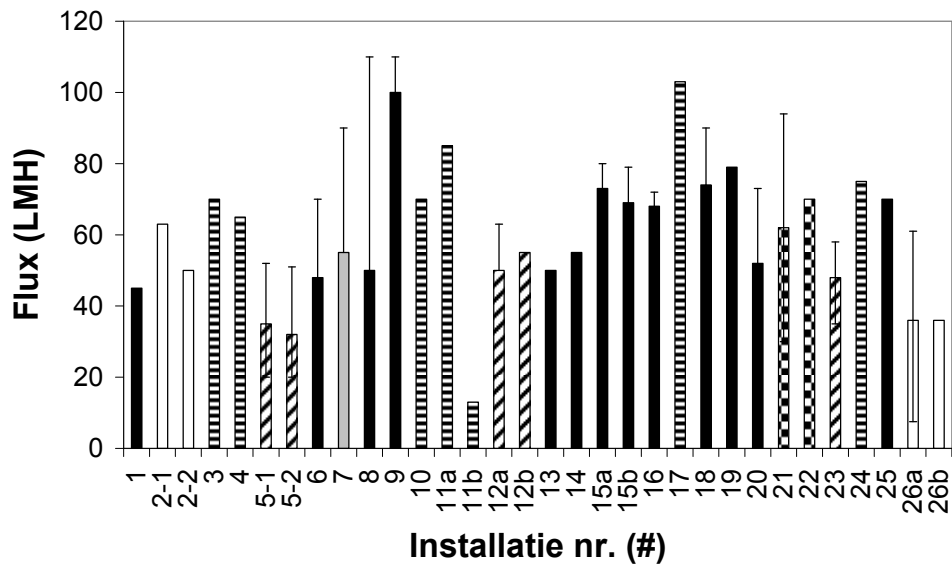
De temperatuur van het voedingswater bepaalt mogelijk het optreden van rietjesbreuk van membranen in de membraaninstallaties. Bij hogere temperaturen wordt water minder viskeus en zal gemakkelijk door het membraan worden getransporteerd. Dit vertaalt zich naar hogere flux waarden bij hogere temperaturen. Bij hogere temperaturen zullen ook chemische processen sneller verlopen en kan membraandegradatie door oxidatie met bijvoorbeeld chloorbleekloog gedurende membraanreiniging een grotere rol spelen. De voedingswatertemperatuur van de verschillende geïnventariseerde UF-installaties zijn gegeven in Figuur 2.3. De temperatuur van het voedingswater is gemiddeld 10-13 °C voor de meeste UF-installaties, met uitzondering van de installaties met effluent water als voeding (DECU-installatie (Evides) en Farm Frites installatie (VMW)). De installaties voor het pinguïn en nijlpaarden verblijf in de dierentuin in Emmen heeft ook een gemiddeld hogere temperatuur. Variaties in temperatuur treedt uiteraard op in oppervlaktewater en minder in (oever)grondwater.



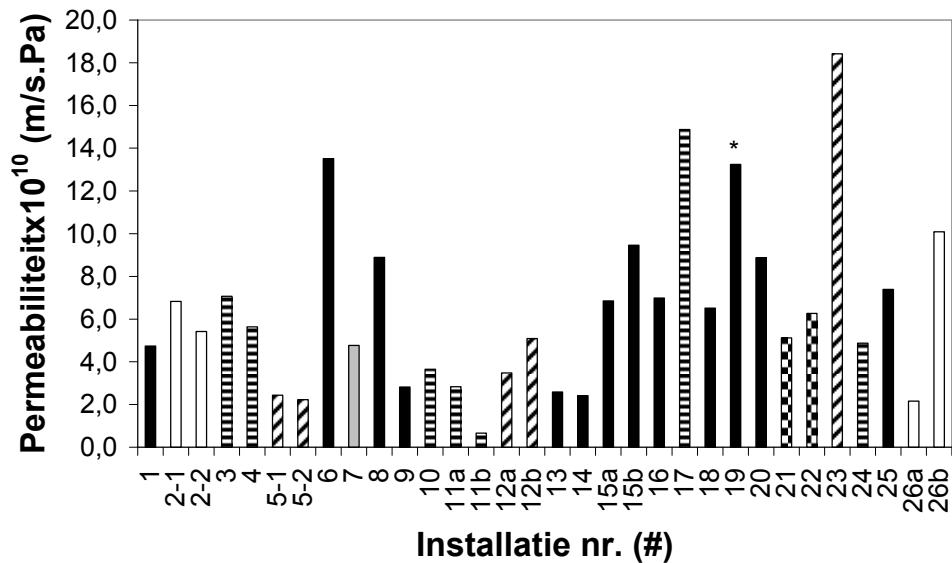
**Figuur 2.3** Voedingstemperatuur van de verschillende geïnventariseerde UF-installaties. Verschillende watertypen: oppervlaktewater (donkergrijs), (oever)grondwater (wit), spoelwater (horizontaal gearceerd), effluentwater (diagonaal gearceerd), zeewater (lichtgrijs) en afvalwater (geblokt).

De flux is een belangrijke prestatie parameter van membraaninstallaties, en wordt bepaald door (i) de voedingswatersamenstelling (type voedingswater en voorbehandeling), (ii) het membraantype, (iii) het ontwerp van de installatie, (iv) de bedrijfsvoering en (v) de chemische reiniging. De netto flux wordt bepaald door de bruto flux tijdens filtratie gecorrigeerd voor waterverliezen tijdens terugspoelingen en chemische reiniging. De flux gegevens van de geïnventariseerde UF-installaties variëren tussen 30 en 100 L/m<sup>2</sup>.h, met uitzondering van de nieuwe Spannenburg (Vitens) installatie die gebruikt maakt van ondergedompelde Puron membranen die worden bedreven bij een veel lagere flux van <15 L/m<sup>2</sup>.h. De Puron membranen zijn door Vitens geselecteerd na een uitvoerig proefonderzoek waarbij de prestaties van verschillende typen MF en UF membranen werden vergeleken bij spoelwaterbehandeling. Een duidelijk onderscheid tussen toegepaste netto flux waarden en watertype is niet te maken, alhoewel UF-installaties met spoelwater als voeding bij iets hogere flux waarden worden bedreven. De netto flux gegevens van de verschillende UF-installaties staan opgesomd in figuur 2.4.

Om een betere onderlinge vergelijking te kunnen maken tussen de prestaties en condities van de verschillende UF-installaties zijn permeabiliteit waarden berekend. De permeabiliteit is afhankelijk van de tijd en kan afnemen ten gevolge van bijvoorbeeld membraanvervuiling of door een verandering in de samenstelling van het voedingswater. In figuur 2.5 worden de permeabiliteit waarden van de geïnventariseerde UF-installatie weergegeven. Voor enkele installaties kon de permeabiliteit niet worden berekend omdat de gemiddelde transmembraandruk niet bekend was; voor deze installaties is een transmembraandruk van 0,4 bar aangenomen. Het moet worden vermeld dat de historie en membraanleeftijden variëren van de verschillende UF-installaties (zie figuur 2.2).



**Figuur 2.4** Netto flux van de verschillende geïnventariseerde UF-installaties. Verschillende watertypen: oppervlaktewater (zwart), (oever)grondwater (wit), spoelwater (horizontaal gearceerd), effluentwater (diagonaal gearceerd), zeewater (grijs) en afvalwater (geblokt).

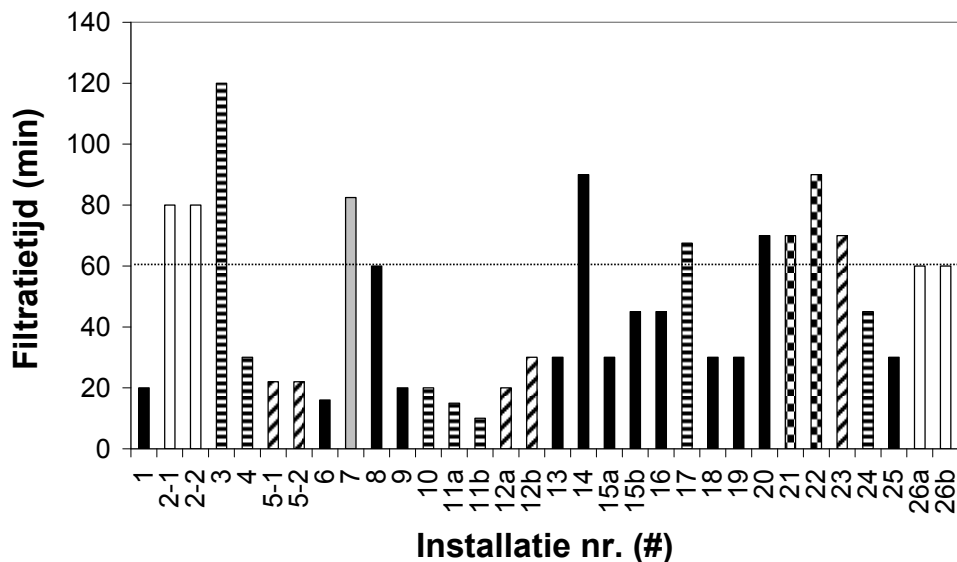


**Figuur 2.5** Permeabiliteit van de verschillende geïnventariseerde UF-installaties. Verschillende watertypen: oppervlaktewater (zwart), (oever)grondwater (wit), spoelwater (horizontaal gearceerd), effluentwater (diagonaal gearceerd), zeewater (grijs) en afvalwater (geblokt). Bij (\*) zijn geen transmembraandrukken bekend en is een waarde van 0,4 bar aangenomen voor de berekeningen.

De permeabiliteit waarden zijn het hoogst voor de UF-installaties van Evides (Baanhoek), WGr (Nietap) en WMD (afvalwater waterland) voor respectievelijk oppervlakte water, spoelwater en effluentwater als voeding. Permeabiliteit waarden voor de UF-installaties met oppervlakte en effluent water als voeding liggen ver uiteen, variërend tussen hoge waarden van  $18,4 \times 10^{-10}$  m/s.Pa voor Waterland: afvalwater (WMD) en lage waarden van  $2,5 \times 10^{-10}$  m/s.Pa voor Rousselot (VMW). Waarschijnlijk is de oorzaak hiervan een groot verschil in de samenstelling van het voedingswater, ook bepaald door verschillen in de voorbehandeling.

### 2.3 Reinigingsgegevens

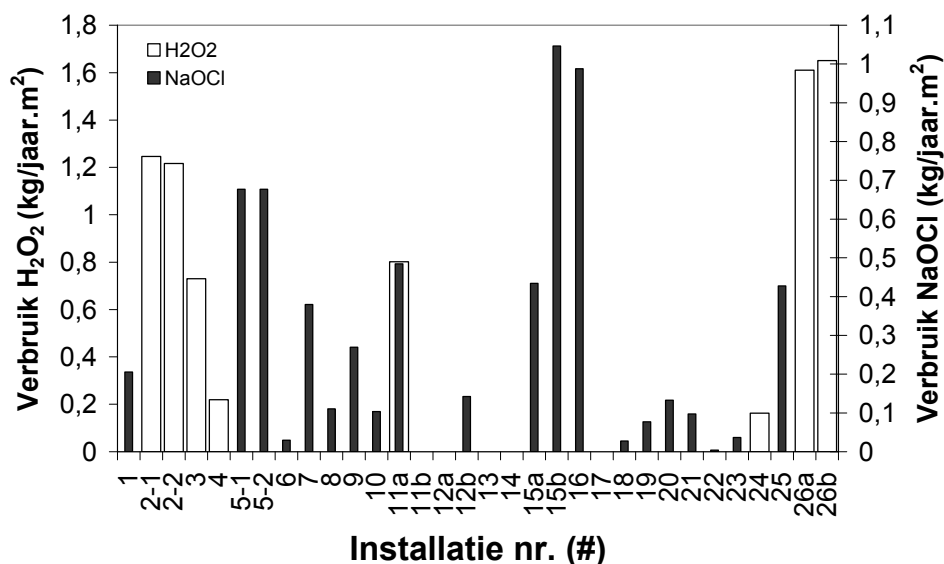
UF membranen worden regelmatig hydraulisch teruggespoeld om tegengehouden opgehoopt vuil te verwijderen. Afhankelijk van het voedingswater en de bedrijfsvoering zullen de membranen in meer of minder mate vervuilen. De filtratietijd (tijd tussen twee terugspoelingen) zal daarom sterk afhangen van het type voedingswater, de bedrijfsvoering (transmembraandruk) en de effectiviteit van reinigen. Voor een optimale opbrengst (recovery) van het UF proces wordt gestreefd naar langere filtratietijden in combinatie met minder en kortere terugspoelingen. Uit de praktijk blijkt dat de filtratietijd tussen 10 en 120 minuten ligt, wat overeenkomt met 6 terugspoelingen per minuut (Spannenburg installatie van Vitens) en 1 terugspoeling per twee minuten (Eindhoven installatie van BW) (zie figuur 2.6). Vooral de UF-installaties met een relatief schone voeding (weinig deeltjes), zoals zeewater en (oever)grondwater hebben een filtratietijd van >60 minuten. Voor UF-installaties met oppervlaktewater als voeding blijkt de filtratietijd over het algemeen ≤60 minuten, met uitzondering van de Gavers installatie (VMW) en de gietwaterinstallatie bij Erica (WMD). Verschillen in filtratietijden worden toegewezen aan verschillen in de kwaliteit van het voedingswater, en vooral in verschillen in de deeltjeslast. Een regelmatigere hydraulische terugspoeling zou een invloed kunnen hebben op het optreden van rietjesbreuk, als gevolg van een regelmatigere mechanische belasting. Deze mechanische belasting wordt echter niet alleen bepaald door de frequentie, maar ook door de terugspoelflux en -duur. De terugspoelflux van alle geïnventariseerde UF-installaties lag tussen 150-300 L/m<sup>2</sup>h, en de terugspoelduur verschilde sterk maar lag meestal tussen een halve minuut en twee minuten.



**Figuur 2.6** Filtratietijd (horizontale lijn representeert één terugspoeling per uur). Verschillende watertypen: oppervlaktewater (zwart), (oever)grondwater (wit), spoelwater (horizontaal gearceerd), effluentwater (diagonaal gearceerd), zeewater (grijs) en afvalwater (geblokt).

Naast een mechanische belasting worden de vezels blootgesteld aan een periodieke chemische belasting in de vorm van een regelmatige chemische terugspoeling en/of een chemische reiniging (cleaning in place of CIP). Uit de inventarisatie bleek dat de meeste (bijna alle) UF-installaties te maken hebben met een regelmatige chemische terugspoeling, en dat een CIP slechts sporadisch voorkomt (tussen 0-4x per jaar). De regelmatige chemische terugspoeling bestaat uit een normale hydraulische terugspoeling, doseren van chemicaliën, inweken en uitspoelen met een hydraulische terugspoeling. Bij UF-installaties voor grondwater- en spoelwaterbehandeling wordt meestal gereinigd met zoutzuur en peroxide, waarbij peroxide concentraties tussen 150-500 mg/L, inweektijden tussen 1 minuut tot 1 uur en reinigingsfrequenties tussen 1 en 8 keer per dag liggen. In figuur 2.7 is het jaarlijkse peroxide verbruik in kg per m<sup>2</sup> membraanoppervlak weergegeven voor de geïnventariseerde UF-installaties. Het jaarlijkse peroxide verbruik ligt tussen 0,16 kg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/jaar.m<sup>2</sup> (Annen installatie van WMD) en 1,6 kg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/jaar.m<sup>2</sup> (Heel installatie van WML). In de andere UF-installaties wordt veelal gereinigd met NaOCl soms in combinatie met andere chemicaliën zoals NaOH. NaOCl wordt toegepast voor het deactiveren en verwijderen van tegengehouden biomassa. Toegepaste NaOCl concentraties liggen tussen 75 en 500 mg/L met inweektijden liggen tussen 1 minuut en 1 uur. In figuur 2.7 is het jaarlijkse NaOCl verbruik in

kg per m<sup>2</sup> membraanoppervlak weergegeven voor de geïnventariseerde UF-installaties. Het jaarlijkse NaOCl verbruik ligt tussen 0,01 kg NaOCl/jaar.m<sup>2</sup> (Waterland installatie voor het nijlpaarden verblijf van WMD) en 1,1 kg NaOCl/jaar.m<sup>2</sup> (Kisuma installatie van WGr). Ondanks hydraulische en chemische terugspoelingen neemt de permeabiliteit van sommige installaties af, en wordt een incidentele CIP reiniging toegepast. Tijdens deze CIP reiniging wordt gebruik gemaakt van chemicaliën zoals oxaalzuur, citroenzuur, ascorbinezuur of commercieel producten (Divos-2, Ultrasil-P3,...). Ook wordt tijdens deze chemische reiniging vaak NaOCl toegepast.



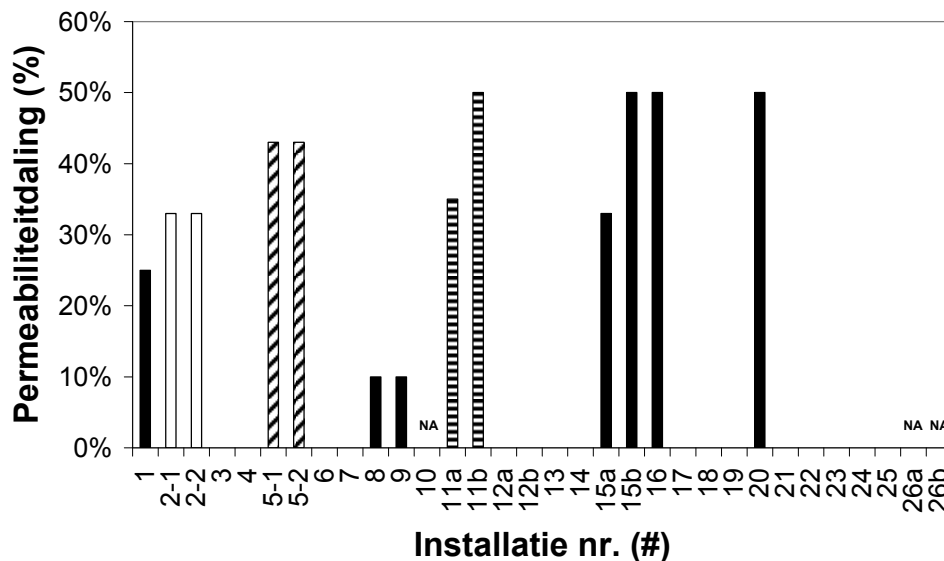
**Figuur 2.7** Verbruik van peroxide en chloorbleekloog van de verschillende geïnventariseerde UF-installaties in beheer van Nederlandse en Vlaamse drinkwaterbedrijven.

## 2.4 Prestatiegegevens in relatie tot veroudering en rietjesbreuk

Het doel van de inventarisatie is het vaststellen van rietjesbreuk bij membranen van UF-installaties in beheer van de Nederlandse en Vlaamse drinkwaterbedrijven. Naast rietjesbreuk speelt mogelijk prestatieverlies een rol door een verandering in de permeabiliteit in functie van de looptijd ten gevolge van membraanvervuiling. Membraanvervuiling zal leiden tot een intensievere aanpak met chemicaliën door meer chemische terugspoelingen en/of incidentele CIP reinigingen. Meer gebruik van chemicaliën kan mogelijk leiden tot een verhoging in rietjesbreuk. De permeabiliteit daling van de geïnventariseerde UF-installaties is weergegeven in figuur 2.8. In de meeste UF-installaties wordt geen permeabiliteit daling waargenomen ongeacht het type voedingswater dat is gebruikt. Voor enkele UF-installaties wordt een permeabiliteitsdaling gevonden tussen 10-50% over de looptijd van de installatie (3,5-11,5 jaar). De meeste permeabiliteitsdaling is gevonden voor de DECU-installaties van Evides (43%), de Kisuma installaties van WGr (33-50%) en de Erica installatie van WMD (50%). Deze UF-installaties hebben als voeding oppervlaktewater en spoelwater (Vitens). Bij de Macharen installatie van BW (installatienummer 2-1) werd melding gemaakt van het feit dat ijzervervuiling optrad, echter zijn er geen getallen bekend voor permeabiliteitsdaling. Permeabiliteitsdaling is zeer waarschijnlijk terug te brengen tot membraanvervuiling door een (te) grote deeltjeslast (ijzer). Deze hoeveelheid deeltjes in de voeding van de verschillende installaties is niet geïnventariseerd.

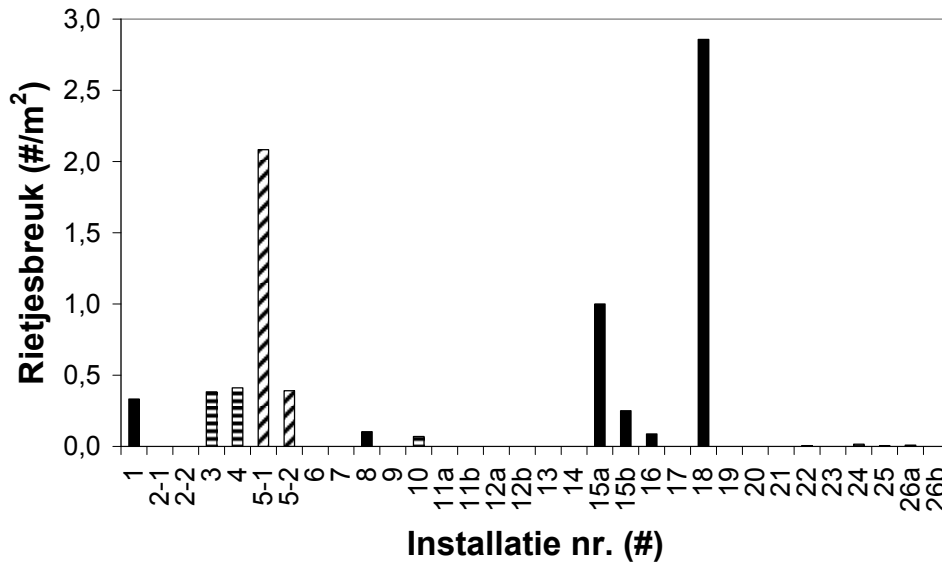
Het optreden van rietjesbreuk is het onderwerp van dit onderzoek. De inventarisatie studie is erop gericht om het optreden van rietjesbreuk in UF-installaties in beheer bij Nederlandse en Vlaamse drinkwaterbedrijven vast te stellen. Rietjesbreuk is een groot probleem voor installaties waarbij het UF proces dient voor desinfectie van het te behandelen water, zoals voor de Heemskerk installatie van PWN waarbij het behandelde water wordt toegepast als drinkwater. Rietjesbreuk is veel minder een probleem bij installaties voor het behandelen van spoelwater van zandfilters. Het verschil in doelstelling van het UF proces en de toepassing van het UF permeaat bepaalt de ernst van rietjesbreuk en daarmee ook de inspanningen voor het vaststellen van rietjesbreuk. In Baanhoek (Evides), Ouddorp (Evides), Heemskerk (PWN), Kisuma (WGr) worden regelmatig deeltjestellingen verricht, terwijl andere installaties volstaan

met turbiditeitsmetingen. Het criterium voor rietjesbreuk met turbiditeitsmetingen is het overschrijden van een NTU-waarde meestal een waarde van 0,2 NTU. De Nietap installatie (WMD) hanteert een norm van 0,1 NTU en de installaties van Brabant Water hanteren een norm hebben van 1 NTU (Gijsbertsen, 2004). De geïnventariseerde gegevens over rietjesbreuk is weergegeven in figuur 2.9.



**Figuur 2.8** Permeabiliteitsdaling van de verschillende geïnventariseerde UF-installaties. Verschillende watertypen: oppervlaktewater (zwart), (oever)grondwater (wit), spoelwater (horizontaal gearceerd), effluentwater (diagonaal gearceerd), zeewater (grijs) en afvalwater (geblokt).

Rietjesbreuk treedt op bij de geïnventariseerde UF-installaties. Het aantal gebroken rietjes per m<sup>2</sup> membraanoppervlak gedurende de looptijd van de membranen is in de meeste gevallen <1 rietje (zie figuur 2.9). Uitzonderingen hierop zijn de Erica installatie (WMD) en de oude Kisuma I installatie (WGr) met respectievelijk 2,9 en 1,0 gebroken rietjes per m<sup>2</sup>, hiernaast trad gedurende half 2009 tot half 2012 voor de DECU installaties (Evides) relatief veel rietjesbreuk op (0,4 en 2,1 gebroken rietjes per m<sup>2</sup>). Voor de Erica installatie heeft het rietjesbreuk probleem vooral plaatsgevonden in 2004 en bij Kisuma treedt het probleem in veel mindere mate op na vervanging van de oude membranen in 2006. Enkele incidenten met rietjesbreuk werden vermeld bij de inventarisatie van de UF-installatie. Aan het begin van 2011 werden in Baanhoek (Evides) 7 van de 99 membraanelementen vervangen na spontane delaminatie. In de Kamperland zeewaterinstallatie (Evides) werd tijdens een inspectie in juli 2012 ongeveer 4-7 gebroken rietjes per element waargenomen na 3 jaar zonder reparaties en rietjesbreuk. In de Ouddorp installatie (Evides) werd relatief veel rietjesbreuk (150 gebroken rietjes per jaar) waargenomen in 2004, tegenwoordig ligt het aantal gebroken rietjes veel lager (60 gebroken rietjes per jaar). Bij de Heemskerk installatie (PWN) is in de zomer van 2012 rietjesbreuk waargenomen met een mobiele deeltjesteller gemeten per drukbuis. De reden van deze rietjesbreuk werd toegeschreven aan veroudering van de membraanvezels.



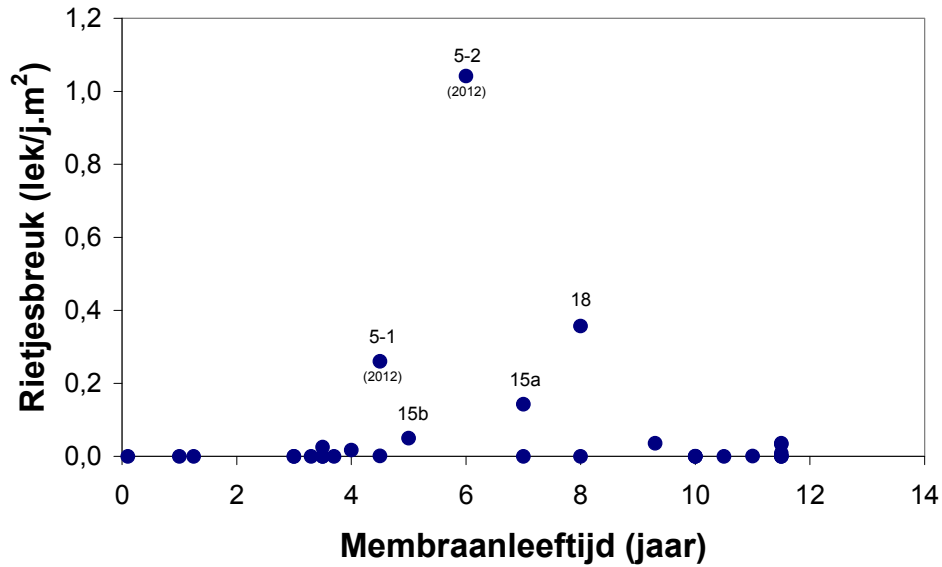
**Figuur 2.9** Rietjesbreuk van de verschillende geïnterpreteerde UF-installaties. Verschillende watertypen: oppervlaktewater (zwart), (oever)grondwater (wit), spoelwater (horizontaal gearceerd), effluentwater (diagonaal gearceerd), zeewater (grijs) en afvalwater (geblokt).

## 2.5 Deelconclusie

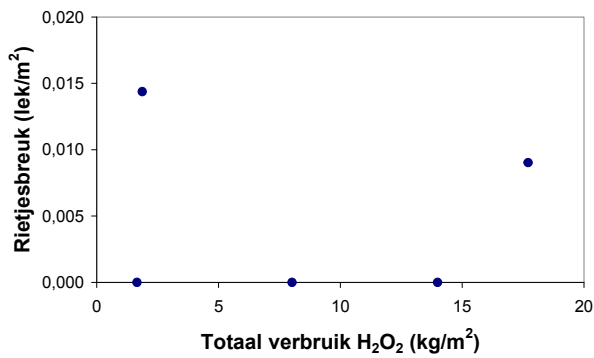
Rietjesbreuk treedt regelmatig op in de UF-installaties in beheer bij de waterbedrijven in Nederland en Vlaanderen, echter wordt dit niet altijd als een probleem ervaren. Dit laatste aspect verduistert enigszins het werkelijk absolute optreden van rietjesbreuk. Het wordt doorgaans niet gezien als een groot probleem, met uitzondering voor de UF-installaties gebruikt in de drinkwaterproductie. Ervaringen bij de Heemskerk installatie (PWN) met leert dat de 1<sup>ste</sup> batch membranen een veroudering vertoont na 6 jaar, terwijl de 2<sup>de</sup> batch membranen minder veroudering vertoont (langer dan 6 jaar). Dit duidt op een verbetering van de Pentair membranen. Ervaringen van Ouddorp (Evides) wijzen op een zeer lange levensduur van membranen van meer dan 11 jaar. Bij de DECU installatie (Evides) worden de UF membranen vooral bros bij de potting. De hypothese is dat dit komt door intensief spoelen met water ("het meeste water komt langs de uiteinden") of door uitloging van materiaal uit de potting. In samenspraak met de expertgroep membraanfiltratie is besloten om het onderzoek te richten op de oorzaken van rietjesbreuk. De volgende vier hypothesen voor rietjesbreuk zijn opgesteld en worden nader onderzocht: (1) leeftijdseffect, (2) mechanische belasting (bros worden bij potting), (3) chemische belasting (als gevolg van chemisch reinigen) en (4) uitspoeling van hydrofiel PVP (zie Bijlage II). In de inventarisatie studie konden alleen de laatste twee hypothesen worden getoetst. De andere hypothesen vormen de basis voor het experimentele onderzoek beschreven in hoofdstukken 4 en 5.

Rietjesbreuk is gecorreleerd aan de leeftijd van UF membranen in de geïnterpreteerde UF-installaties. Voor de DECU (Evides), Kisuma (WGr) en Erica (WMD) installaties met oppervlaktewater als voeding is het rietjesbreuk probleem relatief groot (0,09-0,36 gebroken rietjes per jaar per m<sup>2</sup>) en wordt rietjesbreuk gevonden bij een membraanleeftijd vanaf 4 jaar. Voor de overige installaties wordt weinig rietjesbreuk waargenomen (< 0,01 gebroken rietjes per jaar per m<sup>2</sup>) zonder enig verband met de membraanleeftijd. Op basis van de inventarisatie lijkt dat leeftijd weinig tot geen effect heeft op het optreden van rietjesbreuk. Er zijn meer kwantitatieve gegevens nodig om een eventueel verband aan te tonen. Systematisch onderzoek op laboratorium schaal lijkt een betere methode om een eventueel verband aan te tonen tussen rietjesbreuk en membraanleeftijd.

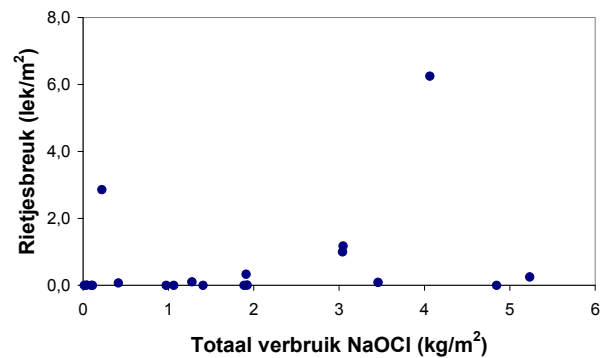
Rietjesbreuk is ook gecorreleerd aan het totaal gebruikte peroxide en NaOCl gedurende de leeftijd van de UF membranen. Er is echter geen verband gevonden tussen de hoeveelheid gebruikte peroxide of NaOCl en het optreden van rietjesbreuk. Er zijn te weinig gegevens voorhanden bij de inventarisatie studie om een sluitend oordeel te vellen over de rol van chemicaliën bij rietjesbreuk. Systematisch laboratorium onderzoek lijkt een betere aanpak en wordt beschreven in hoofdstukken 4 en 5.



**Figuur 2.10** Rietjesbreuk uitgezet tegen de membraanleeftijd van de verschillende geïnventariseerde UF-installaties. De nummers bij sommige symbolen geven de installatie nummers weer.



**Figuur 2.11** Rietjesbreuk gedurende de gehele looptijd uitgezet tegen het totaal verbruik aan peroxide voor de verschillende UF-installaties



**Figuur 2.12** Rietjesbreuk gedurende de gehele looptijd uitgezet tegen het totaal verbruik aan chloorbleekloog voor de verschillende UF-installaties

## 3 Theorie/literatuur

In Nederland wordt ultrafiltratie (UF) veelvuldig toegepast door de verschillende drinkwaterbedrijven. Hoewel er weinig tot geen problemen met de UF installaties wordt ondervonden is er wel interesse naar eventuele processen, zoals fysische en chemische veroudering resulterend in rietjesbreuk, die van invloed kunnen zijn op de standtijd van de membranen. De belangrijkste reden hiervoor is de besparing van kosten voor het vervangen van de membranen. Omdat de bedrijven (nog) niet veel gegevens aan kunnen leveren over problemen met fysische en chemische veroudering van UF membranen, is naast een inventarisatiestudie in hoofdstuk 2 de wetenschappelijke literatuur onderzocht. Daarnaast is in de literatuur gekeken naar meetmethoden om (de effecten van) veroudering in de praktijk te kunnen meten. In de volgende paragrafen zijn de literatuurbevindingen gerapporteerd.

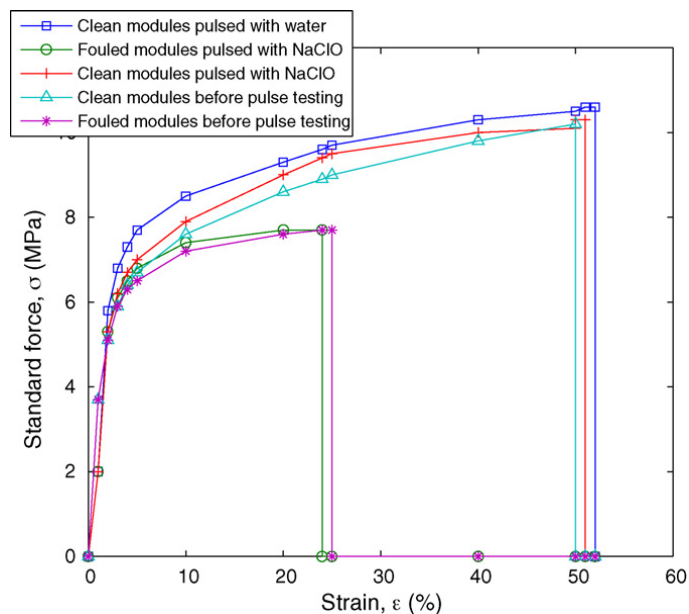
### 3.1 Schade aan UF/MF membranen door gebruik

In de literatuur wordt zelden melding gemaakt van schade aan UF- of MF-membranen door gebruik in de praktijk. Bij een cosmetisch bedrijf leidde de behandeling van afvalwater tot rietjesbreuk van de UF, beschreven in Huisman en Williams [2004]. Methoden die bij het onderzoek werden gebruikt om veroudering van UF membranen vast te stellen waren de bubble-point test, treksterkte, visuele inspectie, microscopisch en microbiologisch onderzoek. Het bleek dat de breuk niet werd veroorzaakt door gebruik van chemicaliën maar vooral door mechanische krachten. Doordat het afvalwater katoen- en papiervezels bevatte, kwam dit in de rietjes terecht, hierdoor ontstonden plaatselijk hoge afschuifkrachten (shear). Tevens bleken trillingen en drukschokken bij opstart en stoppen van schoonwaterspoeling in combinatie met de filtratie van het viskeuze water problemen op te leveren. Aanpassingen die hielpen waren voorfiltratie om de katoen- en papiervezels te verwijderen en vervanging van kleppen die langzamer openen en sluiten. KWR heeft in 2006 in het kader van het BTO onderzoek gedaan naar het voorkomen van breuk van UF/MF-rietjes in de praktijk [Gijsbertsen-Abrahamse et al.; 2006]. De gebruikte methode was data onderzoek via literatuur, gegevens van waterleidingbedrijven en fabrikanten. Het bleek dat de belangrijkste oorzaak van rietjesbreuk vooral de sterkte van het materiaal van de rietjes betrof, naast operationele omstandigheden en incidenten (zoals het uitvallen van de voorbehandeling). Doordat multi barrière behandelingen werden toegepast, werd vezelbreuk geaccepteerd mits de gewenste desinfectie werd gehaald. Geconcludeerd werd tevens dat het voorkomen van rietjesbreuk wel leidt tot kostenvermindering door minder uitval van installaties.

### 3.2 Het meten van de effecten van de standtijd van UF/MF membranen

In de literatuur wordt melding gemaakt van verschillende methoden die gebruikt kunnen worden om de effecten van standtijd of het gebruik van chemicaliën te onderzoeken. Veel voorkomend is het gebruik van treksterkte voor mechanische sterkte (zie ook paragraaf 3.3), pressure-decay en bubble-point testen voor het meten van de integriteit van UF/MF membranen. Daarnaast worden statistische methoden gebruikt en speciaal ontwikkelde testapparatuur om drukpulsen te genereren om de praktijk na te bootsen. Ook het gebruik van chemicaliën die van invloed kunnen zijn op de standtijd of levensduur wordt met behulp van verschillende testen onderzocht. In Zondervan et al. [2007] worden deze methoden gebruikt en toegelicht. Door middel van een zelf ontwikkelde test werd de praktijk versneld gesimuleerd door middel van extra drukpulsen en het doseren van chemicaliën. Onder andere werden trektesten gebruikt om de onderzochte membranen te testen op mechanische sterkte (zie figuur 3.1). Hieruit blijkt vooral de aanwezigheid vervuiling (fouled modules) de breukspanning negatief te beïnvloeden. De integriteit van de membranen werd getest met bubble-point en pressure-decay testen. Door middel van een statistische variatie analyse werd bekeken welke verouderingsfactoren en welke combinatie de meeste invloed uitoefenen op de veroudering. Het bleek dat de status van vervuiling in combinatie met het aantal drukpulsen significante factoren zijn voor een versnelde veroudering.





**Figuur 3.1** Resultaten van trektesten na blootstelling aan verschillende omstandigheden [Zondervan et al., 2007]

### 3.3 Onderzoek aan nieuw ontwikkelde membranen

In de literatuur wordt verder melding gemaakt van methoden die worden gebruikt om nieuw ontwikkelde membranen te testen. Trektesten worden ook gebruikt om de mechanische sterkte te meten. In Brunet et al. [2008] wordt de toepassing van carbon nanotubes in UF membranen beschreven. Gebruikte methoden zijn contacthoekmetingen, treksterkte, permeabiliteitstesten en oppervlakte ruwheid bepalingen met behulp van SEM. Voor de trekspanning werden membraanstukjes gebruikt (63,5 mm lang, diameter 3,3 mm) en werd de trekkracht, de elasticiteit en percentage verlenging gemeten. In Qin et al. [1999] werd de trekspanning gebruikt om de relatie te leggen tussen het fabriceren van rietjes en de mechanische sterkte. Dit werd bepaald met een Instron 5542 testapparaat bij kamertemperatuur en 75% luchtvochtigheid met een treksnelheid van 50 mm/min. Bij een toename van de extrusiesnelheid van de polymeeroplossing tijdens membraanproductie neemt de breukspanning toe en rek bij breuk af van de geproduceerde membranen (zie tabel 3.1).

**Tabel 3.1** Breukspanning en rek bij breuk van de membranen als functie van de dope extrusion speed (spreiding tussen haakjes)

Dope extrusion speed (m/min)	Breukspanning (MPa)	Rek bij breuk (%)
2,0	2,84 (0,25)	43,8 (3,6)
3,6	3,00 (0,27)	37,0 (3,0)
5,5	3,08 (0,28)	35,0 (3,5)
12,8	3,18 (0,14)	30,8 (3,3)
17,2	3,43 (0,27)	29,5 (2,6)

Karakterisering van het materiaal op basis van de spanning (op basis van treksterkte) en rek metingen is mogelijk. De invloed van fysische en chemische veroudering is hiermee kwantificeerbaar. In figuur 3.2 is een voorbeeld gegeven van een apparaat waarmee de relatie tussen treksterkte en rek gemeten wordt. Zo zijn er meerdere voorbeelden te vinden, in Rahimpour et al. [2007] werden ook trektesten gebruikt om het effect van het gebruik van verschillende productieprocessen van membranen te vergelijken. De testen werden uitgevoerd met een standaard methode ASTM D882 en er werd een Shimadzu AG-10-TB gebruikt. De testen werden gedaan bij kamertemperatuur en bij 68% luchtvochtigheid. In Yang [2003] werden trektesten gebruikt om verschillend geprepareerde membranen te vergelijken. Dit werd gedaan volgens de methode ASTM D638M-93 en met een MTS 810 Material Test System, uitgevoerd bij kamertemperatuur en een treksnelheid van 20 mm/min.



**Figuur 3.2** Voorbeeld van een treksterkte meter (Instron MEAM247-09C-P2)

Ook de membraanproducent Pentair maakt gebruik van de spannings-rek relatie om de mechanische eigenschappen van de membranen te testen. Daarnaast wordt er gebruik gemaakt van druktesten om de membranen te testen op maximaal toepasbare druk, zowel van binnenuit als van buitenaf. Hierbij wordt glycerine gebruikt in plaats van water om verliezen door het membraan gedurende de test te voorkomen (Roesink, 2012). De testen zoals beschreven in het onderhavige rapport zijn uitgevoerd met water, de noodzaak tot uitvoering met glycerine was nog niet bekend bij de auteurs ten tijde van de uitvoering van de testen.

In Regula et al. (2012) werd gekeken naar methoden waarbij membranen versneld chemisch worden verouderd om de standtijd te kunnen voorspellen. Allereerst is de methode om versnelde veroudering te simuleren: "concentratie \* blootstellingstijd" ( $c \cdot t$ ) geëvalueerd. Ten tweede wordt het gebruik van hypochloriet ( $\text{NaOCl}$ ) beschouwd bij onderzoek naar veroudering, omdat hypochloriet niet overal wordt gebruikt en sommige nieuwe membranen hier niet tegen bestand zijn. Uit deze evaluatie van methoden wordt gesuggereerd om statische en dynamische testen te gaan toepassen met in de praktijk gebruikelijke concentraties omdat de  $c \cdot t$  methode geen goede voorspelling opleverde. Er zijn verschillende reinigingsmiddelen ( $\text{NaOCl}$  met Ecolab middelen) bij verschillende temperaturen getest en onderling vergeleken. Gebruikte meetmethoden zijn macroscopisch en elektronmicroscopisch (ATR-FTIR) onderzoek, trektesten voor de mechanische sterkte en SEM voor oppervlakteveranderingen.  $\text{NaOCl}$  bleek de meeste schade aan te brengen wat de aanbeveling opleverde om te overwegen om minder agressieve reinigingsmiddelen toe te passen. Het toepassen van dynamische testen wordt in een vervolgonderzoek onderzocht. De aanbevelingen uit deze abstract zijn niet meegenomen in de onderhavige studie omdat de metingen al in gang waren gezet voordat deze informatie beschikbaar kwam. Uiteraard zijn de aanbevelingen wel opgenomen in de rapportage.



## 4 Uitvoering

In bijlage III is het vooronderzoek beschreven wat heeft geleid tot de testen die zijn beschreven in paragrafen 4.2 en 4.3. In bijlage IV is het testprotocol stap voor stap beschreven.

### 4.1 Informatie geteste membranen

Voor het testen van de ontwikkelde protocollen is gebruik gemaakt van membraanrietjes (UF) die door WLN ter beschikking zijn gesteld. Volgens de verstrekte informatie (Reinder de Valk (WLN) zijn de membranen uit 2008 (0149 07J439) vanaf juni 2008 tot eind 2011 in bedrijf geweest bij de Kisuma installatie van WMD (nu NorthWater). Het aantal bedrijfsuren is geschat. Onderstaand is het aantal bedrijfsuren en chemische terugspoelingen of Chemical Enhanced Backwashes (CEB) per skid aangegeven:

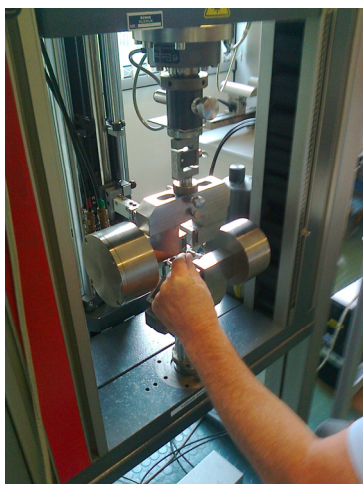
- 2008: 17 uur
- 2009: 2500 uur CEB: 125 x
- 2010: 4300 uur CEB: 215 x
- 2011: 4500 uur CEB: 100 x (optimalisatietraject)

Vanaf 2008 t/m 2010 is 500 mg/L NaOCl gedoseerd en Divos 2 tot een pH van circa 2. Inweektijden waren circa 20 min. In 2011 is de reiniging geoptimaliseerd, hierbij zijn vooral inspoeltijden verkort en is de CEB frequentie verlaagd. Ook is halverwege het jaar 2011 gestuurd op pH, met een hogere pH (met loog) tijdens de NaOCl reiniging.

Er is een gebruikt membraan van Brabant Water geanalyseerd op het PVP-gehalte (zie paragraaf 4.4. en 5.3). Dit membraan uit Macharen is 10 jaar gebruikt en er is bij dit membraan geen rietjesbreuk opgetreden. Er zaten in totaal 14 modules in de spoelwaterterugwinning van Macharen waar gemiddeld 200.000 m<sup>3</sup> spoelwater per jaar behandeld werd. Het gepasseerd volume van de module komt hiermee op 140.000 m<sup>3</sup> water (schatting).

### 4.2 Uitvoering treksterkte test

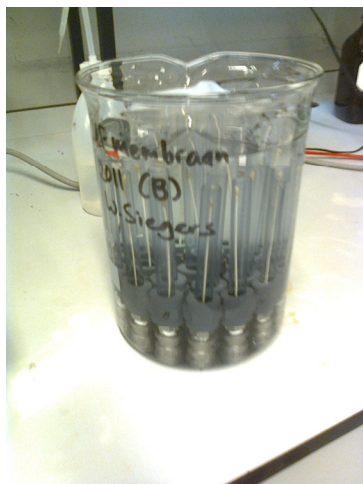
Uit de door WLN aangeleverde batch (geconserveerd met bisulfiet) zijn de benodigde membraanrietjes random geselecteerd. Hiervan is circa 10 cm van deze rietjes afgeknipt en gespoeld met drinkwater om eventuele bisulfiet resten te verwijderen. De gebruikte membranen zijn geselecteerd op het ontbreken van visuele beschadigingen, membranen die in de test breuken vertoonden door beschadigingen zijn buiten de resultaten gehouden. De trektest met de membranen is uitgevoerd met een constante snelheid van 20 mm/min bij kamertemperatuur (23 °C). De trektest is uitgevoerd bij Kiwa C&K afdeling Kunststoffenlaboratorium te Nieuwegein, de gebruikte apparatuur is afgebeeld in figuur 4.1. De breuk is eenmalig visueel vastgelegd met een digitale microscoop. De analysegegevens (omstandigheden, rapport van de test en foto's) zijn gezamenlijk opgenomen in de rapportage met de naam van de vezel en de datum van het onderzoek. Voor de test met NaOCl is 0,4 % NaOCl (4 g/L actief chloor) aangemaakt en zijn de membranen bepaalde tijd (2, 4, 8 of 16 dagen) hierin ondergedompeld bij kamertemperatuur. Voor de verouderingstest zijn de membranen bewaard in demiwater gedurende zeven dagen bij 70 °C in een stoof. De verschillende testen zijn allemaal in vijfvoud uitgevoerd.



**Figuur 4.1** Uitvoering van de trektesten bij het Kiwa Kunststofflaboratorium

### 4.3 Uitvoering barstdruk test

Uit de door WLN aangeleverde batch (geconserveerd met bisulfiet) zijn de benodigde membraanrietjes random geselecteerd. Hiervan is circa 10 cm van deze rietjes afgeknipt en gespoeld met drinkwater om de bisulfiet resten te verwijderen. De rietjes zijn bij kamertemperatuur gedroogd. De rietjes zijn per stuk in een voor de test geschikt verbindingstuk met beschermhuls geplaatst (zie figuur 4.2). De lijmverbinding is gemaakt met een voor membranen geschikte lijm. De verbinding is minimaal 24 uur gedroogd bij kamertemperatuur. Hierna zijn de elementen in een vacuüm-erlenmeyer gebracht en is de erlenmeyer gevuld met demiwater. De erlenmeyer met elementen is circa 4 h onder vacuüm gebracht om de lucht te verwijderen en water in de membraanrietjes te brengen. De barsttest is uitgevoerd met minimaal vijf membraanelementen met een constante oplopende druk van 0,1 MPa/uur (1 bar/h) bij kamertemperatuur. Voor de verouderingstest zijn de membranen zeven dagen bewaard in demiwater bij 70 °C in een stoof.



**Figuur 4.2** Foto's van de gepotte membranen voor het toepassen in de barsttest

Foto 1: module met membraan voor en na veroudering bij 70 °C

Foto 2: membraanmodules worden nat bewaard voor de test

Foto 3: lucht verwijdering onder vacuüm

Een tweede barstdruktest betrof het toepassen van drukpulsen met op de elementen zoals hierboven beschreven. Een cyclus van een drukpuls duurt 10 seconden en bestond uit het in 8 s opvoeren van de druk van 100 kPa naar 1200 kPa, in 1 s weer terug naar 100 kPa en ongeveer 1 s rust. Alle monsters zijn tot breuk getest, de looptijd van de proef is onderaan de grafieken vermeld.

De breuk is in een aantal gevallen visueel onderzocht met een digitale microscoop en vastgelegd. Breuken die plaatsvonden door beschadigingen tijdens de test zijn niet meegenomen bij de evaluatie van de resultaten. De analysegegevens (omstandigheden, rapport van de test en foto's) zijn gezamenlijk opgeslagen met de naam van het rietje en de datum van het onderzoek. De testen zijn in vijfvoud uitgevoerd. Kiwa C&K afdeling Kunststoffenlaboratorium te Nieuwegein heeft de proeven uitgevoerd.

#### **4.4 Uitvoering PVP uitloging**

De PVP uitloging is uitgevoerd op verouderde membranen (1 en 4 weken) en aan NaOCl blootgestelde membranen (1 dag, 1 week en 2 weken). Voor de test met NaOCl is 0,4 % NaOCl (4 g/L) aangemaakt in demiwater en zijn de membranen ondergedompeld bij kamertemperatuur. Voor de verouderingstest zijn de membranen bewaard in demiwater gedurende bepaalde tijd bij 70 °C in een stoof. De bepaling van PVP in de membraanvezels vond plaats bij het EMI van de Universiteit van Twente met Micro element analyse (MEA). De testen zijn in duplo uitgevoerd.



# 5 Resultaten testprotocol

In de onderstaande paragrafen zijn de resultaten vermeld van de uitgevoerde testen. Een belangrijke doelstelling van het onderzoek was het onderzoeken van geschikte testen voor verouderingsonderzoek van MF/UF membranen. De membranen zijn hiervoor blootgesteld aan verschillende omstandigheden, zoals beschreven in hoofdstuk 4.

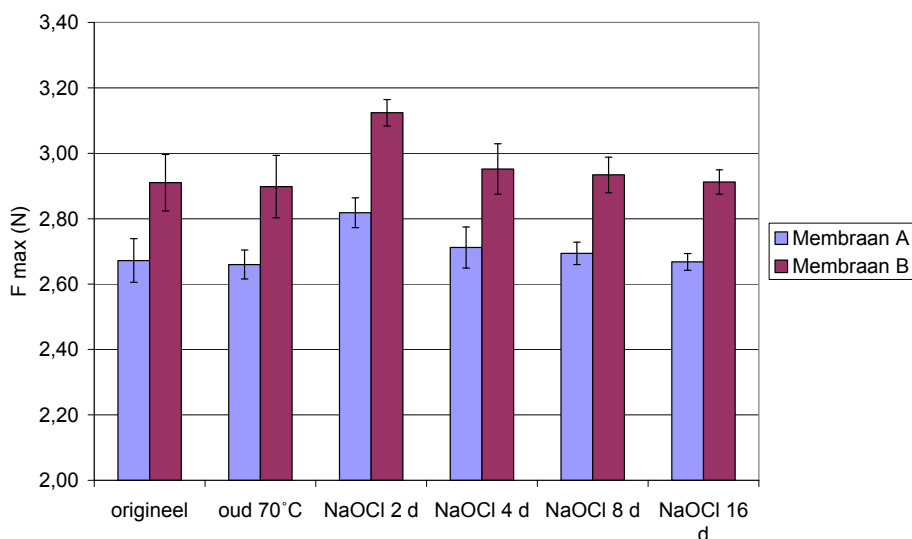
## 5.1 Mechanische testen

### 5.1.1 Treksterkte testen

In tabel 5.1 zijn de resultaten vermeld van de trektesten. Monster A betreffen de membranen uit 2008, monster B betreffen de membranen uit 2011. In de tabel 5.1 is F max de kracht bij breuk, dit is niet de materiaalspanning bij breuk. In figuren 5.1 en 5.2 zijn de resultaten grafisch weergegeven.

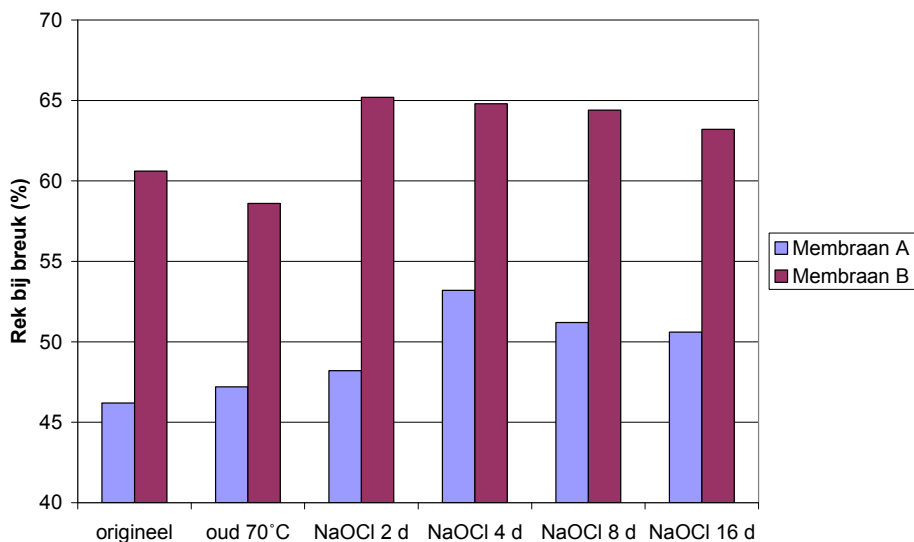
**Tabel 5.1** Resultaten van de trektesten van de UF membranen die onder verschillende omstandigheden zijn behandeld

Monster	A (2008)				B (2011)			
	F max (N)	standaard deviatie (n=5)	Rek bij breuk (%)	standaard deviatie (n=5)	F max (N)	standaard deviatie (n=5)	Rek bij breuk (%)	standaard deviatie (n=5)
Origineel	2,67	0,07	46,20	5,02	2,91	0,09	60,60	3,91
Verouderd bij 70°C	2,66	0,04	47,20	3,03	2,90	0,10	58,60	2,51
NaOCl 2 dagen	2,82	0,05	48,20	3,35	3,12	0,04	65,20	1,48
NaOCl 4 dagen	2,71	0,06	53,20	0,84	2,95	0,08	64,80	3,03
NaOCl 8 dagen	2,69	0,03	51,20	2,49	2,93	0,05	64,40	2,88
NaOCl 16 dagen	2,67	0,03	50,60	3,21	2,91	0,04	63,20	1,64



**Figuur 5.1** Trekkraft bij breuk bij de verschillende omstandigheden





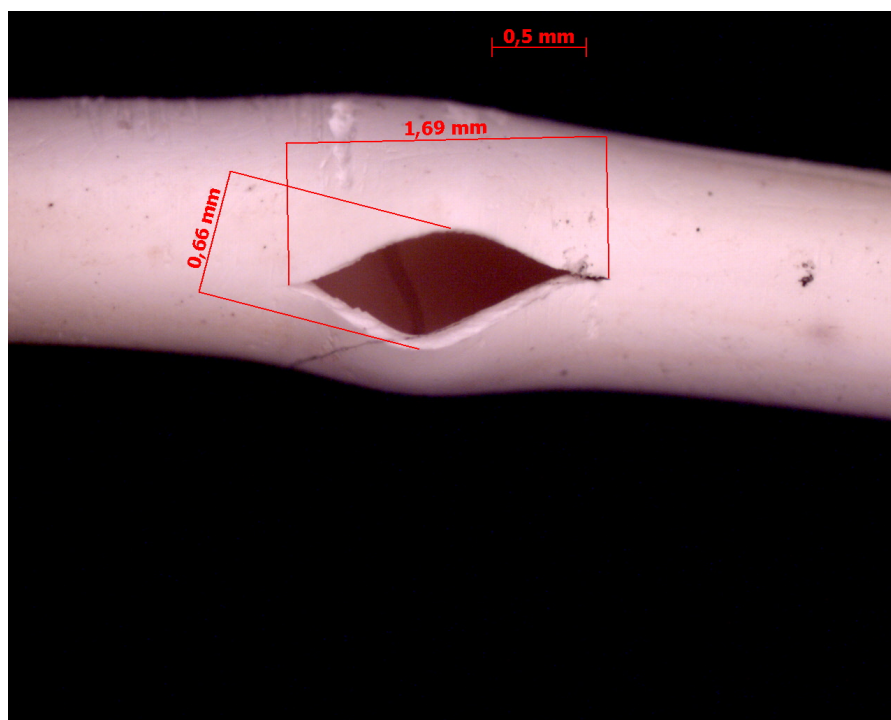
Figuur 5.2 De rek bij breuk bij de verschillende omstandigheden

### 5.1.2 Barstdruksterkte testen

In tabel 5.2 zijn de resultaten vermeld van de barstdruktesten. Monsters A betreffen de membranen uit 2008, monsters B betreffen de membranen uit 2011. In figuur 5.3 is een voorbeeld gegeven van een onder druk bezweken membraan

Tabel 5.2 Resultaten van de barsttesten

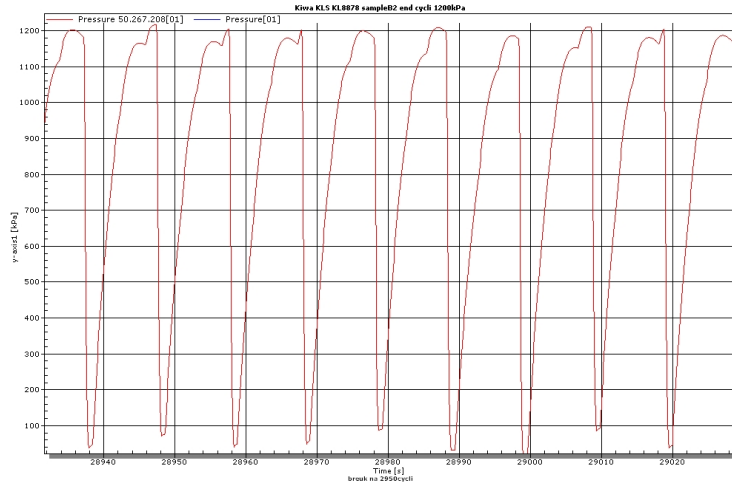
Monster	Gemiddelde barstdruk (bar)	standaard deviatie (n=5)
A origineel	13,76	0,49
A na 70°C	15,03	0,22
B origineel	13,26	1,28
B na 70°C	15,83	0,25



Figuur 5.3 Opengearsten membraan bij druktest

### 5.1.3 Drukpulstesten

In figuur 5.4 is een voorbeeld gegeven van de resultaten van de drukpulstest. In tabel 5.3 zijn de meetresultaten vermeld.



Figuur 5.4 voorbeeld van een resultaat van de drukpulstest

Tabel 5.3 Meetresultaten van de drukpulstest

Monsternummer (2008)	Breuk na aantal cycli (-)	Monsternummer (2011)	Breuk na aantal cycli (-)
A4	4265	B1	2950
A5	5832	B2	3990
A6	1810	B3	9398
A7	2372	B4	2215
A8	2370	B5	8859
<b>Gemiddelde (-)</b>	<b>3329</b>	<b>Gemiddelde (-)</b>	<b>5482</b>
<b>Standaarddeviatie (-)</b>	<b>1680</b>	<b>Standaarddeviatie (-)</b>	<b>3392</b>

### 5.1.4 Discussie mechanische testen

De membranen uit 2008 geven lagere waarden voor de treksterkte en de rek bij breuk dan de membranen uit 2011. Omdat de exacte afmetingen van de doorsnede van het membraan niet bepaald zijn, kunnen er twee oorzaken voor lagere resultaten zijn:

- Verschillende materiaaleigenschappen, gelijke afmetingen A en B; breukspanning A < breukspanning B  
rek bij breuk A < rek bij breuk B
- Verschillende afmetingen A en B, gelijke materiaaleigenschappen; voor breuk, oppervlak A < oppervlak B  
voor relatieve rek, oppervlak A = oppervlak B

Het resultaat van de meting geeft aan dat de relatieve rek van B groter is dan van A. Dit geeft aan dat de materiaaleigenschap elasticiteit van de twee onderzochte membranen niet gelijk is. Een eventueel verschil in afmetingen van de onderzochte membranen is niet te verifiëren maar is heel goed mogelijk gezien de kleine verschillen in de gevonden treksterkte. Bij gelijke treksterkte heeft membraan A een kleiner oppervlak van 10%, een wanddikteverschil van 10% is hiervoor voldoende.

Veroudering van een week bij 70 °C heeft geen invloed op de treksterkte en de rek. Mogelijk dat de verouderingstermijn van een week (168 uur) te kort is om een meetbaar resultaat te geven. Overigens is de verwachting dat de breuksterkte toeneemt bij verouderen bij een hoge temperatuur. Blootstelling aan NaOCl levert voor de breuksterkte en de relatieve rek een positief resultaat op dat weer afneemt bij langdurige expositie. De gevonden bezwijkspanningen in lengte richting bedragen ongeveer 4,3 MPa.

De gemeten barstdrukken verschillen nauwelijks tussen de membranen A en B. Bij veroudering neemt de barstdruk toe, dit komt overeen met de effecten van veroudering bij hoge temperatuur van kunststoffen. De geconstateerde breuken duiden op een snelle taaie breuk van het membraan. Dit is volgens de verwachting gezien de beperkte wanddikte (0,2 mm). Op de foto is ook nog een vloeilijn zichtbaar in dwarsrichting. Dit duidt erop dat de langsscheur en de dwarsscheur ongeveer gelijk ontstaan. Gezien de verschillen in materiaalspanningen in de verschillende richtingen bij barstdrukproeven is dit materiaal anisotroop. De gevonden bezwijkspanningen in dwarsrichting bedraagt ongeveer 3,6 MPa.

De resultaten van de drukpulstest geven een grote spreiding waarbij membraan A lager scoort dan B. Zowel de grote spreiding als de verschillen kunnen verklaard worden uit de gebruiksduur van de membranen. Bij het gebruik zullen de membranen beschadigd raken. Een drukpulstest met de gehanteerde drukken zal juist rondom de beschadigingen piekspanningen veroorzaken waar vanuit het bezwijken van de rietjes geïnitieerd wordt. Het aantal doorstane cycli in de test geeft dan een goed beeld van de toestand van het membraan.

De barstdrukproeven en de drukpulstesten zijn uitgevoerd met water. De membranen zullen bij de toegepaste drukken water doorlaten, waarvoor ze zijn bestemd. De vraag is in hoeverre dit de resultaten beïnvloedt. Het waterverlies over het teststuk is zeer beperkt, de lengte van het proefstuk bedraagt 0,1 m. De drukverliezen in de opstelling als gevolg van dit waterverlies is dan ook zeer beperkt. De gemeten drukken worden nauwelijks beïnvloed. Een andere vraag is wat er gebeurt in het materiaal. Met de permeabiliteit van het water in dit materiaal vindt er ook in de wand een drukopbouw plaats. De optredende materiaalspanningen zijn dan anders dan bij een niet permeabel materiaal. Om een goede vergelijking van het materiaal en de toestand van het materiaal (aanwezige filterkoek) te kunnen maken is het gebruik van een niet permeabele vloeistof te prefereren.

## **5.2 PVP uitloging testen**

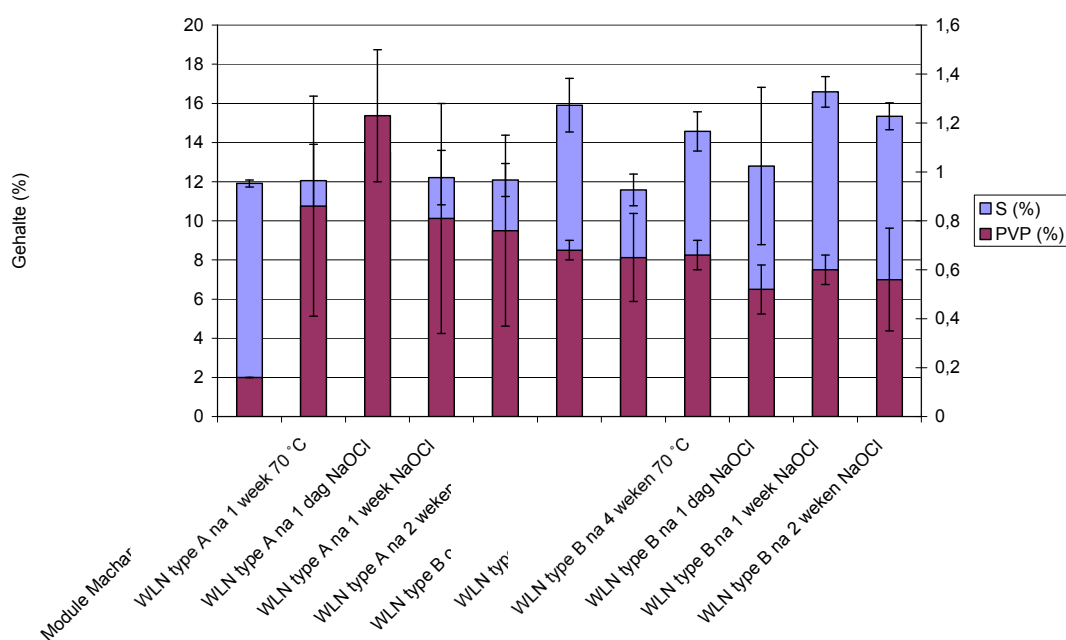
Bij het EMI van de Universiteit Twente is van een aantal membraanmonsters na behandeling het PVP-gehalte geanalyseerd. In tabel 5.4 zijn hiervan de resultaten verkort weergegeven, de gehalten zijn uitgedrukt in percentages, waarbij het een gemiddelde waarde betreft van een duplo meting. In bijlage V is het volledige rapport van EMI opgenomen.

**Tabel 5.4** Resultaten van de PVP-analyses

Monsteromschrijving	Gemiddeld zwavelgehalte (%)	Gemiddeld PVP-gehalte (%)
Module Macharen (Brabant Water)	11,91 ± 0,18	0,16 ± 0,00
WLN type A onbehandeld (2008)	geen waarde*	geen waarde
WLN type A na 1 week 70 °C	12,05 ± 1,86	0,86 ± 0,45
WLN type A na 4 weken 70 °C	geen waarde	geen waarde
WLN type A na 1 dag NaOCl	13,53 ± 0,75	1,23 ± 0,27
WLN type A na 1 week NaOCl	12,21 ± 1,39	0,81 ± 0,47
WLN type A na 2 weken NaOCl	12,09 ± 0,84	0,76 ± 0,39
WLN type B onbehandeld (2011)	15,91 ± 1,37	0,68 ± 0,04
WLN type B na 1 week 70 °C	11,58 ± 0,81	0,65 ± 0,18
WLN type B na 4 weken 70 °C	14,57 ± 1,00	0,66 ± 0,06
WLN type B na 1 dag NaOCl	12,80 ± 4,02	0,52 ± 0,10
WLN type B na 1 week NaOCl	16,59 ± 0,78	0,60 ± 0,06
WLN type B na 2 weken NaOCl	15,34 ± 0,69	0,56 ± 0,21

\* geen waarde betekent dat er geen zwavel signaal is gemeten bij de analyse en dat er geen PVP gehalte berekend kon worden

In figuur 5.5 zijn de resultaten weergegeven.



**Figuur 5.5** Resultaten van de zwavel- en PVP-metingen bij EMI, gehalten in de voorbehandelde MF-rietjes

Het monster van Brabant Water uit Macharen valt op door een laag PVP gehalte ten opzichte van de rest. Omdat hiervoor geen referentie is kan er geen uitspraak worden gedaan of het lage gehalte is veroorzaakt door bijvoorbeeld uitspoeling en de ouderdom van het membraan. Van de 2 typen WLN monsters bleken 2 metingen geen resultaat op te leveren waaronder type A onbehandeld, er is dus geen referentie voor type A. Over het algemeen is het PVP-gehalte bij type B lager dan bij type A, mogelijk is bij de fabricage van type B minder PVP toegevoegd. De zwavelgehalten daarentegen lijken bij type B wat hoger te liggen dan bij type A. Bij type A lijkt er een uitspoelingseffect te zijn bij behandeling met 0,4% NaOCl, al is dit vanwege de gemeten spreiding niet significant te noemen. Bij type B is geen effect van NaOCl waargenomen, al zijn de waarden over het algemeen lager na behandeling. Veroudering bij 70 °C lijkt geen effect te hebben op het PVP-gehalte bij beide types. Het effect van NaOCl zoals dit in de

literatuur is beschreven [Roesink, 1989] is slechts beperkt teruggevonden, mogelijk veroorzaakt doordat de monsters al een laag PVP-gehalte bezaten.

## 6 Conclusies en aanbevelingen

Uit de inventarisatiestudie blijkt dat rietjesbreuk regelmatig voorkomt bij de geïnventariseerde UF-installaties in Nederland en Vlaanderen. In 15 van de 32 geïnventariseerde UF-installaties komt rietjesbreuk voor, uiteenlopend van een enkel gebroken rietje per jaar tot meerdere honderden tot bijna duizenden gebroken rietjes per jaar per installatie. Een negatieve uitschieter is de DECU installatie (Evides) die gedurende half 2009 en half 2012 1500 gebroken rietjes heeft moeten potten. Rietjesbreuk wordt echter doorgaans niet gezien als een groot probleem, met uitzondering voor UF-installaties die worden toegepast in de drinkwaterproductie.

Oorzaken voor rietjesbreuk worden in de wetenschappelijke literatuur toegeschreven aan versnelde veroudering door mechanische krachten zoals door regelmatige terugspoelingen en/of drukstoten (waterslag) bij de UF-membranen. Het gebruik van chemicaliën kan ook leiden tot (chemische) veroudering van UF-membranen resulterend in rietjesbreuk, echter hierover zijn de meningen verdeeld in de literatuur. Onvoldoende voorbehandeling van UF-installaties blijkt ook een oorzaak te kunnen zijn van rietjesbreuk door fysieke beschadiging van de rietjes of door hoge lokale afschuifkrachten veroorzaakt door deeltjes. Tenslotte bleek de sterkte van het materiaal een belangrijke relatie te hebben met rietjesbreuk. Uitloging van hydrofiel polyvinylpyrrolidon (PVP) uit PES/PVP membranen zou een relatie kunnen hebben met membraanveroudering en rietjesbreuk.

Bij de inventarisatiestudie is geprobeerd een relatie te leggen tussen het optreden van rietjesbreuk en (1) membraanleeftijd en (2) blootstelling aan peroxide en NaOCl. Op basis van de inventarisatie lijkt dat leeftijd weinig tot geen effect heeft op het optreden van rietjesbreuk. Ook is er geen verband gevonden tussen de hoeveelheid gebruikte peroxide of NaOCl en het optreden van rietjesbreuk. Er zijn meer kwantitatieve gegevens nodig om eventuele verbanden aan te tonen. Systematisch onderzoek op laboratorium schaal lijkt een betere methode om een eventueel verband aan te tonen tussen rietjesbreuk en membraanleeftijd en chemische blootstelling (met NaOCl).

Om een indicatie te krijgen over de conditie van UF-membranen is gebruik gemaakt van (1) treksterkte testen en (2) barstdruk- en drukpulstesten. Treksterkte testen kunnen het best worden gebruikt voor het meten van de mechanische sterkte. De treksterkte en de elasticiteit geven een goede indicatie voor de sterkte van de rietjes. Barstdruk- en drukpulstesten uitgevoerd met water zijn niet te gebruiken voor het vergelijken van de conditie van rietjes onderling, gebruik van glycerine in plaats van water biedt hier uitkomst. De drukpulstest heeft de grootste potentie om verder uitgebouwd te worden tot een conditietest.

De materiaaleigenschappen tussen de UF-membranen uit 2008 en 2011 van Kisuma (WMD) blijken te verschillen. De UF-membranen uit 2008 geven lagere waarden voor de treksterkte en de rek bij breuk dan de UF-membranen uit 2011. Fysieke veroudering als gevolg van een temperatuurbehandeling gedurende een week bij 70°C is niet aangetoond. Chemische veroudering komt beperkt voor bij het gebruik van NaOCl. Tijdens de barstdruktesten vindt een snelle taaie breuk plaats bij het bezwijken van het materiaal. Uit deze breukgegevens blijkt dat het materiaal anisotroop is, waaruit blijkt dat de materiaaleigenschappen niet gelijk zijn in de verschillende richtingen.

Testen om PVP-uitloging aan te tonen zijn niet goed gelukt, mogelijk veroorzaakt doordat de gebruikte PES/PVP monsters een laag PVP-gehalte bezaten tijdens het nemen van de monsters. Hiernaast is de referentie PVP-meting mislukt zodat de oorspronkelijke conditie van de rietjes niet kon worden vastgesteld. Verandering in het PVP-gehalte van de rietjes is daarom moeilijk te kwantificeren. De PVP-meting, uitgevoerd door EMI van de Universiteit Twente, kan worden gebruikt bij toekomstig onderzoek.

Aanbevelingen voor eventueel verder onderzoek zijn:

- Specifieke metingen, om de mechanische sterkte van membranen te meten, uit te laten voeren bij Pentair of Vito die hiervoor speciaal ingerichte laboratoria hebben. Hierbij dient dan wel gelet te

worden dat de monsters anoniem worden aangeleverd om partijdigheid te voorkomen. Kiwa Kunststoffenlaboratorium kan worden gebruikt voor trektesten.

- Leg de uitgangsconditie vast van een batch rietjes bij installatie zodat het conditieverloop of houdt een module van nieuwe MF/UF membranen apart als referentie voor conditieonderzoek.
- De drukpulstest geeft de grootste spreiding tussen de verschillende membraanrietjes en heeft hiermee in potentie een groot onderscheidingsvermogen. Onderzoek naar de oorzaken van deze spreiding is echter noodzakelijk.

## 7 Literatuur

Brunet L. et al. (2008): Properties of Membranes containing semi-dispersed carbon nanotubes. *Env. Eng. Science* 25 (2008) 565-575

Gijsbertsen-Abrahamse A.J., E.R. Cornelissen, J.A.M.H. Hofman (2006): Fiber failure frequency and causes of hollow fiber integrity loss. *Desalination* 194 (2006) 251-258

Gijsbertsen, A.J. (2004): Inventarisatie UF-installaties in Nederland. BTO 2004.016, Nieuwegein.

Huisman I.H., K. Williams (2004): Autopsy and failure analysis of ultrafiltration membranes from a waste-water treatment system. *Desalination*, 165 (2004) 161-164

Qin J., Chung T.S. (1999): Effect of dope flow rate on the morphology, separation performance, thermal and mechanical properties of ultrafiltration hollow fibre membranes. *Journal of Membrane Sciences* Vol 157, 1999, pg 35-51:

Rahimpour A., Madaeni S.S. (2007): Polyethersulfone (PES)/cellulose acetate phthalate (CAP) blend ultrafiltration membranes: Preparation, morphology, performance and antifouling properties. *Journal of Membrane Sciences* Vol 305, 2007, Pages 299-312

Regula C., E. Carretier, Y. Wyart, M. Sergent, G. Gesan-guiziu, D. Ferry, A. Vincent, D. Boudot, P. Moulin (2012): Ageing of drinking water production membranes (abstract). *Congres Membranes in Drinking and Industrial Water Production*, september 2012 te Leeuwarden,

Roesink E. (1989): Microfiltration membrane development and module design. Proefschrift Universiteit Twente.

Roesink E. (2012): Persoonlijk mededelingen tijdens Pentair bezoek in het kader van het NanoNext project op 26 oktober 2012.

Yang M.C. (2003): The permeation performance of polyacrylonitrile/polyvinylidene fluoride blend membranes, *Journal of Membrane Sciences* Vol 226, 2003, Pages 119-130

Zondervan E., A. Zwijnenburg, B. Roffel (2007): Statistical analysis of data from accelerated ageing tests of PES UF membranes, *Journal of Membrane Sciences* Vol 300, 2007, Pages 111-116





# I Vragenlijst veroudering MF/UF vezels

Bestemd voor: Expertgroepleden Membraanfiltratie  
Betreft: Inventarisatie onderzoek veroudering UF/MF vezels  
BTO project Verbeteren Membraanprestatie  
Van: Emile Cornelissen  
Datum: 10 mei 2012

## 1. Projectgegevens

Locatie .....  
Watertype (bron en voeding UF) .....  
Capaciteit (tov permeaat) .....

## 2. Procesgegevens

Temperatuur (gem., max. en min.) .....  
Voedingsdruk (gemiddeld, max. en min.) .....  
Flux (gemiddeld, max. en min.) .....  
Backwash flux .....  
Backwash frequentie .....  
CIP frequentie .....  
CIP procedure (T, pH, chemicaliën) .....

## 3. Membraangegevens

Membraanleverancier en type .....  
Oppervlak (totaal in installatie) .....  
Hoeveelheid elementen .....  
Leeftijd membranen .....  
Retentie TOC .....  
Retentie deeltjes (Turb.) .....

## 4. Ervaringen

Rietjesbreuk (frequentie, detectie, reden) .....  
Fluxdaling (ja/nee, hoeveel in welke tijd) .....  
Retentie problemen .....  
Opmerkingen (bijvoorbeeld verwachte reden van rietjesbreuk, retentie- of fluxveranderingen)  
.....



# II Memo: aanvullende notitie dd 12 april 2012

Bestemd voor: PBC DWB leden  
Betreft: Aanvullende notitie bij het projectplan "verbetering van de prestatie van membraanprocessen"  
Kopie / afschrift: EG MF leden  
Van: Emile Cornelissen  
Datum: 12 april 2012

Tijdens de PBC WBH van 23 februari werd gevraagd naar een terugkoppeling op het projectplan "verbetering van de prestatie van membraanprocessen" door de leden van de expertgroep membraanfiltratie (EG MF). Tijdens de EG MF vergadering van 20 februari ontstond een discussie over de voorgestelde projectplannen over BTO membraanonderzoek in 2012. Het projectplan valt in twee stukken uiteen, (1) UF/MF onderzoek naar rietjesbreuk van PES/PVP membranen en (2) permeabiliteitsdaling bij NF/RO membranen. Hieronder volgt een samenvatting van de gevoerde discussie.

## (1) UF/MF onderzoek naar rietjesbreuk

De focus ligt op de reden van veroudering van PES/PVP membranen.

Verschillende hypothesen kunnen worden opgesteld:

- I. Uitspoeling van hydrofiel PVP
- II. Mechanische belasting (bros worden bij potting)
- III. Chemische belasting (als gevolg van chemisch reinigen)
- IV. Leeftijdseffect

Er wordt aangedrongen om een keuze te maken tussen de verschillende hypothesen en ons te richten op één van de hypothesen. Dit om het risico van verwatering van het onderzoek te voorkomen.

Er ontstaat een discussie over het verschil tussen vervuiling en veroudering. Ervaringen van PWN met Pentair (voorheen Norit) membranen leert dat de 1<sup>ste</sup> batch membranen een veroudering vertonen na 6 jaar, terwijl de 2<sup>de</sup> batch membranen minder veroudering vertoont (later dan 6 jaar). Ervaringen van Evides IW in Ouddorp wijzen op een zeer lange levensduur van membranen van meer dan 11 jaar. Bij Cargill (Decu installatie) worden de UF membranen bros bij de potting. De hypothese is dat dit komt door intensief spoelen met water ("het meeste water komt langs de uiteinden") of door uitloging van materiaal uit de potting.

Er zal worden begonnen met een (mogelijke) relatie tussen mechanische sterkte van UF membraanvezels verkregen uit de praktijk, waarbij met name wordt gelet op de historie en leeftijd van de UF vezels.

### Permeabiliteitsdaling bij NF/RO

De focus ligt op de oorzaak van de daling van de permeabiliteit in het begin bij het toepassen van nieuwe of pas gereinigde membranen.

Verschillende hypothesen kunnen worden opgesteld:

- I. Verandering van lading op het membraan (reactieve groepen)
- II. Compactie
- III. Covalente verbindingen met stoffen in het voedingswater
- IV. Uitspoelen van bewaarvloeistof uit het (nieuwe) membraan

Ook voor dit onderwerp is het belangrijk om een keuze te maken tussen de verschillende hypothesen om verwatering van het onderzoek te voorkomen.

Er wordt ervoor gekozen om te beginnen met het compactie onderzoek, waarbij de invloed van druk op de fluxdaling wordt bestudeerd.

# III Opzet testprotocol

## Vooronderzoek

Van belang is om eerst achter het breukmechanisme te komen, is het een brosse breuk (brittle) of een taaie breuk (ductile). Er zijn 2 manieren om een trektest uit te voeren: een snelle test (taaie breuk: trekkracht opvoeren totdat het rietje breekt) of bezwijken op langere termijn (brosse breuk: een constante trekkracht handhaven en de tijd waarnemen tot wanneer het rietje breekt). Om een goed beeld te krijgen zouden 10 – 15 testen uitgevoerd moeten worden. We gaan met Kiwa praten of zij dit soort testen voor ons kunnen uitvoeren. Een samenwerking met TNO behoort ook tot de mogelijkheden. George neemt contact op met TNO voor informatie, op basis hiervan besluiten we of een bezoek gerechtvaardigd lijkt. Het materiaal is een mengsel van PES (Poly Ether Sulfone) en PVP (Poly-(N-Vinyl) Pyrolidon), via TNO verkrijgen we informatie over ervaringen met dit materiaal mbt het uitvoeren van trektesten (tensile strength). Voor testen zou het handig zijn om niet-gebruikt en gebruikt materiaal te hebben van dezelfde batch, waarschijnlijk is dit niet gemakkelijk te verkrijgen.

Andere onderzoeksmogelijkheden of vragen zijn:

- Microscopisch onderzoek: hiermee is het mogelijk te zien of de breuk bros of taai is, bovendien kan hiermee het gebroken rietje aan een visuele inspectie worden onderworpen.
- Burst strength: het rietje wordt onder druk gezet waarna het op een gegeven moment barst. Dit wordt in de literatuur verder onderzocht of hier ervaringen mee zijn. Bij Aquacell (website Aquacell (<http://en.aquacell.com/about03.html>)) wordt dit toegepast, de methode worden echter niet duidelijk omschreven. Mogelijk kan een dergelijke meting zelf worden ontwikkeld.
- SEM onderzoek, wordt regelmatig gebruikt bij onderzoek naar membranen, vooral om oppervlaktes beter te kunnen bestuderen.
- Meten van elasticiteit en/of verlenging, het materiaal is vrij elastisch. Bij verminderde elasticiteit (bijvoorbeeld door uitloging) zou dit kunnen leiden tot een snellere breuk.
- Meten van verschillen in wanddikte in één rietje, om een beeld te krijgen van de kwaliteit bij het productieproces.
- Meten van effecten van drukpulsen en/of chemicaliën.
- Invloed verhouding PES/PVP op mechanische sterkte vaststellen (via TU Twente, Erik Roesink).
- Nieuwe (klopt dit?) en 4 jaar oude monsters zijn aanwezig van WLN via Reinder de Valk.

## Uitwerking gesprek George, Wolter met Henk Pauw (Kiwa Kunststoffenlab)

Bij navraag door George bij TNO (zie mail) blijkt een brosse breuk niet van toepassing of MF/UF materiaal. In het algemeen zullen kunststoffen bij afnemende dikten een taai breukgedrag vertonen. Dat is waarschijnlijk ook de reden waarom de in de literatuur gevonden resultaten allemaal een taai gedrag vertoonden. In een membraan zal PES de drager zijn. PES is een materiaal waarin crazing mogelijk is. Onder crazing worden scheurtjes verstaan die nog enige structuur vertonen over de scheur heen. PVP is volgens TNO in water oplosbaar en degradeert onder bepaalde omstandigheden. Voor de overige eigenschappen moeten we bij de producenten zijn.

Bij Kiwa kunnen we het volgende laten onderzoeken:

- Treksterkte bepaling, dit kan onder verschillende omstandigheden worden geprogrammeerd. Het is helaas waarschijnlijk niet mogelijk de resultaten digitaal ter beschikking te krijgen. Omstandigheden zijn kamertemperatuur bij 50 % luchtvochtigheid. De metingen kunnen op redelijk korte termijn worden gedaan, voorstel is om eerst een paar testen te doen. Kostenindicatie ca € 260 per batch (10 stuks) membranen. Er is een indicatie nodig van de treksnelheid, nog uit te zoeken via literatuur (actie Wolter).
- Versnelde veroudering gevolgd door treksterktebepaling. Door de membranen aan een hogere temperatuur (juiste T nog uitzoeken, actie Wolter) bloot te stellen wordt het verouderingsproces versneld, hierna wordt een aantal keer gedurende het traject de treksterkte bepaald. Verouderingsproces duurt ca 6 weken (1000 uren). Kostenindicatie volgt (actie Henk).
- Effect van chemicaliën, membranen worden in een chemicaliënoplossing gehangen (bijvoorbeeld hypochloriet) gedurende bepaalde tijd, gedurende het traject wordt een trektest uitgevoerd. Vergelijkbaar met ouderdomstest. Kostenindicatie volgt (actie Henk).

- Burst-test, het opblazen bij oplopende waterdruk. Hier voeren we eerst een test voor uit of dit met de Kiwa apparatuur kan (actie Wolter, werkplaats, Henk). Dit kan de komende weken plaatsvinden. Kostenindicatie volgt na de test (actie Henk).
- Mogelijk niet echt van belang maar wel mogelijk: de OIT (Oxidatie Inductie Tijd), oftewel, bij welke T en zuurstofgehalte gaat het rietje branden. Onder geconditioneerde omstandigheden (stikstof/zuurstof verhouding) wordt de OIT vastgesteld, voorlopig houden we deze methode even in de ijskast.

### **Doel van het protocol:**

Het materiaal van MF/UF membranen wordt tijdens het gebruik blootgesteld aan water, drukverschillen, chemicaliën, deeltjes en bacteriën(groei). De praktijk wijst uit dat het gebruik leidt tot slijtage en/of aantasting van het materiaal, wat mogelijk resulteert in productie- en/of retentie verlies van de MF/UF installatie. Om zicht te krijgen op de effecten van het gebruik op het materiaal, is materiaalonderzoek gewenst om de (verandering van de) eigenschappen van de membranen te bepalen. Het protocol heeft als doel met een aantal laboratoriumtesten zicht te krijgen op (i) de eigenschappen van het membraanmateriaal en (ii) de verandering van deze eigenschappen vast te leggen in functie van het gebruik van de membranen..

### **Opzet van de laboratoriumtesten**

De testen bestaan uit trekproeven (tensile tests), drukproeven (burst tests) en visuele inspecties. Met deze testen wordt het materiaal onderzocht op verminderde elasticiteit en de capaciteit om drukverschillen op te kunnen vangen. Om erachter te komen of de gekozen testen voldoende wordt in eerste instantie 2 UF materialen onderzocht van eenzelfde batch met een verschillende leeftijd. Het doel hierbij is een significant verschil aan te tonen met als hypothese een relatie te leggen tussen de verandering van de materiaaleigenschappen met bijvoorbeeld uitloging van PVP uit het PES/PVP membraan.. Zo zal naar verwachting het oudere gebruikte materiaal eerder bezwijken bij druktoename en minder of meer elastisch zijn dan het minder gebruikte materiaal. Op een of andere manier moet ook de historie van de UF vezel in kaart worden gebracht, zoals leeftijd, operationele omstandigheden (gepasseerd water volume, aantal keren backwash, aantal chemische reinigingen, etc...). Dit kan dan worden gecorreleerd met de staat van het huidige membraan.

### **Vorbereiding testen**

Bij voorkeur is er referentiemateriaal aanwezig (bijvoorbeeld het oorspronkelijke materiaal) van hetzelfde merk en dezelfde batch. *(Dit is echter niet altijd voorhanden, om dit te realiseren zouden gebruikers een membraan achter kunnen houden of via de leverancier een deel van elke batch vezels.)* Het doel hiervan is een vergelijking te maken tussen het materiaal in de originele staat en in de huidige staat, aangenomen dat tijdens het bewaren van het membraan niets gebeurt met de materiaaleigenschappen.

Na een bepaalde looptijd (bij voorkeur enkele jaren) wordt een membraanelement uit de membraaninstallatie gehaald en open gemaakt. Een 50-tal vezels worden random geselecteerd voor de treksterkte en weerstand testen. Deze vezels doorlopen hetzelfde protocol als de referentie vezels. Op basis van deze gegevens kan een voorspelling worden gedaan over de levensduur indien voldoende gegevens van dit materiaal beschikbaar zijn. Van dit referentiemateriaal wordt de treksterkte en weerstand tegen inwendige waterdruk (druksterkte) bepaald volgens onderstaande omstandigheden (snelheid bij treksterkte, oplopende druk en temperatuur bij weerstand). De breuk en barst kunnen tevens visueel beoordeeld worden en er worden dan ook digitale foto's gemaakt.

### **Opties verdergaand onderzoek**

Tevens kan het effect van veroudering op een verandering van de materiaaleigenschappen van UF vezels mogelijk worden vastgesteld (bij nog vast te stellen hogere temperatuur) en, indien gewenst, het effect van de te gebruiken chemicaliën (bij nog vast te stellen chemicaliën). Hierbij wordt alleen de trektest uitgevoerd. Een andere mogelijkheid is het blootstellen van membranen op 80% van de barstdruk en de tijd te meten tot het membraan barst.

Een nevendoeel is op termijn met opgebouwde kennis de levensduur van het materiaal te kunnen voorspellen. Dan kan mogelijk op basis van deze gegevens een minimale looptijd bepaald worden door het extrapoleren van de gegevens.

# IV Testprotocollen membranen

## **Uitvoering treksterkte test:**

1. Selecteer random 10 membraanvezels.
2. Knip 10 cm van deze vezels af, bewaar deze vezels in Milli-Q in een 1 % natriumbisulfiet oplossing tot de test, tenzij de test binnen een week wordt uitgevoerd. De bisulfiet oplossing dient om biologische groei in de oplossing te beperken.
3. Spoel de vezels met Milli-Q af om bisulfiet resten te verwijderen.
4. Voer de trektest uit met de membranen met een constante snelheid van 20 mm/min bij kamertemperatuur. Dit gebeurt bij Kiwa C&K afdeling Kunststoffenlaboratorium te Nieuwegein.
5. Leg minimaal 1 breuk visueel vast met een microscoop en maak een digitale foto.
6. Breuken die plaatsvinden door beschadigingen tijdens de test (te beoordelen door de uitvoerder) worden niet meegenomen of bewaard voor de evaluatie van de resultaten. Er dienen minimaal 5 membranen zonder visueel zichtbare beschadigingen getest te worden.
7. Sla de analysegegevens (omstandigheden, rapport van de test en foto's) gezamenlijk op in een aparte computerfile met de naam van de vezel en de datum van het onderzoek.

## **Uitvoering druksterkte test:**

1. Selecteer random 10 membraanvezels.
2. Knip 10 cm van deze vezels af, bewaar deze vezels in Milli-Q in een 1 % natriumbisulfiet oplossing tot de test, tenzij de test binnen een week wordt uitgevoerd.
3. Spoel de vezels met Milli-Q af.
4. Laat de vezels aan de buitenzijde drogen bij kamertemperatuur.
5. Plaats de vezels apart met speciale lijm (die het membraan niet mag aantasten) in een voor de test geschikte connector met beschermhuls (uit te voeren door IB van KWR).
6. Laat de lijm voldoende lang drogen (minimaal 24 uur?) bij kamertemperatuur.
7. Breng de elementen in een vacuüm-erlenmeyer gevuld met Milli-Q.
8. Breng de erlenmeyer met elementen onder vacuüm en laat dit gedurende 4 uren staan.
9. Voer de barsttest uit met minimaal 5 membraanelementen met een constante oplopende druk van 0,1 MPa/uur (1 bar/h) bij kamertemperatuur. Dit gebeurt bij Kiwa C&K afdeling Kunststoffenlaboratorium te Nieuwegein.
10. Een tweede barsttest betreft het toepassen van drukpulsen. Nadat er een constante druk van 1 bar is aangelegd, worden pulsen van 10 seconden met een druk van 10 bar toegepast (indien praktisch mogelijk, nog in te vullen door Kiwa Kunststoffenlab).
11. Leg minimaal 1 breuk visueel vast met een microscoop en maak een digitale foto.
12. Breuken die plaatsvinden door beschadigingen tijdens de test (te beoordelen door de uitvoerder) worden niet meegenomen of bewaard voor de evaluatie van de resultaten. Er dienen minimaal 5 membranen zonder beschadigingen getest te worden.
13. Sla de analysegegevens (omstandigheden, rapport van de test en foto's) gezamenlijk op in een aparte computerfile met de naam van de vezel en de datum van het onderzoek.





# V Rapport EMI Twente

UNIVERSITY OF TWENTE.



## PVP content in hollow fibers

KWR, Watercycle Research Institute

(Walter Siegers)

Dr. Ing Z. Borneman

20 december 2012

EMI Twente

## 1 Introduction

EMI was asked by KWR to determine by Micro Element Analysis the PVP content in PES/PVP hollow fibers as listed in table 1. The method is described in detail by Wienk in her PhD-thesis.<sup>1</sup> Since the sulphur content determination is not standard in our MEA analysis an additional calibration curve was measured.

## 2 Materials and methods

### 2.1 Materials

Table 1 Sample codes as supplied by KWR.

Datum 2012	Monsternummer	Omschrijving
22-11	BW-1	10 jaar oud membraan, vervuiling met ijzer, van Brabant Water
22-11	Sample A: onbehandeld	referentie voor A, uit 2008, van WLN
3-11	A: 70 °C na 1 week	A 1 week weggezet in drinkwater bij 70 °C
22-11	A: 70 °C na 4 weken	A 2 weken weggezet in drinkwater bij 70 °C
26-10	A: 4 % NaOCl na 1 dag	A 1 dag weggezet in demiwater met 4 % NaOCl bij 20 °C
1-11	A: 4 % NaOCl na 1 week	A 1 week weggezet in demiwater met 4 % NaOCl bij 20 °C
8-11	A: 4 % NaOCl na 2 weken	A 2 weken weggezet in demiwater met 4 % NaOCl bij 20 °C
24-11	Sample B: onbehandeld	referentie voor B, uit 2011, van WLN
1-11	B: 70 °C na 1 week	B 1 week weggezet in drinkwater bij 70 °C
22-11	B: 70 °C na 4 weken	B 2 weken weggezet in drinkwater bij 70 °C
26-10	B: 4 % NaOCl na 1 dag	B 1 dag weggezet in demiwater met 4 % NaOCl bij 20 °C
1-11	B: 4 % NaOCl na 1 week	B 1 week weggezet in demiwater met 4 % NaOCl bij 20 °C
8-11	B: 4 % NaOCl na 2 weken	B 2 weken weggezet in demiwater met 4 % NaOCl bij 20 °C

### 2.2 Methods

#### 2.2.1 Micro element analysis

The sample weight percentages of the carbon, nitrogen, hydrogen and sulphur were determined using a Flash 2000 element analyser (Interscience). The principle of this technique is dynamically burning (oxidizing) at very high temperature (900°C) of the sample followed by reduction on a Cu-wire and analysis of the burning gasses by GC. The sample, 1-5 mg, is put in a tin capsules, was placed on top of a reaction tube. Before the measurements the samples were dried for two hours at 105°C. Equation 1 is used to calculate the PVP content in the fibers.

$$[\text{PVP}]_{\text{wt\%}} = \frac{[\text{N}]_{\text{(wt\%)}} \cdot \text{MW}(\text{PVP})_{\text{(monomeer)}}}{([\text{N}]_{\text{(wt\%)}} \cdot \text{MW}(\text{PVP})_{\text{(monomeer)}}) + [\text{S}]_{\text{(wt\%)}} \cdot \text{MW}(\text{PES})_{\text{(monomeer)}}} \cdot 100\% \quad \text{Eq. 1}$$

<sup>1</sup> I.M. Wienk. Ultrafiltration membranes from a polymer blend, PhD thesis University of Twente, Enschede, 1993.

### 3 Results and discussion

#### 3.1 Calibration curve for determining the sulphur content.

Calibration curve with sulfanilamide for the sulphur content.

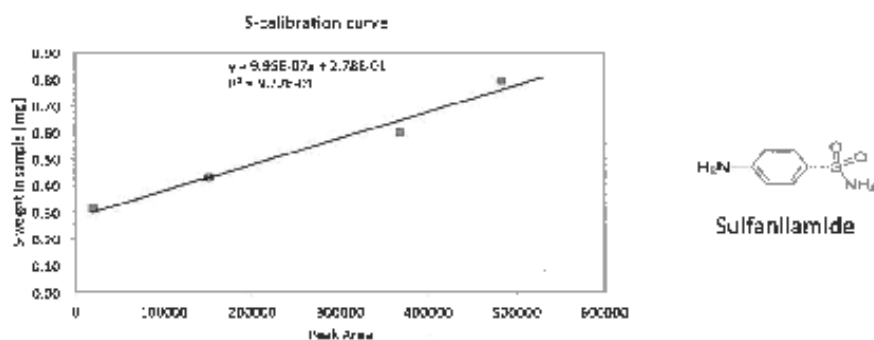


Figure 1 the calibration curve used to calculate the sulphur content to the right the chemical structure of sulfanilamide.

### 3.2 Results micro element analysis

Table 2 the MEA results including the calculated PVP content.

sample	N	C	H	O	S peak	mass S	mass S	S	average	N	S	PVP	Average
[g]	%	%	%	%	area	[mg]	[g]	mol	%	mol	mol	%	%
BW-1	0.00368	50.99	3.17	34.04	155907	0.00063	0.00063	1.35E-05	11.91	4.59E-08	1.35E-05	0.16	0.16
BW-1	0.00421	50.88	3.14	33.93	229989	0.00051	0.00051	1.58E-05	12.03	5.32E-08	1.58E-05	0.16	0.16
A onbehandeld	0.00212	60.08	3.63	36.13	na	na	na	0.00E+00	0.00	7.33E-07	0.00E+00		
A onbehandeld	0.00220	59.79	3.60	36.47	na	na	na	0.00E+00	0.00	2.26E-07	0.00E+00		
A 70 1 week	0.00795	54.03	3.29	31.84	38902	0.00032	0.00032	13.73	12.04	2.46E-07	9.87E-06	1.78	0.86
A 70 3 week	0.00266	58.95	3.56	24.06	77964	0.00036	0.00036	13.36	12.04	1.24E-07	1.11E-05	0.59	0.59
A 70 4 weken	0.00189	61.17	3.64	35.01	na	na	na	0.00	0.00	2.35E-07	0.00E+00		
A 70 4 weken	0.00188	63.39	3.58	34.96	na	na	na	0.00	0.00	9.71E-08	0.00E+00		
A NISOCL 1 dag	0.00261	64.40	3.78	18.70	61622	0.00034	0.00034	13.00	13.53	2.33E-07	1.06E-05	1.04	1.23
A NISOCL 1 dag	0.00281	68.84	4.02	12.89	117134	0.00039	0.00039	14.06	14.06	3.68E-07	1.23E-05	1.42	1.42
A NISOCL 1 week	0.00255	59.82	3.49	23.84	59098	0.00034	0.00034	13.20	12.21	1.05E-07	1.05E-05	0.48	0.81
A NISOCL 1 week	0.00291	59.81	3.50	25.34	49097	0.00033	0.00033	11.23	12.09	2.44E-07	1.02E-05	1.14	1.14
A NISOCL 2 weken	0.00281	60.32	3.59	24.48	45292	0.00032	0.00032	11.50	12.09	2.18E-07	1.01E-05	1.03	0.76
A NISOCL 2 weken	0.00264	60.05	3.64	23.67	57305	0.00033	0.00033	12.69	12.09	1.06E-07	1.04E-05	0.44	0.44
B onbehandeld	0.00183	60.93	3.57	16.57	31865	0.00031	0.00031	16.88	15.91	1.31E-07	9.05E-06	0.65	0.68
B onbehandeld	0.00218	60.84	3.53	20.90	48184	0.00033	0.00033	14.94	14.94	1.52E-07	1.02E-05	0.71	0.71
B 70 1 week	0.00319	53.22	2.92	33.77	74079	0.00035	0.00035	11.01	11.58	1.78E-07	1.10E-05	0.77	0.65
B 70 1 week	0.00265	52.48	3.03	32.17	44792	0.00032	0.00032	12.16	11.58	1.10E-07	1.00E-05	0.52	0.52
B 70 1 weken	0.00272	57.58	3.36	25.08	59778	0.00038	0.00038	13.87	14.57	1.74E-07	1.19E-05	0.70	0.66
B 70 1 weken	0.00206	60.73	3.56	20.35	26130	0.00031	0.00031	15.28	14.57	1.27E-07	9.79E-06	0.62	0.62
B NISOCL 1 dag	0.00312	59.46	2.27	48.27	32383	0.00031	0.00031	9.95	12.80	1.79E-07	9.66E-06	0.59	0.57
B NISOCL 1 dag	0.00202	65.74	3.80	14.75	38881	0.00032	0.00032	15.64	12.80	9.37E-08	9.86E-06	0.45	0.45
B NISOCL 1 week	0.00230	67.46	3.92	12.50	50586	0.00037	0.00037	16.03	16.59	1.33E-07	1.15E-05	0.55	0.60
B NISOCL 1 week	0.00257	73.64	4.29	4.83	162666	0.00044	0.00044	17.14	16.59	1.85E-07	1.37E-05	0.64	0.64
B NISOCL 2 weken	0.00200	60.54	3.48	20.09	37907	0.00032	0.00032	15.82	15.94	8.72E-08	9.63E-06	0.42	0.56
B NISOCL 2 weken	0.00259	63.57	3.74	17.64	106428	0.00033	0.00033	14.85	15.94	1.78E-07	1.27E-05	0.71	0.71
Sulfonilamide	0.00167	41.85	4.68	19.32	20020	0.00030	0.00030	17.88	17.88	1.31E-07	9.05E-06	0.65	0.68
Sulfonilamide	0.00229	41.85	4.68	18.54	150200	0.00040	0.00040	18.66	18.66	1.78E-07	1.27E-05	0.71	0.71
Sulfonilamide	0.00427	41.85	4.68	19.42	482709	0.00076	0.00076	17.78	17.78	1.85E-07	1.37E-05	0.64	0.64
Sulfonilamide	0.00321	41.85	4.68	17.70	362055	0.00064	0.00064	20.10	20.10	1.78E-07	1.27E-05	0.71	0.71

