



# Effectiviteit van reinigingsprocedures voor het beheersen van biofouling van spiraalgewonden membranen

Validatie van de testmethode voor membraanreiniging

**BTO 2012.231(s)**  
**November 2012**

# Effectiviteit van reinigingsprocedures voor het beheersen van biofouling van spiraalgewonden membranen

Validatie van de testmethode voor membraanreiniging

**BTO 2012.231(s)**  
**November 2012**

© 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**

Effectiviteit van reinigingsprocedures voor het beheersen van biofouling van spiraalgewonden membranen

**Opdrachtnummer**

B111717

**Onderzoeksprogramma**

WBH

**Projectmanager**

D. Vries

**Opdrachtgever**

CvO

**Kwaliteitsborger**

W.A.M. Hijnen, J.W. Post

**Auteurs**

D.J.H. Harmsen, E.R. Cornelissen

**Verzonden aan**

Dit rapport is selectief verspreid onder medewerkers van BTO-participanten en is verder niet openbaar.

# Voorwoord

Biofouling is een aanhoudend probleem bij het toepassen van hoge druk membranen in de waterzuivering resulterend in operationele problemen en kwaliteitsafname. In de afgelopen tien jaar is daarom in het BTO verband uitvoerig aandacht geschonken aan dit probleem met als resultaat vele nieuwe inzichten in het vaststellen en beheersen van biofouling. Beheersing van biofouling blijft een actueel en inspirerend aspect in het bedrijven en onderzoeken van membranenvervuiling. In dit rapport wordt gekeken naar het toepassen van chemische reiniging voor het beheersen van biofouling in membraanelementen onder condities die representatief zijn voor de reiniging van elementen in grootschalige installaties. Dit onderzoek is uitgevoerd in direct verband met het onderzoek met een laboratorium testmethode voor het (relatief) snel bepalen van de reinigingsefficiëntie van een chemische reiniging en kan daarmee worden beschouwd als een validatie van deze laboratoriummethode.

Dit onderzoek zou nooit tot stand hebben kunnen komen zonder de hulp van onze collega's in de bedrijfstak, met naam en bedrijf:

- Dhr. Bas Rietman (Vitens)
- Dhr. Reinder de Valk (WLN)
- Dhr. Rinnert Schurer (Evides)
- Dhr. Wilbert van den Broek (Evides)
- Dhr. Stephan van de Wetering (Brabant Water)
- Dhr. Gilbert Galjaard (PWN)
- Dhr. Arjen van Vlerken (Edea)

Membraanreiniging is en blijft een essentieel onderdeel in de bedrijfsvoering van membraaninstallaties. Toch is er weinig fundamentele kennis aanwezig over de exacte werking en soms ook over het precieze effect van een membraanreiniging. Met dit rapport hopen wij een tipje van de sluier te kunnen oplichten.

Danny Harmsen  
Emile Cornelissen

14 November 2012

# Samenvatting

Op laboratorium- en pilot plantschaal is onderzoek gedaan naar de effectiviteit van membraanreinigingsprocedures om biofilms te verwijderen. Op laboratoriumschaal is hiervoor een testmethode ontwikkeld gebaseerd op het gebruik van PVC biofilms. De validatie van de testmethode als een pre-selectieve test voor optimale reiniging van membraanmodules is het belangrijkste onderwerp van dit rapport. Hiertoe zijn membraanmodules (2521 en 2540 type spiraalgewonden membraanelementen) bedreven onder condities van biofouling (dosering van acetaat) en deze zijn gereinigd op een schaal die representatief is voor grootschalige membraaninstallaties. Tijdens de bedrijfsvoering zijn de drukvalstijging en permeabiliteitsdaling bepaald.

In twee membraaninstallaties met ieder drie parallel gepositioneerde membraanelementen zijn vier reinigingsprocedures bestudeerd, te weten (i) NaOH/SDS/oxaalzuur (CIP1), (ii) citroenzuur/SDS (CIP2), (iii) NaOH/SDS (CIP3) en (iv) Divos2/Divos116 (CIP4). Het effect van membraanreiniging is geëvalueerd met het effect op operationele parameters (drukval, permeabiliteit en zoutretentie) en met autopsieonderzoek op de membraanelementen aan het einde van de validatietest. Hierbij is de biofilm verwijdering gemeten met biochemische en microbiologische parameters (ATP, TDC, koolhydraten, organische (NPOC)) en tevens de verwijdering van anorganische (koper, ijzer en mangaan) bepaald.

De membraaninstallaties met drie parallel gepositioneerde membraanelementen blijken geschikt voor onderzoek naar membraanreiniging. Voor drie reinigingsprocedures CIP2, CIP3 en CIP4 worden substantiële effecten gemeten op de operationele parameters en de biomassa en anorganische componenten die waren opgehoopt. Reiniging met CIP1 bleek niet effectief omdat, mogelijk door oxaalzuurcomplexen gevormd uit anorganische componenten (ijzer en calcium), aan de intreezijde van het membraanelement na reiniging biomassa en anorganische componenten waren opgehoopt. Dit had een verhoogde drukval tot gevolg na reiniging. De meest effectieve reiniging was de reiniging met CIP4 met twee commercieel verkrijgbare middelen (Divos2/Divos16). Deze eerste resultaten wijzen op de validiteit van de laboratoriumtest voor membraanreiniging met betrekking tot het aantonen van verschillen in effectiviteit van reinigingsprocedures om biofilms te verwijderen. De absolute biofilm verwijdering bij de membraanreiniging waren hoger dan in de laboratoriumtest, mogelijk als gevolg van verschillen in de biofilmeigenschappen (membraan biofilm versus PVC biofilm) en/of de hydraulische condities bij de reiniging (meer/minder shear en biomassa afvoer).

Mogelijk verder onderzoek focust zich op (i) aanvullende validatietesten met meerdere reinigingsprocedures, (ii) een vergelijking van reinigingservaringen met full-scale installaties en elementen (4 en 8-inch elementen) (iii) testen van herhaalde reiniging van een module met een effectieve reinigingsmethode voor biofilms op basis van een milde oxidatieve reiniging, (iv) rol van hydraulica tijdens membraanreiniging.

# Inhoud

<b>Voorwoord</b>	<b>1</b>
<b>Samenvatting</b>	<b>2</b>
<b>Inhoud</b>	<b>3</b>
<b>1 Inleiding</b>	<b>5</b>
<b>2 Materialen en methoden</b>	<b>7</b>
2.1 Installaties	7
2.1.1 3 verticale 2521 membranen installatie	7
2.1.2 3 verticale 2540 membranen installatie	8
2.2 Membranen	9
2.3 Chemicaliën	9
2.4 Experimentele opzet	9
2.4.1 Reiniging op pilotschaal met 2521 membraanelementen	9
2.4.2 Reiniging op pilotschaal met 2540 membraanelementen	11
2.4.3 Overzicht van alle testen	12
2.5 Berekeningen	12
<b>3 Resultaten</b>	<b>15</b>
3.1 Reiniging op pilotschaal met 2521 membraanelementen	15
3.1.1 Operationele parameters voor en na reiniging	15
3.1.2 Autopsie: verwijdering van biomassa en (an)organische componenten	17
3.2 Reiniging op pilotschaal met 2540 membraanelementen	21
3.2.1 Operationele parameters voor en na reiniging	21
3.2.2 Autopsie: verwijdering van biomassa	23
3.2.3 Vergelijking pilot testen met labtesten	24
<b>4 Conclusies en aanbevelingen</b>	<b>25</b>
<b>Literatuur</b>	<b>27</b>
I Berekeningen afzetting en verwijdering diverse parameters tijdens 2521 membraanelement testen	29



# 1 Inleiding

Hoge druk membraanfiltratie, zoals omgekeerde osmose (RO) en nanofiltratie (NF) wordt in toenemende mate toegepast bij drinkwaterbereiding, afvalwaterbehandeling, ontzouting en productie van proceswater. Een groot probleem bij de toepassing van deze processen is het optreden van membraanvervuiling van spiraalgewonden NF- en RO-membraanelementen, resulterend in operationele problemen zoals afname van de capaciteit en kwaliteitsverlies van het productwater. De oorzaak van membraanvervuiling is in veel gevallen accumulatie van biomassa (bacteriële adhesie en groei op het membraan- en voedingspaceroppervlak) in het voedingskanaal van spiraalgewonden membraanelementen. In de afgelopen jaren is in het kader van BTO veel onderzoek verricht naar diverse aspecten van biofouling, zoals (i) selectie van geschikte parameters en methoden voor het bepalen van de biofoulingpotentie van het voedingswater, (ii) relaties tussen deze biofoulingpotentie parameters en operationele problemen, (iii) invloed van voorbehandelingprocessen op de biofouling(potentie), (iv) zogenoemde 'early-warning' systemen, (v) invloed van membraanreiniging en (vi) een economische afweging tussen voorbehandelen en reinigen. Conclusies en aanbevelingen van het biofoulingonderzoek zijn gerapporteerd in het BTO/AwwaRF- rapport getiteld "Biofouling of spiral-wound membranes in water treatment" [Van der Kooij *et al.*, 2009].

In 2009 is met de BTO-expertgroep Biofouling een inventarisatie gemaakt van nog openstaande vragen met betrekking tot biofouling van spiraalgewonden membraanelementen. Een overzicht van deze openstaande vragen is opgenomen in het genoemde rapport. Een onderwerp voor vervolgonderzoek is de ontwikkeling en validatie van een testmethode voor de beoordeling van membraanreiniging- of CIP (cleaning in place) procedures.

Op laboratorium schaal is veel onderzoek gedaan naar het ontwikkelen van een nieuwe, eenvoudige en kosteneffectieve testmethode voor het beoordelen van membraanreinigingsprocedures (Van der Kooij *et al.*, 2011). Deze testmethode maakt het mogelijk om de effectiviteit te bepalen van reinigingsmiddelen en procedures voor de verwijdering van biofilms van RO/NF-membranen. De resultaten zijn gerapporteerd in het BTO rapport "Assessment of the biofilm removal efficiency of cleaning agents and procedures for RO/NF membranes" [Hijnen *et al.*, 2012a].

De validatie van de testmethode voor membraanreiniging vindt plaats met spiraalgewonden membraanelementen, op een schaal die representatief is voor grootschalige membraaninstallaties. Het effect van enkele gebruikelijke reinigingsprocedures wordt parallel gemeten in de laboratoriumtest en in spiraalgewonden membraanelementen, waarna de reinigingsefficiënties worden vergeleken. De opzet en resultaten van de validatie van de testmethode staan beschreven in dit rapport.





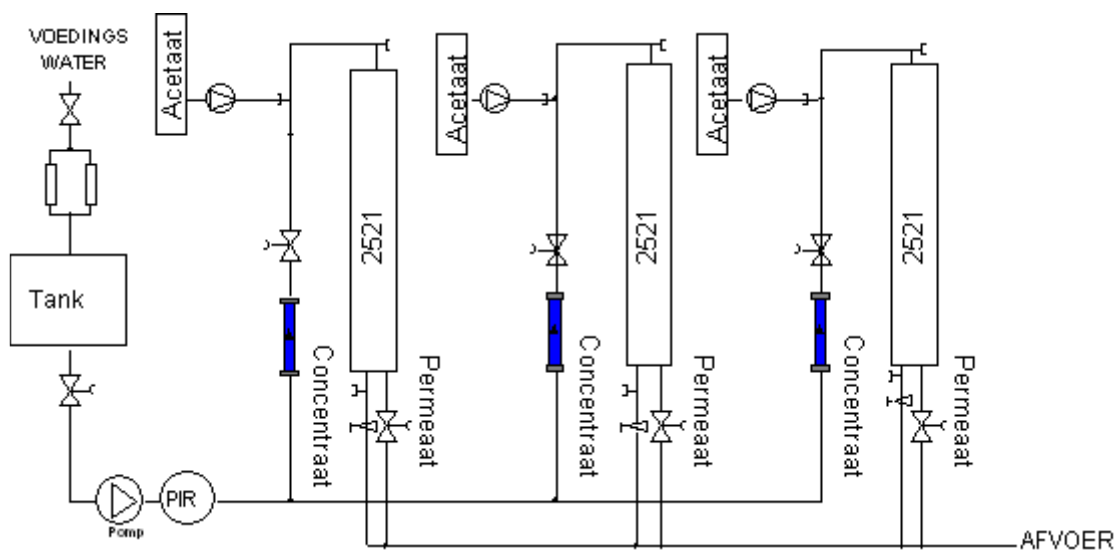
## 2 Materialen en methoden

### 2.1 Installaties

De validatietesten in dit onderzoek zijn uitgevoerd met twee verschillende installaties. De eerste test is uitgevoerd met een membraaninstallatie met 3 verticaal gepositioneerde 2521 membraanelementen. De tweede validatie test is uitgevoerd met een (nieuwere) membraaninstallatie met 3 verticaal gepositioneerde 2540 membraanelementen.

#### 2.1.1 3 verticale 2521 membranen installatie

In de membraaninstallatie met 3 verticaal gepositioneerde 2521 membraanelementen kunnen deze membraanelementen gelijktijdig worden getest onder verschillende omstandigheden. In Figuur 2-1 is de installatie schematisch weergegeven.



Figuur 2-1 Schematische weergave membraaninstallatie met drie verticale 2521 membranen

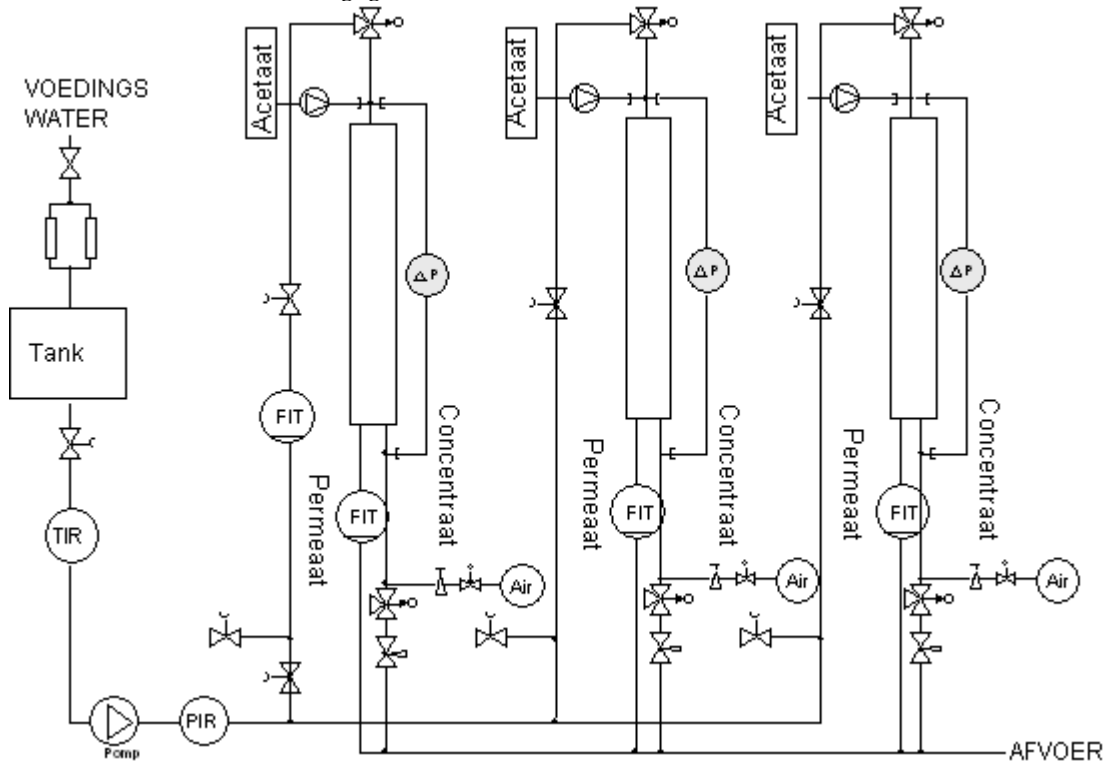
Alle testen zijn uitgevoerd met gefiltreerd (10  $\mu\text{m}$  meltblown filters; Van Borselen) drinkwater Nieuwegein. Het water wordt vanuit een voedingstank met behulp van een voedingspomp (DPVE2-30; dp pumps Holland) over drie 2521 membraanelementen geleid. De voedingdruk van de pomp wordt gemeten met behulp van een drukmeter (Ceraphant T PTC31, 0 - 40 bar; Endress & Hauser). Het voedingsdebiet van alle drie membraanelementen wordt apart gemeten met behulp van een flowmeter (Tecfluid, 0-600 L/h) en het permeaatdebiet is gemeten door middel van het opvangen van een bepaald volume in een vaste tijd (uitliteren). Verder bevinden zich aan de voeding- en concentraatzijde van het membraan snelkoppelingen waarmee het drukverschil over het membraanelement wordt bepaald met behulp van een losse drukverschilmeter (CI1330-A1053-F2-H21-Q1-K322, 0 - 1000 mbar; Labom). De snelkoppelingen gebruikt als monsterpunten.

Deze installatie wordt ingezet voor het biofouling onderzoek waarbij de biofilmvorming op de membranen wordt gestimuleerd door acetaat aan het voedingswater te doseren. Om de biofouling condities van de drie te reinigen membranen gelijk te maken, wordt aan het voedingswater van de drie elementen eenzelfde concentratie van aanvankelijk 100 en na 7 dagen eerst 50 en toen 10  $\mu\text{g}$  acetaat-C/L gedoseerd (Natriumacetaat  $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; Baker Analyzed,  $M_w = 136,08$  g/mol; Cas. Nr. 6131-90-4.). Voor ieder element is hiervoor een apart doseersysteem aanwezig dat identiek is qua aanvoerleiding.

Dosering van acetaat vindt plaats via een doseersysteem waarbij acetaat via een tank (60 L) met behulp van een doseerpomp (Gamma/L 1,1L/h 16bar; ProMinent Verder) aan het systeem wordt gedoseerd. Om de exacte hoeveelheid acetaat te bepalen wordt met behulp van een balans (Satex SA 250, 0 – 60 kg) de hoeveelheid verbruikte acetaat geregistreerd.

### 2.1.2 3 verticale 2540 membranen installatie

Voor het tweede validatie experiment is een (nieuwe) geautomatiseerde membraaninstallatie voor drie verticaal gepositioneerde membraanelementen gebruikt. Met deze installatie kunnen drie 2540 membraanelementen gelijktijdig worden getest onder verschillende omstandigheden. In Figuur 2-2 is de installatie schematisch weergegeven.



Figuur 2-2 Schematische weergave membraaninstallatie met drie verticale 2540 membranen

Alle testen zijn uitgevoerd met gefiltreerd (1 µm meltblown filters; Van Borselen) drinkwater Nieuwegein. Het water wordt vanuit een voedingstank met behulp van een voedingpomp (DPVSF 2/26B, 2.2 kW, (1.84 kW) 50 Hz; DP pumps, Holland) parallel over drie 2540 membraanelementen geleid. De voedingdruk van de pomp wordt gemeten met behulp van een drukmeter (Ceraphant T PTC31, 0 – 40 bar; Endress & Hauser). Het voedingswater en permeaatdebiet van de drie membraanelementen wordt apart gemeten met behulp van flowmeters (voeding: M21, 60-600 L/h, Tecfluid /permeaat M21, 16-150 L/h, Tecfluid). Verder bevinden zich aan de voeding- en concentraatzijde van het membraan snelkoppelingen om het drukverschil over het membraanelement te kunnen meten met behulp van drukverschilmeters (EJA-110A, -2/3 bar; Yokogawa) die zich op de installatie bevinden. De snelkoppelingen worden ook gebruikt tijdens monstername.

Acetaat dosering vindt op dezelfde manier plaats als hiervoor beschreven voor de membraaninstallatie met drie verticale 2521 membranen. Gedurende de gehele test is 10 µg acetaat-C/L gedoseerd (Natriumacetaat CH<sub>3</sub>COONa; Merck p.a., M<sub>w</sub> = 82,03 g/mol; Cas. Nr. 127-09-3.). Alle data (drukken, debieten, temperatuur) van deze installatie worden geregistreerd en opgeslagen in een datalogger.

## 2.2 Membranen

Tijdens de testen zijn twee typen membranen getest:

- Dow Filmtec TW30-2521 met een membraan oppervlak van 1,2 m<sup>2</sup>.
- Dow Filmtec TW30-2540 met een membraan oppervlak van 2,6 m<sup>2</sup>.

## 2.3 Chemicaliën

Tijdens de testen met de 2521 elementen zijn de volgende chemicaliën gebruikt voor reiniging:

- Natrium hydroxide (NaOH); Baker Analyzed, M<sub>w</sub> = 40,00 g/mol; Cas. Nr. 1310-73-2)
- Natrium dodecyl sulfaat (SDS) (NaC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub>); Fisher chemicals, M<sub>w</sub> = 288,38 g/mol; Cas. Nr. 151-21-3;
- Oxaalzuur (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O); Baker Analyzed, M<sub>w</sub> = 126,07 g/mol;
- Citroenzuur (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> · H<sub>2</sub>O); Baker Analyzed, M<sub>w</sub> = 210,14 g/mol, Cas. Nr. 5949-29-1

Tijdens de testen met de 2540 elementen zijn de volgende chemicaliën gebruikt voor reiniging.

- Natrium hydroxide (NaOH); Baker Analyzed, M<sub>w</sub> = 40,00 g/mol; Cas. Nr. 1310-73-2);
- Natrium dodecyl sulfaat (SDS) (NaC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub>); Fisher chemicals, M<sub>w</sub> = 288,38 g/mol; Cas. Nr. 151-21-3
- Divos 2; JohnsonDiversey, 0,4%, pH 1,6
- Divos116; JohnsonDiversey, pH 12

## 2.4 Experimentele opzet

### 2.4.1 Reiniging op pilotschaal met 2521 membraanelementen

De eerste testen zijn uitgevoerd met drie verticaal geplaatste 2521 membraanelementen. Het doel van de testen was de effectiviteit te onderzoeken van twee verschillende reinigingsmethoden om biomassa in spiraalgewonden RO membraanelementen te verwijderen.

Drie 2521 membraanelementen werden gedurende 28 dagen gevoed met gefiltreerd (10 µm) drinkwater uit Nieuwegein. Aan het water werd aanvankelijk 100 µg C/L acetaat gedoseerd om biofilm vorming te stimuleren. Om kanaalvorming en een te hoog drukverschil van meer dan 200 mbar te voorkomen te voorkomen, is na 7 dagen besloten om de acetaat dosering te verlagen. Eerst naar 50 µg C/L en vervolgens naar 10 µg C/L. Gedurende de biofoulingfase werden de voedingdruk van 3,4 bar en het voedingdebiet van 350 L/uur constant gehouden. Het permeaatdebiet lag tussen de 4 - 6 L/uur. Dit komt overeen met een recovery tussen de 1 en 2%. Tijdens de test zijn debieten, drukken, temperatuur, conductiviteit en pH gemeten van de verschillende stromen.

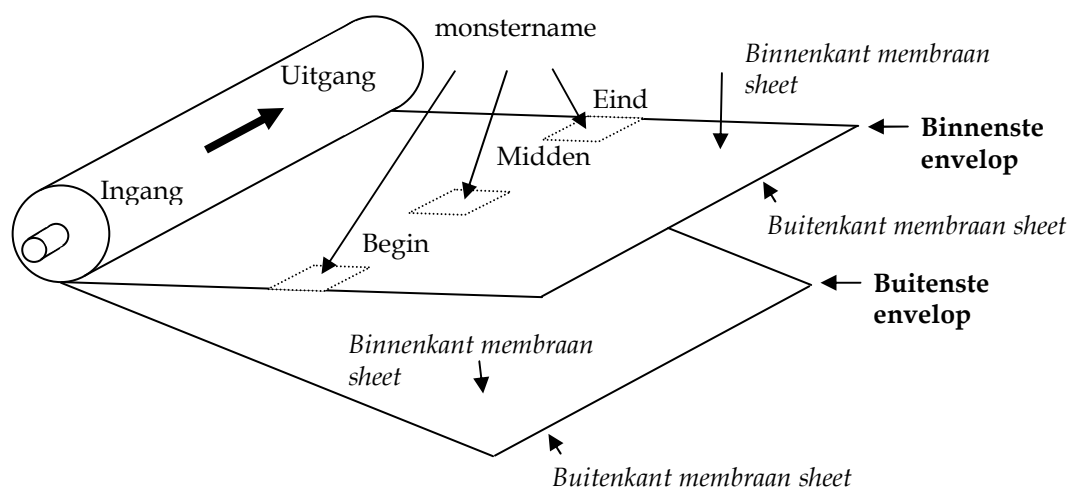
Na 28 dagen zijn er twee elementen gereinigd en is een gebruikt om de initiële biomassaconcentratie te bepalen (referentie). De condities tijdens de twee membraanreinigingen, hierna genoemd CIP1 en CIP2, zijn weergegeven in Tabel 2-1. Met uitzondering van de zure reiniging tijdens CIP1 zijn alle reinigingen zonder recirculatie uitgevoerd. De reinigingsvloeistof (concentraatstroom) werd afgevoerd na reiniging. De zure reiniging tijdens CIP1 is in recirculatie uitgevoerd waarbij de reinigingsvloeistof werd teruggevoerd naar het voedingsvat.

Tabel 2-1 Membraanreinigingen tijdens testen van 2521 membraanelementen

Actie		Chemicaliën	temperatuur	Reinigings debiet	duur
			°C	L/h	minuten
CIP1	Alkalische reiniging	NaOH (0,1% w/w + SDS (0,3% w/w (pH 12))	35	0	60
	Spoelen	Gefiltreerd drinkwater Nieuwegein	omgeving	350	30
	Zure reiniging	Oxaalzuur (1% w/w)	20	350	60
	Spoelen	Gefiltreerd drinkwater Nieuwegein	omgeving	350	30
CIP2	Zure reiniging	Citroenzuur (1% w/w)	20	350	60
	Spoelen	Gefiltreerd drinkwater Nieuwegein	omgeving	350	30
	Alkalische reiniging	SDS (1% w/w)	20	350	60
	Spoelen	Gefiltreerd drinkwater Nieuwegein	omgeving	350	30

Een uur voor de start van een membraanreiniging is de acetaatdosering uitgezet. Vervolgens is CIP1 uitgevoerd op membraanelement 3 en CIP2 op membraanelement 2. Om de procescondities voor en na reiniging te kunnen vergelijken (drukval, zoutpassage en flux door het membraan) te kunnen vergelijken is na de membraanreinigingen de membraaninstallatie nog gedurende 24 uur bedreven zonder dosering van acetaat. Vervolgens is de installatie gestopt, zijn de membraanelementen afgewaterd gedurende een uur en zijn membraanautopsie studies uitgevoerd op de drie elementen.

Tijdens de autopsie wordt het membraan geopend en worden de membraanenvelopen open gerold en visueel beoordeeld op vervuiling en verstopping. Vervolgens worden er drie monsters van ongeveer 2x2 cm gesneden uit de binnenste envelop, aan het begin, het midden en het einde van het membraan (zie Figuur 2-3).



Figuur 2-3 Weergave posities van monstername tijdens autopsie van een membraan

Na monsternamen wordt van de membraanmonsters de geaccumuleerde vervuiling in suspensie gebracht op de wijze zoals beschreven door Hijnen *et al.* [2011]. De verkregen suspensies zijn geanalyseerd op de volgende parameters: ATP (LMB-002, reproduceerbaarheid 5,4%), NPOC (LAM-041, reproduceerbaarheid 4,3%), koolhydraten (LAM-075, reproduceerbaarheid 19,6 %), directe cel telling (TDC) (LMB-013, reproduceerbaarheid n.b.), ijzer (LAM-059, reproduceerbaarheid 6,4%), mangaan (LAM-059, reproduceerbaarheid 6,7%) en koper (LAM-059, reproduceerbaarheid 9,8%).

#### 2.4.2 Reiniging op pilotschaal met 2540 membraanelementen

Tijdens de laboratoriumtesten werd een standaard reinigingsbehandeling geïntroduceerd (NaOH pH 12 en SDS 1%) en getest ten opzichte van verschillende andere reinigingsmethodes. Uit deze testen kwam naar voren dat een reiniging met een combinatie van Divos 2 en Divos 116, van deze reiniging wordt gebruik gemaakt bij Edea, het meest effectief was [Hijnen *et al.*, 2011]. Daarom is besloten, mede als validatie van de labtesten, om deze twee reinigingen (standaard reiniging en Divos reiniging) met elkaar te vergelijken op pilot schaal met de membraaninstallatie met drie verticale 2540 membranen.

De drie 2540 membraanelementen werden gedurende 85 dagen gevoed met gefiltreerd (1 µm) drinkwater uit Nieuwegein. Aan het water werd 10 µg C/L acetaat gedoseerd om biofilm vorming te stimuleren. De voedingsdruk was 10 bar en het voedingdebiet was 350 L/uur en werd gedurende de gehele test constant gehouden. Het permeaatdebiet lag tussen de 50 – 75 L/uur. Dit komt overeen met een recovery tussen de 14 en 22%. Tijdens de test zijn de debieten, drukken, temperatuur, conductiviteit en pH gemeten van de verschillende stromen.

Na 85 dagen en het bereiken van een vergelijkbare vervuiling op grond van het drukverschil, zijn op twee van de drie modules membraanreinigingen uitgevoerd. De standaard reiniging gebruikt tijdens de laboratorium testen (CIP3) en de reiniging met een combinatie van Divos 2 en Divos 116 (CIP4) die het meest effectief was gebleken tijdens de laboratoriumtesten. De samenstelling van en parameters tijdens de twee membraanreinigingen CIP3 en CIP4 zijn weergegeven in Tabel 2-2.

Tabel 2-2 Membraanreinigingen tijdens testen van 2540 membraanelementen

Actie	Chemicaliën	temperatuur °C	voedingsdebiet L/h	duur minuten
CIP3 Alkalische reiniging	NaOH (0,1% w/w + SDS (1% w/w (pH 12))	omgeving	0	60
Spoelen	Gefiltreerd drinkwater Nieuwegein	omgeving	350	30
CIP4 Zure reiniging	Divos 2 (0,4% w/w)	35	350	60
Spoelen	Gefiltreerd drinkwater Nieuwegein	omgeving	350	30
Alkalische reiniging	Divos 116 (0,8% w/w)	35	0	60
Spoelen	Gefiltreerd drinkwater Nieuwegein	omgeving	350	30

Alle reinigingen zijn zonder recirculatie uitgevoerd waarbij de concentraatstroom werd afgevoerd na reiniging. Een uur voordat de membraanreinigingen plaatsvonden is de acetaatdosering gestopt. Na een uur is de installatie stopgezet en membraan 1 verwijderd. Vervolgens is CIP3 uitgevoerd op het tweede element. De reinigungsoplossing wordt door de pomp gedoseerd en gedurende 3 minuten gerecirculeerd over het element om de oplossing over het gehele element te verdelen. Vervolgens is de reinigungsprocedure gestart weergegeven in Tabel 2-2. De installatie werd met minimale productie van permeaat bedreven bij voedingsdebiet van 350 L/uur en een voedingsdruk van 3 bar. Na membraanreiniging is de installatie opnieuw gestopt en is het tweede element verwijderd.

Vervolgens is CIP4 uitgevoerd met het derde element zoals in Tabel 2-2 weergegeven, waarbij de installatie zonder permeaat productie werd bedreven bij een voedingsdebiet van 350 L/h en een voedingsdruk van 3 bar. Tijdens membraanreiniging is alleen het drukverschil geregistreerd. Na membraanreiniging is de installatie gestopt, zijn de membraanelementen afgewaterd gedurende een uur en zijn er membraanautopsies uitgevoerd. De exacte autopsie procedure is beschreven in paragraaf 2.4.1. Tijdens de autopsies zijn alleen ATP en koolhydraten bepaald.

### 2.4.3 Overzicht van alle testen

In Tabel 2-3 is een totaal overzicht gegeven van de procescondities tijdens de twee testen die in het kader van het onderzoek zijn uitgevoerd.

Tabel 2-3 Overzicht instellingen van de twee CIP testen

<i>test</i>	<i>Element</i>	<i>voor Filter</i>	<i>Acetaat dosering</i>	<i>Voedings debiet</i>	<i>Voedings druk</i>	<i>CIP</i>	<i>Analyses</i>
		$\mu\text{m}$	$\mu\text{g C/L}$	L/h	bar		
CIP testen 2521 membraanelementen	2521 2521 2521	10	100-50-10 100-50-10 100-50-10	350	3,4	---- CIP1 CIP2	ATP, CH, TDC, Fe, Mn, NPOC, Cu
CIP testen 2540 membraanelementen	2540 2540 2540	1	10 10 10	350	10	--- CIP3 CIP4	ATP, CH

## 2.5 Berekeningen

Om de prestaties van het membraan tijdens het (kunstmatige) biofoulingproces te bepalen zijn de gemeten debieten, drukken en voedingswatertemperatuur omgerekend naar drukverschil over het voedingskanaal, transmembraandruk (TMP), flux en membraanpermeabiliteit. Tijdens de biofilm productie perioden lag de temperatuur tussen de 9,7 en 15,2 °C. Dit betekent een variatie in de flux van < 15%. De in dit rapport berekende parameters zijn gebaseerd op ruwe gegevens en niet gecorrigeerd voor de temperatuur.

De volgende formules zijn gebruikt.

De drukval over het voedingskanaal wordt als volgt berekend:

$$\Delta P = P_v - P_c$$

Waarbij  $P_v$  = voedingsdruk [bar],  $P_c$  = concentraatdruk [bar]

Vervolgens wordt de ontwikkeling van de relatieve drukval over het voedingskanaal in de tijd gevolgd. De relatieve drukval wordt als volgt berekend:

$$\Delta P = \Delta P_t - \Delta P_{t_0}$$

Waarbij  $\Delta P_t$  = drukval op tijdstip t [bar],  $\Delta P_{t_0}$  = initiële drukval [bar]

De transmembraandruk (TMP) wordt als volgt berekend:

$$TMP = \frac{P_v + P_c}{2} - P_p$$

Waarbij  $P_v$  = voedingsdruk [bar],  $P_c$  = concentraatdruk [bar] en  $P_p$  = permeaatdruk [bar]. Voor de permeaatdruk is 0 bar aangenomen aangezien het een vrije uitloop van water betreft.

De (water) flux wordt als volgt berekend:

$$J = \frac{Q_p}{A_{mem}}$$

Waarin  $Q_p$  = permeaatdebiet [l/ uur] en  $A_{mem}$  = membraanoppervlak [m<sup>2</sup>]. De flux wordt weergegeven in L·m<sup>-2</sup>·uur<sup>-1</sup>.

Met behulp van de flux, en de TMP wordt de membraanpermeabiliteit berekend:

$$A = \frac{J}{TMP}$$

De permeabiliteit (A) is uitgedrukt in L · m<sup>-2</sup> · uur<sup>-1</sup> · bar<sup>-1</sup>

Tevens wordt de retentie van zouten berekend met behulp van conductiviteitsmetingen in de voeding en in het permeaat:

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_v}\right) \times 100\%$$

Waarbij  $C_p$  = conductiviteit van het permeaat [ $\mu$ S/cm; bij 20 °C],  $C_v$  = conductiviteit van de voeding [ $\mu$ S/cm; bij 20 °C].





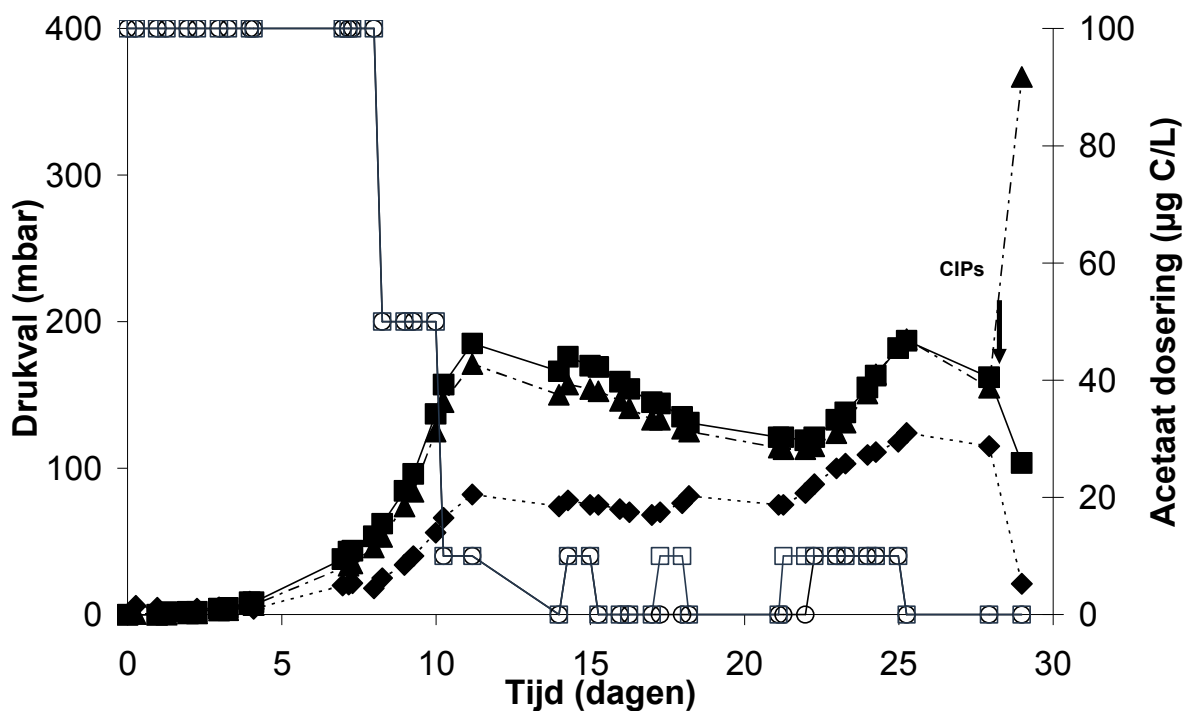
# 3 Resultaten

## 3.1 Reiniging op pilotschaal met 2521 membraanelementen

### 3.1.1 Operationele parameters voor en na reiniging

#### Drukval over het voedingskanaal

De testen werden uitgevoerd met een membraaninstallatie met drie parallelle verticale 2521 membranen met een variabele acetaat dosering tijdens de biofouling periode (Figuur 3-1). De ontwikkeling van de relatieve drukval over het voedingskanaal in de tijd is weergegeven in Figuur 3-1. De initiële drukval over de elementen was respectievelijk 31, 36 en 15 mbar voor element 1 (referentie), 2 (CIP2) en 3 (CIP1). Op grond van onderstaande gegevens kan worden gesteld dat er om de praktijk enigszins na te bootsen er sprake was van een variabele biofoulingconditie voordat de twee elementen werden onderworpen aan een CIP.



Figuur 3-1 Relatieve drukval over het voedingskanaal voor reinigingstesten met meerdere 2521 elementen; (■) Referentie; (▲)CIP1; (◆)CIP2; (□) acetaatdosering referentie en CIP1; (○) acetaatdosering CIP2

Voor de drie membraanelementen ontwikkelt de drukval zich aanvankelijk exponentieel. Duidelijk blijkt het effect van de acetaatdosering op de biofouling. Zodra de acetaat dosis wordt verlaagd is de snelheid van drukval toename lager. Na 28 dagen zijn de membraanreinigingen uitgevoerd en vervolgens heeft de installatie gedurende 1 dag gedraaid om de operationele condities na reiniging te bepalen en zijn de membraanelementen verwijderd voor een membraanautopsie.

Uit literatuur [Vrouwenvelder *et al.*, 2009; Hijnen *et al.*, 2011] is bekend dat er een relatie is tussen biofilmvorming en een verhoging van de drukval in het voedingskanaal. Biofilmvorming geeft een verhoging van de drukval over het voedingskanaal. Bij alle drie elementen werd enkele dagen voor de reiniging geen acetaat gedoseerd en was de drukval dalende. In twee van de drie elementen (referentie

en element waaraan CIP1 plaatsvond) was op het moment van reinigen de drukval gelijk en in het element waaraan CIP2 plaatsvond was deze lager.

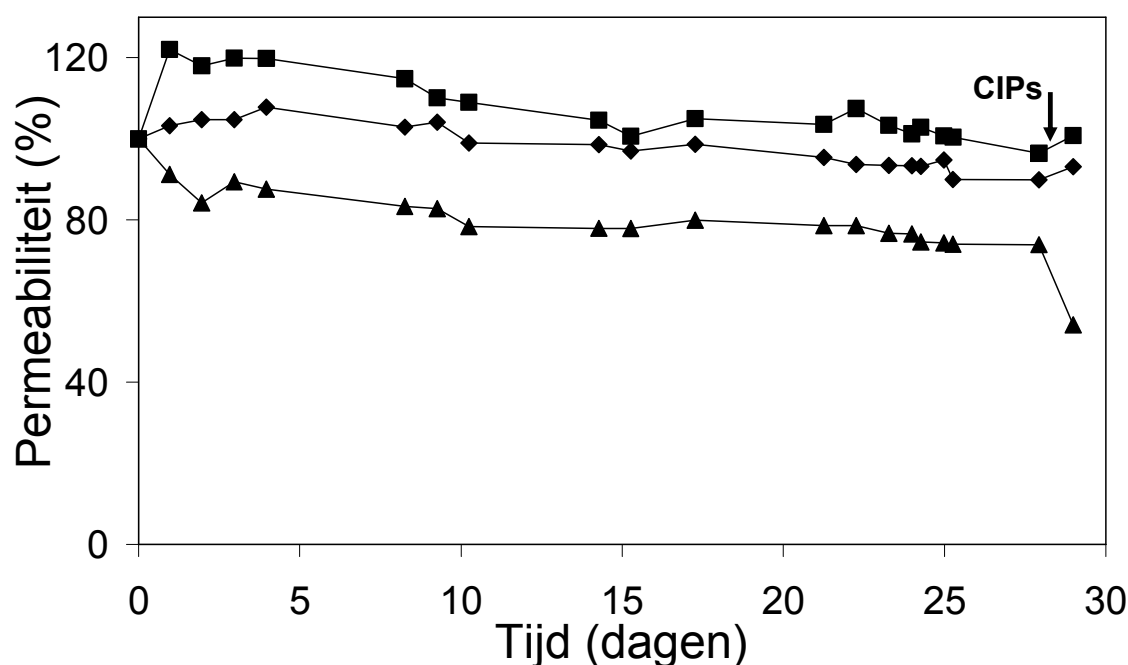
Voor het uitvoeren van de membraanreinigingen is de drukval over het voedingskanaal van het referentie element met 162 mbar toegenomen. Een dag na het uitvoeren van de reinigingstesten is de drukval beduidend lager, namelijk 103,5 mbar. Dit komt overeen met een drukval afname van 36% ten opzichte van de drukval net voor de reiniging. Een eenduidige verklaring voor deze sterke afname is niet gevonden. Ten eerste vindt er een dalende trend plaats omdat de acetaatdosering is stopgezet vanaf dag 25. Daarnaast is er mogelijk door de verandering van de hydraulische condities (verandering stromingsprofiel, introductie lucht door omschakelingen tijdens spoelingen) of door het schudden en bewegen van de installatie met als gevolg dat er vibraties zijn in het referentie element resulterend in biomassa release en verlaging van de drukval. Vibrerende membranen hebben minder vervuiling [[www.vsep.com](http://www.vsep.com)] met als gevolg dat er tijdens de CIP testen ook biomassa of andere vervuilende stoffen (bv. ijzer) van het referentie element worden verwijderd waardoor het voedingskanaal minder wordt geblokkeerd en er een lagere drukval over het voedingskanaal wordt gemeten.

Voor element 3 is de drukvaltoename voor reinigen 155 mbar en na CIP1 was deze sterk gestegen tot 367 mbar (137% toename). Het lijkt erop dat er een ophoping van vervuiling (o.a. biomassa) in het membraan heeft plaatsgevonden waardoor het drukverschil over het voedingskanaal sterk is toegenomen. Mogelijke oorzaken hiervoor is accumulatie van biomassa in de invoerzijde door recirculatie van het spoelwater.

Voor de CIP2 met element 2 was de drukvaltoename 115 mbar en een dag na CIP2 was deze verlaagd tot 21 mbar (afname van 82%). Het probleem waargenomen bij CIP1 blijkt bij CIP2 niet op te treden.

#### Permeabiliteitsdaling

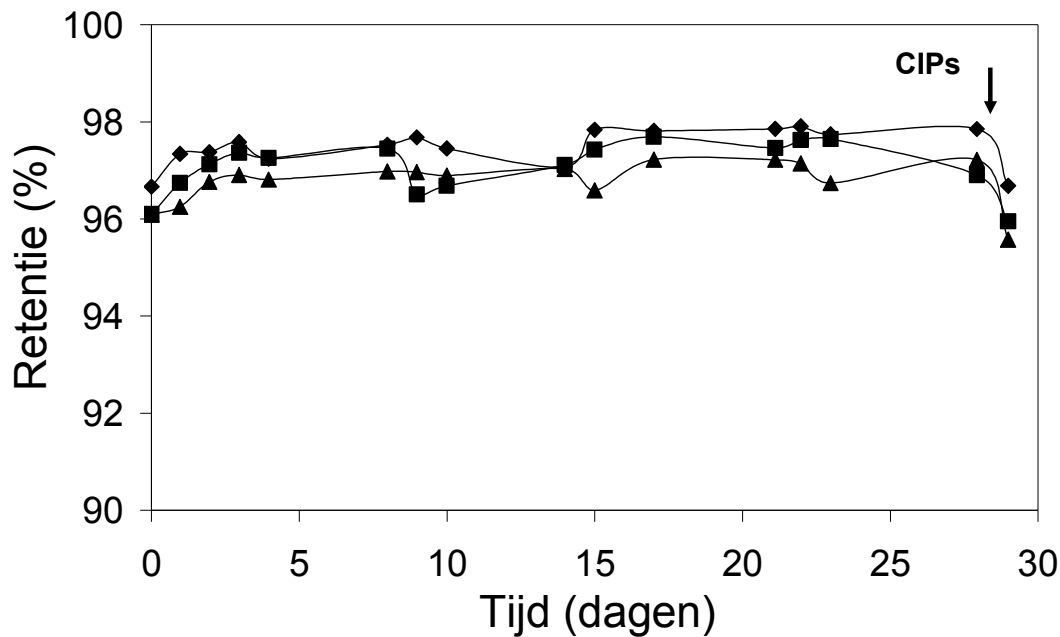
In Figuur 3-2 is de permeabiliteitontwikkeling weergegeven voor de verschillende 2521 elementen met en zonder CIP.



Figuur 3-2 Permeabiliteit in de tijd van de reinigingstesten met meerdere 2521 elementen; (■) Referentie; (▲) CIP1; (◆) CIP2

Uit literatuur is bekend dat biofilmvorming een permeabiliteitverlaging [Cornelissen *et al.*, 2011] tot gevolg heeft. In alle elementen neemt de permeabiliteit af in de tijd als gevolg van biofilmvorming. De permeabiliteit van het referentie element en het element na CIP2 laat geen significante wijziging in permeabiliteit zien. Voor het element na CIP1 wordt een daling van de permeabiliteit met 26% waargenomen. De drukvalafname in het referentie element en het element na CIP2 laat daarentegen geen significante permeabiliteitsverbetering zien.

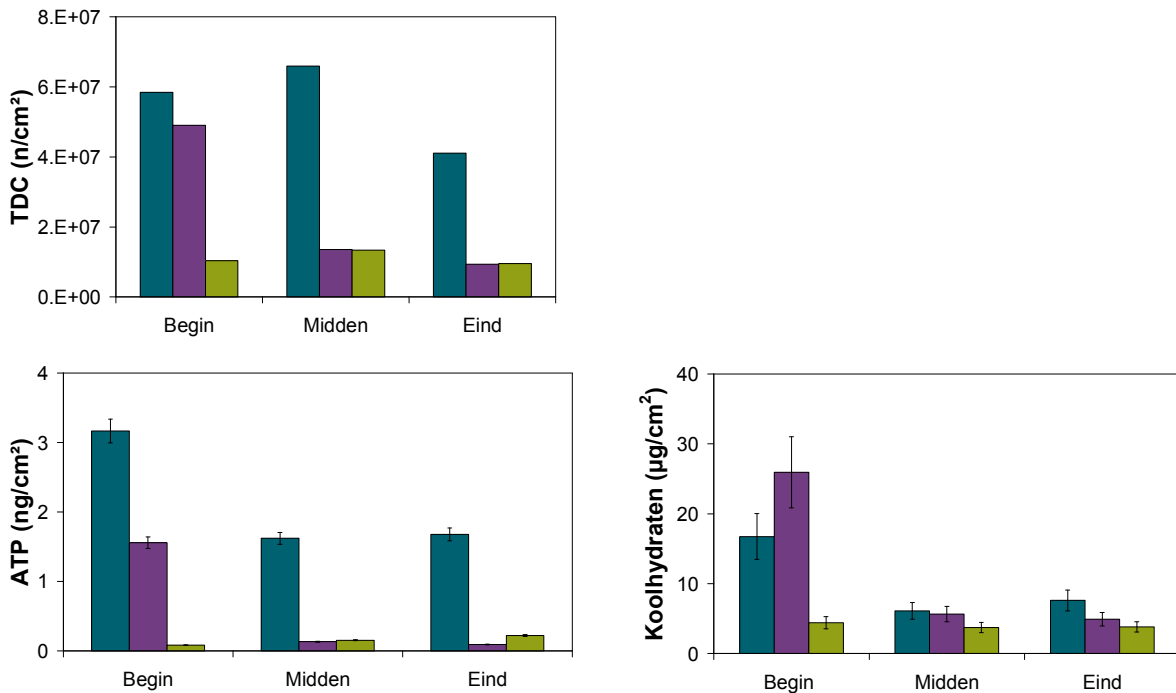
Tijdens de test verandert de retentie na 28 dagen niet significant in alle drie elementen (Figuur 3-3). Na membraanreiniging is de retentie in alle drie elementen daarom vergelijkbaar met de retentie aan het begin de test.



Figuur 3-3 Retentie in de tijd reinigingstesten met meerdere 2521 elementen; (■) Referentie; (▲) CIP1; (◆) CIP2

### 3.1.2 Autopsie: verwijdering van biomassa en (an)organische componenten

Aan het einde van de test zijn er membraanautopsies op alle elementen uitgevoerd. Een gedetailleerde omschrijving van de uitvoering van autopsie is te vinden in paragraaf 2.4.1. De monsters die zijn genomen van de elementen zijn geanalyseerd op ATP, koolhydraten, TDC, NPOC, ijzer, mangaan en koper. De resultaten van de microbiologische parameters ATP, koolhydraten en DTC zijn weergegeven in Figuur 3-4. De overige autopsieresultaten (organische en anorganische parameters) zijn weergegeven in Figuur 3-5. Waar mogelijk is de fout (gebaseerd op reproduceerbaarheid van de analysemethode) weergegeven.

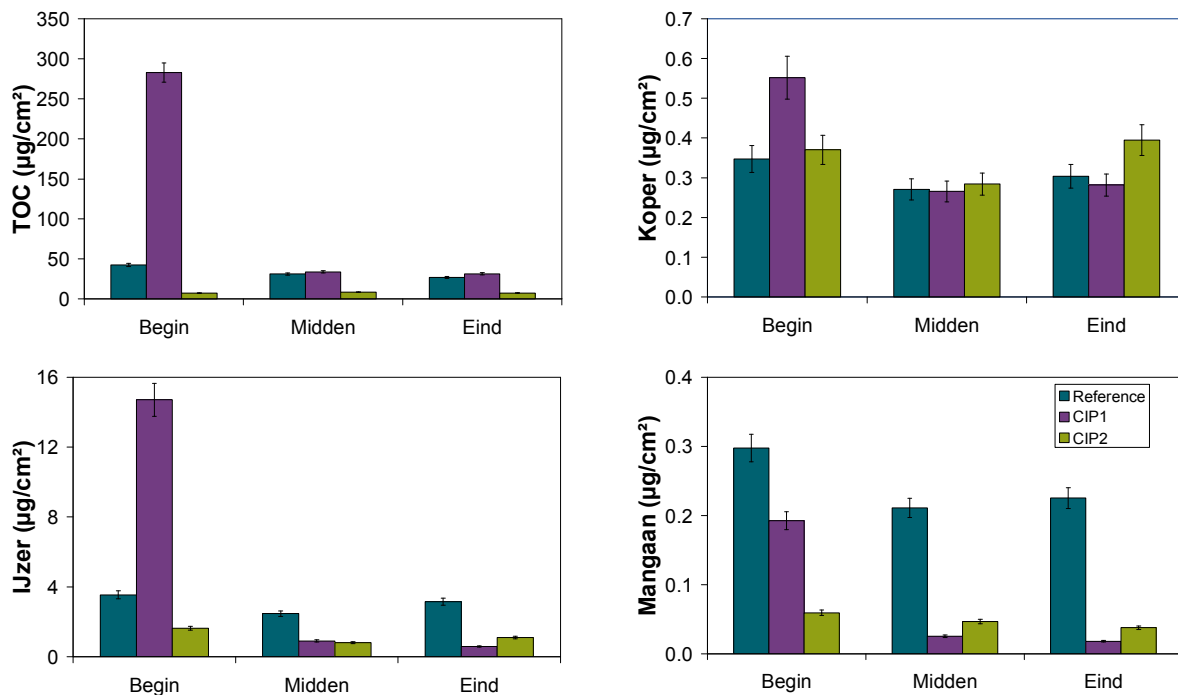


Figuur 3-4 ATP, koolhydraten en TDC na reiniging met meerdere 2521 elementen (■) Referentie; (■) CIP1; (■) CIP2 (foutenbalken gebaseerd op reproduceerbaarheid van de analysemethode)

Voor het referentie element geldt dat de hoogste concentraties biomassa aan de invoerzijde wordt waargenomen en dat in de meeste gevallen de concentratie hoger is dan in de twee elementen waar is gereinigd. De waargenomen biomassa verdeling in het referentiemembraan op grond van ATP en CH bevestigt eerdere gegevens [Cornelissen *et al.*, 2007].

Zowel CIP 1 als CIP2 laten een duidelijke reductie in biomassa concentratie zien. Belangrijk verschil tussen beide CIPs is dat de biomassa reductie in het element na CIP1 aan de invoerzijde minder duidelijk afneemt en voor CH zelfs een verhoging laat zien. Dit bevestigt de toegenomen drukval in dit element (Figuur 3-1). Ook de andere chemische parameters (TOC en de metalen) laten verhoogde waarden zien na CIP1 aan de invoerzijde. De verhoogde ijzernerslag na CIP1 kan wijzen op neerslagvorming van oxaalzuurcomplexen met ijzer en calcium als gevolg van het gebruik van oxaalzuur [Van der Kooij *et al.* 2011] tijdens CIP1.

De autopsie resultaten voor NPOC, koper, ijzer en mangaan zijn weergegeven in Figuur 3-5.



Figuur 3-5 NPOC, koper, ijzer en mangaan CIP testen met meerdere 2521 elementen (■) Referentie; (■) CIP1; (■) CIP2 (foutenbalken gebaseerd op reproduceerbaarheid van de analysemethode)

Om een goed beeld te krijgen van de effectiviteit van de reiniging is op basis van de resultaten van de autopsie analyses de concentratie van de verschillende parameters over het gehele membraan berekend. Daarvoor is aangenomen dat de concentratie tussen invoerzijde en midden en tussen midden en effluentzijde lineair verloopt over het membraan. Eerst is de concentratie van bijvoorbeeld ATP berekend tussen het begin en midden van het membraan. Hiervoor is de afzetting van de ATP in het begin en het midden van het membraan gemiddeld (in ng/cm<sup>2</sup>). Vervolgens is deze gemiddelde concentratie vermenigvuldigd met het oppervlak van het begin tot het midden van het membraan. Hetzelfde is gedaan voor het gedeelte tussen het midden en het einde van het membraan. De som van beide is een maat voor de totale afzetting op het membraan. De resultaten van deze berekeningen plus de daaruit volgende verwijdering is weergegeven in bijlage I, Tabel I-1 en Tabel I-2.

In Tabel 3-1 is een overzicht gegeven van alle resultaten gevonden tijdens de experimenten met de 2521 membraan elementen. In deze tabel staan de resultaten van de operationele parameters en autopsie samengevat. Voor de operationele parameters is de relatieve toe- of afname van de verschillende parameters berekend ten opzichte van de waarde vlak voor de membraanreiniging plaatsvond. Voor de autopsie resultaten is de verwijdering ten opzichte van het referentie element weergegeven.

Tabel 3-1 Overzicht resultaten reinigingstesten met 2521 elementen (gemeten 24 uur na de CIPs)

Parameter	Eenheid	Referentie	CIP1	CIP2
Operationele parameters (t.o.v waarde voor CIP)				
Drukval	%	64	237	21
Permeabiliteit	%	105	73	104
Retentie	%	99	99	98
Verwijdering na CIP (t.o.v. referentie)				
ATP	%		76	92
Koolhydraten	%		(-15) <sup>a</sup>	57
TDC	%		63	80
NPOC	%		(-190) <sup>a</sup>	76
Koper	%		(-14) <sup>a</sup>	-11
Ijzer	%		(-47) <sup>a</sup>	63
Mangaan	%		(-72) <sup>a</sup>	80

<sup>a</sup> omdat een negatieve verwijdering niet mogelijk is zijn deze waarden een sterke indicatie dat het verloop van de concentraties tussen invoerzijde en het midden van het element niet lineair is (gemiddelde concentratie over de eerste helft van de module is lager)

Na de reiniging is de drukval over het voedingskanaal omhoog gegaan met 137% en is de permeabiliteit gedaald met 27%. Dit duidt erop dat er zich meer vervuiling op het membraan bevindt. De zoutretentie veranderd nauwelijks maar dit wordt ook waargenomen bij het referentie element en het element met de CIP2 reiniging. Verder heeft er alleen verwijdering van ATP (76%) en TDC (63%) plaatsgevonden. Koolhydraten, NPOC, koper, ijzer en mangaan komen meer voor op het element na CIP1 in vergelijking tot beide andere elementen.

Voor ATP en TDC vind een afname plaats na CIP1 maar voor de chemische parameters incl. koolhydraten vind een toename plaats na CIP1 door de ophoping aan de invoerzijde. Mogelijk wordt deze verhoging veroorzaakt door oxaalzuurcomplexen met anorganische componenten (ijzer, calcium) die tijdens de zure reiniging zijn ontstaan en tijdens recirculatie ondanks de intensieve spoeling hebben geleid tot neerslag van deeltjes op het membraan. Dit zou de verhoging van de diverse componenten voornamelijk aan het begin van het membraan (zie Figuur 3-4 en Figuur 3-5) en daardoor de relatieve drukval verhoging over het voedingskanaal kunnen verklaren.

De berekeningen in tabel 3-1 zijn gebaseerd op de aanname dat de concentratie biomassa lineair afneemt over de membraanlengte. Voor het element van CIP1 is dit niet het geval uitgaande van de negatieve verwijderingsresultaten. Hoe de verdeling geweest is, blijft onduidelijk.

Gegevens van CIP1 kunnen worden vergeleken met gegevens gepubliceerd door Van der Kooij *et al.*, 2011 en vermeld in de studie van Hijnen *et al.*, 2012 (Zie Tabel 3-2). Bij deze studie werd het bovenstaande verschijnsel van oxaalzuurcomplexen niet waargenomen (gegevens niet gepresenteerd), mogelijk door minder Fe afzetting in deze elementen (gegevens niet bekend). Bij de reiniging in de pilot plant met de full-scale elementen werd geen duidelijk effect gevonden van deze reiniging op de verbetering van permeabiliteit, drukval over het voedingskanaal en zoutretentie. Dit betekent dat een vergelijking met de resultaten van Van der Kooij *et al.* 2011 (Tabel 3-2) voor deze test niet mogelijk is.

CIP2 reiniging is wel effectief. Tijdens deze reiniging heeft eerst de zure reiniging plaatsgevonden (Citroenzuur (1% w/w (20 °C)) waarbij gedurende 1 uur de oplossing over het membraan werd gespoeld, gevolgd door de alkalische reiniging (SDS (1% w/w),(20 °C)) die ook gedurende 1 uur over het membraan werd geleid. Na beide reinigingsstappen werd er gedurende een half uur gespoeld met gefiltreerd (10 µm) Nieuwegeins drinkwater. Na de CIP2 reiniging ging de drukval over het voedingskanaal omlaag met 82% en is de permeabiliteit licht omhoog gegaan (5%). Dit zijn duidelijke

kenmerken die duiden op een verlaging van de hoeveelheid biomassa op het membraan nadat de reiniging heeft plaatsgevonden. Vooral ATP en TDC worden goed verwijderd, voor meer dan 80%. De verwijdering van koolhydraten is lager maar nog steeds 57%. Een over het algemeen lagere CH verwijdering in vergelijking tot de ATP verwijdering wordt ook door Hijnen *et al.* gerapporteerd. Verder vindt er, met uitzondering van koper een duidelijke verlaging van de (an)organische parameters plaats. De Fe verwijdering komt in orde van grootte overeen met de biomassaverwijdering. De Mangaan verwijdering is hoger Een duidelijke verklaring voor de toename van koperafzetting om het membraan na CIP1 en 2 is er niet. Mogelijk vind er koperafgifte vanuit het systeem plaats. Er wordt een verwijdering bereikt van tussen de 55 en 95%.

Tabel 3-2 (Bron: Hijnen *et al.* 2012). Vergelijking van biomassa verwijdering (%  $\pm$ SD, n=2) bepaald in de laboratoriumtest met PVC-P biofilms<sup>c</sup> met de biomassa verwijdering bepaald in twee CIP pilot plant studies met biofilms monsters van een 8 inch RO element van een full-scale desalination plant<sup>a</sup> en met biofilm monsters van een 2.5 inch RO element bij KWR<sup>b</sup>

	CIP RO-membraan <sup>a</sup>		CIP RO-membraan <sup>b</sup>		Laboratorium test <sup>c</sup>	
	ATP	CH	ATP	CH	ATP	CH
Biomass (ng/cm <sup>2</sup> ; µg/cm <sup>2</sup> )	1,0-1,6	79,3-142,3 <sup>a</sup>	1,7-3,2	7,6-16,7	83,0-145,5	104,2-132,9
NaOH - HCl	48,0±4,5	15,3±36,9	niet bepaald		47,1±0,3	21,5±1,0
NaOH/SDS-oxalic acid <sup>a,b</sup> /HCl <sup>c</sup>	68,0±33,4	43,6±30,2	76	(-15)	58,5±6,1	29,6±6,8
Citroenzuur-SDS	niet bepaald		92	57	niet bepaald	

<sup>a</sup> 8 inch RO full-scale pilot plant, Rapenne *et al.*, 2011, Van der Kooij *et al.* 2011; <sup>b</sup> CIP1 en CIP2 van deze studie 2521 elementen; <sup>c</sup> laboratoriumtest Hijnen *et al.* 2012

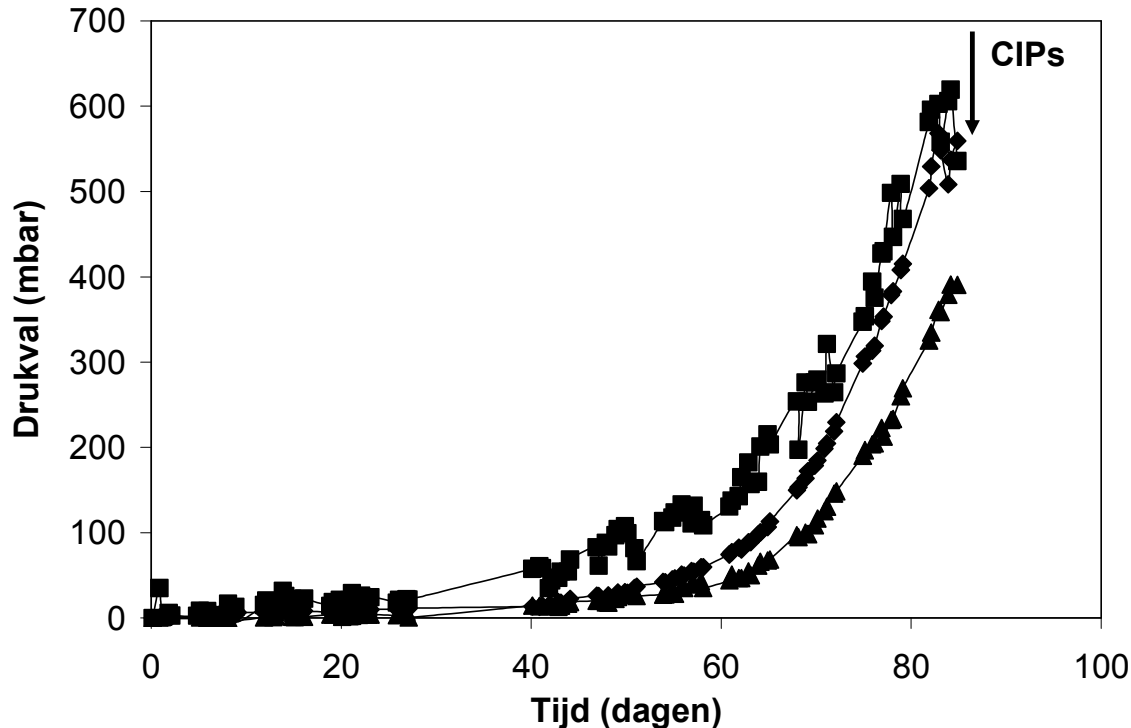
## 3.2 Reiniging op pilotschaal met 2540 membraanelementen

### 3.2.1 Operationele parameters voor en na reiniging

#### De drukoaltoename

De drie 2540 membraanelementen werden gedurende 85 dagen gevoed met gefiltreerd (1 µm) drinkwater Nieuwegein. Aan het water werd, gedurende de hele periode 10 µg C/L acetaat gedoseerd om biofilm vorming te stimuleren. De relatieve drukval ontwikkeling over het voedingskanaal in de tijd is weergegeven in Figuur 3-6. De initiale drukval over het voedingskanaal was respectievelijk 166, 257 en 208 mbar voor het referentie element en de elementen bestemd voor CIP3 en CIP4.





Figuur 3-6 Relatieve drukval over het voedingskanaal voor CIP testen met meerdere 2540 elementen; (■) Referentie; (▲) CIP3; (◆) CIP4

Voor het uitvoeren van de reinigingen is de drukval over het voedingskanaal voor alle elementen exponentieel toegenomen. Het verschil in initiële drukval en drukval toename tussen de elementen is waarschijnlijk het gevolg van het feit dat de membranen handmatig zijn geproduceerd en niet allemaal even strak zijn opgerold. De uiteindelijke drukval over de elementen was respectievelijk 535, 391 en 559 mbar voor het referentie element en de elementen bestemd voor CIP3 en CIP4.

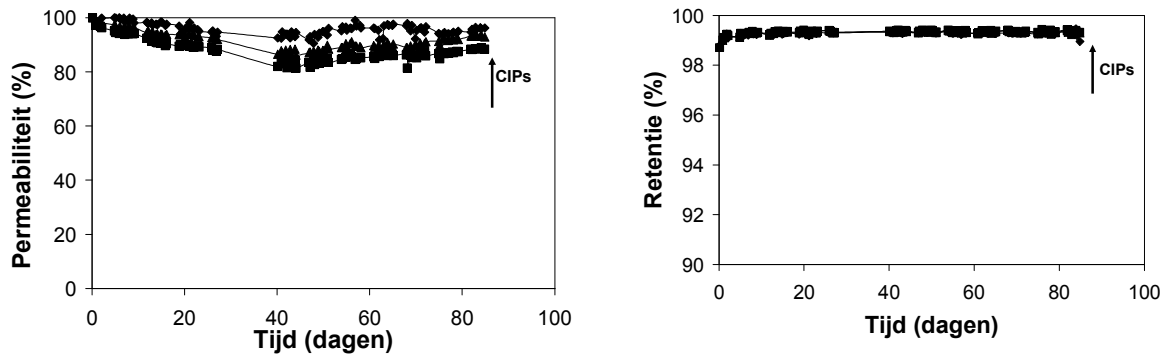
Vervolgens zijn de reinigingen CIP3 en CIP4 uitgevoerd. Na de reinigingen is de installatie stopgezet zonder nog 24 uur onder normale condities te draaien, waardoor er helaas geen uitspraak kan worden gedaan over de invloed van de reinigingen op de operationele parameters. Wel zijn drukverschilmetingen uitgevoerd tijdens de uitvoering van de reinigingen. Let op doordat de reinigingen werden uitgevoerd bij een voedingsdruk van 3 bar en een voedingsdebiet van 350 L/uur is de relatieve drukval afwijkend ten opzicht van de relatieve drukval zoals weergegeven in Figuur 3-6 voor de reiniging omdat deze is gemeten bij een voedingsdruk van 10 bar en een voedingsdebiet van 350 L/uur. Voor reiniging CIP3 was de relatieve drukval 287 mbar voor aanvang van de reiniging. Na 1 uur inweken met SDS+NaOH (pH 12) daalde de drukval tot 148 mbar en aan het eind, na een half uur spoelen met gefiltreerd (1 µm) drinkwater Nieuwegein daalde de drukval verder tot 74 mbar. Omgerekend gaf deze reiniging een relatieve drukvalverlaging van 74%.

Voor CIP4 was de drukval 558 mbar voor aanvang van de reiniging. Na 1 uur spoelen met Divos 2 en na een half uur uitspoelen met gefiltreerd drinkwater daalde de drukval respectievelijk tot 328 mbar en 326 mbar. Na vervolgens een uur inweken met Divos 116 daalde de drukval naar 304 mbar. Na nogmaals een half uur uitspoelen met gefiltreerd drinkwater Nieuwegein daalde de drukval op het eind tot 279 mbar. Omgerekend gaf deze reiniging een totale relatieve drukvalverlaging van 50%. Over de invloed van de uitgevoerde reinigingen op de permeabiliteit en retentie kan helaas geen uitspraak worden gedaan.

#### *De permeabiliteit en retentie*

De invloed van de biomassavorming op de permeabiliteit en retentie voor de verschillende elementen is weergegeven in Figuur 3-7. De permeabiliteit daalt ten gevolge van biofilm vorming maar minder dan in de test met de 2521 elementen, terwijl de zoutretentie licht stijgt. Voor zowel de permeabiliteit als de

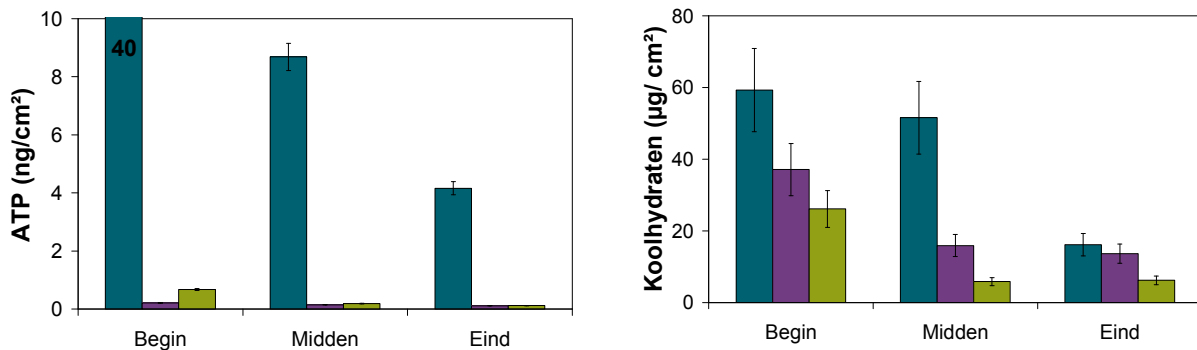
retentie worden vergelijkbare resultaten gevonden tijdens de vorming van de biomassa op de membranen.



Figuur 3-7 Permeabiliteit en retentie CIP validatie test met 2540 elementen; (■) Referentie; (▲) CIP3; (◆) CIP4

### 3.2.2 Autopsie: verwijdering van biomassa

Aan het einde van de test zijn er membraanautopsies uitgevoerd op alle elementen. Tijdens de autopsie zijn er monsters genomen aan het begin, midden en einde van het membraan. Een gedetailleerde omschrijving van de uitvoering van autopsie is te vinden in paragraaf 2.4.1. De monsters die zijn genomen zijn geanalyseerd op ATP en koolhydraten. De analyses van de (an)organische metingen zijn in deze test achterwege gelaten. De analyseresultaten zijn weergegeven in Figuur 3-8. In de figuur is de fout (gebaseerd op reproduceerbaarheid van de analysemethode) weergegeven.



Figuur 3-8 ATP en koolhydraten CIP validatie test met 2540 elementen; (■) Referentie; (■) CIP3; (■) CIP4 (foutenbalken gebaseerd op reproduceerbaarheid van de analysemethode)

De ATP concentratie aan het begin van het referentie element was 40 µg/cm<sup>2</sup> (zie Figuur 3-8). Net als bij de testen uitgevoerd met de 2521 elementen wordt bij het referentie element de meeste afzetting voor zowel ATP als koolhydraten gevonden aan het begin van het membraan. In deze test was hetzelfde het geval voor de elementen na de CIPs. Er kan dus worden geconcludeerd dat de vervuiling (door biomassa) zich voornamelijk aan het begin van het membraan bevindt en dat er dus geen homogene biomassa over het membraan is gevormd. De ATP en koolhydraten afzetting neemt verder af van het midden richting van het einde van het membraan. ATP wordt tijdens beide reinigingsprocedures bijna volledige verwijderd. Koolhydraten worden het beste verwijderd bij toepassing van reiniging CIP4.

Om een goed beeld van de effectiviteit van de reiniging te krijgen is, net als bij de voorgaande testen, de concentratie van ATP en koolhydraten over het gehele membraan berekent en de verwijdering bepaald ten opzichte van het referentie element. De resultaten van deze berekeningen plus de daaruit volgende verwijdering is weergegeven in Tabel 3-3.

Tabel 3-3 Verwijdering door CIP3 en 4 gebaseerd op afzetting ATP, koolhydraten en TDC over het gehele membraan

Element	ATP		Koolhydraten	
	Concentratie µg/m <sup>2</sup>	Verwijdering %	Concentratie mg/m <sup>2</sup>	Verwijdering %
Referentie	153,9		446	
CIP3	1,5	99	206	54
CIP4	2,9	98	109	75

Uit Tabel 3-3 volgt dat CIP4 de meest effectieve reiniging was. ATP werd voor 98 % verwijderd en ook het grootste gedeelte van de koolhydraten (75%) zijn verwijderd. CIP3 is opzicht ook een effectieve reiniging te noemen want ook hier wordt ATP bijna volledige verwijderd (99%). De koolhydraten worden voor 54% verwijderd wat nog steeds een substantiële verwijdering is.

### 3.2.3 Vergelijking pilot testen met labtesten

In het kader van een parallel project waarbij wordt gekeken naar de ontwikkeling en validatie van een testmethode voor de beoordeling van membraanreinigingsprocedures zijn zoals al eerder vermeld in dit rapport in eerste instantie laboratoriumtesten uitgevoerd. De resultaten zijn gerapporteerd in de vorm van een BTO rapport [BTO 2011.056, Hijnen *et al.*, 2011a] en worden binnenkort gepubliceerd [Hijnen *et al.*, 2012b]. In de publicatie worden ook de resultaten van de validatie test met de 2540 elementen besproken en in Tabel 3-4 staan de gegevens naast elkaar vermeld. Hieruit komt naar voren dat de CIP test de laboratoriumtest resultaten gedeeltelijk bevestigen. CIP4 is effectiever in CH verwijdering dan CIP3 en voor ATP is dat omgekeerd alhoewel dat verschil in de huidige test niet significant te noemen is. Wel blijkt de absolute biomassa verwijdering in de huidige test hoger is dan in de laboratoriumtest.

De pilot test met de 2540 elementen bevestigen de laboratorium resultaten. Reiniging met Divos2/Divos116 (CIP4) is effectiever dan reiniging met NaOH/SDS pH 12 (CIP3) voor zowel de laboratoriumtesten als voor de validatieproeven met membraanelementen. Alleen de ATP verwijdering tijdens de labtesten met Divos2/Divos116 zijn lager mogelijk ten gevolge van de aanwezigheid van citroenzuur in DIVOS 116 dat door de aanwezige biomassa benut kan worden. Tijdens de validatietest worden, in alle gevallen, hogere verwijderingen van ATP en koolhydraten waargenomen dan tijdens de laboratoriumtesten. Er zijn hiervoor twee mogelijke oorzaken te noemen:

- verschillende biofilm eigenschappen: uit Tabel 3-4 blijkt duidelijk dat de biomassa concentraties van membraan een PVC-biofilm anders waren en dat zal eveneens gelden voor de biomassa samenstelling (groei op zacht PVC componenten of acetaat levert andere bacteriën op die wellicht andere biofilmvormende eigenschappen hebben);
- een andere belangrijke reden kan zijn: betere hydraulische condities (bv. langstroomsnelheid) waarbij de validatietesten zijn uitgevoerd. Het hydraulische effect wordt wel meegenomen in de pilot testen maar niet in de laboratoriumtesten. Het lijkt erop dat de reiniging effectiever is als het toegepast op pilot schaal dan wanneer het wordt toegepast op laboratorium schaal. Of dit op full-scale ook zo is op dit moment niet met zekerheid te zeggen.

Tabel 3-4 Vergelijking van biomassa verwijdering (% ±SD, n=2) bepaald in de laboratoriumtest met PVC-P biofilms<sup>b</sup> met de biomassa verwijdering bepaald in de 2.5 inch RO element bij KWR<sup>a</sup>

	CIP RO-membraan <sup>a</sup>		Laboratorium test <sup>b</sup>	
	ATP	CH	ATP	CH
Biomass (ng/cm <sup>2</sup> ; µg/cm <sup>2</sup> )	4,1 - 40,0	16,1 - 59,3	93,2-85,7	88,2 - 87,7
NaOH/SDS pH 12 (CE%) <sup>a,b</sup>	98,6±0,9	54,2±3,0	85,4±7,9	22,9±8,3
Divos 2/Divos 116 (CE%) <sup>a,b</sup>	97,9±0,4	76,8±0,7	32,0±6,2	50,3±1,9

<sup>a</sup> CIP3 en 4 van deze studie 2540 elementen; <sup>b</sup> laboratoriumtest Hijnen et al., 2012

## 4 Conclusies en aanbevelingen

De membraaninstallaties met drie parallel gepositioneerde membraanelementen zijn geschikt voor onderzoek naar membraanreiniging waarbij de invloed van een membraanreiniging op de operationele parameters, zoals permeabiliteit, drukval en zoutretentie, kan worden geëvalueerd. Aanvullend autopsieonderzoek op de membraanelementen met (bio)chemische parameters om de verwijdering van biomassa en metalen te kwantificeren levert aanvullende informatie over de effectiviteit van de reiniging.

Biofouling in membraanelementen is kunstmatig gesimuleerd door de dosering van een lage concentratie acetaat waarbij biofilmvorming optreedt die resulteert in een drukvalverhoging en een permeabiliteitsdaling. Er wordt geen invloed gemeten op de zoutretentie als gevolg van deze biofilmvorming. Biofilmvorming wordt bevestigd door autopsieonderzoek op de referentie elementen waarbij over de hele lengte van het membraanelement een toename van ATP, TDC en koolhydraten is gemeten. Verder wordt een toename gemeten van organische (NPOC) en anorganische (koper, ijzer en mangaan) componenten.

Voor de drie reinigingsprocedures, citroenzuur/SDS (CIP2), NaOH/SDS (CIP3) en Divos2/Divos116 (CIP4) wordt een substantiële verwijdering gemeten van biomassa en (an)organische componenten. Dit blijkt indirect uit de operationele parameters door een daling van de drukval en een stijging van de permeabiliteit na reiniging. Verder blijkt dit uit autopsieonderzoek waarbij een afname wordt gemeten van biologische (ATP, TDC en koolhydraten), anorganische (koper, ijzer en mangaan) en organische (NPOC) parameters.

Na reiniging met NaOH/SDS/Oxaalzuur (CIP1) vindt een stijging van de drukval plaats en een daling van de permeabiliteit. Na autopsie blijkt dat de hoeveelheid koolhydraten, organische stof (als NPOC) en anorganische componenten (koper, ijzer en mangaan) aan de intree zijde van de module te zijn toegenomen na de reiniging. Deze ongunstige resultaten worden toegeschreven aan oxaalzuurcomplexen die worden gevormd met anorganische componenten (ijzer en calcium) die neerslaan op het membraanelement.

De meest effectieve reiniging tijdens de validatieproeven is de reiniging met Divos2/Divos116 (CIP4). Uit de gegevens van het autopsie onderzoek blijkt dat een 98% verwijdering van ATP en een 75% verwijdering van koolhydraten werd gevonden. De relatieve drukvaldaling tijdens de reiniging bedroeg 50%, en de drukvaldaling na reiniging is helaas niet bepaald.

Uit vergelijking met de laboratoriumtest voor membraanreiniging blijkt dat de volgorde in reinigingseffectiviteit bepaald voor dezelfde reinigingsprocedures getest in membraanmodules overeen komt. Dat betekent dat het onderscheidend vermogen van de laboratoriumtest onderscheidend voorspellend is wat er bij de membraanreiniging gebeurt. Deze eerste resultaten wijzen uit dat de laboratoriumtest met PVC biofilms in plaats van membraanbiofilms, een valide test is om de effectiviteit van membraanreiniging procedures te vergelijken voor biofilmverwijdering. De absolute verwijdering is in de laboratoriumtest lager, vermoedelijk door verschillen in biofilm eigenschappen en/of hydraulische condities bij het reinigen.

Enkele aanbevelingen voor verder onderzoek worden hieronder puntsgewijs opgesomd.

- De directe vergelijking tussen de pilotschaal validatietest en de laboratoriumtest is momenteel slechts gebaseerd op twee metingen (CIP3 en CIP4). Aanvullende testen met membraanelementen en verschillende reinigingsprocedures zouden kunnen worden uitgevoerd om een betere vergelijking te kunnen maken;
- Validatietesten zijn uitgevoerd met 2,5-inch type membraanelementen (2521 en 2540 membranen). Membraanelementen in de praktijk zijn vaak groter en zijn van het 4-inch en/of 8-inch type. Een vergelijking met betrekking tot reinigingsefficiëntie tussen 2,5-inch elementen enerzijds en 4- en/of 8-inch elementen anderzijds zou interessant zijn;

- Testen van herhaalde reiniging van een module met een effectieve reinigingsmethode voor biofilms op basis van een milde oxidatieve reiniging, bijvoorbeeld met peroxide, om na te gaan wat de lange termijn effecten zijn op de membraanprestaties;
- De rol van de hydraulica tijdens membraanreiniging is van belang voor het verwijderen van biomassa. De hydraulische effecten in de laboratoriumtest zijn anders dan tijdens het reinigen van membraanelementen. De vraag is of met aanpassingen in de hydraulica tijdens spoelen in combinatie met een effectieve biofilm verwijderingsmethodiek de prestaties van een membraanproces kunnen worden verhoogd. Hierbij dient ook aandacht te zijn voor de nog veel toegepaste methode van recirculatie, die een probleem veroorzaakt zoals waargenomen in het huidige onderzoek, ophoping van biofilm aan de voorzijde van het membraan.

# Literatuur

- Cornelissen, E.R., Vrouwenvelder, J.S., Heijman, S.G.J., Viallefont, X.D., Van der Kooij, D., Wessels, L.P., (2007) "Periodic air/water cleaning for control of biofouling in spiral wound membrane elements." Journal of Membrane Science, 2007. **287**(1): p. 94-101.
- Cornelissen, E.R., Bertoloot, A., Harmsen, D.J.H., Beerendonk E.F., Van der Kooij, D., (2011) "The influence of particles on biofouling behavior in spiral wound membrane elements" DWT 34 (2011) 112-116.
- Hijnen, W.A.M., Cornelissen, E.R., Van der Kooij, D. (2011) "Threshold concentrations of biomass and iron for pressure drop increase in spiral-wound membranes elements" Water Research 45, pag. 1607-1616
- Hijnen, W.A.M., Castillo, C., Brouwer-Hanzens, A., Cornelissen, E.R., Van der Kooij, D., (2012a) "Assessment of the biofilm removal efficiency of cleaning agents and procedures for RO/NF membranes " BTO2011.056 (June 2012), Nieuwegein
- Hijnen, W.A.M., Castillo, C., Brouwer-Hanzens, A., Harmsen, D.J.H., Cornelissen, E.R., Van der Kooij, D., (2012b) " Quantitative assessment of the efficiency of spiral-wound membrane cleaning procedures to remove biofilms " Water Research 46, 2012, 6369-6381
- Van der Kooij, D., Hijnen, W.A.M., Cornelissen, E.R (2009) "Biofouling of spiral-wound membranes in water treatment" BTO/AwwaRF BTO2009.039, Nieuwegein
- Van der Kooij, D., Cornelissen, E. R., Hijnen, W. A. M., Strathmann, M., Pütz, D., Flemming, H.-C., Mondamert, L., Croué, J.-P., Rapenne, S., Barbé, C., Robert, C., Brisson, P., and Machinal, C. (2011). "Development of cleaning strategies for RO membranes." Membrane Based Desalination: An Integrated Approach (MEDINA), E. Drioli, A. Criscuoli, and F. Macedonio, eds., IWA, London, 93-116.
- Vrouwenvelder, J.S., Graf von der Schulenburg, D.A., Kruithof, J.C., Johns, M.L., Van Loosdrecht, M.C.M., (2009) "Biofouling of spiral-wound nanofiltration and reverse osmosis membranes: a feed spacer problem." Water Research 43, 2009, 583-594.

[www.vsep.com](http://www.vsep.com)



# I Berekeningen afzetting en verwijdering diverse parameters tijdens 2521 membraanelement testen

Tabel I-1 Verwijdering door CIP1 en CIP2 gebaseerd op afzetting ATP, koolhydraten en TDC over het gehele membraan

Element	ATP		Koolhydraten		TDC	
	Concentratie $\mu\text{g}/\text{m}^2$	Verwijdering %	Concentratie $\text{mg}/\text{m}^2$	Verwijdering %	Concentratie $\text{n}/\text{m}^2$	Verwijdering %
Referentie	20,2		91,3		$5,8 \times 10^{11}$	
CIP1	4,8	76	105,2	-15	$2,1 \times 10^{11}$	63
CIP2	1,5	92	39,0	57	$1,2 \times 10^{11}$	80

Tabel I-2 Verwijdering door CIP1 en 2 gebaseerd op afzetting NPOC, koper, ijzer en mangaan over het gehele membraan

Element	NPOC		Koper		Ijzer		Mangaan	
	Conc $\text{mg}/\text{m}^2$	verwijdering %	Conc $\text{mg}/\text{m}^2$	Verwijdering %	Conc $\text{mg}/\text{m}^2$	Verwijdering %	Conc $\text{mg}/\text{m}^2$	Verwijdering %
Referentie	330		3,0		29,1		2,4	
CIP1	956	-190	3,4	-14	42,7	-47	0,7	-72
CIP2	79,8	76	3,3	-11	10,1	63	0,5	80



