



Permeabiliteitsdaling bij NF/RO-membraaninstallaties

Verbetering van prestatie van membraanprocessen

BTO 2013.023
JANUARI 2013



Watercycle Research Institute

Permeabiliteitsdaling bij NF/RO-membraaninstallaties

Verbetering van prestatie van membraanprocessen

BTO 2013.023
JANUARI 2013

© 2013 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

Permeabiliteitdaling bij NF/RO-membraaninstallaties

Opdrachtnummer

B111790-001

Rapportnummer

BTO 2013.023

Onderzoeksprogramma

Waterbehandeling

Projectmanager

E.F. Beerendonk

Opdrachtgever

BTO

Kwaliteitsborger

J.W. Post

Auteurs

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

Verzonden aan

Dit rapport is verspreid onder BTO-participanten en is openbaar

Voorwoord

Membraanfiltratie heeft een voorname rol in de waterzuivering vanwege de robuustheid en veelzijdigheid van de technologie. Helaas kunnen de prestaties van membraaninstallaties afnemen en dat kan resulteren in permeabiliteitsdaling en een verslechtering van de kwaliteit van het productwater. In het BTO verband is in het verleden veel onderzoek uitgevoerd naar membraanvervuiling bij hoge druk membranen, en bij sommige installaties blijkt vervuiling te leiden tot permeabiliteitsdaling.

Membraanvervuiling is echter een zeer complex en locatiespecifiek probleem. Met de leden van Expert Groep Membraanfiltratie (EG MF) is gezocht naar een meer generieke focus in dit brede onderzoeksveld, die is gevonden in het onderwerp korte termijn permeabiliteitsdaling tengevolge van (i) uitspoeling van bewaarvloeistof, (ii) membraancompactie, (iii) ladingseffecten en (iv) covalente verbindingen met organische stoffen in de voeding. Een onderdeel van het onderzoek was een inventarisatie naar het optreden van permeabiliteitsdaling 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)

Het optreden en begrijpen van permeabiliteitsdaling is een uitdagend en inspirerend probleem, dat enerzijds zeer complex en locatiespecifiek is (membraanvervuiling) en anderzijds weinig onderzocht en begrepen is (compactie). Wij hopen dat dit rapport een klein steentje kan bijdragen aan het vergroten van de kennis over permeabiliteitsdaling.

Danny Harmsen
Emile Cornelissen

31 Januari 2013

Samenvatting

Permeabiliteitsdaling bij NF/RO-membranen is sterk gekoppeld aan energieverlies, en treedt op bij de toepassing van deze membranen bij vooral oppervlaktewater, effluentwater en zeewater als voeding. Uit een inventarisatiestudie waaraan alle Nederlandse en enkele Vlaamse drinkwaterbedrijven met NF/RO-membraaninstallaties meededen, blijkt dat permeabiliteitsdaling veelvuldig voorkomt bij de geïnventariseerde NF/RO-installaties. In 12 van de 23 geïnventariseerde NF/RO-(deel)installaties is een permeabiliteitsdaling waargenomen van 10%-50% over een periode van 5½ jaar. Het permeabiliteitsverlies gaat vaak gepaard met een toename in drukval, waaruit volgt dat membraanvervuiling als gevolg van verstopping een belangrijke rol speelt. Het type membraanvervuiling dat optreedt is echter sterk locatiespecifiek en hangt vooral af van de waterkwaliteit en bedrijfsvoering. Vanwege dit specifieke karakter is membraanvervuiling geen onderdeel geweest van dit onderzoek. Een deel van permeabiliteitsdaling is generiek en treedt op korte termijn op, en wordt mogelijk veroorzaakt door (i) uitspoeling van bewaarvloeistof, (ii) membraancompactie, (iii) membraanoppervlakteladings effecten door elektrolyten in de voeding en (iv) covalente bindingen met organische stoffen in de voeding. Het zijn deze mogelijke mechanismen voor permeabiliteitsdaling die het onderwerp vormden van dit onderzoek.

Het uitspoelen van bewaarvloeistof resulteert mogelijk in een permeabiliteitsstijging en duurt typisch één dag tot enkele dagen, zoals is vastgesteld in (i) laboratoriumonderzoek met vlakke membranen (in het membraan testapparaat - de MTA) en met 2540-type spiraalgewonden membraanelement en (ii) uit inventarisatiegegevens van de geïnventariseerde NF/RO-installaties. Laboratoriumtesten zijn uitgevoerd met demiwater gedurende 4-8 uur bij een voedingsdruk van 10 bar (MTA) en 3 bar (2540-type membraan) met een Dow Filmtec NF270 membraan. De bewaarvloeistof bestaat meestal uit glycerine en natriumbisulfiet om te voorkomen dat membranen uitdrogen of voortijdig vervuilen. Uit laboratoriumtesten is gebleken dat het uitspoelen van zouten (natriumbisulfiet) gemeten als conductiviteit minder dan 1 uur duurt, terwijl het uitspoelen van organische stoffen (glycerine) gemeten als TOC enkele uren tot dagen kan duren. De uitgespoelde oplossingen zijn echter niet geanalyseerd op samenstelling.

Membraancompactie is het fysiek indrukken van de top- en steunlaag van het membraan en zal leiden tot permeabiliteitsdaling als gevolg van de afname van de porieruimte in het membraan. Membraancompactie kan zowel een rol spelen op korte termijn (enkele dagen) en op lange termijn (enkele weken). Er is geen membraancompactie waargenomen tijdens MTA en 2540-type membraan filtratietesten op korte termijn <8 uur met op- en aflopende druk van 1-15 bar (bij MTA) en van 3-10 bar (bij 2540-type membraan). Bij een proefinstallatietest bij Evides is mogelijk membraancompactie waargenomen tijdens de eerste week van de 70 dagen bedrijfsvoering met een 4040-type Dow Filmtec LE-4040 RO -membraan. Uitsluitsel over het optreden van membraancompactie tijdens het lange duur pilotexperiment is echter niet te geven.

De aanwezigheid van elektrolyten in voedingswater kunnen leiden tot permeabiliteitsverlies bij NF/RO-membranen. In laboratoriumtesten met 2540-type membraanelementen is het effect van calcium op permeabiliteitsdaling waargenomen; een permeabiliteitsdaling van ongeveer 15% na drie dagen is gevonden in de filtratietest bij 10 bar met drinkwater waaraan 10 mM NaCl en 5 mM CaCl₂ is toegevoegd. Ook de aanwezigheid van 10 mM NaCl in het drinkwater resulteert in een geringe permeabiliteitsdaling na 3 dagen (<5%). Uit de literatuur blijkt dat het aanwezige calcium in het voedingswater resulteert in een (covalente) interactie met zuurstofatomen in het polyamide membraanoppervlak, hetgeen leidt tot een verlaging van de poriëngrootte.

De aanwezigheid van sommige organische stoffen in voedingswater kunnen leiden tot permeabiliteitsverlies bij NF/RO-membranen als gevolg van covalente bindingen tussen de organische verbindingen en het membraanoppervlak. Aanwezig calcium zal dit effect versterken als gevolg van een brugfunctie van calcium tussen (sommige) organische stoffen en het membraanoppervlak. In laboratoriumtesten gedurende 3 dagen met 2540-type NF270 membraanelementen bij een voedingsdruk

van 10 bar is het effect van 10 mg/L humuszuur in combinatie met 10 mM NaCl en 5 mM CaCl₂ in drinkwater op permeabiliteitsdaling waargenomen; ten opzichte van de referentie (drinkwater zonder toevoegingen) worden minder hoge permeabiliteit waarden bereikt en neemt de permeabiliteit sterker af (10% daling).

Permeabiliteitsdaling heeft een grote impact op de toename van het energieverbruik in een membraaninstallatie. Een permeabiliteitsdaling van 50% kan leiden tot een toename in het energieverbruik van 80-90%. Permeabiliteitsdaling door compactie kan worden beheerst door de selectie van compactie-resistente membranen, zoals NF/RO-membranen met anorganische nanomaterialen in de membraanstructuur (zowel top- als steunlaag). Permeabiliteitsdaling door elektrolyten en (sommige) organische verbindingen in de voeding kan worden verminderd door verwijdering van deze stoffen, en met name verwijdering van calcium en NOM in de voorbehandeling.

Inhoud

Voorwoord	1
Samenvatting	3
Inhoud	5
1 Inleiding	7
1.1 Aanleiding en doel	7
1.2 projectomschrijving	7
1.3 Leeswijzer	7
2 Inventarisatie	9
2.1 Membraangegevens	10
2.2 Procesgegevens	11
2.3 Prestatiegegevens	14
2.4 Deelconclusie	17
3 Korte termijn permeabiliteitsdaling (literatuurstudie)	19
3.1 Compactie van NF/RO-membranen	19
3.2 Uitspoelen van conserveringsvloeistof	21
3.3 Invloed van verandering van oppervlaktelading van membranen	22
3.4 Covalente verbindingen met organische stoffen (NOM) in het voedingswater	23
4 Materialen en methoden	25
4.1 Installaties	25
4.1.1 MTA	25
4.1.2 3 verticale 2521/2540 membranen installatie	26
4.1.3 Verticale 4040 membraaninstallatie	27
4.2 Membranen	28
4.3 Chemicaliën	28
4.4 Experimentele opzet	28
4.4.1 Uitspoelen van bewaarvloeistof uit het (nieuwe) membraan	28
4.4.1.1 MTA	28
4.4.1.2 2540 membraanelementen	28
4.4.2 Membraancompactie	29
4.4.2.1 MTA	29
4.4.2.2 2540 membraanelementen	29
4.4.2.3 4040 membraanelement (Evides)	30
4.4.3 Verandering van lading op het membraan en invloed covalente verbindingen met stoffen in het voedingswater	30
4.4.3.1 MTA	30
4.4.3.2 2540 membraanelementen	31

4.5	Berekeningen	32
5	Resultaten	33
5.1	Uitspoelen van bewaarvloeistof uit het (nieuwe) membraan	33
5.1.1	MTA	33
5.1.2	2540 membraanelementen	34
5.2	Compactie	37
5.2.1	MTA	37
5.2.2	2540 membraanelementen	38
5.2.3	membraanelement (Evides)	40
5.3	Verandering van lading op het membraan	41
5.3.1	MTA	41
5.3.2	2540 membraanelementen	42
5.4	Invloed covalente verbindingen met stoffen in het voedingswater	44
5.4.1	MTA	44
5.4.2	2540 element	46
6	Discussie	49
7	Conclusies en aanbevelingen	51
	Literatuur	53
I	Vragenlijst voor inventarisatiestudie	55
II	Memo: aanvullende notitie dd 12 april 2012	57
III	Resultaten testen invloed uitspoelen van bewaarvloeistof uit het (nieuwe) membraan met 2540 elementen gedurende 4 uur	59
IV	Effect van lading op permeabiliteitsdaling, testen met RO-permeaatwater	61

1 Inleiding

1.1 Aanleiding en doel

Membraantechnologie speelt in de waterzuivering een voorname rol in het verbeteren van de waterkwaliteit door verwijdering van deeltjes, pathogenen (virussen en bacteriën), zouten, natuurlijk organisch materiaal (NOM), organische microverontreinigingen (zoals pesticiden, hormoonverstorende stoffen, geneesmiddelen en cyanotoxinen) en andere opgeloste stoffen in bronnen voor drink- en proceswater. Een aantal nanofiltratie (NF) en omgekeerde osmose (RO)-membraaninstallaties in Nederland en Vlaanderen ondervindt een daling in de permeabiliteit resulterend in een toename van het energieverbruik. Het is bekend dat permeabiliteitsdaling wordt veroorzaakt door membraanvervuiling. Membraanvervuiling is een complex probleem en heeft meerdere oorzaken die tegelijkertijd kunnen optreden met soms synergistische effecten, bijvoorbeeld colloïdale vervuiling (ijzerdeeltjes, silica deeltjes, etc.), organische vervuiling (natuurlijk organisch materiaal, oliën, vetten etc.), scaling en scaling-induced biofouling (en vice versa). Het type membraanvervuiling dat optreedt is echter sterk locatiespecifiek en hangt vooral af van de specifieke waterkwaliteit, aanwezige voorbehandeling en lokale bedrijfsvoering. Vanwege het locatiespecifieke karakter is membraanvervuiling geen onderdeel geweest van dit onderzoek. Een deel van permeabiliteitsdaling is echter generiek en treedt op korte termijn op, en wordt mogelijk veroorzaakt door (i) membraancompactie, (ii) membraanoppervlakteladingseffecten door elektrolyten in de voeding en (iii) covalente bindingen met organische stoffen in de voeding. Verder heeft preconditionering van membranen een effect op de permeabiliteit. Het zijn deze mogelijke mechanismen voor permeabiliteitsdaling die het onderwerp vormen voor dit onderzoek.

1.2 projectomschrijving

Het verbeteren van de prestatie van membraanprocessen door onderzoek naar een stabiel energieverbruik geoperationaliseerd in termen van permeabiliteit¹ en retentie. De focus ligt op korte termijn permeabiliteitsdaling als gevolg van (i) uitspoelen van bewaarvloeistof, (ii) membraancompactie, (iii) ladingseffecten door elektrolyten in de voedingswater en (iv) covalente verbindingen met organische stoffen in het voedingswater

1.3 Leeswijzer

Het rapport begint met een inventarisatie naar prestatie verlies (permeabiliteitsdaling) in praktijk NF/RO-installaties bij Nederlandse en Vlaamse waterbedrijven in Hoofdstuk 2, gevolgd door een literatuurstudie naar kort termijn permeabiliteitsdaling in Hoofdstuk 3. Het experimentele onderzoek naar vier mogelijke mechanismen van permeabiliteitsdaling is verdeeld in de gebruikte materialen en methoden in Hoofdstuk 4 en de beschrijving van de behaalde resultaten in Hoofdstuk 5. Tenslotte volgt er een discussie over de relatie van permeabiliteitsdaling met energieverbruik en enkele zaken over de beheersing van permeabiliteitsdaling in Hoofdstuk 6. De conclusies en aanbevelingen van het onderzoek staan gerapporteerd in Hoofdstuk 7.

¹ De permeabiliteit van een membraan is de hoeveelheid geproduceerde water per membraanoppervlak per drukeenheid. De permeabiliteit staat ook bekend als de Membraan Transport Coëfficiënt (MTC) en wordt uitgedrukt in m/s.Pa.

2 Inventarisatie

Zeven jaar geleden in 2005 is een inventarisatie gemaakt van NF- en RO-installaties in beheer bij Nederlandse waterbedrijven (BTO 2005.028). Hierin is een overzicht gegeven van ontwerpgegevens, bedrijfsvoering en membraanreiniging van de NF/RO-installaties. In dit hoofdstuk wordt een up-to-date overzicht gepresenteerd van de NF/RO-installaties in beheer bij Nederlandse en enkele Vlaamse waterbedrijven. In de tussentijd zijn er namelijk nieuwe NF/RO-installaties gebouwd en zijn bestaande installaties aangepast. Deze informatie is verwerkt in de vernieuwde inventarisatie studie. Verder is de focus van de huidige inventarisatie gericht op de prestatie van de NF/RO-installaties, vooral op veranderingen van de permeabiliteit, zoutpassage en drukval in de tijd.

Het overzicht in dit hoofdstuk is gemaakt in samenwerking met de waterbedrijven in Nederland en Vlaanderen. Informatie is verkregen door een vragenlijst op te sturen naar de diverse bedrijven. In een enkel geval zijn aanvullende gesprekken gevoerd met de operators van de NF/RO-installaties. De vragenlijst is opgenomen in Bijlage I van dit rapport. De resultaten van de inventarisatiestudie wordt in dit hoofdstuk gepresenteerd.

De volgende NF/RO-installaties zijn geïnventariseerd. In tabel 2-1 is een overzicht gegeven van de NF/RO-installaties bij de Nederlandse en Vlaamse waterbedrijven voor de productie van drinkwater of proceswater. De kolom Type heeft betrekking op het type voedingswater dat wordt toegepast voor de drinkwaterproductie.

Tabel 2-1 Overzicht NF/RO-installaties bij waterbedrijven voor drink- en proceswaterproductie

Nr	Bedrijf	Locatie	Type	Proces	Membraan	Capaciteit [m ³ /h]	Permeaat
1	Evides	Baanhoek	Ow	RO	Dow (HR)LE-440i	204	Pw
2		BASF	DI	RO	Dow HRLE-440i	600	Pw
3		Botlek	Ow	RO	Dow LE-440i	1600	Pw
4		DECO	Ew	RO	Dow BW30-400/34i-FR*	410*+350	Pw
5		DECU	Ew	RO	Dow BW30-400/34i-FR*	50*+35	Pw
6		Kamperland	Zw	RO	Dow SW30XHR400i	37,5	Pw
7	Oasen	Ridderkerk	Agw	RO	Hydranautics ESPA2	25	Dw
8	PWN	Heemskerk	Ow	RO	Hydranautics ESPA3	2100	Dw
9	Vitens	Diepenveen	Agw	NF	Trisep TS82	192	Dw
10		Weerseloseweg	Agw	NF	Trisep TS82	120	Dw
11a		Witharen (2005)	Agw	NF	Trisep TS82	120	Dw
11b		Witharen (2011)	Agw	RO	Trisep ACM5	120	Dw
12a	VMW	Farm Frites (2009)	Ew	RO	Toray TM720-400	50	Pw
12b		Farm Frites (2012)	Ew	RO	Dow BW30XFR-400/34i	45	Pw
13		Rousselot	Ow	RO	Hydranautics ESPA2	105	Pw
14a	WGr	Kisuma (1 straat)	Ow	RO	Hydranautics ESPA LD	95	Pw
14b		Kisuma (3 straten)	Ow	RO	Dow LE-440i	285	Pw
15a	WMD	Norit (2009)	Ow	NF	Trisep UWA	24,5	Pw
15b		Norit (2011)	Ow	RO	Hydranautics ESPA2	24,5	Pw
16	WMD	UPW	Ew	RO	Hydranautics ESPA-LD	595	Pw

Agw = anaeroob grondwater Ow = oppervlaktewater
 DI = demiwater Pw = proceswater
 Dw = drinkwater Zw = zeewater
 Ew = effluent water

* eerste trap membranen

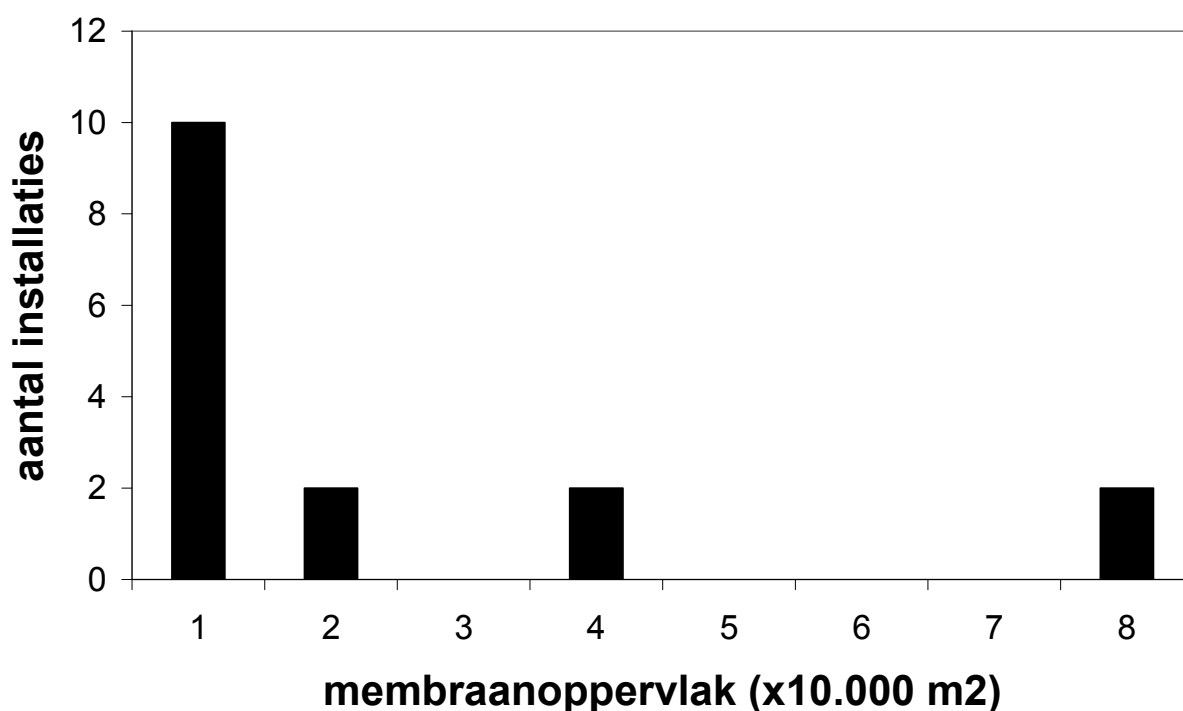
De Nederlandse (en geïnventariseerde Vlaamse) waterbedrijven bezitten momenteel (januari 2013) twee NF en drie RO-installaties voor de productie van drinkwater. Er moet vermeld worden dat niet alle NF/RO-installaties voor drinkwaterproductie zijn geïnventariseerd. Zo zijn enkele installaties van Vitens, bijvoorbeeld de nieuwe RO-installatie Engels Werk, niet meegenomen in de inventarisatie. De NF-installaties worden alle beheerd door Vitens, en er is een trend dat NF membranen worden vervangen door RO membranen vanwege betere retentie eigenschappen en een vergelijkbare energiebehoefte. Andere waterbedrijven zoals PWN en Oasen maken gebruik van RO membranen voor de productie van drinkwater. De waterbedrijven Evides, VMW, WGr en WMD bezitten in totaal 11 RO-installaties voor de productie van proceswater voor verschillende industrieën. Het geproduceerde water wordt meestal ingezet als ketelvoedingwater.

In de onderstaande paragrafen wordt in meer gedetailleerd niveau gekeken naar gegevens van de geïnventariseerde NF/RO-installaties. De verschillende onderdelen zijn:

1. Membraangegevens
2. Procesgegevens
3. Prestatiegegevens

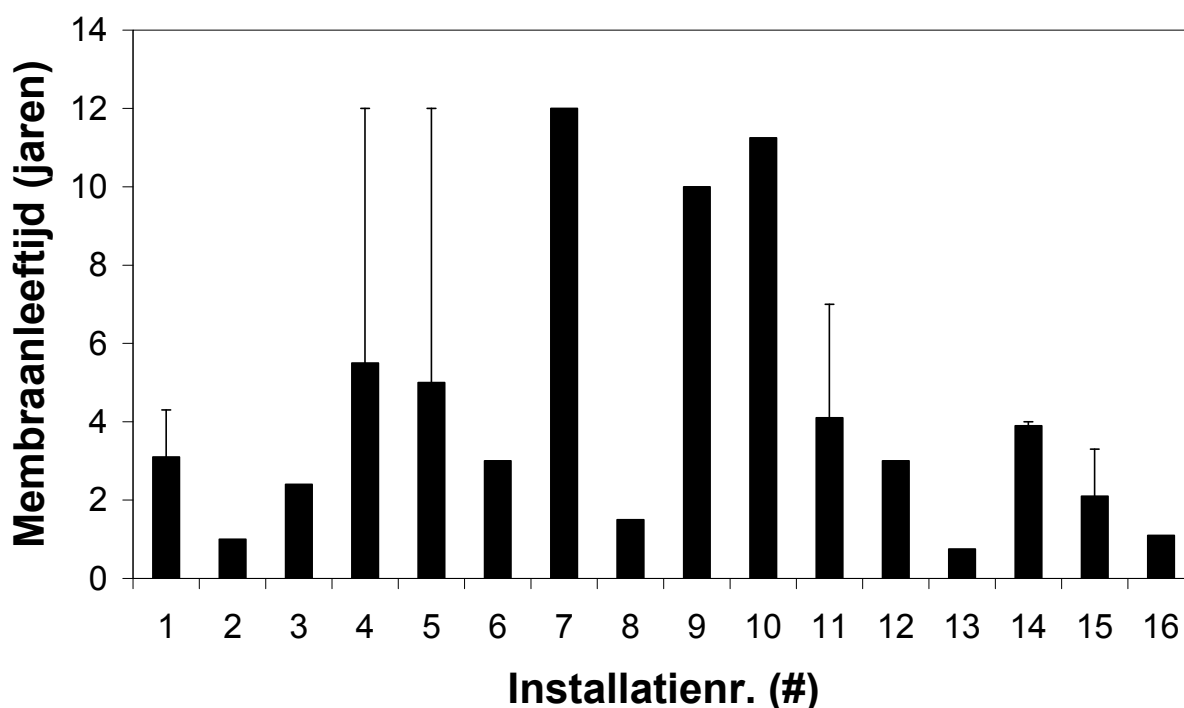
2.1 Membraangegevens

Membraanelementen van verschillende leverancier worden toegepast door de verschillende drinkwaterbedrijven. Zo worden verschillende typen DOW Filmtec (8), Hydranautics (5) en Tripsep (3) NF/RO membranen toegepast. Alle membranen zijn "thin film composite" (TFC) type membranen met een dunne toplaag van polyamide (PA). Het membraanoppervlak per element varieert per type membraan en per leverancier, maar ligt ongeveer tussen 30-40 m² per membraanelement voor de 8-inch membraanelementen die worden toegepast. Het totale geïnstalleerde membraanoppervlak kan worden berekend uit de hoeveelheid stacks en gebruikte drukbuizen in een installatie, en is door de waterbedrijven aangeleverd in de vragenlijst. De grootste installaties worden beheerd door PWN (Heemskerk) en Evides (Botlek) voor de productie van respectievelijk drink- en proceswater. Het totaal geïnstalleerd membraanoppervlak voor deze installaties is respectievelijk 75.000 m² en 82.253 m². In figuur 2-1 is het membraanoppervlak van alle installaties weergegeven. Ten opzichte van de inventarisatiestudie in 2005 valt op dat er het totaal geïnstalleerd membraanoppervlak is toegenomen in Nederland, en dat er een aantal grote membraaninstallaties is bijgekomen.



Figuur 2-1 Aantal installaties per membraanoppervlak (1=0-10.000m²; 2=10.000m²-20.000m²; 3=20.000m²-30.000m²; 4=30.000m²-40.000m²; 5=40.000m²-50.000m²; 6=50.000m²-60.000m²; 7=60.000m²-70.000m²; 8=70.000m²-80.000m²)

De membraanelementen bij de waterbedrijven zijn vaak voor een lange periode in bedrijf. Zo zijn voor de installaties Ridderkerk (Oasen), Diepenveen (Vitens), Weerseloseweg (Vitens), DECO (Evides) en DECU (Evides) (een deel van) de membraanelementen al 10-12 jaar in bedrijf. Een hoge membraanleeftijd heeft een relatie met het gebruikte watertype. De installaties van Vitens en Oasen gebruiken anaeroob grondwater, dat weinig problemen geeft met membraanvervuiling. Hierdoor worden deze installatie minder vaak en minder intens gereinigd waardoor de membranen minder chemische slijtage ondervinden. Dit resulteert in een hogere membraanleeftijd. Aan de andere kant zijn bij een aantal installaties de membranen onlangs vervangen zoals Heemskerk (PWN) en Rousselot (VMW). De membraanleeftijd van de nieuwe installatie zoals UPW (WMD) en BASF (Evides) zijn uiteraard nog laag vanwege de korte bedrijfsvoering. In Figuur 2-2 zijn de membraanleeftijden van alle NF/RO-installaties weergegeven.



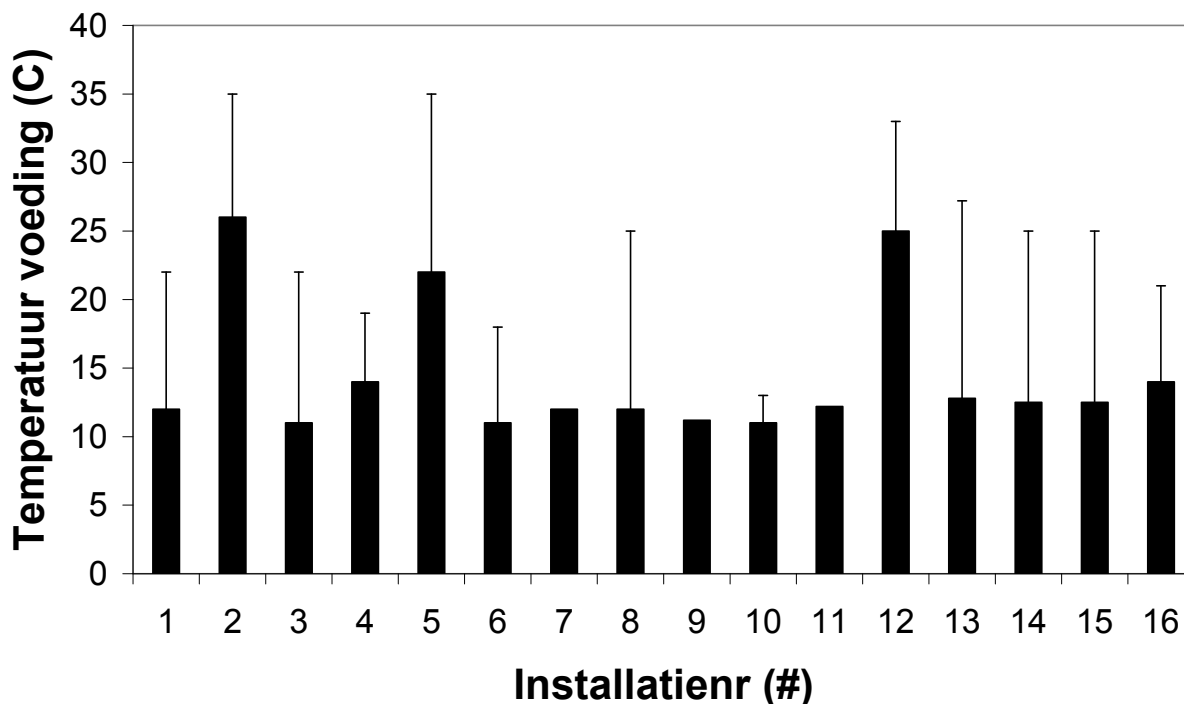
Figuur 2-2 Membraanleeftijd voor de verschillende geïnventariseerde NF/RO-installaties. De foutenmarge geeft de variatie aan in membraanleeftijden van verschillende membraanelementen. Voor installaties 11a-12a en 14a-15a uit Tabel 2-1.

2.2 Procesgegevens

De temperatuur van het voedingswater bepaalt voor een deel de prestatie van 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 biologische processen sneller verlopen en kan membraanvervuiling door biofouling een belangrijkere rol spelen, wat zich vertaalt in een sterkere drukvalstijging. Ook speelt de temperatuur een rol bij het retentiegedrag van de NF/RO-installaties. De voedingswatertemperatuur van de verschillende geïnventariseerde NF/RO-installaties zijn gegeven in Figuur 2-3.

Hoge voedingswatertemperaturen van gemiddeld 20-25°C worden gevonden bij proceswaterbereiding-installaties van Evides en VMW waarbij gebruik wordt gemaakt van demiwater en effluentwater. Voor de andere watertypen zoals oppervlaktewater en anaeroob grondwater is de gemiddelde temperatuur van het voedingswater 11-13°C. Sterke variatie in voedingswatertemperatuur komt voor bij oppervlaktewater en effluentwater, waarbij de temperatuur in de winter kan dalen tot 0,5 °C en in de

zomer kan stijgen tot 25 °C. Bij anaeroob grondwater is er bijna geen sprake van een variatie in voedingswatertemperatuur gedurende het jaar. De variatie in voedingswatertemperatuur is weergegeven in Figuur 2-3.

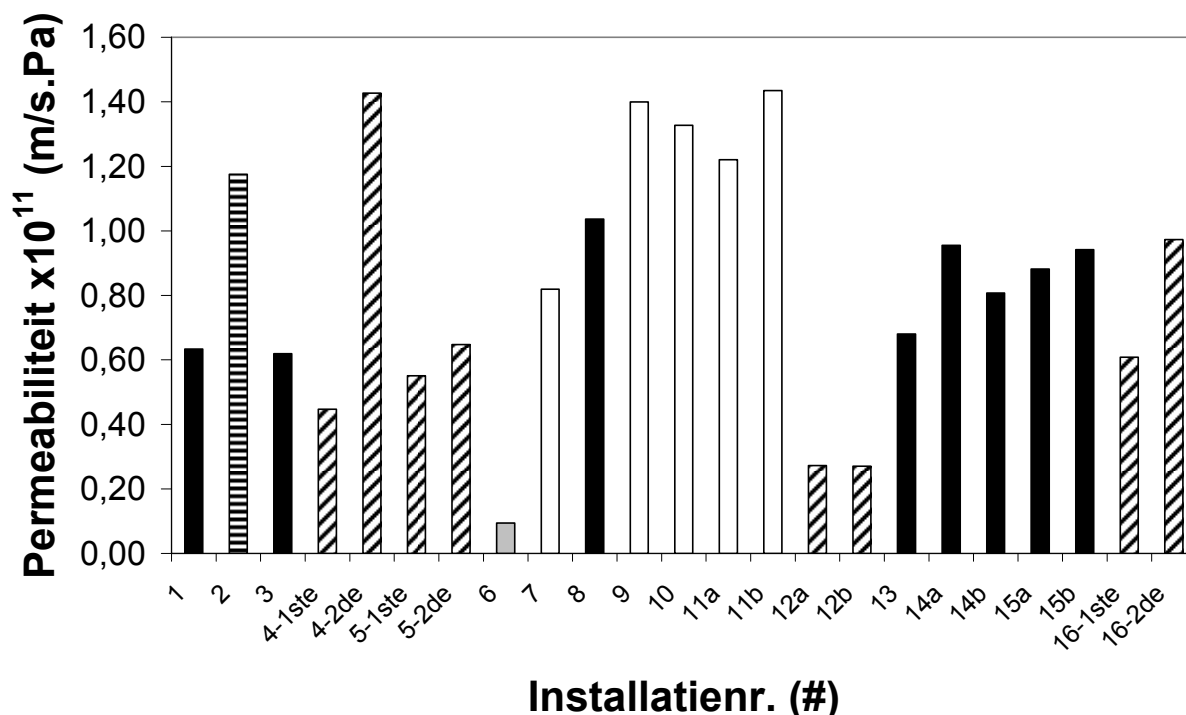


Figuur 2-3 De voedingswatertemperatuur van de verschillende geïnventariseerde NF/RO-installaties (7, 9-11 zijn anaerobe NF/RO-installaties).

De **permeabiliteit** is een belangrijke parameter om de prestatie van verschillende membranen met elkaar te vergelijken. De permeabiliteit is afhankelijk van (i) de voedingswatersamenstelling (type voedingswater en voorbehandeling), (ii) het membraan type, (iii) het ontwerp van de installatie, (iv) de bedrijfsvoering en (v) de chemische reiniging. De permeabiliteit geeft een indicatie over de conditie van het membraan of van de membraaninstallatie, en wordt gebruikt om verschillende NF/RO-installaties onderling met elkaar te vergelijken. De permeabiliteit kan variëren tussen de verschillende membraanelementen in een NF/RO-installatie. Meestal wordt de gemiddelde permeabiliteit berekend over alle membranen in een membraaninstallatie, of wordt de gemiddelde permeabiliteit bepaald per trap. Verder is de permeabiliteit afhankelijk van de tijd en kan afnemen ten gevolge van bijvoorbeeld membraanvervuiling of door een verandering in de samenstelling van het voedingswater. Permeabiliteitsdaling en -stijging wordt verder besproken in paragraaf 2.3. In figuur 2-4 worden de permeabiliteitswaarden van de geïnventariseerde NF/RO-installatie weergegeven. Het moet worden vermeld dat de historie en membraanleeftijden variëren van de verschillende NF/RO-installaties (zie figuur 2-2).

De permeabiliteitswaarden zijn het hoogst voor de anaerobe grondwater NF/RO-installaties van Oasen ($0,8 \times 10^{-11}$ m/s.Pa) en Vitens ($> 1,2 \times 10^{-11}$ m/s.Pa). Dit heeft deels te maken met de waterkwaliteit en deels met het feit dat NF membranen meer open zijn en daardoor een hogere permeabiliteit bezitten dan RO membranen. Ook de permeabiliteit van de BASF proceswaterinstallatie van Evides met demiwater als voeding is relatief hoog vanwege de uitstekende waterkwaliteit en de hoge temperatuur van het voedingswater. De permeabiliteitswaarden van NF/RO-installaties met oppervlaktewater of effluentwater als voeding zijn beduidend lager, respectievelijk gemiddeld $0,8 \times 10^{-11}$ m/s.Pa en $0,5 \times 10^{-11}$ m/s.Pa. Dit is terug te voeren op de samenstelling van het voedingswater dat over het algemeen meer zouten bevat dan grondwater of demiwater. De laagste permeabiliteit ($0,2 \times 10^{-11}$ m/s.Pa) is gevonden voor de zeewaterinstallatie, vanwege het zeer dichte SWRO-membraan. Tenslotte valt op dat de permeabiliteitswaarden van membranen in de tweede trap aanzienlijk hoger zijn dan ten opzichte van de

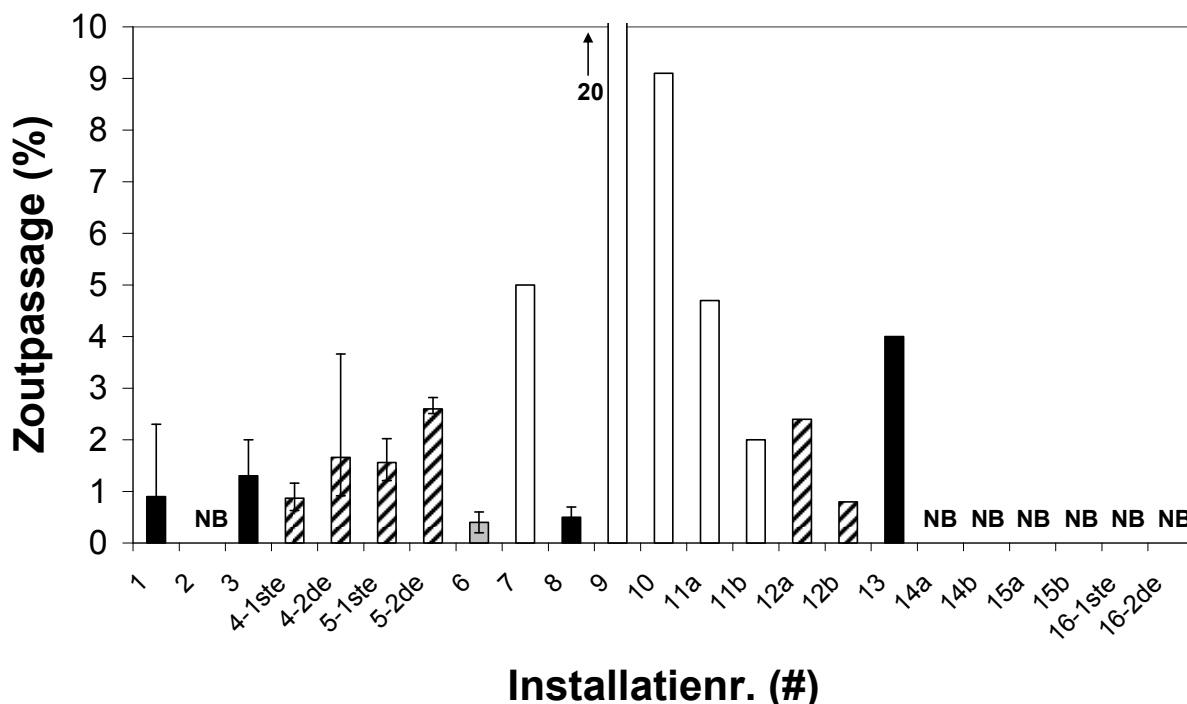
membranen in de eerste trap. Dit is vooral duidelijk voor de DECO plant van Evides waarbij de permeabiliteit van de tweede trap membranen driemaal hoger is dan voor de eerste trap membranen.



Figuur 2-4 Gemiddelde genormaliseerde (T25) permeabiliteit van de geïnventariseerde NF/RO-installaties. Eerste (1^{ste}) en tweede (2^{de}) trappen zijn gescheiden voor installaties 4, 5 en 16. Permeabiliteit waarden van verschillende membraantypen zijn vergeleken voor installaties 11, 12, 14 en 15 (zie Tabel 2-1). Verschillende watertypen: oppervlaktewater (zwart), demiwater (horizontaal gearceerd), effluentwater (diagonaal gearceerd), zeewater (grijs) en anaeroob grondwater (wit).

Een volgende belangrijke parameter is de **zoutpassage** van een membraan of een membraaninstallatie. NF/RO-membranen worden toegepast om zouten en organische stoffen (NOM of organische microverontreinigingen) te verwijderen uit het voedingswater. De retentie of omgekeerd de zoutpassage is een belangrijk criterium voor het succes van de membraaninstallatie. De zoutpassage hangt af van dezelfde zaken als beschreven bij de permeabiliteit: voedingswater, membraantype, procesontwerp en bedrijfsvoering. Samen met de permeabiliteit wordt de zoutpassage gebruikt om de prestatie van verschillende NF/RO-membranen of installaties onderling met elkaar te vergelijken. Eventuele stijging of daling van de zoutpassage in de tijd van de geïnventariseerde NF/RO-installaties wordt besproken in 2.3. In figuur 2-5 worden de zoutpassage waarden van de geïnventariseerde NF/RO-installatie weergegeven. Hierbij dient te worden vermeld dat de historie en membraanleeftijden variëren van de verschillende NF/RO-installaties (zie figuur 2-2).

De zoutpassage is het hoogst (> 4%) voor de NF membranen die worden gebruikt bij de waterbehandeling van anaeroob grondwater (de Oasen en Vitens installaties). De zoutpassage waarden voor de overige RO-installaties zijn lager (< 3%) ongeacht het type voedingswater dat wordt gebruikt. Een uitzonderlijk vormt de RO-installatie bij Rousselot van VWM dat een relatief hoge zoutpassage (ca. 4%) vertoont. Een mogelijke verklaring hiervoor is het optreden van een sterke membraanvervuiling (zie drukvalgegevens in figuur 2.6) dat een negatief effect heeft op de retentie van zouten. Zeer lage zoutpassages (< 1%) worden gevonden voor de zeewaterinstallatie bij Kamperland (Evides) en voor de drinkwaterproductieinstallatie Heemskerk (PWN). Zeewatermembranen staan bekend om een zeer goede zoutretentie, die nodig is voor het ontzilten van zeewater, ten koste van een relatief lage permeabiliteit (zie figuur 2-4). De gemeten variaties in zoutpassage zijn zeer gering met uitzondering van de zoutpassage van de 2^{de} trap van de DECO-installatie van Evides die fluctueert tussen 1% en 4%.



Figuur 2-5 Zoutpassage van de geïnventariseerde NF/RO-installaties. Verschillende watertypen: oppervlaktewater (zwart), demiwater (horizontaal gearceerd), effluentwater (diagonaal gearceerd), zeewater (grijs) en anaeroob grondwater (wit).

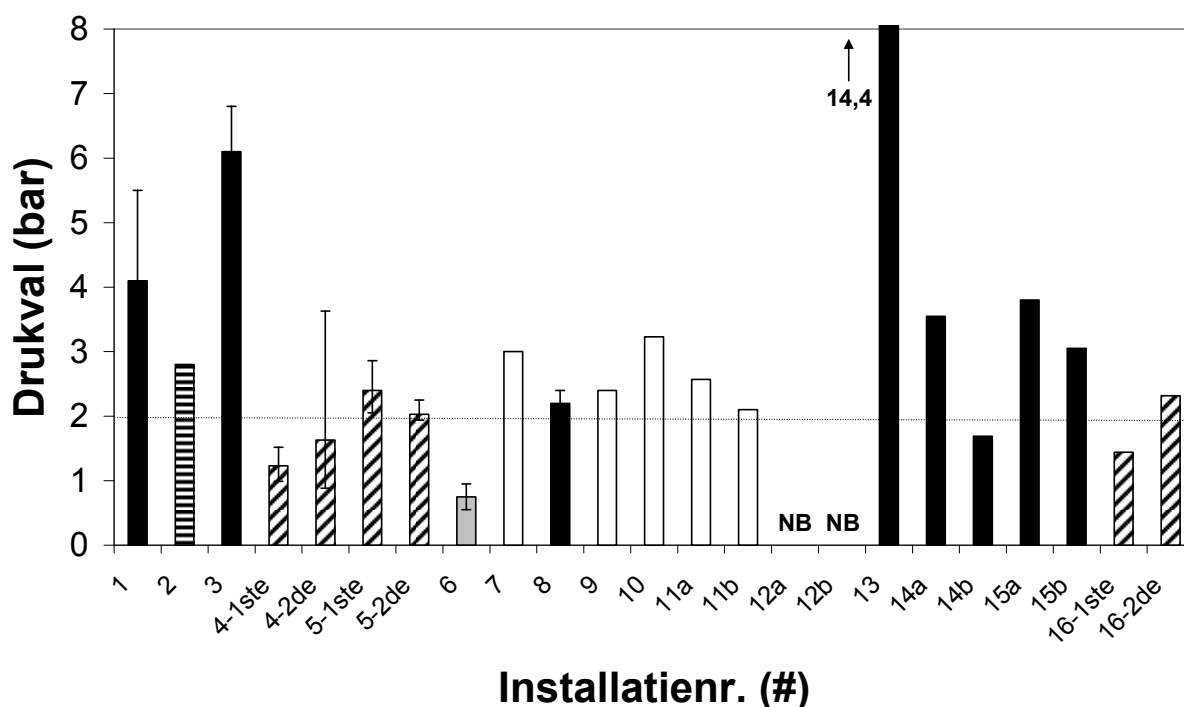
De **drukval** over een membraanelement, membraantrap of een complete membraaninstallatie is een maat voor de weerstand in het voedingskanaal. Deze weerstand hangt vooral af van het type membraanmodule en de bedrijfsvoering (de voedingsnelheid). Bij verstopping neemt de drukval toe als gevolg van een ernstige membraanvervuiling zoals bij het optreden van biofouling of deeltjesvervuiling. Deze vormen van ernstige vervuiling treden op bij onvoldoende voorbehandeling, het dosering van groeibevorderende stoffen, suboptimale bedrijfsvoering en/of onvoldoende efficiënte membraanreiniging. Bij gebruik van 8-inch membraanelementen met een standaard voedingspacer (0,8 mm) onder normale voedingsnelheden (0,1-0,2 m/s) is de drukval 1 bar per trap, dus 2 bar voor een standaard 2-traps NF/RO membraaninstallatie. In figuur 2-6 zijn de drukvalgegevens voor de geïnventariseerde NF/RO-installatie weergegeven.

De meeste NF/RO-installaties bezitten een drukval die overeenkomt met een drukval onder schone condities. Vooral de installaties met anaeroob grondwater, effluentwater en demiwater als voeding vertonen 'schone' drukval waarden. Enkele installaties met oppervlaktewater als voedingswater hebben een relatief hoge drukval; de drukval waarden van de Baanhoek (Evides), Botlek (Evides), Rousselot (VMW), Kisuma (WGr) en Norit (WMD) installaties zijn allen >3 bar. Een uitschieter is de Rousselot installatie van VMW met een drukval van 14,4 bar. Dit wijst op een ernstige membraanvervuiling mogelijk ten gevolge van deeltjes vervuiling en/of biofouling. De 1-traps zeewaterinstallatie heeft een drukval van slechts 1 bar wat overeenkomt met de drukval van een schone standaard membraantrap.

2.3 Prestatiegegevens

Het doel van de inventarisatie is het vaststellen van eventueel prestatieverlies van NF/RO-installaties in beheer van de Nederlandse en Vlaamse drinkwaterbedrijven. De prestatie van de installaties wordt vooral bepaald door een verandering in de permeabiliteit in functie van de looptijd. Hiernaast spelen ook veranderingen in de zoutpassage en de drukval mee in het vaststellen van prestatieverlies van membraaninstallaties. Verschillende installaties laten een permeabiliteitsdaling zien. Bij toepassing van het AiRO concept (periodieke lucht-water spoeling) wordt bijvoorbeeld een stabiele bedrijfsvoering behaald bij de Botlek installatie (Evides) wat betreft de drukval, de permeabiliteit van de membranen daalt echter wel in de tijd. Ook bij de UPW (WMD) installatie is door verlaging van de

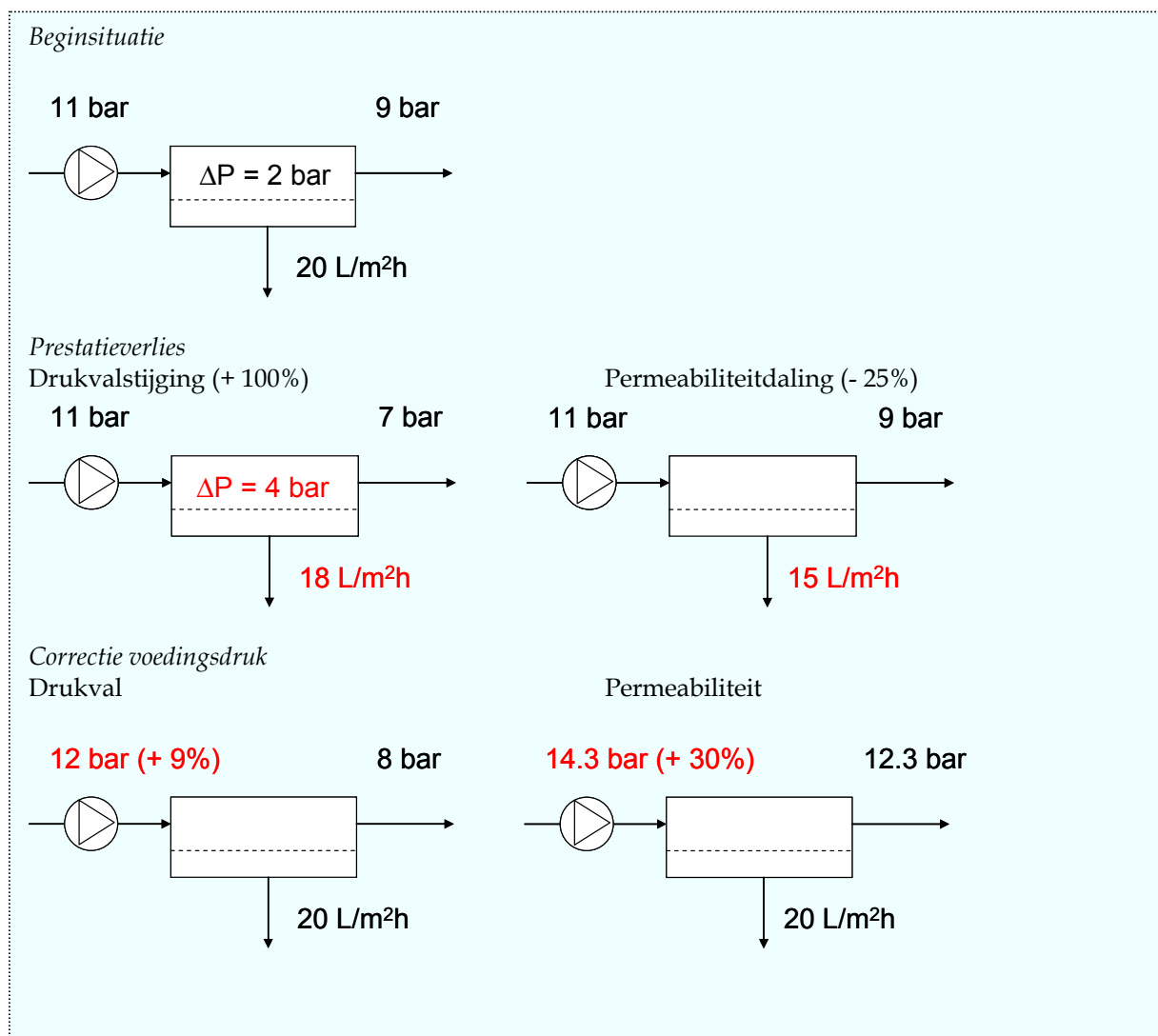
biofoulingpotentie (door biofilters) de drukvalsstijging laag, echter in de praktijk is de permeabiliteit van de membranen al met 50% gedaald. Permeabiliteitsdaling heeft een veel grotere impact op de toename van het energieverbruik in een membraaninstallatie ten opzichte van drukvalstijging. Een permeabiliteitsdaling van 25% zal bijvoorbeeld resulteren in een toename van het energieverbruik van ongeveer 30% voor een gemiddelde membraaninstallatie (zie figuur 2-7). Een drukvalstijging van 100% zal resulteren in een toename van het energieverbruik van ongeveer 9% voor een gemiddelde membraaninstallatie (zie figuur 2-7). In deze paragraaf worden de korte en lange termijn prestatieveranderingen gepresenteerd voor de geïnventariseerde NF/RO-installaties.



Figuur 2-6 Drukval van de geïnventariseerde NF/RO-installaties. Verschillende watertypen: oppervlaktewater (zwart), demiwater (horizontaal gearceerd), effluentwater (diagonaal gearceerd), zeewater (grijs) en anaeroob grondwater (wit). De horizontale lijn vertegenwoordigt de drukval van 2 bar voor een standaard niet vervuilde 2-traps NF/RO-installatie.

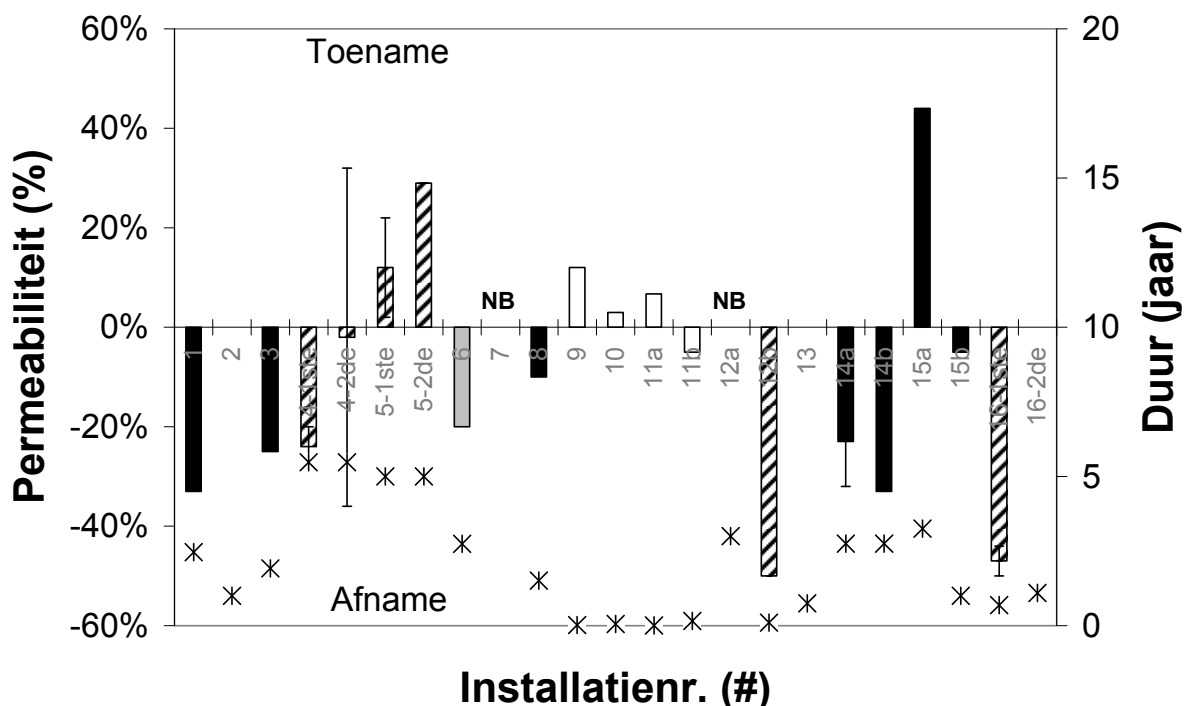
Zowel permeabiliteitsstijging en permeabiliteitsdaling treedt op bij de geïnventariseerde NF/RO-installaties (zie figuur 2-8). De permeabiliteitsstijging is het hoogst (44%) voor de Norit installatie (WMD) met de oude Trisep UWA membranen (installatienummer 15a). Permeabiliteitsdaling treedt vaker op en is het hoogst voor de Farm Frites installatie (VMW) met een daling van 50% (installatienummer 12b). De duur van de permeabiliteitsverandering is van belang en wordt gegeven door de duur vanaf de opstart van de installatie tot het moment dat de permeabiliteit stabiel geworden is. Indien de permeabiliteitsverandering continu is, dan is de duur gelijk aan de leeftijd van de membranen. De duur van de gemeten permeabiliteitsverandering is voor alle installaties lager dan 5½ jaar (DECU installatie) (figuur 2-8).

Permeabiliteitsstijging op korte termijn (minder dan 21 dagen) treedt op in de anaerobe NF/RO-installaties van Vitens. De stijging in de permeabiliteit is relatief gering 3-12% en heeft vermoedelijk te maken met het conditioneren van het membraan. Aan dit onderwerp wordt in Hoofdstuk 5 van dit rapport experimenteel meer aandacht besteed. Lange termijn permeabiliteitsstijging is aan de orde bij de DECU en Norit RO-installaties van respectievelijk Evides en WMD. Een permeabiliteitsstijging van 12-44% gedurende een looptijd van 3½-5½ jaar heeft waarschijnlijk te maken met slijtage van het membraan als gevolg van periodiek chemisch reinigen met relatief agressieve chemicaliën. Dit komt overeen met gegevens over de toename van de zoutpassage van de DECO en DECU installaties van Evides (zie figuur 2-9). Afhankelijk van de afname van de kwaliteit van het permeaat zal moeten worden besloten om deze membranen te vervangen. Bij de Norit-installatie (WMD) zijn de membranen vervangen in 2011.

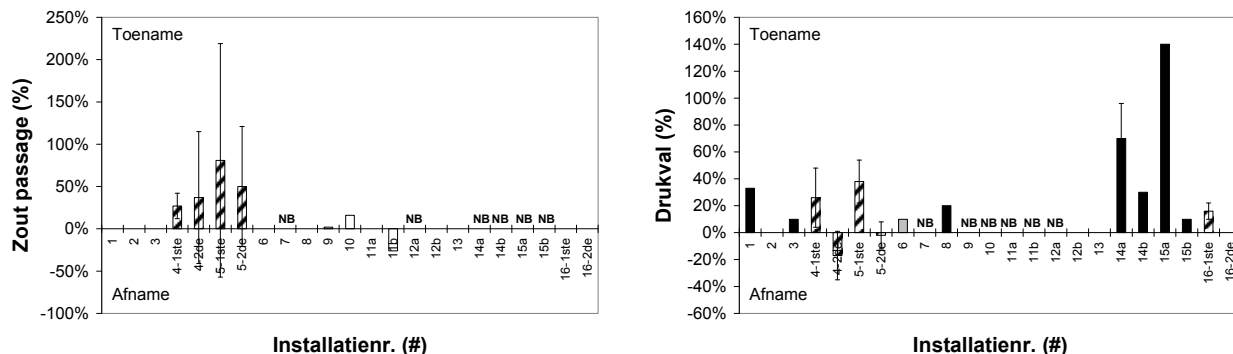


Figuur 2-7 Een voorbeeld van prestatieverlies van een membraaninstallatie op basis van drukvaltoename en permeabiliteitsdaling

Permeabiliteitsdaling treedt op in meerdere installaties met vooral oppervlaktewater, effluentwater of zeewater als voeding. Op korte termijn (56 dagen) vindt er echter ook een gering permeabiliteitsverlies (5%) plaats bij de Witharen-installatie (Vitens) met de nieuwe RO-membranen. Dit kan wederom te maken hebben met de conditionering van het membraan en is het onderwerp van hoofdstuk 5. Lange termijn permeabiliteitsverlies komt vooral voor bij de Baanhoek, Botlek, DECO en Kamperland (Evides), Heemkerk (PWN), Farm Frites (VMW), Kisuma (WGr) en UPW (WMD) installaties. Dit permeabiliteitsverlies ligt tussen 10-50% en treedt continu op tussen 0-5 jaar bedrijfsvoering bij de geïnventariseerde installaties. Enkele uitschieters zijn de Farm Frites RO-installatie (VMW) met een permeabiliteitsdaling van 50% na 40 dagen, en de UPW-installatie (WMD) met een permeabiliteitsdaling van 47% na 250 dagen. De oorzaak van permeabiliteitsdaling is het onderwerp van dit onderzoek. Permeabiliteitsdaling bij membraanfiltratie voor watertoepassingen is een complex probleem omdat het meerdere oorzaken kan hebben die tegelijkertijd kunnen optreden met soms synergistische effecten, bijvoorbeeld colloïdale vervuiling (ijzerdeeltjes, silica deeltjes, etc.), organische vervuiling (natuurlijk organisch materiaal, oliën, vetten etc.), scaling, scaling-induced biofouling (en vice versa) en compactie van het membraan en/of de vervuilingsslaag. In het geval van ernstige vervuiling zal permeabiliteitsdaling gepaard gaan met een toename in de drukval. Voor alle installaties met een lange termijn permeabiliteitsdaling geldt dat de drukval toeneemt (zie figuur 2-9b). De drukvaltoename voor deze installaties ligt tussen 10-70%. Er bestaat een zwakke correlatie tussen de afname van de permeabiliteit en de toename van de drukval voor deze installatie (zie figuur 2-10).



Figuur 2-8 Permeabiliteitsstijging en -daling van de geïnventariseerde NF/RO-installaties. De duur van de permeabiliteitsstijging en -daling is weergegeven op de tweede y-as. Verschillende watertypen: oppervlaktewater (zwart), demiwater (horizontaal gearceerd), effluentwater (diagonaal gearceerd), zeewater (grijs) en anaeroob grondwater (wit).

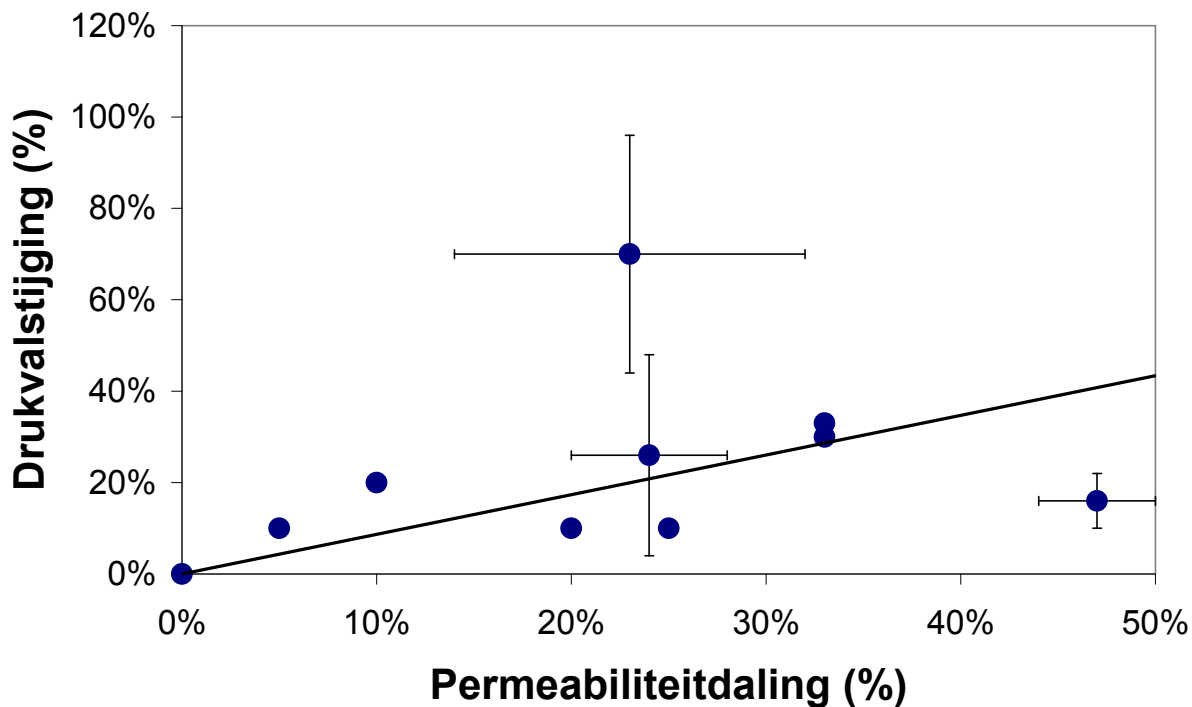


Figuur 2-9 Toe- en afname van zoutpassage (a) en drukval (b) van de geïnventariseerde NF/RO-installaties. Verschillende watertypen: oppervlaktewater (zwart), demiwater (horizontaal gearceerd), effluentwater (diagonaal gearceerd), zeewater (grijs) en anaeroob grondwater (wit).

2.4 Deelconclusie

Mogelijke oorzaken voor permeabiliteitsdaling gekoppeld aan energieverlies is het onderwerp van dit onderzoek. Uit de inventarisatiestudie blijkt dat permeabiliteitsdaling veelvuldig voorkomt bij de geïnventariseerde NF/RO-installaties in Nederland en Vlaanderen. Dit treedt vooral op bij installaties die oppervlaktewater, effluentwater en zeewater als voeding hebben. Aangezien permeabiliteitsverlies gepaard gaat met een toename in drukval ligt het voor de hand dat membraanvervuiling een belangrijke rol speelt. Het type membraanvervuiling dat optreedt is sterk locatiespecifiek en hangt vooral af van de waterkwaliteit en bedrijfsvoering. Een deel van permeabiliteitsverandering (zowel daling als stijging) is echter generiek en treedt op korte termijn op. In samenspraak met de expertgroep membraanfiltratie is besloten om het onderzoek te richten op de mechanismen van korte termijn permeabiliteitsdaling (memo "aanvullende notitie bij het projectplan "verbetering van de prestatie van membraanprocessen" aan de

leden van de DWB PBC van 12 april 2012 in Bijlage II). Mogelijke hypothesen voor permeabiliteitsverandering zijn: (i) compactie, (ii) uitspoelen van conserveringsvloeistof, (iii) oppervlakteladingseffecten en (iv) covalente verbindingen met stoffen in het voedingswater. In hoofdstuk 3 wordt op basis van literatuurgegevens aandacht besteed aan deze hypothesen, en in hoofdstuk 5 worden deze hypothesen experimenteel getoetst.



Figuur 2-10 Correlatie tussen de permeabiliteitsdaling en drukvalstijging van de RO-installatie met nummers 1, 3, 4-1^{ste}, 6, 8, 14a, 14b, 15b en 16-1^{ste} (zie tabel 2-1).

3 Korte termijn permeabiliteitsdaling (literatuurstudie)

Membraantechnologie speelt in de waterzuivering een voorname rol in het verbeteren van de waterkwaliteit door verwijdering van deeltjes, pathogenen (virussen en bacteriën), zouten, natuurlijk organisch materiaal, organische microverontreinigingen (zoals pesticiden, hormoonverstorende stoffen, geneesmiddelen en cyanotoxinen) en andere opgeloste stoffen in bronnen voor drink-, afval- en proceswater. Hiernaast spelen membranen een belangrijke rol in de verbetering van de biologische stabiliteit van drinkwater in het distributienetwerk. Kijken we terug op de afgelopen jaren, dan heeft het onderzoek naar biofouling een belangrijke plaats ingenomen in het membraanonderzoek, zowel binnen het BTO als door de bedrijven zelf. Het onderzoek naar biofouling heeft geresulteerd in een beter begrip van de mechanismen en de beheersing van biofouling². In dit onderzoek wordt gericht op permeabiliteitsdaling die operationeel gerelateerd is aan twee aspecten: permeabiliteitsdaling als belangrijk energetisch verlies en als mogelijk criterium voor de technische/economische levensduur van de membranen.

De oorzaken van permeabiliteitsdaling zijn veelvuldig terug te brengen tot membraanvervuiling. Permeabiliteitsdaling bij membraanfiltratie voor watertoepassingen is een complex probleem en heeft vaak meerdere oorzaken die tegelijkertijd kunnen optreden. Voorbeelden van vervuiling zijn colloïdale vervuiling (ijzerdeeltjes, silica deeltjes, etc.), organische vervuiling (natuurlijk organisch materiaal, oliën, vetten etc.), scaling en scaling-induced biofouling (en vice versa). Hiernaast treedt een daling (of stijging) van de permeabiliteit op in het begin bij het toepassen van nieuwe of pas gereinigde membranen. De reden hiervoor wordt meestal samengevat als het conditioneren van NF/RO membranen. Er zijn een viertal hypothesen opgesteld om permeabiliteitsverandering in het begin van het toepassen van membranen te verklaren:

1. compactie;
2. uitspoelen van conserveringsvloeistof;
3. verandering van oppervlaktelading van het membraan;
4. covalente verbindingen met (organische) stoffen in het voedingswater.

De focus van dit onderzoek ligt op het toetsen van de bovenstaande hypothesen (zie memo "aanvullende notitie bij het projectplan "verbetering van de prestatie van membraanprocessen" aan de leden van de DWB PBC van 12 april 2012 in Bijlage II). In dit hoofdstuk worden deze hypothesen onderzocht op grond van beschikbare wetenschappelijke literatuur.

3.1 Compactie van NF/RO-membranen

Membraan compactie is het fysiek indrukken van de membraanstructuur en resulteert in een afname van de flux of permeabiliteit. De snelheid van het fysisch vervormen van het membraanmateriaal hangt proportioneel af van de temperatuur en de druk. Compactie van NF/RO membranen treedt op in verloop van tijd bij hogere voedingsdrukken. Compactie is meestal irreversibel en treedt snel op bij cellulose acetaat (CA) membranen bij toepassingen bij hoge drukken. TFC polyamide (PA) membranen zijn mechanisch sterker en kunnen worden toegepast bij hogere drukken zonder grote problemen met compactie. Permeabiliteitsdaling als gevolg van compactie bij CA en PA NF/RO membranen worden gedurende de eerste 200 bedrijfsuren (ruwweg in de eerste week) verwacht. Een theoretische verklaring voor permeabiliteitsdaling door compactie wordt al in 1969 gegeven door Bert (1969) en beschrijft het nauwer worden van membraanporiën door het indrukken van de membraanstructuur. Ook technische productbladen van membraanleveranciers melden het fenomeen membraan compactie. In de productspecificatie van het Filmtec FT30 membraan rapporteert DOW geen noemenswaardige

² Voorbeelden zijn: periodieke lucht/waterspoeling (Botlek installatie van Evibes Industriewater), de inzet van BAKF als biofilter (UPW installatie van WMD) en P-limitatie (Heemskerk installatie van PWN).

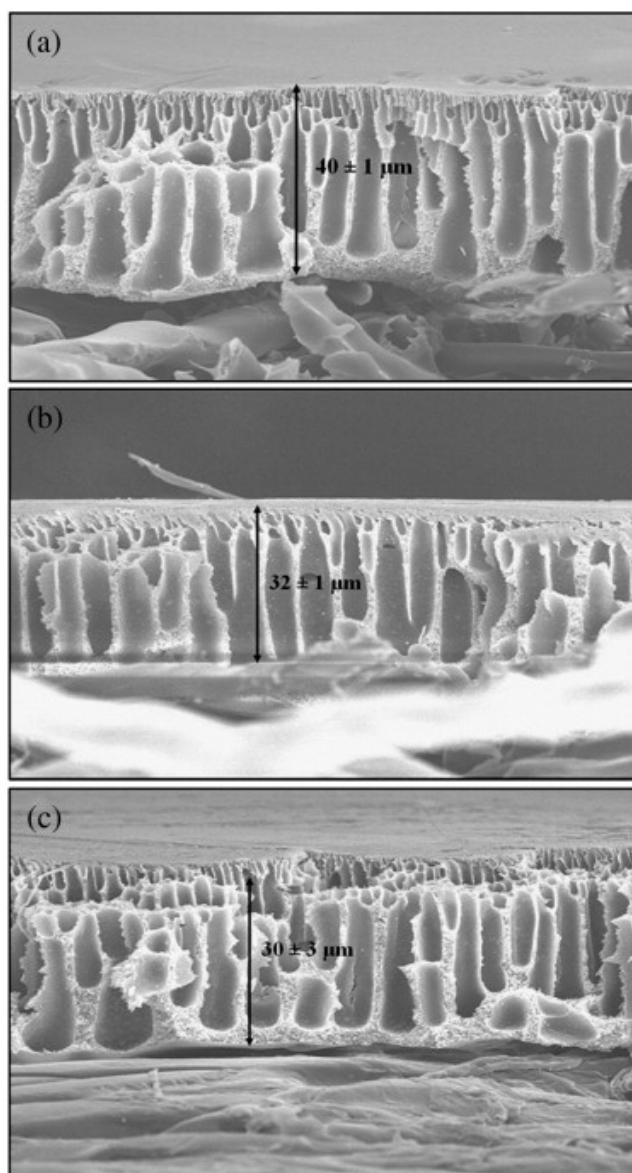
compactie gedurende een 3-jaar test met een voedingswater met 3000 mg/L NaCl bij 20 bar (25°C) (www.reverseosmosischemicals.com).

Uit de wetenschappelijke literatuur blijkt dat de interne structuur van polymeer membranen bij hoge voedingsdrukken wordt beschadigd door fysische compactie van de poreuze steunlaag structuur van NF/RO membranen (Tarnawski et al, 1986; Sivakumar et al, 1999; Ochoa et al, 2003 en Mahendran et al, 2004). Door hoge voedingsdrukken wordt de interne macrovoid structuur van het polymeer membraan vervormd resulterend in een afname van de porieruimte in de steunlaag en in een toename van de membraanweerstand (Persson et al, 1995). In een recente hergebruikstudie ondervonden RO membranen binnen twee dagen een sterke toename in voedingsdruk (van 9 bar naar 11 bar) gevolgd door een meer graduele toename in de voedingsdruk (van 11 bar naar 15 bar) gedurende de volgende drie maanden (Ebert et al, 2004 en Hoek et al 2008). Na grondig modelleerwerk gecombineerd met een membraan autopsiestudie bleek dat snelle initiële druktoename geassocieerd kon worden met fysische compactie, terwijl de meer graduele toename van de druk toe te wijzen was aan membraanvervuiling als gevolg van organisch materiaal en biomassa. De membraanvervuiling was grotendeels te verwijderen met een grondige membraanreiniging, in tegenstelling tot de permeabiliteitsdaling ten gevolge van compactie die irreversibel was. Door de permeabiliteitsdaling als gevolg van compactie werd na membraanreiniging de membraanvervuiling versneld resulterend in een hoger energieverbruik en een kortere membraanlevensduur (Hoek et al, 2010). In een andere studie werd de compactie bestudeerd met de filtratie van zoutoplossingen door twee commerciële NF en RO membranen (Nygaard, 2006). Beide membranen ondervonden een permeabiliteitsdaling en een zoutpassage toename, echter het compactie effect was veel groter voor het NF membraan. SEM foto's illustreerden die morfologische verschillen ten gevolge van compactie tussen de beide steunlagen van de NF/RO membranen. Terwijl het bovenstaande het effect van compactie op de steunlaag illustreert is het effect van compactie op de scheidende laag niet duidelijk.

In andere studies is compactie waargenomen in zowel de dichte scheidende toplaag als in de steunlaag van membranen (Baayens en Rosen, 1972; Jonsson, 1978). De drukverdeling binnen het membraan bepaalt uiteindelijk hoe compactie verloopt (Baayens en Rosen, 1972). Een zeer poreus membraan ondervindt een grotere drukverdeling in het materiaal dan een minder poreus membraan, wat verklaart dat compactie vooral een rol speelt in de steunlaag van asymmetrische NF/RO membranen (Ze et al , 2001). De poriën zijn de minst mechanisch stabiele regio's binnen een membraan, en het is hierom dat de macrovoids het sterkst reageren met vervorming ten gevolge van een aangelegde druk (Ze et al , 2001; Khedr, 2002). Als druk wordt aangelegd dan worden dan poriewanden dichter en de macrovoids kleiner, wat weer resulteert in een toename van de tortuositeit en een afname van de permeabiliteit (Persson et al, 1995; Malaisamy et al, 2002).

Door gebruikmaking van anorganische nanodeeltjes (bijvoorbeeld silica en zeoliet) bij de bereiding van TFC NF/RO membranen wordt membraan compactie minder. In een compactie studie met een conventioneel en een met nanodeeltjes versterkt membraan bleek dat er minder permeabiliteitsdaling plaats te vinden bij het versterkt membraan (Pendergast et al, 2010). Het compactie verschil tussen beide membranen was duidelijker bij hogere drukken (druk range 17-34 bar). Dit wordt duidelijk uit SEM foto's waarbij de membraandikte afneemt van 40 µm voor compactie tot 32 µm en 30 µm na compactie bij respectievelijk 17 bar en 34 bar (zie figuur 3.1).

Membraan compactie blijft nog grotendeels onbegrepen, en meer onderzoek is nodig naar de mechanismen van membraan compactie. In paragraaf 5.2 wordt membraan compactie bestudeerd op laboratorium- en op pilot schaal (zie hoofdstuk 5).



Figuur 3.1 SEM foto's van een TFC RO membraan voor (a) en na compactie bij 17 bar (b) en 34 bar (c) (uit Pendergast et al, 2010).

3.2 Uitspoelen van conserveringsvloeistof

Membraan preconditionering is het uitspoelen van de conserveringsvloeistof die aanwezig is in nieuwe membranen. De conserveringsvloeistof, meestal glycerine, wordt na membraanproductie toegevoegd aan het membraan om te voorkomen dat deze uitdroogt tijdens het transport of tijdens opslag. Sommige membranen beschadigen bij uitdroging door oppervlaktetensionskrachten tijdens de verdamping van water uit de membraanstructuur. De conserveringsvloeistof dient te worden verwijderd uit het membraan om te voorkomen dat er een reactie plaatsvindt met componenten in het voedingswater dat kan leiden tot irreversibele membraanvervuiling. Meestal vindt verwijdering van de conserveringsvloeistof plaats door uitspoeling met schoon water, soms in combinatie met een detergent of een andere oppervlakte actieve stof. Verschillende leveranciers hanteren verschillende protocollen voor het preconditioneren van nieuwe membraan voor gebruik. DOW beschrijft een procedure waarbij 30 minuten met schoon water wordt gefiltreerd bij een voedingsdruk van 2-4 bar waarbij de druktoename lager moet blijven dan 0,7 bar/sec (www.dowwaterandprocess.com). Hydranautics hanteert een vergelijkbare procedure waarbij 2 uur moet worden gespoeld met schoon water (www.membranes.com). Koch adviseert om tijdens het uitspoelen van membranen een 1 gew.%

oppervlakte actieve stof (bijvoorbeeld KOCHKLEEN™ KLD-III) toe te voegen aan schoon water gedurende 30 minuten bij 50°C (www.kochmembrane.com).

In de literatuur worden ook verschillende preconditioneringprocedures beschreven. Preconditionering wordt in de literatuur onderverdeeld in (i) membraan compactie, (ii) flux stabilisatie met demiwater en (iii) conditionering met een elektrolytoplossing. Voor NF70 membranen hanteert Lee et al (2005) een preconditionering van 12 uur compactie, 12 uur flux stabilisatie met demiwater gevolgd door 6 uur conditionering met een elektrolytoplossing allen bij een druk van 7 bar. Daarna volgen de vervuilingsexperimenten met NOM. Sommige referenties gebruiken compactie als onderdeel van de preconditionering van NF membranen en gebruiken hiervoor typisch demiwater met drukken van 4-9 bar gedurende 15 minuten of tot de flux stabiel is geworden (Li en Elimelech, 2004; Rahimpour et al. 2010 en Mo et al. 2010). Referentie over flux stabilisatie bij NF membranen rapporteren het gebruik van demi- of ultrapuur water onder drukken van 5-10 bar gedurende 20 minuten tot 4 uur (Ahmad et al, 2006; Abuhabib et al. 2012; Nystrom et al 1995). Veel langere preconditioneringen voor NF membranen worden gehanteert door Wang en Tang (2011) waarbij een elektrolytoplossing wordt gebruikt gedurende 2 dagen voor flux stabilisatie. Whu et al. (2000) rapporteert NF membranen met een 0,1 wt.% natriumbisulfiet en 10 wt.% glycerol conserveringsvloeistof die wordt verwijderd gedurende 1 nacht onderdompelen in demiwater. Voor RO membranen worden drukken van 17-34 bar toegepast gedurende 16-20 uur voor flux stabilisatie met 10 mM NaCl (Pendergast et al, 2010).

Membraan preconditionering is van belang voor het verwijderen van conserveringsvloeistof dat kan leiden tot flux stabilisatie. De exacte duur van flux stabilisatie hangt af van het type membraan en de preconditioneringscondities. Om de exacte duur van het uitspoeling van conserveringsvloeistof te bepalen kan het permeaat worden geanalyseerd op uitspoeling van zouten en organische stoffen. Dit wordt in paragraaf 5.1 behandeld (zie hoofdstuk 5).

3.3 Invloed van verandering van oppervlaktelading van membranen

Het scheidingsmechanisme van NF/RO-membranen is gebaseerd op (i) zeefwerking, (ii) oplos-diffusie en (iii) elektrostatische aantrekking of afstoting van opgeloste stoffen (Linder en Kedem, 2005). Vooral het laatste mechanisme is van belang bij filtratie van elektrolyten. NF/RO-membranen bestaat meestal uit een polyamide (PA) actieve toplaag die door protonering en deprotonering een oppervlaktelading kan hebben (Van Gestel et al, 2002). De oppervlaktelading hangt sterk af van de pH, en bij een neutrale pH zijn de meeste NF/RO-membranen negatief geladen. De oppervlaktelading van het membraan wordt verder sterk beïnvloed door de aanwezigheid van elektrolyten in het voedingswater. Veel studies laten zien dat de NF/RO prestatie sterk wordt beïnvloed door de pH en aanwezige zouten in het voedingswater (Mazzoni et al, 2009; Richards et al 2010).

In de literatuur worden lagere permeabiliteiten gerapporteerd tijdens de filtratie van elektrolyten ten opzichte van puur water, na correctie van osmotische drukverschillen. Bovendien is de permeabiliteit lager voor meerwaardige zouten ten opzichte van eenwaardige zouten. Onder gelijke omstandigheden (5 bar en pH 5) vindt Mazzoni et al (2009) voor hetzelfde membraan een flux van 60 L/m².uur voor een 5 mol/m³ NaCl-oplossing ten opzichte van een flux van 45 L/m².uur voor 5 mol/m³ CaCl₂-oplossing. Verder is de permeabiliteitsdaling in de tijd sterker voor de CaCl₂-oplossing. De zoutpassage is lager voor de CaCl₂-oplossing ten opzichte van de NaCl-oplossing. Dit wordt verklaard door een sterke chemische interactie (covalente binding) van calcium met zuurstofatomen aan het membraanoppervlak. De pH heeft een sterk effect op de oppervlaktelading. Voor een aantal onderzochte membranen neemt de zeta-potentiaal af bij een toename van de pH (Richard et al, 2010). Dit had echter voor de meeste onderzochte membranen geen effect op de flux, maar wel op de zoutpassage van fluoride, nitraat en boron.

Elektrolyten hebben een effect op de oppervlaktelading van NF/RO-membranen. Het effect van NaCl en CaCl₂ oplossingen op permeabiliteitsdaling wordt experimenteel onderzoek voor het NF270 membraan in paragraaf 3.3.

3.4 Covalente verbindingen met organische stoffen (NOM) in het voedingswater

Onderzoek bij KWR naar de rol van organische stoffen in het voedingswater bij de vervuiling van nanofiltratiemembranen is beschreven door Oosterholt en Cornelissen (2010). Bij kleinschalige testen op labschaal met NOM-houdend water afkomstig uit Weesperkarspel en/of Spannenburg (Vitens) kan bij toepassing van Trisep 4040-TS80 nanofiltratiemembranen daadwerkelijk vervuiling worden vastgesteld. Dit is gemeten door een verhoging van de contacthoek na filtratie van NOM-houdend water van 30° voor een schoon membraan tot 90° voor een vervuild membraan. Dit wijst op een toename van het hydrofobe karakter van het membraan waarschijnlijk als gevolg van adsorptie van NOM-fracties aan het membraanoppervlak (De Ridder en Van Coppenolle, 2005).

Uitgaande van literatuurgegevens is in een onderzoek de hypothese getoetst dat calcium- en magnesiumionen zorgen voor een compacte, opgerolde configuratie van het NOM dat daardoor een compacte, dichte laag vormt op het membraan (Li en Elimelech, 2004) resulterend in een permeabiliteitsdaling. Bovendien zorgen de calciumionen voor een sterke hechting van NOM aan het membraanoppervlak door brugvorming tussen het negatief geladen membraan en het negatief geladen NOM (Li en Elimelech, 2004). De invloed van calciumionen op het vervuilingsgedrag van NF-membranen blijkt inderdaad significant in labschaal testen. NOM-Ca complexen zorgen voor een dichte vervuilingslaag die resulteert in permeabiliteitsdaling en hogere retenties (Ogier, 2005).

In het NOM-onderzoek gericht op vervuiling van NF/RO-membranen is vervolgens gekozen voor een schaalvergroting waarbij spiraalgewonden modules zijn onderzocht. Bij proefinstallatie-onderzoek in het kader van het Q21-water project bij het productiebedrijf Spannenburg (Vitens) is gebruik gemaakt van spiraalgewonden NF-membraanmodules van het type Trisep 4040-TS80-TSF. Het water van Spannenburg (Vitens) bevat relatief hoge NOM-concentraties tot gemiddeld 7,6 mg/l gemeten als DOC. Tijdens het onderzoek kon echter geen membraanvervuiling worden waargenomen als gevolg van de aanwezigheid van NOM. Over een periode van 150 dagen is geen daling van de permeabiliteit gevonden voor de installatie als geheel noch voor de afzonderlijke elementen (Beerendonk, 2006).

Dit heeft geleid tot de onderzoekshypothese dat NOM-vervuiling geen of slechts een ondergeschikte rol speelt in testbank en full-scale NF/RO-installaties. Een hypothese die bleek te worden ondersteund door de resultaten van een literatuuronderzoek waarbij tientallen referenties over NOM-vervuiling op labschaal zijn gevonden maar geen enkele referentie over problemen op testbank- en praktijkschaal (Cornelissen, 2008). Bij de hypothese geldt als voorbehoud dat veel onderzoek bij KWR is uitgevoerd met eenzelfde type NF-membraan (Trisep TS80 4040). Uit vergelijkbare studies blijkt dat dit type membraan ten opzichte van andere membraantypen relatief ongevoelig is voor NOM-vervuiling, maar die eigenschap zou dan ook op labschaal merkbaar moeten zijn. Op grond van literatuurgegevens blijkt in ieder geval dat bij andere typen membranen wel NOM-vervuiling kan worden vastgesteld, maar zoals hierboven aangegeven gaat het dan uitsluitend om onderzoek in kleinschalige opstellingen.

In paragraaf 5.4 wordt experimenteel gekeken naar het effect van covalente bindingen tussen het membraan en NOM op permeabiliteitsdaling. Hiervoor wordt een ander membraan gebruikt dat het hierboven beschreven Trisep TS80 membraan.

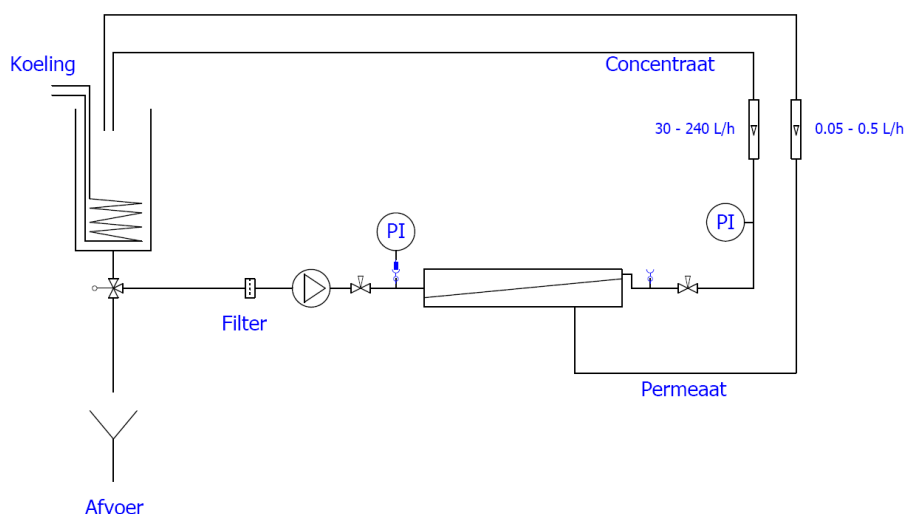
4 Materialen en methoden

4.1 Installaties

De testen naar permeabiliteitsdaling bij NF/RO membranen in dit onderzoek zijn uitgevoerd met drie verschillende installaties. In eerste instantie zijn er op laboratoriumschaal testen uitgevoerd met het Membraan Test Apparaat (MTA). Vervolgens is opgeschaald naar testen met 2540 membraanelementen gebruik makend van een membraaninstallatie met 3 verticaal gepositioneerde 2540 membraanelementen. Als laatste is er in duurtest uitgevoerd in de Demiwater plant op de productielocatie Baanhoek te Dordrecht (Evides) met een 4040 membraanelement waarbij gebruik is gemaakt van een verticale 4040 membraaninstallatie.

4.1.1 MTA

De MTA is een installatie waarmee op lab schaal vlakke membranen kunnen worden gekarakteriseerd. Verder kan met behulp van de MTA de invloed van verschillende oplossingen op de membraanprestatie worden getest op laboratoriumschaal. Zo kan een eerste inzicht worden verkregen over de invloed van verschillende oplossingen op bijvoorbeeld de permeabiliteitsdaling tijdens het membraanproces. De MTA staat schematisch weergegeven in Figuur 4-1.



Figuur 4-1 Schematische weergave MTA

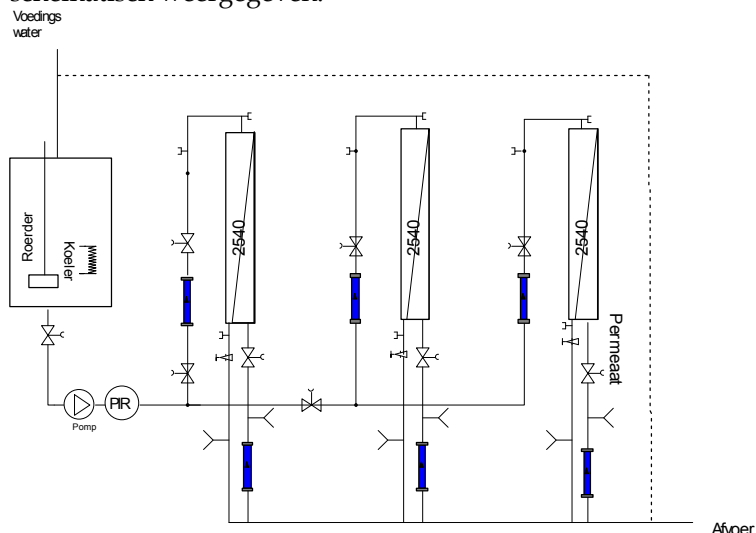
In een vlakke plaat langsstroom membraancel (Sepa CF II, GE Osmonics, Fairfield, CT, USA) met een actief membraanoppervlak van 140 cm² wordt een membraanvel inclusief voeding- en permeaatspacer geplaatst. De testen worden uitgevoerd in recirculatiemodus, waarbij de permeaat- en concentraatstromen worden teruggevoerd naar het voedingsvat. Direct na het vat bevindt zich een filterhuis met een 1 µm filter (meltblown filters; Van Borselen).

De te testen oplossing wordt via een pomp met toerenregelaar (Hydracell, Verder, M13XRSGHHEC) over de membraancel geleid. De voedingsdruk wordt gemeten met behulp van een drukmeter (Endress+Hauser BV, Cerabar PMC 731, 0 – 40 bar). Tevens bevindt zich aan de concentraatzijde een drukmeter (Wika Benelux, kl 1,6, 0-40 bar) waarmee indicatief de concentraat druk kan worden gemeten. Het concentraat- en permeaatdebiet wordt gemeten met behulp van rotameters (permeaat: Brooks Instruments BV, MKC21AAV10000, 0.05-0.5 L/h; concentraat: Brooks Instruments BV, MKC21BAV10000, 30-240 L/h). Aangezien het permeaatdebiet laag is wordt het permeaatdebiet

gemeten door middel van het opvangen van een bepaald volume in een vaste tijd (uitliteren). De concentraat en permeaatstroom worden teruggevoerd naar het voedingsvat. Tijdens de testen wordt de temperatuur van de oplossing constant gehouden met behulp van een koelspiraal (Julabo, FC 1200) die zich in het voedingsvat bevindt.

4.1.2 3 verticale 2521/2540 membranen installatie

In de 3 verticale 2521/2540 membraaninstallatie kunnen 3 verticaal gepositioneerde 2521 of 2540 membraanelementen gelijktijdig worden getest onder verschillende omstandigheden. Tijdens de uitgevoerde testen is er gebruik gemaakt van 2540 membraanelementen. In Figuur 4-2 is de installatie schematisch weergegeven.



Figuur 4-2 Schematische weergave membraaninstallatie met drie verticale 2540 membranen

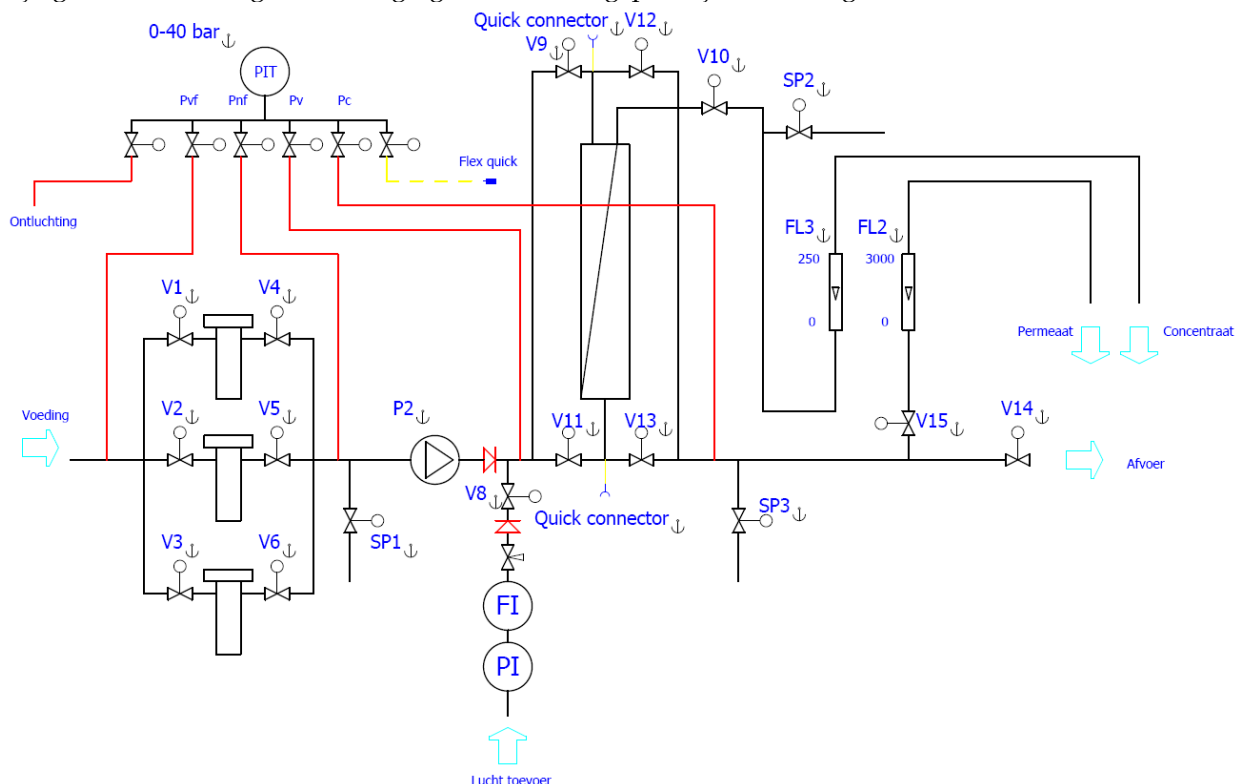
De testen zijn uitgevoerd met oplossingen met verschillende watersamenstelling. Afhankelijk van de test is de membraaninstallatie in “one pass” of in recirculatie bedreven. Indien de installatie in recirculatie wordt bedreven wordt de oplossing op een constante temperatuur gehouden door middel van een koelspiraal (Tamson TLC 10B) die zich in het voedingsvat bevindt. Om de homogeniteit van de oplossing te garanderen is er een roerder aanwezig in het voedingsvat. Een uitgebreide beschrijving van de testen uitgevoerd met de membraaninstallatie met drie verticale 2540 membranen is te vinden in paragraaf 4.1. Tijdens alle testen is er gebruik gemaakt van één van de drie membraandrukbuizen die aanwezig is in de installatie.

Het water wordt vanuit een voedingstank met behulp van een voedingspomp (DPVE2-30; dp pumps Holland) over het 2540 membraanelement geleid. De voedingdruk van de pomp wordt gemeten met behulp van een drukmeter (Ceraphant T PTC31, 0 – 40 bar; Endress & Hauser). Het voedingsdebiet en het permeaatdebiet wordt gemeten met behulp van flowmeters (Voeding: Tecfluid, 0-600 L/h; Permeaat: Adinco, 25 – 250 L/h). Verder bevinden zich aan de voeding- en concentraatzijde van het membraan snelkoppelingen waarmee de drukval over het voedingskanaal kan worden bepaald met behulp van een losse drukverschilmeter (Deltabar PMD230LB3H1EA1C, -3...3 bar, Endress&Hauser,). De snelkoppeling

aan de voedingszijde wordt ook gebruikt als monstername punt. Monstername van de concentraat- en permeaatstroom vindt plaats op de aanwezige monsterpunten.

4.1.3 Verticale 4040 membraaninstallatie

De verticale 4040 membraan installatie is ingezet tijdens het proefonderzoek naar het eventueel optreden van membraancompactie bij de Demiwater plant op de productielocatie Baanhoek (Dordrecht) van Evides. De installatie is schematisch weergegeven in Figuur 4-3. In tegenstelling tot het P&ID schema zijn geen filters en is geen toevoeging van lucht toegepast tijdens de uitgevoerde test.



Figuur 4-3 P&ID verticale 4040 membraan installatie

Via een tappunt wordt het RO permeaat van de Demiwater plant van Baanhoek (Evides) via een voedingstank met behulp van een voedingspomp (CRNE 3-23; Grundfos) over het 4040 membraanelement geleid. Het membraan kan zowel van onder als van boven worden gevoed. Tijdens de test bij de Demiwater plant is het membraan van onder gevoed.

Het concentraatdebiet en permeaatdebiet wordt gemeten met behulp van een debietmeter (Concentraat: Adinco DFM 350-50-121-3000, 300 – 3000 L/h; Permeaat: Krohne K20, 25 – 250 L/h). De drukken worden gemeten met de op de installatie aanwezige drukmeter (Cerabar S PMC71, 0 – 40 bar; Endress & Hauser). Met behulp van de drukmeter kunnen verschillende drukken worden gemeten. De druk voor en na de filters (P_{VF} en P_{NF}). De voedingsdruk (P_V) direct na de pomp en de concentraatdruk (P_C) bij monsterpunt SP3. Deze drukken worden met behulp van vaste connecties gemeten. Daarnaast is er een aansluiting met een snelkoppeling aanwezig. Deze kan worden aangesloten aan de voedingszijde (P_{in}) of aan de concentraatzijde (P_{uit}) direct voor of na het membraan om het drukverschil over het membraan te meten. Tijdens het onderzoek worden de voedingsdruk (P_V) en het drukverschil (P_{in} en P_{uit}) over het membraan gemeten. Monstername vindt plaats op de aanwezige monsterpunten voor de voeding (SP1), concentraat (SP2) en permeaat (SP3).

4.2 Membranen

Voor de testen met de MTA en 2540 membraaninstallatie zijn Dow filmtec membranen gebruikt. De Dow Filmtec NF270-2540 membranen hebben een membraan oppervlak van 2,6 m². Voor de test bij de Demiwater plant op de productielocatie Baanhoek (Dordrecht) van Evides is een Dow filmtec LE-4040 membraan gebruikt met een membraan oppervlak van 7,2 m².

4.3 Chemicaliën

De volgende chemicaliën zijn gebruikt voor de verschillende testen

- Natrium Chloride (NaCl); J.T. Baker (Baker Analyzed), $M_w = 58,44$ g/mol; Cas. Nr. 7647-14-5
De stockoplossing is bereid in milliQ water (Academic A10, Millipore). Vanuit de stockoplossing zijn de diverse oplossingen gemaakt die in dit rapport zijn beschreven.
- Calcium Chloride (CaCl₂); J.T. Baker (Baker), $M_w = 110,99$ g/mol; Cas. Nr. 10043-52-4
De stockoplossing is bereid in milliQ water (Academic A10, Millipore). Vanuit de stockoplossing zijn de diverse oplossingen gemaakt die in dit rapport zijn beschreven.
- Humuszuur; Sigma Aldrich (technical); Cas.Nr. 1415-93-6.
De stockoplossing is bereid in gefiltreerd (1 µm) drinkwater Nieuwegein. De pH van de oplossing is met behulp van NaOH op 10 gebracht om te zorgen dat het humuszuur zo goed mogelijk oplost. Vanuit de stockoplossing zijn de diverse oplossingen gemaakt die in dit rapport zijn beschreven.

4.4 Experimentele opzet

In deze paragraaf wordt de opzet beschreven van de testen die zijn uitgevoerd om de verschillende hypothesen (zie hoofdstuk 1 en 2) te onderzoeken die van invloed kunnen zijn op de daling van de permeabiliteit in het begin van de productie bij het toepassen van nieuwe of pas gereinigde membranen.

4.4.1 Uitspoelen van bewaarvloeistof uit het (nieuwe) membraan

4.4.1.1 MTA

Als eerste zijn er testen met de MTA uitgevoerd om de invloed van het uitspoelen van bewaarvloeistof op de permeabiliteitsdaling te bestuderen. Van een nieuw 2540 membraanelement is een membraanvel (0,014 m²) inclusief voeding en permeaatspacer geknipt en in de membraancel geplaatst. Vervolgens is het membraan gedurende 8 uur gespoeld met demiwater (Centra R 200-HFV (model CNHFVR2M1-230), Elga). Gedurende de test werd de permeaatstroom afgevoerd. De concentraatstroom werd teruggevoerd het voedingsvat in. Tijdens de test was de voedingsdruk 10 bar en het concentraatdebiet 60 L/uur. Het permeaatdebiet werd gemeten door middel van het opvangen van een bepaald volume in een vaste tijd (uitlitteren). Tijdens de test zijn verder de temperatuur in het voedingsvat, de voedingsdruk en de conductiviteit van het permeaat op gezette tijden gemeten. Verder is de conductiviteit van de voeding aan het begin van de test gemeten. Het experiment is twee keer uitgevoerd.

4.4.1.2 2540 membraanelementen

Voor alle testen met 2540 membraanelementen beschreven in dit rapport is voor iedere test een nieuw membraanelement gebruikt. Tijdens de test waarbij de invloed van het uitspoelen van bewaarvloeistof op de permeabiliteitsdaling wordt bestudeerd is een nieuw 2540 membraanelement in de installatie geplaatst. Vervolgens is het membraan gedurende 4 uur gespoeld met RO permeaat bij een voedingsdruk van 3 bar en een voedingsdebiet van 350 L/uur. Het RO permeaat wordt geproduceerd met behulp van de dubbelloopsinstallatie waarin zich 2 Qfx SW 75ES (4040) RO membranen van NanoH₂O bevonden. Een uitgebreide beschrijving van de dubbelloopsinstallatie en het Qfx SW 75ES RO membraan is te vinden in het BTO rapport 2012.230(s) (Hofs *et al*, 2012).

Gedurende 4 uur zijn de voedingstemperatuur, het voedings- en permeaatdebiet, de voedingsdruk en de drukval over het voedingskanaal gemeten. Verder zijn op gezette tijden monsters genomen van de voeding, concentraat en het permeaat. Deze zijn geanalyseerd op TOC, conductiviteit en pH. Deze en alle analyses die verderop in het rapport worden beschreven zijn uitgevoerd door KWR volgens standaard procedures. Het experiment is twee keer uitgevoerd.

Tijdens de test waarbij de invloed van compactie op de permeabiliteitsdaling wordt bestudeerd is ook gestart met het uitspoelen van het membraanelement. De opzet van deze test wordt uitgebreid beschreven in paragraaf 4.4.2.2. Gedurende 8 uur is het membraan gespoeld met RO permeaat bij een voedingsdruk van 3 bar en een voedingsdebiet van 350 L/uur.

Gedurende 8 uur zijn de voedingstemperatuur, het voedings- en permeaatdebiet, de voedingsdruk en de drukval over het voedingskanaal gemeten. Verder zijn op gezette tijden monsters genomen van de voeding, concentraat en het permeaat. Deze zijn geanalyseerd op TOC, conductiviteit en pH. Aan het begin van de test is een monster genomen van de voeding voor ICPMS-scan analyse. De resultaten van de ICPMS-scan zijn gebruikt om de osmotische druk te bepalen van de te testen oplossingen. De osmotische druk is nodig om de gemeten data te kunnen normaliseren. De resultaten van deze analyses zijn niet vermeld in dit rapport.

Als laatste is er tijdens de testen waarbij de invloed van de verandering van lading op het membraan en de invloed van covalente verbindingen met stoffen in het voedingswater op de permeabiliteitsdaling wordt bestudeerd ook gestart met het uitspoelen van het membraanelement. De opzet van deze testen wordt uitgebreid beschreven in paragraaf 4.4.3. Gedurende 8 uur is het membraan gespoeld met RO permeaat bij een voedingsdruk van 10 bar en een voedingsdebiet van 350 L/uur.

Gedurende 8 uur zijn de voedingstemperatuur, het voedings- en permeaatdebiet, de voedingsdruk en de drukval over het voedingskanaal gemeten. Verder zijn op gezette tijden monsters genomen van de voeding, concentraat en het permeaat. Deze zijn geanalyseerd op waterstofcarbonaat, conductiviteit en pH. Aan het begin van de test is een monster genomen van de voeding voor ICPMS-scan analyse.

4.4.2 Membraancompactie

4.4.2.1 MTA

Om de invloed van membraancompactie op de permeabiliteitsdaling te bestuderen is een membraanvel (0,014 m²) inclusief voeding en permeaatspacer op maat geknipt en in de membraancel geplaatst. Voordat de test is gestart is het membraanvel eerst met demiwater gespoeld om de bewaarvloeistof te verwijderen. Daarna is er gedurende een half uur demiwater gerecirculeerd over de cel bij een voedingsdruk van 0,6 bar en een concentraatdebiet van 60 L/uur. Vervolgens is de compactietest gestart. Tijdens de test is het concentraatdebiet constant op 60 L/uur gehouden. De voedingsdruk aan het begin van de test was 1 bar. De installatie wordt vervolgens gedurende een half uur bij deze instellingen bedreven. Gedurende dit half uur wordt iedere 10 minuten het permeaatdebiet gemeten door middel van het opvangen van een bepaald volume in een vaste tijd (uitliteren). Ook de temperatuur in het voedingsvat en de conductiviteit van het permeaat worden gemeten. Verder is de conductiviteit van de voeding aan het begin van de test gemeten. Ieder half uur is de druk in stappen van 2 bar verhoogd naar 15 bar, onder verder gelijkblijvende omstandigheden. Daarna wordt de druk in stappen van 2 bar verlaagd tot 1 bar. Het experiment is twee keer uitgevoerd.

4.4.2.2 2540 membraanelementen

Om de invloed van compactie op de permeabiliteitsdaling te bestudeerd is een nieuw 2540 membraanelement in de installatie geplaatst. Vervolgens is het membraan gedurende 8 uur gespoeld met RO permeaat bij een voedingsdruk van 3 bar en een voedingsdebiet van 350 L/uur. Gedurende 8 uur zijn de voedingstemperatuur, het voedings- en permeaatdebiet, de voedingsdruk en de drukval over het voedingskanaal gemeten. Verder zijn op gezette tijden monsters genomen van de

voeding, concentraat en het permeaat. Deze zijn geanalyseerd op TOC, conductiviteit en pH. Tevens is er een monster genomen van de voeding voor ICPMS-scan analyse.

Vervolgens wordt, bij een voedingsdebiet van 350 L/uur, de druk in stappen van 1 bar verhoogd naar 10 bar. Daarna wordt de druk in stappen van 1 bar verlaagd tot 3 bar. Ieder instelling wordt gedurende een half uur bedreven. Gedurende dit half uur wordt iedere 10 minuten de temperatuur van de voeding, het voedings- en permeaatdebiet, de voedingsdruk en de drukval over het voedingskanaal gemeten. Verder zijn er monsters genomen van de voeding, concentraat en het permeaat. Deze zijn geanalyseerd op conductiviteit en pH.

4.4.2.3 4040 membraanelement (Evides)

Om de langere termijn invloed van compactie te onderzoeken is er een test uitgevoerd bij de Demiwater plant van Baanhoek (Evides). Een Dow filmtec LE-4040 membraan is gedurende 70 dagen gevoed met RO permeaat van de Demiwater plant. De test is gestart bij een voedingsdebiet van 1850 L/uur, een flux van 25 L/m².uur en een recovery van 10%.

Vanaf de start van de test zijn gedurende enkele uren de permeaat en concentraat debieten, de voedingsdruk en de drukken voor en na het membraan (P_{in} en P_{uit}), de temperatuur en conductiviteit van de voeding gemeten. Verder zijn er, na 1 uur, monsters genomen van voeding, concentraat en permeaat. De monsters zijn bij KWR geanalyseerd voor conductiviteit en ionensamenstelling met ICPMS scan.

Gedurende de rest van het onderzoek zijn, 2x per week, de permeaat en concentraat debieten, de voedingsdruk en de drukken voor en na het membraan (P_{in} en P_{uit}), de temperatuur en conductiviteit van de voeding gemeten. Gedurende de testperiode is de bedrijfsvoering niet aangepast.

4.4.3 Verandering van lading op het membraan en invloed covalente verbindingen met stoffen in het voedingswater

4.4.3.1 MTA

Om de invloed van verandering van lading op het membraan en de invloed van covalente verbindingen met stoffen in het voedingswater op de permeabiliteitsdaling te bestuderen zijn er MTA testen uitgevoerd.

Tijdens iedere test is er van een nieuw 2540 membraanelement een membraanvel (0,014 m²) inclusief voeding en permeaatspacer op maat geknipt en in de membraancel geplaatst. Voorafgaande aan de test is het membraanvel niet voorgespoeld. Dit betekent dat er aan het begin van iedere test bewaarvloeistof in het voedingswater terecht is gekomen. De testen zijn allemaal in recirculatie uitgevoerd.

Tijdens alle testen was de voedingsdruk 10 bar en het concentraatdebiet 60 L/uur. Het permeaatdebiet werd gemeten door middel van het opvangen van een bepaald volume in een vaste tijd (uitliteren). Tijdens de testen zijn verder de temperatuur in het voedingsvat, de voedingsdruk en de conductiviteit van het permeaat op gezette tijden gemeten. Verder is de conductiviteit van de voeding aan het begin van een test gemeten.

Om de invloed van lading op het membraan op de permeabiliteitsdaling te bestuderen zijn de volgende watertypen getest:

1. 10 mM NaCl
2. 10 mM NaCl + 5 mM CaCl₂
3. 10 mM NaCl + 5 mM CaCl₂
4. 10 mM NaCl + 5 mM CaCl₂

De testduur van experimenten 1 en 2 was ongeveer 7 uur, de testduur van experimenten 3 en 4 was 24 uur.

Om de invloed van covalente verbindingen met stoffen in het voedingswater op de permeabiliteitsdaling te bestuderen de volgende watertypen getest:

1. 10 mM NaCl + 5 mM CaCl₂ + 5 mg/l Humuszuur
2. 10 mM NaCl + 5 mM CaCl₂ + 10 mg/l Humuszuur

Experiment 1 duurde 4 uur en experiment 2 duurde 24 uur. Tijdens de testen met covalente verbindingen is het TOC gehalte aan het begin van de test, in het voedingswater 1 bepaald door KWR. Gedurende de test met voedingswater 2 zijn meerdere NPOC monsters genomen van de voeding. Deze zijn geanalyseerd door CTM Centre Tecnològic te Manresa, Barcelona in Spanje.

4.4.3.2 2540 membraanelementen

Tijdens de testen met 2540 elementen waarbij de invloed van (i) de verandering van lading op het membraan en (ii) de invloed van covalente verbindingen met stoffen in het voedingswater op de permeabiliteitsdaling is bestudeerd is er voor iedere test een nieuw element gebruikt.

Tijdens de testen wordt een 2540 membraanelement in de installatie geplaatst. Vervolgens is het membraan gedurende 8 uur gespoeld met RO permeaat bij een voedingsdruk van 3 bar en een voedingsdebiet van 350 L/uur. Gedurende 8 uur zijn de voedingstemperatuur, het voedings- en permeaatdebiet, de voedingsdruk en de drukval over het voedingskanaal gemeten. Verder zijn op gezette tijden monsters genomen van de voeding, concentraat en het permeaat. Deze zijn geanalyseerd op conductiviteit, waterstofcarbonaat en pH. Tevens is er een monster genomen van de voeding voor ICPMS-scan analyse.

Daarna is gedurende 72 uur een recirculatietest uitgevoerd. De test is uitgevoerd bij een voedingsdebiet van 350 L/uur, een voedingsdruk van 10 bar en een temperatuur van 20 ± 2 °C. Gedurende de testen zijn de voedingstemperatuur, het voedings- en permeaatdebiet, de voedingsdruk en de drukval over het voedingskanaal gemeten. Verder zijn op gezette tijden monsters genomen van de voeding, concentraat en het permeaat. Deze zijn geanalyseerd op conductiviteit, waterstofcarbonaat en pH en afhankelijk van het voedingswater op natrium, calcium, chloride en TOC. Tevens is er aan het begin van de 72 uur durende recirculatie, een monster genomen van de voeding voor ICPMS-scan analyse.

Om de invloed van lading op het membraan op de permeabiliteitsdaling te bestuderen zijn de volgende watertypen getest:

1. RO permeaat
2. RO permeaat + 10 mM NaCl
3. Drinkwater Nieuwegein
4. Drinkwater Nieuwegein + 10 mM NaCl
5. Drinkwater Nieuwegein + 10 mM NaCl + 5 mM CaCl₂

Het drinkwater nieuwegein is vooraf gefiltreerd met 1 µm filters (meltblown filters; Van Borselen)

Om de invloed van covalente verbindingen met stoffen in het voedingswater op de permeabiliteitsdaling te bestuderen is het volgende watertype getest:

1. Drinkwater Nieuwegein + 10 mM NaCl + 5 mM CaCl₂ + 10 mg/l Humuszuur

4.5 Berekeningen

Om de prestaties van het membraan tijdens de uitgevoerde testen te bepalen zijn de gemeten debieten, drukken en voedingswatertemperatuur omgerekend naar drukverschil over het voedingskanaal, transmembraandruk (TMP), permeaat flux en membraanpermeabiliteit. Alle parameters zijn genormaliseerd volgens een procedure beschreven door Rautenbach et al. (1989). Een uitgebreide beschrijving van de toegepaste formules is te vinden in SWI 99.166 (Huiting et al. 1999)

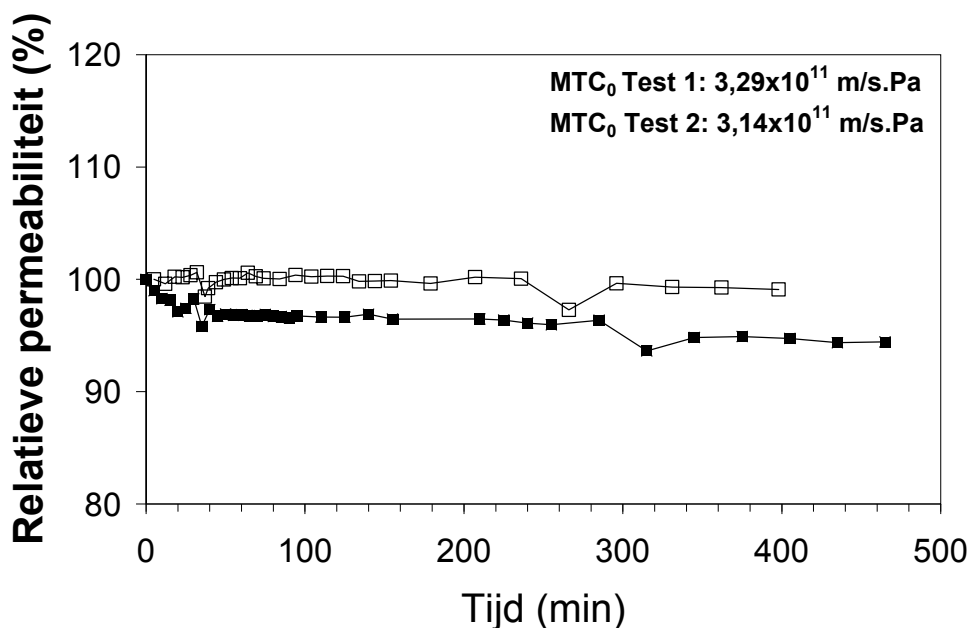
5 Resultaten

5.1 Uitspoelen van bewaarvloeistof uit het (nieuwe) membraan

5.1.1 MTA

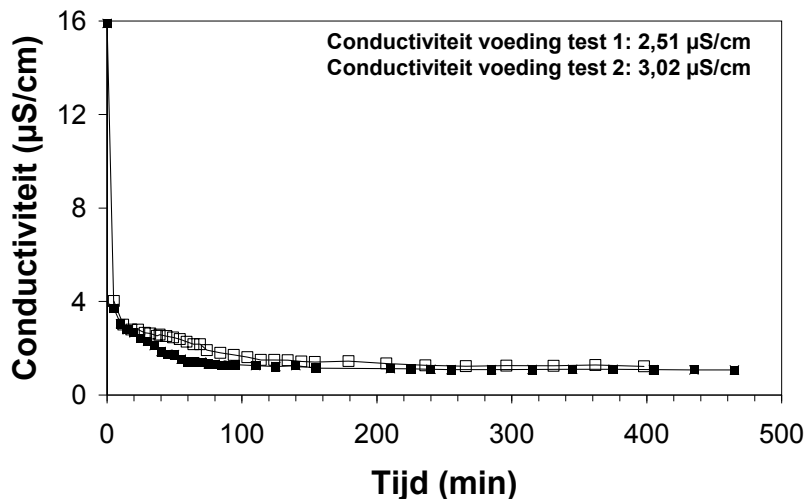
Tijdens de testen waarbij de invloed van het uitspoelen van bewaarvloeistof op de permeabiliteitsdaling wordt bestudeerd is in eerste instantie de MTA installatie ingezet. Gedurende de eerste test is gestart bij een (permeaat)flux van 172 L/m².uur. Aan het eind van de test was de flux 162 L/m².uur. Deze fluxen zijn zeer hoog. Tijdens vergelijkbare testen, in voorgaande studies met andere membranen was de gemeten flux aanmerkelijk lager (rond de 50 L/m².uur). Een duidelijke verklaring voor deze hoge flux is niet gevonden. Verder was de (membraan)permeabiliteit aan het begin van de test $3,29 \cdot 10^{11}$ m/s.Pa en liep deze terug naar $3,11 \cdot 10^{11}$ m/s.Pa aan het eind van de test.

Tijdens de tweede test waren zowel de flux als de permeabiliteit stabiel gedurende de gehele test. De flux begon op 164 L/m².uur en eindigde op 162 L/m².uur. De permeabiliteit daalde enigszins van $3,14 \cdot 10^{11}$ m/s.Pa naar $3,10 \cdot 10^{11}$ m/s.Pa. In Figuur 5-1 is de relatieve permeabiliteitsontwikkeling in de tijd weergegeven. Tijdens de eerste test neemt de relatieve permeabiliteit af tot 94,5 %. Tijdens test 2 is er nauwelijks sprake van afname van de permeabiliteit (1%).



Figuur 5-1 Relatieve permeabiliteitsontwikkeling tijdens MTA testen uitspoelen bewaarvloeistof, (■) test 1, (□) test 2

De resultaten van de conductiviteitsmetingen van het permeaat (Figuur 5-2) tonen een duidelijke afname van de conductiviteit aan het begin van beide testen. Na een half uur is bij beide testen de conductiviteit in het permeaat lager dan in de voeding. Tijdens de eerste test daalt de permeaatconductiviteit van 15,9 μ S/cm tijdens de start van de test naar 2,30 μ S/cm (voedingsconductiviteit is 2,51 μ S/cm) na een half uur daarna, waarna de permeaatconductiviteit langzaam blijft teruglopen tot 1,07 μ S/cm aan het eind van de test. Tijdens de tweede test is de permeaatconductiviteit aan het begin 4,02 μ S/cm, na een half uur 2,63 μ S/cm (voedingsconductiviteit is 3,02 μ S/cm) en aan het eind 1,23 μ S/cm. Het lijkt erop dat er aan het eind van de testen nog steeds een geringe verwijdering van zouten plaatsvindt.



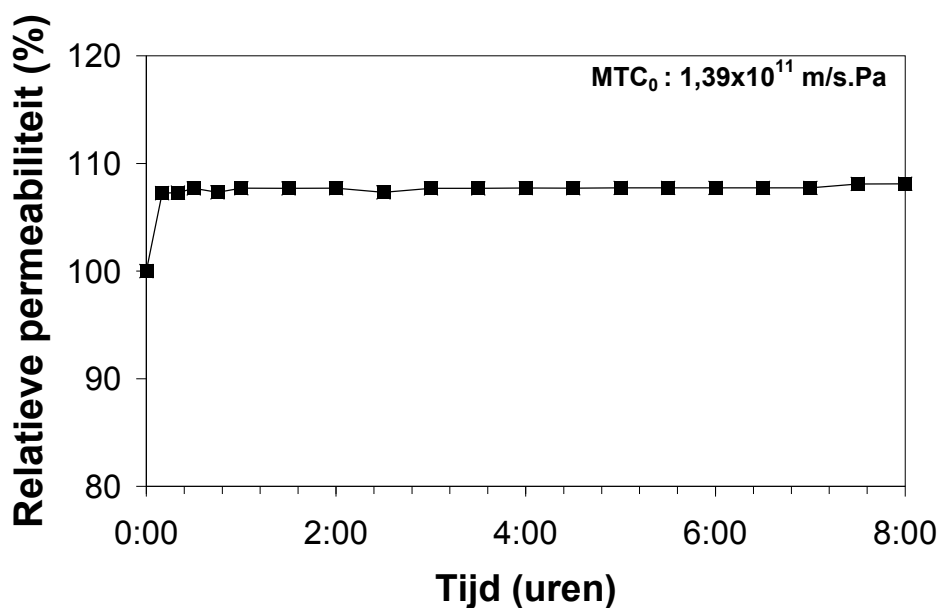
Figuur 5-2 Conductiviteit ontwikkeling permeaat tijdens MTA testen uitspoelen bewaarvloeistof, (■) test 1, (□) test 2

Tijdens de MTA testen is er een duidelijk parallel te zien tussen de permeabiliteit- en de conductiviteitdaling. De daling in permeabiliteit komt overeen met de daling van de conductiviteit in het permeaat. Het lijkt erop dat de permeabiliteit wordt beïnvloed door de aanwezige bewaarvloeistof. Dit effect is duidelijk te zien bij test 1. Bij test 2 is dit echter nauwelijks waarneembaar. De lagere permeabiliteit en conductiviteit aan het begin van test 2 wordt veroorzaakt door het feit dat de eerste meting pas na 5 minuten is uitgevoerd. Na 5 minuten is waarschijnlijk al een groot gedeelte van de bewaarvloeistof, die zorgt voor de hogere permeabiliteit en conductiviteit weggespoeld. Om deze effecten nauwkeuriger te bestuderen worden uitspoelingstesten uitgevoerd met 2540-membraanelementen.

5.1.2 2540 membraanelementen

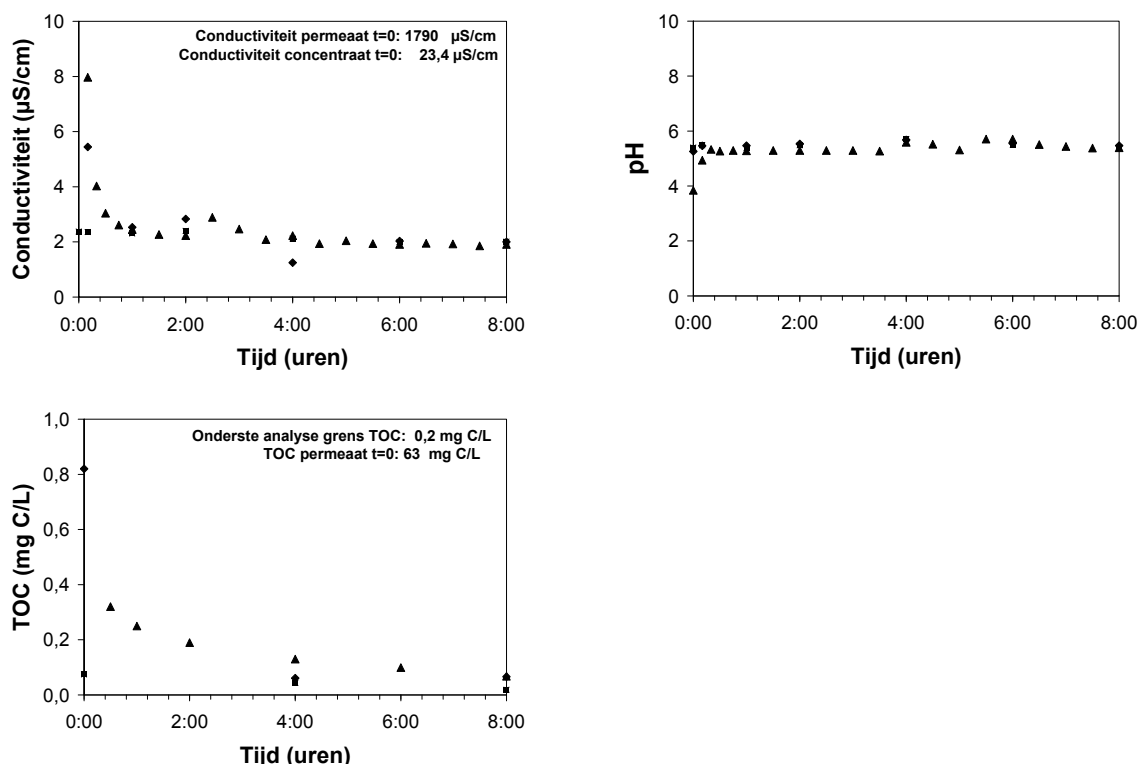
In eerste instantie zijn er gedurende 4 uur twee testen uitgevoerd met een 2540 element om de invloed van de bewaarvloeistof op de permeabiliteitsdaling te onderzoeken. Deze testen gaven vergelijkbare resultaten te zien als de test die in een later stadium is uitgevoerd gedurende 8 uur. De resultaten van de 4 uur durende testen zijn terug te vinden in bijlage I.

Tijdens de 8 uur durende uitspoeling van de bewaarvloeistof is de flux constant $22,3 \text{ L/m}^2\cdot\text{uur}$ geweest. De permeabiliteit aan het begin van de test was $1,39 \cdot 10^{11} \text{ m/s.Pa}$ en liep op naar $1,50 \cdot 10^{11} \text{ m/s.Pa}$ aan het eind van de test. Gemiddeld was de permeabiliteit $1,49 \cdot 10^{11} \pm 0,02 \cdot 10^{11} \text{ m/s.Pa}$. Kijkend naar de relatieve permeabiliteitontwikkeling (Figuur 5-3) is duidelijk te zien dat de relatieve permeabiliteit toeneemt gedurende de eerste 10 minuten, van 100 naar 107% om vervolgens constant te blijven tot het eind van de test.



Figuur 5-3 Relatieve permeabiliteit ontwikkeling tijdens 2540 testen (8 uur) uitspoelen bewaarvloeistof, (■) relatieve permeabiliteitdaling

In Figuur 5-4 zijn de analyse resultaten voor de conductiviteit, pH en TOC metingen weergegeven tijdens het uitspoelen van het 2540 element gedurende 8 uur.



Figuur 5-4 Analyse resultaten tijdens 2540 testen (8 uur) uitspoelen bewaarvloeistof, (■) voeding, (◆) concentraat, (▲) permeaat

Aan het begin van de test is de conductiviteit in het permeaat zeer hoog (1790µS/cm). Dit duidt op de aanwezigheid van zouten afkomstig uit de bewaarvloeistof in het membraan. Ook in het concentraat bevindt zich bewaarvloeistof maar in veel mindere mate (conductiviteit 23 µS/cm). Na 10 minuten is de conductiviteit van het permeaat 8 µS/cm en van het concentraat 5 µS/cm. De meeste bewaarvloeistof is

na 10 minuten verwijderd. Daarna neemt de permeaatconductiviteit snel af. Na 2 uur is de conductiviteit in het permeaat vergelijkbaar met de conductiviteit in de voeding. Gedurende de rest van de tijd neemt de conductiviteit verder af tot $1,9 \mu\text{S}/\text{cm}$ na 8 uur. De pH neemt in de het begin van de test toe en stabiliseert zich na 10 minuten.

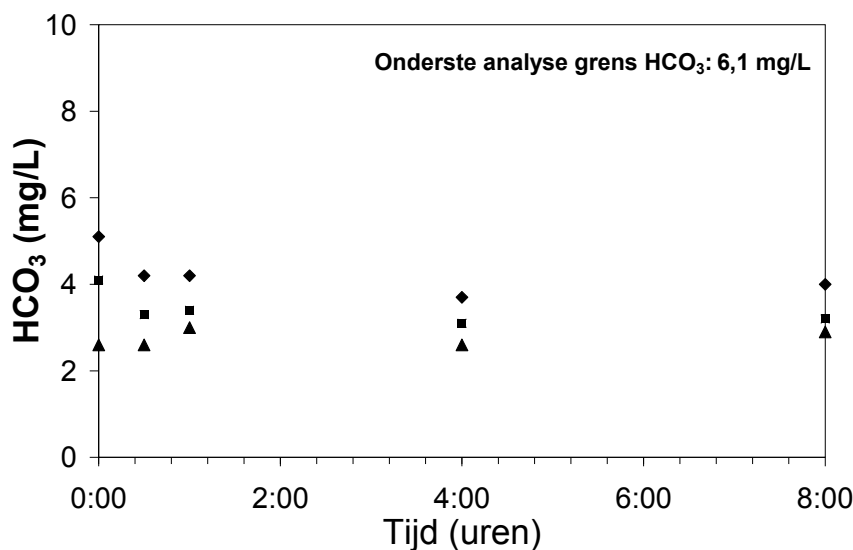
Aan het begin van de test is de TOC concentratie in het permeaat 63 mg C/L . De TOC concentratie neemt binnen een half uur af tot $0,32 \text{ mg C/L}$. Na 2 uur is de TOC lager dan de onderste analysegrens van de TOC meting ($0,2 \text{ mg C/L}$). Maar in alle gevallen, zelfs na 8 uur is de TOC concentratie in het permeaat hoger ($0,068 \text{ mg C/L}$) dan in de voeding ($0,019 \text{ mg C/L}$). Tijdens de 4 uur durende testen (zie bijlage III) wordt hetzelfde waargenomen.

De parallel tussen de permeabiliteit- en de conductiviteitdaling zoals waargenomen bij de MTA testen wordt niet bevestigd door de testen met het 2540 element. Waar tijdens de MTA testen de daling in permeabiliteit overeenkwam met de daling van de conductiviteit in het permeaat, is bij de testen met de 2540 elementen het omgekeerde het geval. In het begin (tijdens de eerste 10 minuten) neemt de permeabiliteit toe terwijl de conductiviteit afneemt. Na 10 minuten stabiliseert de permeabiliteit zich terwijl de conductiviteit en ook de TOC concentratie in het permeaat afneemt. De toenemende trend van de permeabiliteit aan het begin van de uitspoeling wordt waarschijnlijk veroorzaakt doordat meer poriën van het membraan beschikbaar komen na het uitspoelen van de bewaarvloeistof in het element. Kijkend naar de resultaten van de testen met 2540 elementen lijkt het erop dat het uitspoelen van de membraanelementen geen permeabiliteitsdaling tot gevolg heeft, echter eerder een permeabiliteitsstijging.

Het lijkt erop dat er na 8 uur nog steeds stoffen van het membraan afkomen. Om de exacte aard van deze stoffen aan te tonen zijn andere analyse technieken nodig dan de in dit onderzoek toegepaste analyses (pH, conductiviteit, TOC). Uit literatuuronderzoek blijkt de bewaarvloeistof te bestaan uit een combinatie van natriumbisulfiet en glycerol, wat de hoge gemeten conductiviteit en TOC waarden in het permeaat kan verklaren (Whu et al, 2000). Gezien het feit dat de TOC concentratie onder de onderste analyse grens lag aan het einde van de test is er besloten om gedurende de vervolgtesten eerst 8 uur te spoelen met RO permeaat alvorens te starten met de werkelijke test.

Tijdens de testen waarbij de verandering van lading op het membraan en de invloed van covalente verbindingen met stoffen in het voedingswater werd onderzocht is er ook gestart met het uitspoelen van de bewaarvloeistof gedurende 8 uur. De resultaten van de metingen tijdens de uitspoelperiode van deze testen waren vergelijkbaar met de resultaten van de hier gerapporteerde testen en zijn niet opgenomen in dit rapport. In de andere filtratietesten met membraanelementen is ook een permeabiliteitsstijging gevonden tijdens de eerste uren na opstart van een nieuw membraan.

Tijdens de uitspoelperiode van de testen waarbij de verandering van lading op het membraan en de invloed van covalente verbindingen met stoffen in het voedingswater werd onderzocht is ook het waterstofcarbonaat gehalte in de voeding, concentraat en permeaat geanalyseerd. De resultaten van de waterstofcarbonaat analyses was in alle gevallen vergelijkbaar. De resultaten van de waterstofcarbonaat analyses van de test van 5-11-2012, tijdens de spoelperiode voor de start van de test met Drinkwater Nieuwegein + 10 mM NaCl , zijn weergegeven in Figuur 5-5.



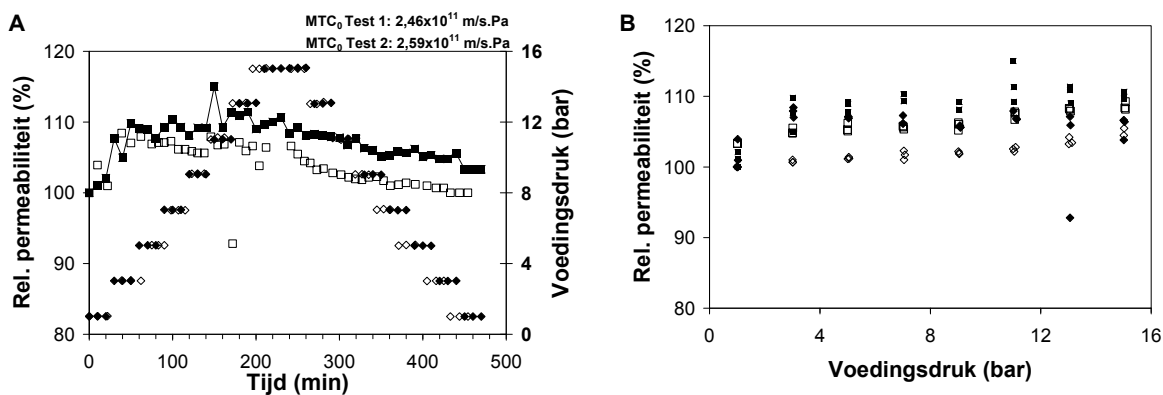
Figuur 5-5 Resultaten HCO_3^- metingen tijdens uitspoelen bewaarvloeistof membraan, (■) voeding, (◆) concentraat, (▲) permeaat

De waterstofcarbonaat gehalten zijn gedurende de uitspoelperiode in alle gevallen vergelijkbaar. In alle gevallen lagen de concentraties onder de voor de analyse bepaalde onderste analyse grens. Het uitspoelen van de bewaarvloeistof heeft geen invloed op het waterstofcarbonaat gehalte in de diverse stromen in het membraan.

5.2 Compactie

5.2.1 MTA

Tijdens de MTA testen waarbij de invloed van compactie op de permeabiliteitsdaling wordt bestudeerd is tijdens de eerste test gestart met een flux van $13 \text{ L/m}^2\cdot\text{uur}$ (voedingsdruk 1 bar). Daarna is de druk in stappen van 2 bar verhoogd tot 15 bar. De flux was $210 \text{ L/m}^2\cdot\text{uur}$ bij een voedingsdruk van 15 bar. Verder was de permeabiliteit aan het begin van de test $2,46 \cdot 10^{11} \text{ m/s.Pa}$. Gemiddeld was de permeabiliteit $2,64 \cdot 10^{11} \pm 0,07 \cdot 10^{11} \text{ m/s.Pa}$. Tijdens de tweede vergelijkbare test is er gestart bij een flux van $13 \text{ L/m}^2\cdot\text{uur}$ (voedingsdruk 1 bar). De flux was $215 \text{ L/m}^2\cdot\text{uur}$ bij een voedingsdruk van 15 bar. Verder was de permeabiliteit aan het begin van de test $2,59 \cdot 10^{11} \text{ m/s.Pa}$. Gemiddeld was de permeabiliteit $2,68 \cdot 10^{11} \pm 0,08 \cdot 10^{11} \text{ m/s.Pa}$. De relatieve permeabiliteitontwikkeling in de tijd en ten opzichte van de voedingsdruk zijn weergegeven in Figuur 5-6.



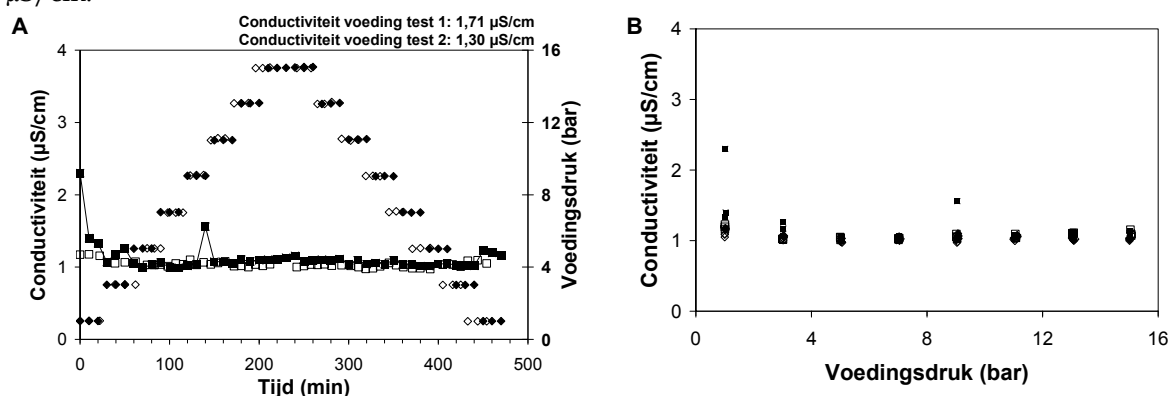
Figuur 5-6 Relatieve permeabiliteit ontwikkeling tijdens MTA compactie testen

- A (■) Relatieve permeabiliteit tijdens test 1, (□) Relatieve permeabiliteit tijdens test 2 (♦) voedingsdruk test 1, (◇) voedingsdruk test 2
 B (■) Relatieve permeabiliteit oplopende voedingsdruk test 1, (□) Relatieve permeabiliteit teruglopende voedingsdruk test 1, (♦) Relatieve permeabiliteit oplopende voedingsdruk test 2, (◇) Relatieve permeabiliteit teruglopende voedingsdruk test 2

Tijdens de eerste test neemt de relatieve permeabiliteit in het begin toe in de tijd en met de druk. Vanaf 5 bar voedingsdruk stabiliseert de permeabiliteit zich (bij $\pm 110\%$) om vervolgens vanaf een voedingdruk van 15 bar weer af te nemen tot 103% bij een voedingdruk van 1 bar. Ook tijdens de tweede test neemt de relatieve permeabiliteit in het begin toe. Vanaf 5 bar voedingsdruk stabiliseert zich de permeabiliteit ($\pm 107\%$) om vervolgens vanaf een voedingdruk van 15 bar weer af te nemen tot 100% bij een voedingdruk van 1 bar.

Wordt de relatieve permeabiliteit tegen de voedingdruk uitgezet (Figuur 5-6B) dan lijkt de relatieve permeabiliteit vanaf een voedingdruk van 3 bar constant, met uitzondering van de relatieve permeabiliteit bij de voedingdruk (oplopende voedingsdruk) van 11 bar tijdens test 1. De relatieve permeabiliteit, met uitzondering van de permeabiliteit bij een voedingdruk van 1 bar, is lager voor vergelijkbare voedingsdrukken tijdens het gedeelte van de test waarbij de voedingdruk in stappen wordt verlaagd.

De resultaten van de permeaatconductiviteit metingen worden vergegeven in Figuur 5-7. De gemiddelde conductiviteit van het permeaat gedurende test 1 was $1,12 \pm 0,20 \mu\text{S/cm}$ en gedurende test 2 $1,04 \pm 0,05 \mu\text{S/cm}$.



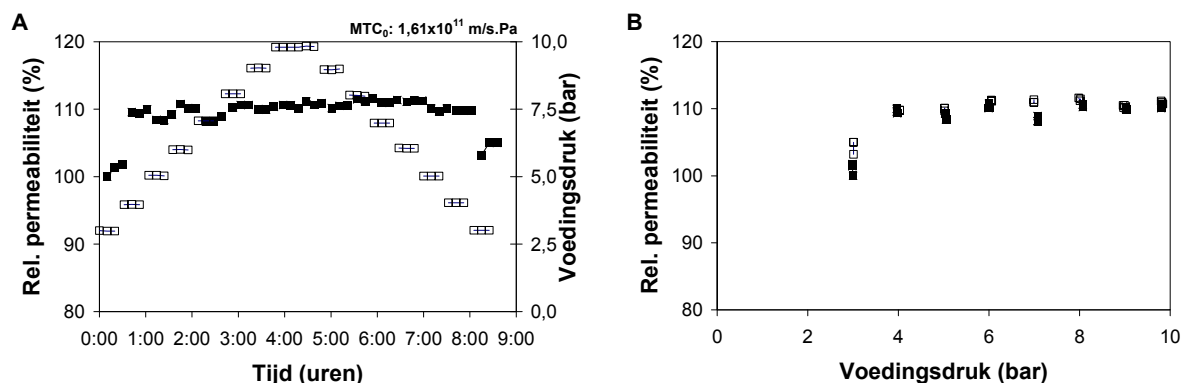
Figuur 5-7 Conductiviteit ontwikkeling tijdens MTA compactie testen

- A (■) conductiviteit test 1, (□) conductiviteit test 2 (♦) voedingsdruk test 1, (◇) voedingsdruk test 2
 B (■) conductiviteit oplopende voedingsdruk test 1, (□) conductiviteit teruglopende voedingsdruk test 1, (♦) conductiviteit oplopende voedingsdruk test 2, (◇) conductiviteit teruglopende voedingsdruk test 2

Met uitzondering van de conductiviteit aan het begin van test 1 kan worden gesteld dat de conductiviteit in alle gevallen gelijk is. De hogere conductiviteit aan het begin van de test zou erop kunnen duiden dat er nog een kleine hoeveelheid bewaarvloeistof op het membraan aanwezig was. Verhoging van de voedingsdruk heeft geen invloed op de conductiviteit. Tijdens de compactietesten met de MTA wordt er geen noemenswaardige permeabiliteit- of conductiviteitdaling gemeten.

5.2.2 2540 membraanelementen

Tijdens de compactie test met een 2540 element is gestart bij een flux van $22 \text{ L/m}^2\cdot\text{uur}$ (voedingsdruk 3 bar). Tijdens dit experiment neemt de relatieve permeabiliteit toe als gevolg van uitspoeling van bewaarvloeistof uit het membraan. Hierna is de druk in stappen van 1 bar verhoogd tot 10 bar. De flux was $79 \text{ L/m}^2\cdot\text{uur}$ bij een voedingdruk van 10 bar. Verder was de permeabiliteit aan het begin van de test $1,61 \cdot 10^{11} \text{ m/s.Pa}$. Gemiddeld was de permeabiliteit $1,76 \cdot 10^{11} \pm 0,04 \cdot 10^{11} \text{ m/s.Pa}$. De relatieve permeabiliteitsontwikkeling ten opzichte van de voedingsdruk is weergegeven in Figuur 5-8.



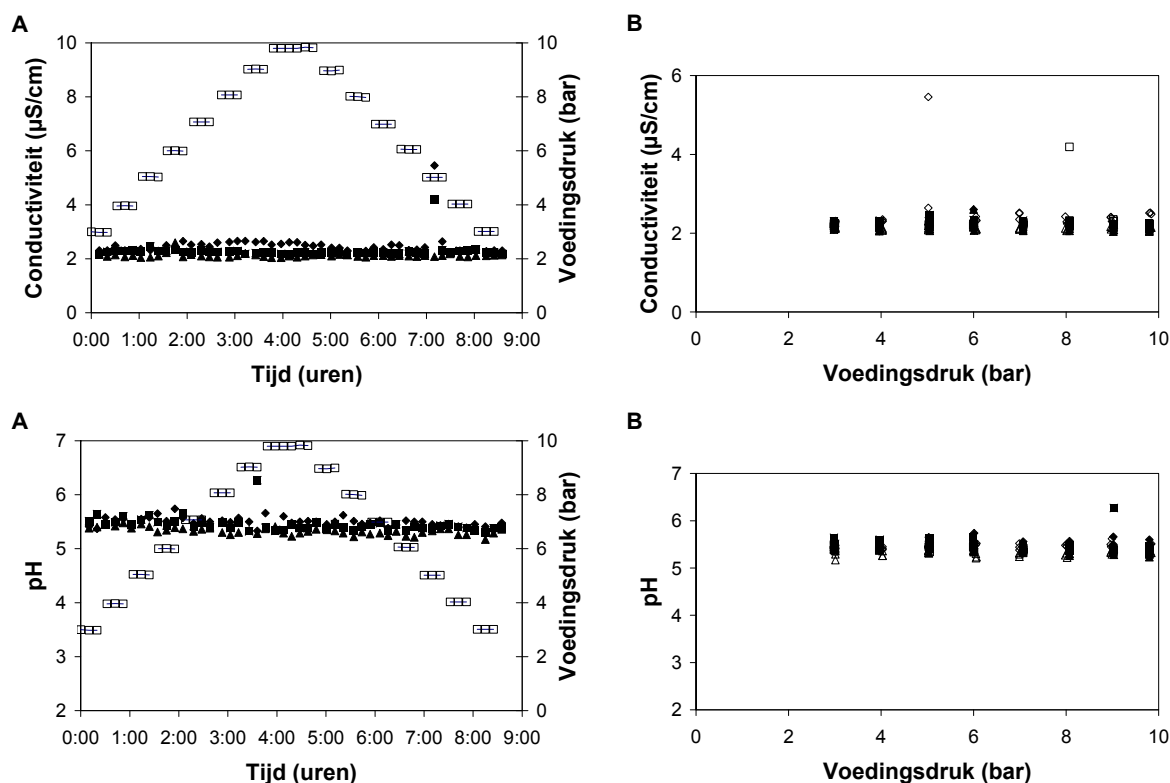
Figuur 5-8 Relatieve permeabiliteit ontwikkeling tijdens compactie testen met 2540 element

A (■) Relatieve permeabiliteit (□) voedingsdruk

B (■) Relatieve permeabiliteit oplopende voedingsdruk, (□) Relatieve permeabiliteit teruglopende voedingsdruk

Net als tijdens de MTA testen neemt de relatieve permeabiliteit in het begin toe om vervolgens vanaf een voedingsdruk van 5 bar te stabiliseren (permeabiliteit $\pm 110\%$). De tendens waargenomen tijdens de MTA testen waarbij de permeabiliteit daalt bij afname van de voedingsdruk wordt niet waargenomen tijdens de test met het 2540 element. De relatieve permeabiliteit vanaf een voedingsdruk van 5 bar lijkt vergelijkbaar voor de verschillende voedingsdrukken die zijn getest (Figuur 5-8).

De resultaten van de conductiviteit en pH metingen worden vergegeven in Figuur 5-9.



Figuur 5-9 Conductiviteit en pH ontwikkeling tijdens compactie testen met 2540 element

A (■)voeding, (♦) concentraat, (▲) permeaat, (□)voedingsdruk

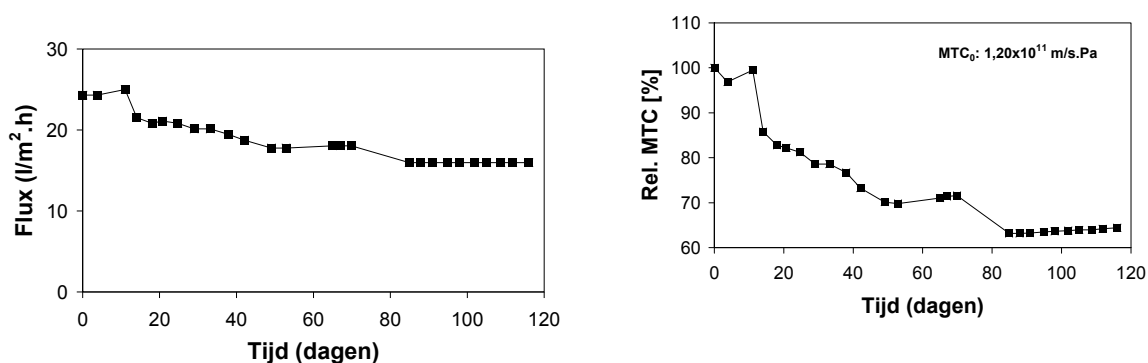
B (■)conductiviteit, pH oplopende voedingsdruk voeding, (□)conductiviteit, pH teruglopende voedingsdruk voeding, (♦)conductiviteit, pH oplopende voedingsdruk concentraat, (◇)conductiviteit, pH teruglopende voedingsdruk concentraat, (▲)conductiviteit, pH oplopende voedingsdruk permeaat, (Δ)conductiviteit, pH teruglopende voedingsdruk permeaat

Zowel de conductiviteit als pH verandert niet bij toename van de voedingsdruk. Dit wordt veroorzaakt door het feit dat het geteste voedingswater RO permeaat is. In het RO permeaat bevinden zich nauwelijks stoffen die de conductiviteit en de pH beïnvloeden waardoor de verschillen relatief klein zullen zijn. De uitschieters die zijn gemeten tijdens de testen worden waarschijnlijk veroorzaakt door meeton nauwkeurigheden. Er is geen permeabiliteit- en conductiviteitdaling waargenomen bij drukvariatietesten als gevolg van eventuele membraancompactie. Aangezien het relatief korte duurtesten zijn geweest, blijft de vraag open of compactie wel een rol zou kunnen spelen op langere termijn. Eventuele lange duur membraancompactie wordt onderzocht in 5.2.3.

5.2.3 membraanelement (Evides)

Om de invloed van compactie op langere termijn te bestuderen is een 4040 membraan element gedurende 120 dagen gevoed met RO permeaat. Een uur na de opstart van de installatie zijn er conductiviteit monsters genomen van de voeding, concentraat en permeaatstroom. De conductiviteit was respectievelijk 4,68, 4,96 en 1,96 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Op basis van deze resultaten is geconcludeerd dat de bewaarvloei stof (vooral natriumbisulfiet) voor het grootste gedeelte is verwijderd uit het membraan. Vanaf dit tijdstip is er begonnen met het meten van de flux en de permeabiliteit van het membraan.

De fluxontwikkeling en de permeabiliteit tijdens de test zijn weergegeven in Figuur 5-10. Het concentraatdebiet was gedurende de gehele test constant (1680 L/uur). De voedingsdruk was aan het begin van de test 4,04 bar en aan het eind van de test 4,40 bar. De gemiddelde voedingsdruk was $4,33 \pm 0,08$ bar. Aan het begin van de test is de recovery 9,5 %, en neemt vanaf dag 11 af naar 6,3%.



Figuur 5-10 Fluxontwikkeling en relatieve permeabiliteit tijdens langdurige compactie test

Tijdens de test is er gestart met een flux van 25 L/m².uur. Gedurende de eerste 11 dagen verandert de flux nauwelijks. Tussen dag 11 en 14 is de flux sterk afgenomen tot 21 L/m².uur. Gedurende de volgende periode neemt de flux langzaam verder af tot 16 L/m².uur op dag 120. Vanaf dag 49 tot aan het eind van de test blijft de flux rond de 17 L/m².uur schommelen.

De permeabiliteit is aan het begin van de test $1,20 \cdot 10^{11}$ m/s.Pa. Aan het eind van de test was de permeabiliteit afgenomen tot $0,77 \cdot 10^{11} \pm 0,08 \cdot 10^{11}$ m/s.Pa. De relatieve permeabiliteitdaling in de tijd is weergegeven in Figuur 5-10. De relatieve permeabiliteitontwikkeling volgt de zelfde tendens als de fluxontwikkeling tijdens de test. Gedurende de eerste 11 dagen is de permeabiliteit stabiel. In de periode tussen dag 11 en 14 vindt er een sterke daling van de permeabiliteit plaats, waarvan de oorzaak niet was te achterhalen. De relatieve permeabiliteit op dag 14 is 86 %. Vanaf dag 14 tot en met dag 83 neemt de relatieve permeabiliteit verder af tot 65%. Om zich vervolgens vanaf dag 83 te stabiliseren. Het is mogelijk dat membraancompactie optreedt in het membraanelement gedurende de testperiode, aangezien membraanvervuiling niet voor de hand ligt vanwege de hoge kwaliteit van het voedingswater (demiwater). Er heeft echter geen vervuilingonderzoek plaatsgevonden, door bijvoorbeeld een autopsie uit te voeren op het element en de vervuilinglaag te analyseren. Meer onderzoek is nodig om uitsluitsel te krijgen over de permeabiliteitdaling.

5.3 Verandering van lading op het membraan

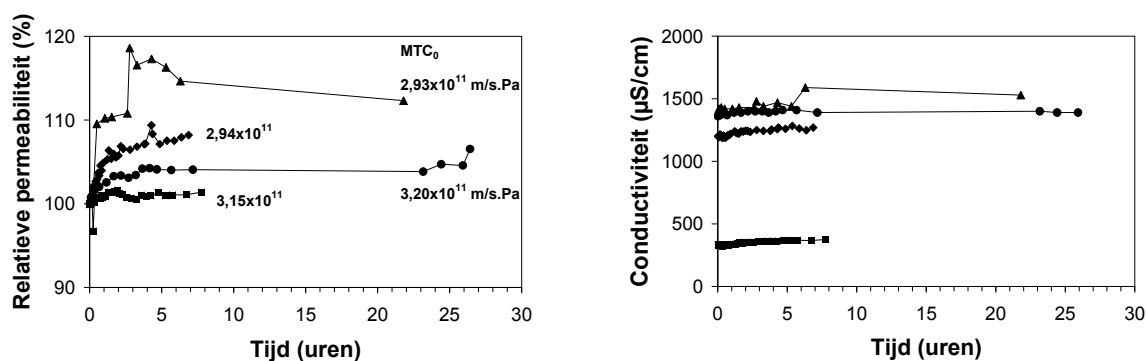
5.3.1 MTA

Nadat de invloed van de bewaervloeistof en compactie op de permeabiliteitsdaling zijn onderzocht, zijn zouten aan het voedingswater (demiwater) toegevoegd om de invloed van verandering van lading op het membraan op de permeabiliteitsdaling te bestuderen. Voor de MTA testen zijn oplossingen bereid in demiwater die 10 mM NaCl bevatten en 10 mM NaCl + 5 mM CaCl₂. De laatste oplossing is in drievoud getest. In Tabel 5-5 zijn de flux en permeabiliteit van het membraan aan het begin van de testen en de gemiddelde flux en permeabiliteit weergegeven.

Tabel 5-1 Flux en permeabiliteit tijdens MTA testen verandering van lading op het membraan

Voedingswater	Flux		permeabiliteit	
	T = 0	gemiddeld	T = 0	gemiddeld
	L/m ² .uur	L/m ² .uur	10 ¹¹ m/s.Pa	10 ¹¹ m/s.Pa
10 mM NaCl	159	161 ± 1	3,12	3,15 ± 0,03
10 mM NaCl + 5 mM CaCl ₂ A	142	150 ± 4	2,79	2,94 ± 0,07
10 mM NaCl + 5 mM CaCl ₂ B	136	150 ± 9	2,66	2,93 ± 0,18
10 mM NaCl + 5 mM CaCl ₂ C	158	163 ± 2	3,10	3,20 ± 0,05

De relatieve permeabiliteitsontwikkeling en de conductiviteit van het permeaat in de tijd zijn weergegeven in Figuur 5-11. De relatieve permeabiliteit blijft nagenoeg constant voor de 10 mM NaCl-oplossing gedurende de 8-uur durende filtratietest. De relatieve permeabiliteit van de 10 mM NaCl + 5 mM CaCl₂ oplossing neemt toe voor zowel de 8-uur en 24-uur durende filtratietesten. De relatieve permeabiliteit tijdens de 8-uur durende filtratietest neemt toe tot bijna 110% en lijkt nog niet gestabiliseerd. De in duplo uitgevoerde 24-uur filtratietesten laten een relatieve permeabiliteitsstijging zien van 104% en 115%. De reden voor de grote variatie is niet volledig duidelijk. Wel lijkt de relatieve permeabiliteit binnen 24 uur te zijn gestabiliseerd. Permeabiliteitsstijging wordt toegeschreven aan uitspoeling van bewaervloeistof uit het membraan (zie 5.1).



Figuur 5-11 Relatieve permeabiliteit en conductiviteit ontwikkeling tijdens MTA testen verandering van lading op het membraan, (■)10 mM NaCl, (◆)10 mM NaCl + 5 mM CaCl₂ A, (▲)10 mM NaCl + 5 mM CaCl₂ B, (●)10 mM NaCl + 5 mM CaCl₂ C

De permeaatconductiviteit is hoger voor de 10 mM NaCl + 5 mM CaCl₂ oplossing (1200-1500 µS/cm) ten opzichte van de permeaatconductiviteit voor 10 mM NaCl oplossing (400 µS/cm). De conductiviteit neemt toe tijdens de 8-uur filtratietesten en lijkt nog niet gestabiliseerd in deze periode. Voor de 24-uur filtratietesten lijkt de permeaatconductiviteit te zijn gestabiliseerd.

Vreemd genoeg zijn de verkregen permeabiliteit resultaten tegengesteld aan observaties in het gepubliceerde onderzoek van Mazzoni et al (2009). Een reden hiervoor zou het verschil in NF membraan kunnen zijn. Mazzoni et al (2009) maakten gebruik van commercieel beschikbaar keramische NF

membraan van Tami Industries (Nyons, Frankrijk). Een andere verklaring is dat de keramische NF membranen al uitgebreid zijn geconditioneerd, namelijk met een flux stabilisatie procedure gedurende 30 uur gevolgd door een schoonmaakprocedure met chemicaliën (zuren en basen). Experimenten met spiraalgewonden modules zijn uitgevoerd om uitsluitsel te krijgen over het permeabiliteit gedrag.

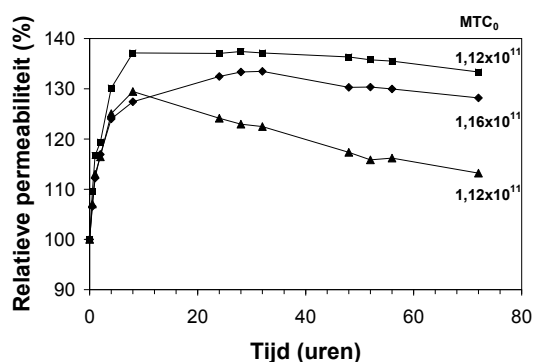
5.3.2 2540 membraanelementen

De volgende oplossingen zijn getest: (i) drinkwater Nieuwegein, (ii) drinkwater Nieuwegein + 10 mM NaCl en (iii) drinkwater Nieuwegein + 10 mM NaCl + 5 mM CaCl₂. De flux en permeabiliteit van het membraan aan het begin van de testen met drinkwater en de gemiddelde flux en permeabiliteit zijn weergegeven in Tabel 5-2. In bijlage IV zijn vergelijkbare experimenten beschreven met RO-permeaat water als oplosmiddel voor de te onderzoeken zouten.

Tabel 5-2 Flux en permeabiliteit tijdens testen verandering van lading op het membraan met 2540 elementen en drinkwater Nieuwegein

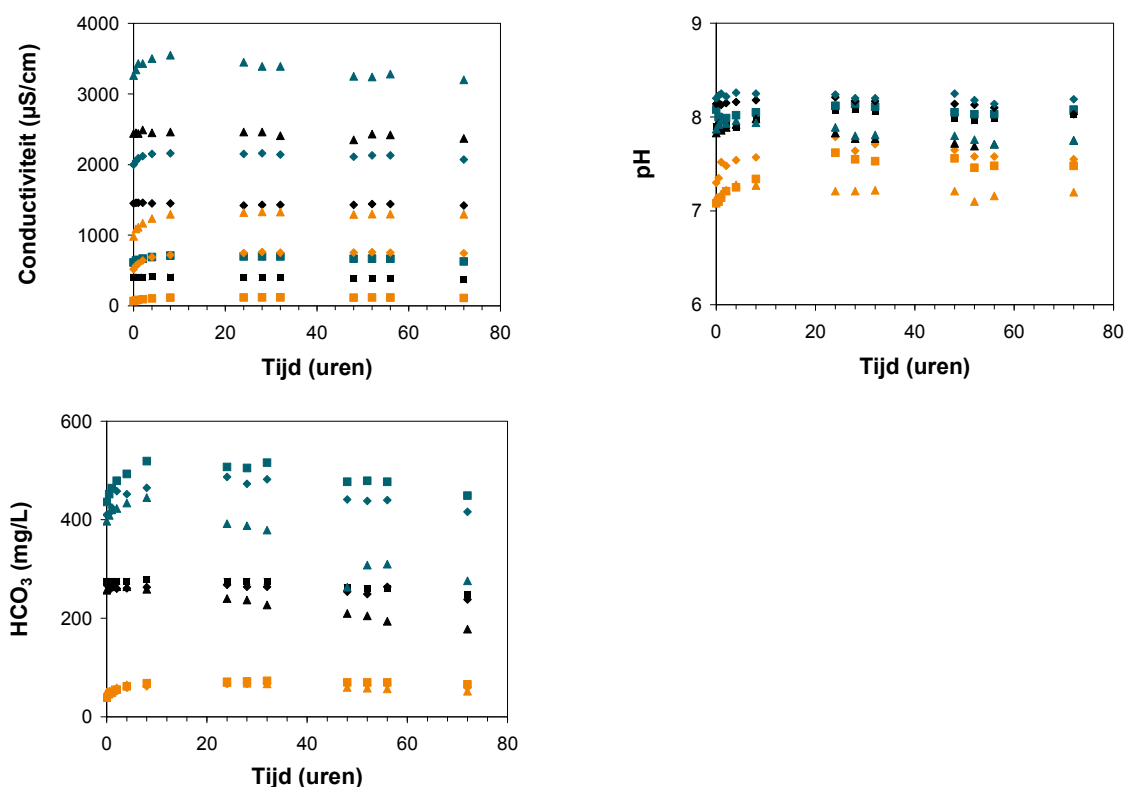
Voedingswater	Flux		permeabiliteit	
	T = 0	gemiddeld	T = 0	gemiddeld
	L/m ² .uur	L/m ² .uur	10 ¹¹ m/s.Pa	10 ¹¹ m/s.Pa
Drinkwater Nieuwegein	56	72 ± 7	1,12	1,44 ± 0,14
Drinkwater Nieuwegein + 10 mM NaCl	58	69 ± 6	1,12	1,43 ± 0,13
Drinkwater Nieuwegein + 10 mM NaCl + 5 mM CaCl ₂	54	64 ± 5	1,09	1,31 ± 0,09

De relatieve permeabiliteitontwikkeling in de tijd tijdens de testen met Nieuwegeins drinkwater zijn weergegeven in Figuur 5-12. Voor alle oplossingen is waargenomen dat de relatieve permeabiliteit stijgt gedurende de eerste 10 uur van de filtratietest. Voor drinkwater en voor drinkwater met 10mM NaCl lijkt een relatief stabiele waarde bereikt voor de relatieve permeabiliteit op respectievelijk 135% en 130%, hoewel de relatieve permeabiliteit gedurende de laatste uren van de filtratietest enigszins daalt met enkele procenten. Voor drinkwater met 10 mM NaCl + 5 mM CaCl₂ wordt na de eerste 10 uur een optimum bereikt in de relatieve permeabiliteit van 130%, waarna deze parameter sterk afneemt naar 110% na 70 uur filtratie. Het lijkt erop dat twee effecten een rol spelen bij de verandering in de relatieve permeabiliteit, één effect dat resulteert in een verhoging van de permeabiliteit door uitspoeling van bewaarvloeistof (zie 5.1) en een ander effect dat resulteert in een verlaging van de permeabiliteit mogelijk het effect van lading zoals gevonden in de literatuur (Mazzoni et al, 2009). Deze verlaging in de permeabiliteit voor de 10 mM NaCl + 5 mM CaCl₂ oplossing is niet waargenomen in het MTA experiment. Hiervoor is vooralsnog geen verklaring gevonden.



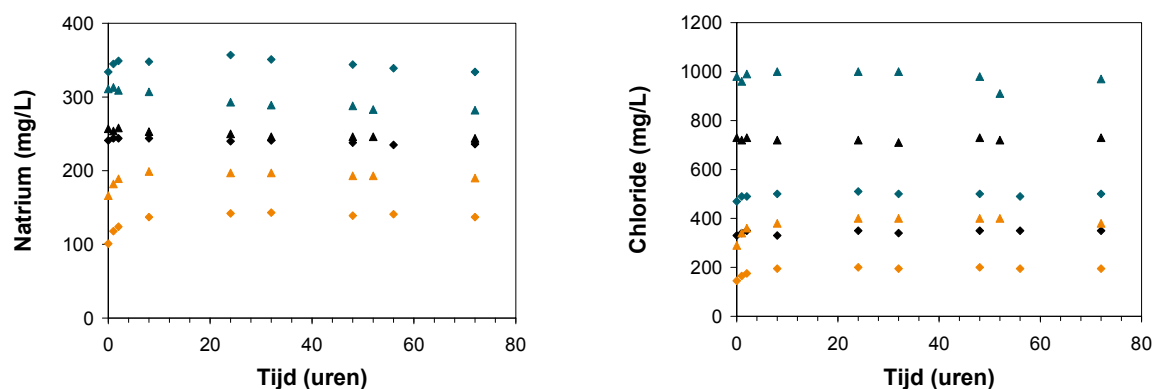
Figuur 5-12 Relatieve permeabiliteit tijdens testen verandering van lading op het membraan met 2540 elementen en drinkwater Nieuwegein, (■)drinkwater Nieuwegein, (◆)drinkwater Nieuwegein + 10 mM NaCl, (▲)drinkwater Nieuwegein + 10 mM NaCl + 5 mM CaCl₂

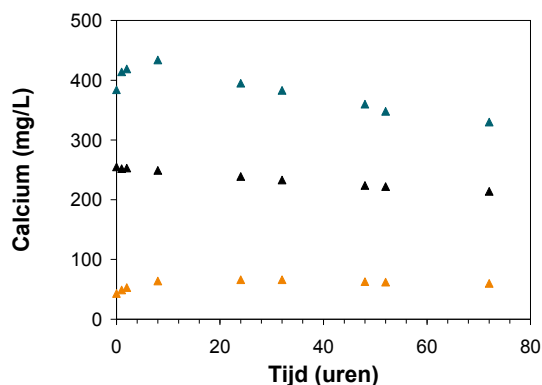
De conductiviteit, pH en het waterstofcarbonaat gehalten gedurende de testen met (i) drinkwater, (ii) drinkwater + 10 mM NaCl en (iii) drinkwater + 10 mM NaCl + 5 mM CaCl₂ zijn weergegeven in Figuur 5-13. Tijdens de eerste uren van alle filtratietesten nemen de conductiviteit, pH en het waterstofcarbonaat toe, vervolgens stabiliseren de parameters zich gedurende de rest van het experiment. Een uitzondering hierop is het experiment met drinkwater + 10 mM NaCl + 5 mM CaCl₂ waarbij de waterstofcarbonaat concentraties van de voeding, concentraat en permeaat dalen tijdens het experiment. Dit heeft waarschijnlijk te maken door CO₂-ontgassing door verschuiving van het kalk-koolzuurevenwicht door de aanwezigheid van calcium in het water. De permeaatconductiviteit is groter voor het water met 10 mM NaCl + 5 mM CaCl₂ (1200 µS/cm) ten opzichte van het water met alleen NaCl (800 µS/cm), wat overeenkomt met de MTA resultaten.



Figuur 5-13 Conductiviteit, pH en waterstofcarbonaat gehalte tijdens testen verandering van lading op het membraan met 2540 elementen en drinkwater Nieuwegein, (■)drinkwater Nieuwegein, (♦)drinkwater Nieuwegein + 10 mM NaCl, (▲)drinkwater Nieuwegein + 10 mM NaCl + 5 mM CaCl₂; ■ = voeding, ■ = concentraat, ■ = permeaat

Tijdens de testen met Nieuwegeins drinkwater is op gezette tijden het natrium, calcium en chloride gehalte gemeten van de voeding, concentraat en permeaat in de oplossingen die NaCl of CaCl₂ bevatten. De resultaten zijn weergegeven in Figuur 5-14.





Figuur 5-14 Natrium, chloride en calcium gehalte tijdens testen verandering van lading op het membraan met 2540 elementen en drinkwater Nieuwegein, (■)drinkwater Nieuwegein, (◆)drinkwater Nieuwegein + 10 mM NaCl, (▲)drinkwater Nieuwegein + 10 mM NaCl + 5 mM CaCl₂;
■ = voeding, ■ = concentraat, ■ = permeaat

Op basis van de resultaten weergegeven Figuur 5-14 zijn de gemiddelde concentraties (periode tussen 8 en 72 uur) natrium, calcium en chloride van de verschillende stromen berekend. Vervolgens is hieruit de retentie bepaald. De resultaten van de berekeningen zijn weergegeven in Tabel 5-3.

Tabel 5-3 Gemiddelde retentie en passage van conductiviteit, waterstofcarbonaat, natrium, calcium en chloride tijdens testen verandering van lading op het membraan met 2540 elementen en drinkwater Nieuwegein

Voedingswater	Parameter	Retentie	Passage
		%	%
Drinkwater	Conductiviteit	74	26
	HCO ₃	77	23
10 mM NaCl	Conductiviteit	48	52
	HCO ₃	75	25
	Na	42	58
	Cl	43	57
10 mM NaCl + 5 mM CaCl ₂	Conductiviteit	46	54
	HCO ₃	71	29
	Na	21	79
	Cl	46	54
	Ca	72	28

Retentie waarden ten opzichte van de conductiviteit zijn het hoogst voor drinkwater, terwijl de retenties voor 10 mM NaCl oplossing en de 10 mM NaCl + 5 mM CaCl₂ oplossing vergelijkbaar zijn. Natrium retentie passage is het hoogst voor de 10 mM NaCl + 5 mM CaCl₂ oplossing ten gevolge van elektroneutraliteit door de aanwezigheid van calcium. De waterstofcarbonaat en chloride retentiewaarden zijn gelijk voor de drie testen.

5.4 Invloed covalente verbindingen met stoffen in het voedingswater

5.4.1 MTA

Tenslotte is de invloed van covalente verbindingen met stoffen in het voedingswater op de permeabiliteitsdaling onderzocht. Aan het voedingswater zijn naast zouten ook humuszuren toegevoegd. Op deze manier is de invloed van covalente verbindingen met stoffen in het voedingswater bestudeerd. Tijdens de MTA testen is er een oplossing bereid in demiwater die 10 mM NaCl + 5 mM CaCl₂ + 5 mg/l humuszuur bevat. Het voedingswater is geanalyseerd en bevat 0,46 mg C/L TOC.

Het aanwezige humuszuur is tijdens de eerste test niet volledig opgelost en deels tegengehouden door het 1 µm filter dat zich aan de voedingszijde van het membraan bevond. Een tweede oplossing met 10 mM NaCl + 5 mM CaCl₂ + 10 mg/l Humuszuur is vervolgens bereid. Tijdens de test met de tweede

oplossing is gedurende de gehele test de NPOC concentratie in de voeding gemeten. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 5-4, waaruit blijkt dat de NPOC concentratie daalt. Uit deze resultaten blijkt dat de humuszuren tijdens het tweede experiment wederom niet volledig zijn opgelost.

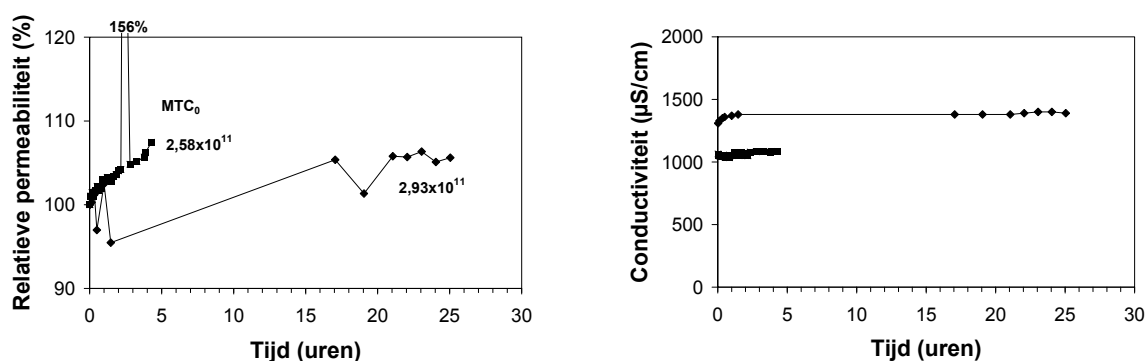
Tijd	NPOC
min	mg C/L
6	0,56
32	0,36
62	0,34
86	0,33
1020	0,23
1200	0,28
Blanco (milliQ in monsterfles)	0,13

In Tabel 5-5 zijn de flux en permeabiliteit van het membraan aan het begin van de testen en de gemiddelde flux en permeabiliteit weergegeven.

Tabel 5-5 Flux en permeabiliteit tijdens MTA testen invloed covalente verbindingen met stoffen in het voedingswater

Voedingswater	Flux		permeabiliteit	
	T = 0	gemiddeld	T = 0	gemiddeld
	L/m ² .uur	L/m ² .uur	10 ¹¹ m/s.Pa	10 ¹¹ m/s.Pa
10 mM NaCl + 5 mM CaCl ₂ + 5 mg/l Humuszuur	126	132 ± 13	2,45	2,58 ± 0,26
10 mM NaCl + 5 mM CaCl ₂ + 10 mg/l Humuszuur	145	149 ± 5	2,86	2,93 ± 0,10

De relatieve permeabiliteitsontwikkeling van het permeaat in de tijd tijdens de MTA testen is weergegeven in Figuur 5-15. Hieruit blijkt dat voor de twee experimenten de relatieve permeabiliteit toeneemt in de tijd. Tijdens het eerste experiment neemt de relatieve permeabiliteit toe tot 108% binnen 6 uur filtratie. Tijdens het tweede experiment is de toename minder snel, en neemt de relatieve permeabiliteit toe tot 108% gedurende 25 uur. De toename van de relatieve permeabiliteit kan worden verklaard door uitspoeling van bewaarvloeistof aangezien de stijging plaatsvindt binnen de eerste uren van de filtratietesten (zie 5.1). De permeaatconductiviteit is stabiel in de tijd en ligt tussen 1000-1400 µS/cm voor de beide experimenten.



Figuur 5-15 Relatieve permeabiliteit en conductiviteit ontwikkeling tijdens MTA testen verandering van lading op het membraan, (■) 10 mM NaCl + 5 mM CaCl₂ + 5 mg/l Humuszuur, (◆) 10 mM NaCl + 5 mM CaCl₂ + 10 mg/l Humuszuur

5.4.2 2540 element

Tijdens de test met de 2540 elementen waarbij de invloed van covalente verbindingen met stoffen in het voedingswater op de permeabiliteitsdaling zijn onderzocht, zijn aan het voedingswater naast zouten ook humuszuur toegevoegd. Op deze manier is de invloed van covalente verbindingen met stoffen in het voedingswater bestudeerd. Tijdens de test is er een oplossing bereid in drinkwater die 10 mM NaCl + 5 mM CaCl₂ + 10 mg/l Humuszuur bevat.

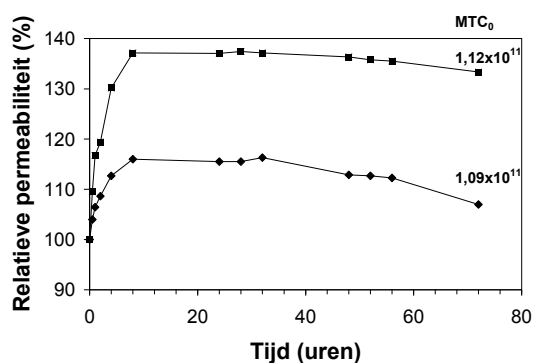
De initiële en gemiddelde flux en permeabiliteit van het membraan met drinkwater zijn weergegeven in Tabel 5-6. Hierin staan ook de resultaten van de filtratietest met alleen drinkwater vermeld als referentie.

Tabel 5-6 Flux en permeabiliteit tijdens test invloed covalente verbindingen met stoffen in het voedingswater met 2540 elementen en drinkwater Nieuwegein

Voedingswater	Flux		permeabiliteit	
	T = 0	gemiddeld	T = 0	gemiddeld
	L/m ² .uur	L/m ² .uur	10 ¹¹ m/s.Pa	10 ¹¹ m/s.Pa
Drinkwater Nieuwegein	56	72 ± 7	1,12	1,44 ± 0,14
Drinkwater Nieuwegein + 10 mM NaCl + 5 mM CaCl ₂ + 10 mg/l Humuszuur	53	60 ± 3	1,09	1,21 ± 0,06

De relatieve permeabiliteitontwikkeling van het permeaat in de tijd tijdens de test met 2540 elementen is weergegeven in Figuur 5-16. Tijdens de eerste uren van het experiment neemt de permeabiliteit toe in de tijd. Voor de filtratietest met drinkwater is de toename 138% ten opzichte van 115% voor de filtratietest met drinkwater met 10 mM NaCl, 5 mM CaCl₂ en 10 mg/l humuszuur tijdens de eerste uren van de test. Dit wordt weer toegeschreven aan het effect van uitspoeling van bewaarvloeistof.

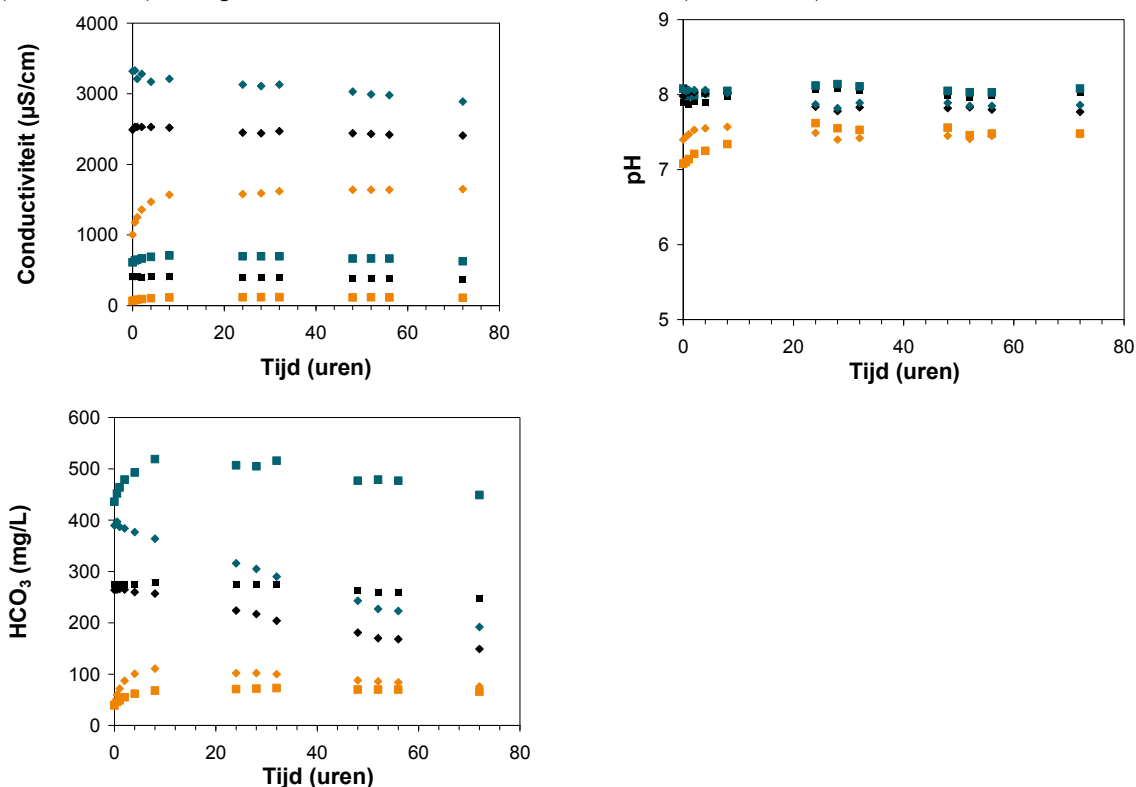
Na ongeveer 8-10 uur stabiliseert de relatieve permeabiliteit zich, en begint uiteindelijk te dalen tot 130% (drinkwater) en 105% (drinkwater, zouten en humuszuur). Deze daling is te wijten aan covalente bindingen van humuszuren eventueel in combinatie met calcium voor het drinkwater met 10 mM NaCl, 5 mM CaCl₂ en 10 mg/l humuszuur. De afname van de relatieve permeabiliteit voor de filtratietest met drinkwater is toe te schrijven aan ladingseffecten van zouten in het drinkwater (zie 0).



Figuur 5-16 Relatieve permeabiliteit tijdens testen invloed covalente verbindingen met stoffen in het voedingswater met 2540 elementen en drinkwater Nieuwegein, (■)drinkwater Nieuwegein, (♦)drinkwater Nieuwegein + 10 mM NaCl + 5 mM CaCl₂ + 10 mg/L humuszuur

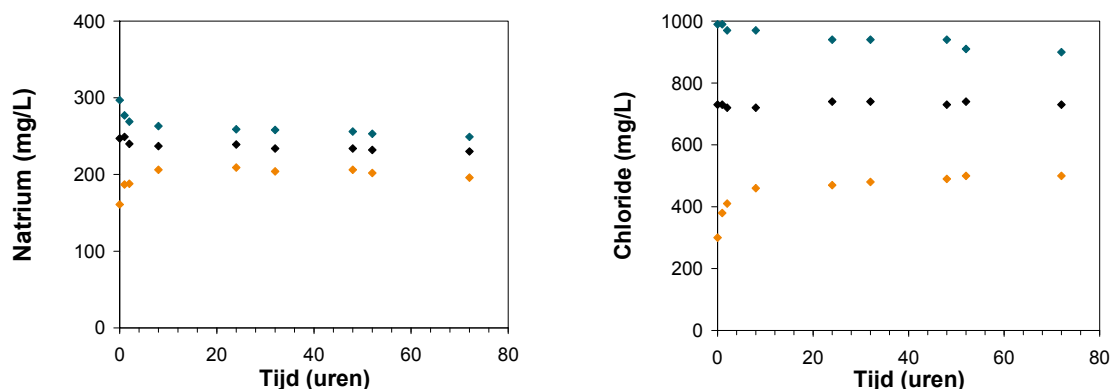
De conductiviteit, pH en het waterstofcarbonaat gehalten gedurende de testen met (i) drinkwater en (ii) drinkwater met zouten en humszuren zijn weergegeven in Figuur 5-17. Tijdens de eerste uren van beide filtratietesten nemen de conductiviteit, pH en het waterstofcarbonaat concentratie toe, vervolgens stabiliseren de parameters zich gedurende de rest van het experiment. Een uitzondering hierop is het experiment met drinkwater, zouten en humuszuur waarbij de waterstofcarbonaat concentraties van vooral de voeding en het concentraat sterk dalen tijdens het experiment. Dit heeft te maken door CO₂-ontgassing door verschuiving van het kalk-koolzuurevenwicht door de aanwezigheid van calcium en

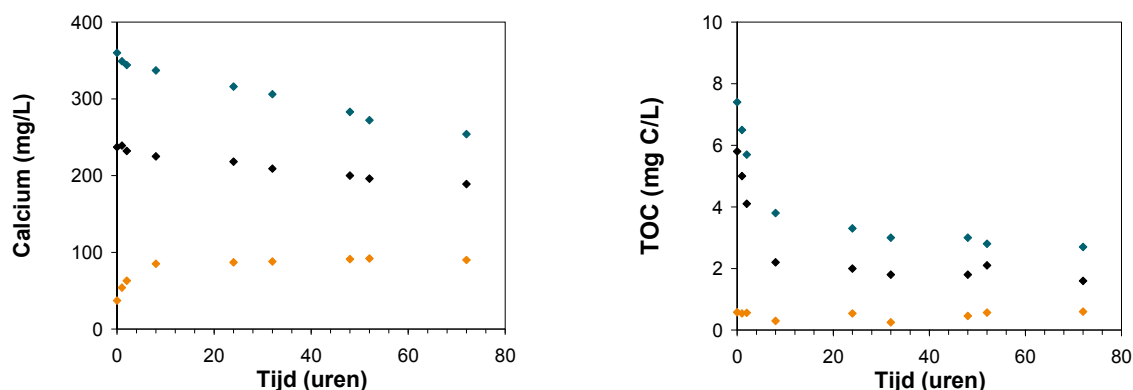
bicarbonaat in het water. De permeaatconductiviteit is groter voor het water met zouten en humuszuur (1700 $\mu\text{S}/\text{cm}$) ten opzichte van het water met alleen NaCl (300 $\mu\text{S}/\text{cm}$).



Figuur 5-17 Conductiviteit, pH en waterstofcarbonaat gehalte tijdens testen invloed covalente verbindingen met stoffen in het voedingswater met 2540 elementen en drinkwater Nieuwegein, (■)drinkwater Nieuwegein, (◆)drinkwater Nieuwegein + 10 mM NaCl + 5 mM CaCl_2 + 10 mg/L humuszuur; ■ = voeding, ■ = concentraat, ■ = permeaat

De resultaten van de natrium, calcium, chloride en TOC analyses zijn weergegeven in Figuur 5-18. Na de eerste uren blijven de natrium en chloride concentraties constant voor de voeding, permeaat en concentraatstromen. De concentraties van calcium en organische stof gemeten als TOC in de voeding en het concentraat nemen af met de tijd. Dit heeft vermoedelijk te maken met calcium-NOM complexen die zich vormen en een laag gaan vormen op het membraanoppervlak. Dit fenomeen is zeer waarschijnlijk de oorzaak van de relatieve permeabiliteitsdaling zoals hierboven is besproken.





Figuur 5-18 Natrium, chloride, calcium en TOC gehalte tijdens testen invloed covalente verbindingen met stoffen in het voedingswater met 2540 elementen en drinkwater Nieuwegein, (■)drinkwater Nieuwegein, (◆)drinkwater Nieuwegein + 10 mM NaCl + 5 mM CaCl₂ + 10 mg/L humuszuur; ■ = voeding, ■ = concentraat, ■ = permeaat

Tevens is naast de analyses die zijn weergegeven in Figuur 5-18, het gehalte aan gesuspendeerde stoffen in het voedingswater (na 4 uur) gemeten. De concentratie aan gesuspendeerde stoffen was < 2,5 mg/l.

De gemiddelde concentraties (periode tussen 8 en 72 uur) van natrium, calcium, chloride en TOC van de verschillende stromen zijn berekend. Vervolgens is hieruit de retentie te bepalen. De resultaten van de berekeningen zijn weergegeven in Tabel 5-7.

Tabel 5-7 Gemiddelde retentie en passage van conductiviteit, waterstofcarbonaat, natrium, calcium, chloride en TOC tijdens testen invloed covalente verbindingen met stoffen in het voedingswater met 2540 elementen en drinkwater Nieuwegein

Voedingswater	Parameter	Retentie	Passage
		%	%
Drinkwater	Conductiviteit	74	26
	HCO ₃	77	23
10 mM NaCl + 5 mM CaCl ₂ + 10 mg humuszuur	Conductiviteit	34	66
	HCO ₃	52	48
	Na	13	87
	Cl	34	66
	Ca	57	53
	TOC ¹	76	24

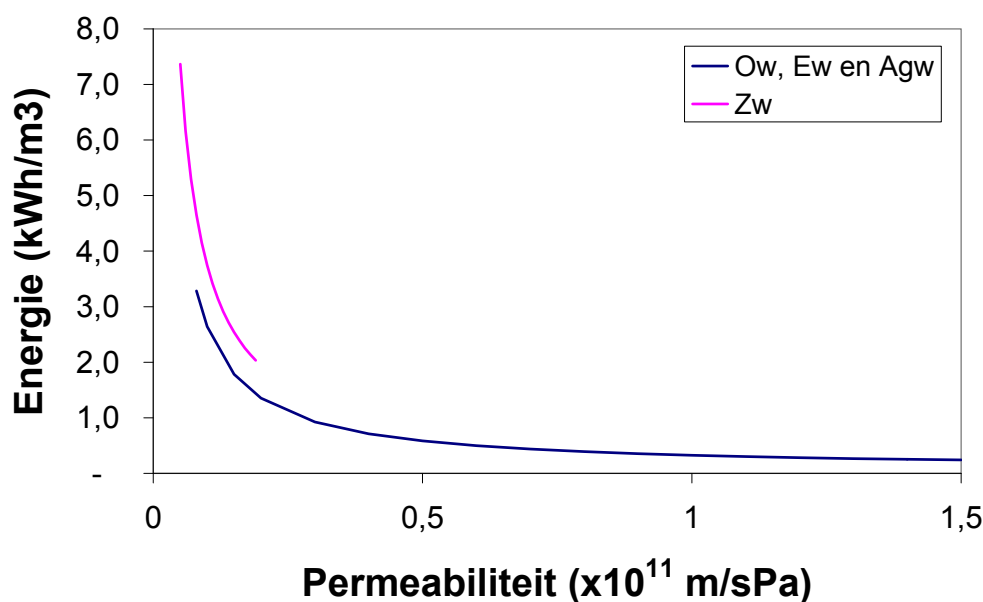
¹ TOC is gemeten als mg C/L.

De retentiewaarden van de conductiviteit en waterstofcarbonaat voor de filtratietest met drinkwater zijn aanzienlijk hoger dan de retentiewaarden met drinkwater, zouten en humuszuur. Ook de retentiewaarden voor natrium, chloride en calcium voor de filtratietest met humuszuur zijn significant lager dan voor de filtratietesten met alleen drinkwater en zouten (zie Tabel 5-3). Dit gedrag versterkt de hypothese dat er een (vervuiling)laag van humuszuren en calcium ontstaat op het membraan gedurende de filtratietest. De laag resulteert in een verhoogde concentratie van tegengehouden componenten aan het membraanoppervlak, welke zal leiden in lagere retentiewaarden. De opgebouwde laag bestaande uit NOM-calcium complexen resulteert in een permeabiliteitsdaling en een verlaging van de retentie. Humuszuren gemeten als TOC wordt gemiddeld voor 76% tegengehouden.

6 Discussie

Permeabiliteitsdaling treedt op bij toepassing van membranen vooral bij oppervlaktewater, effluentwater en zeewater als voeding. De oorzaak van permeabiliteitsdaling is in veel gevallen toe te schrijven aan membraanvervuiling, en op basis van dit onderzoek ook aan gevolgen van (i) ladingsinteracties met elektrolyten in de voeding, (ii) mogelijk lange termijn membraancompactie gedrag bij relatief hoge drukken en (iii) covalente bindingen van organische stoffen uit het voedingswater (bijvoorbeeld NOM adsorptie). Het laatste mechanisme is feitelijk een membraanvervuilingsmechanisme.

Permeabiliteitsdaling heeft een grote impact op de toename van het energieverbruik in een membraaninstallatie. Een permeabiliteitsdaling van 25% zal bijvoorbeeld resulteren in een toename van het energieverbruik van ongeveer 30% voor een gemiddelde membraaninstallatie (zie figuur 2-7).



Figuur 6-1 Indicatieve energieconsumptie van een NF/RO-installatie in functie van de permeabiliteit voor oppervlaktewater (ow), effluentwater (ew), anaeroob grondwater (agw) en zeewater (zw) als voeding. Flux is 20 L/m².uur en recovery is 75% voor Ow, Ew en Agw. Flux is 15 L/m².uur en recovery is 40% voor Zw.

De permeabiliteit van NF/RO-installaties met oppervlakte-, effluent-, en anaeroob grondwater als voeding worden bedreven bij een permeabiliteit van $0,5$ - $1,5 \times 10^{11}$ m/s.Pa waaruit een indicatieve energieconsumptie kan worden berekend van < 1 kWh/m³. Deze installaties worden bedreven bij een flux van ongeveer 20 L/m².uur en een recovery van 75%. Bij een daling van de permeabiliteit neemt de energieconsumptie exponentieel toe (zie Figuur 6-1). Een halvering van de permeabiliteit (van $0,5 \times 10^{11}$ m/s.Pa naar $0,25 \times 10^{11}$ m/s.Pa) zal leiden tot een toename van de energieconsumptie van 88%.

Bij zeewater ontsoutingsinstallaties met RO ligt de permeabiliteit aanzienlijk lager rond de $0,1 \times 10^{11}$ m/s.Pa, gekoppeld met een lagere recovery van 30-40% en een lagere flux van 15 L/m².uur, betekent dit een hogere indicatieve energieconsumptie van 3-5 kWh/m³ (zonder energie terugwinning). Een daling van de permeabiliteit voor een zeewaterinstallatie heeft een grote impact op de indicatieve energieconsumptie. Een rekenvoorbeeld wijst uit dat een permeabiliteitsdaling van 50% (van 1×10^{12} m/s.Pa naar $0,5 \times 10^{12}$ m/s.Pa) resulteert in een stijging in de energieconsumptie van 97%.

Uit het bovenstaande blijkt duidelijk dat permeabiliteitsdaling sterk is gekoppeld aan energieconsumptie van NF/RO-installaties. Het voorkomen van permeabiliteitsdaling is daarom een belangrijke doelstelling bij het beheren van NF/RO-installaties ter voorkoming van energie/kostenverlies. In eerste installatie wordt permeabiliteitsdaling veroorzaakt door membraanvervuiling, zoals biofouling, scaling en colloïdale vervuiling. Er zijn veel succesvolle en minder succesvolle strategieën beschikbaar voor het

beheersen van membraanvervuiling gericht op voorbehandeling, membraanselectie, procesontwerp, bedrijfsvoering, membraanreiniging, enzovoort. Membraanvervuiling en de beheersing ervan vallen echter buiten het bestek van dit onderzoek. Naast membraanvervuiling kan permeabiliteitsdaling ook veroorzaakt worden door (i) membraancompactie, (ii) aanwezigheid van elektrolyten en (iii) covalente bindingen door aanwezigheid van organische verbindingen in het voedingswater.

Membraancompactie kan een rol spelen bij het toepassen van NF/RO-membranen en speelt bij hogere drukken een grotere rol. Dit blijkt onder meer uit de literatuurstudie in hoofdstuk 3, echter niet uit korte termijnstudies van < 8 uur uitgevoerd in het laboratorium (3.1). Tijdens proefinstallatieonderzoek bij Evides is mogelijk membraancompactie waargenomen binnen de eerste dagen van de bedrijfsvoering. Membraancompactie kan worden beheerst door een goede membraanselectie, waarbij membranen worden geselecteerd die minder vervormen ten gevolge van het aanleggen van de voedingsdruk. Er kan gedacht worden aan membranen die zijn versterkt door anorganische nanomaterialen, zowel in de toplaag als in de steunlaag van de NF/RO-membranen. Er zijn momenteel veel ontwikkelingen gaande zowel bij membraanleveranciers als bij universiteiten en onderzoeksinstituten om nanomateriaal te combineren met traditionele polymeer NF/RO-membranen. Deze ontwikkelingen richten zich op de verbetering van de prestaties van het membraan, zoals permeabiliteit- en retentieverbetering. Resistentie tegen (korte en lange termijn) membraancompactie is echter ook een doelstelling voor de verbetering van de prestaties van nieuwe membranen.

De aanwezigheid van elektrolyten en organische verbindingen in voedingswater kunnen leiden tot permeabiliteitsverlies bij NF/RO-membranen. Zo blijkt uit dit rapport dat de rol van calcium tweeledig is bij permeabiliteitsdaling. De aanwezigheid van calcium in het voedingwater resulteert in een (covalente) interactie met zuurstofatomen aanwezig op het membraanoppervlak, en kan leiden tot een verlaging van de poriëngrootte. Indien hiernaast negatief geladen organische verbindingen aanwezig zijn (zoals humuszuren in NOM), zal calcium een brugfunctie vervullen tussen de verbindingen en het membraan. Dit zal leiden tot de vorming van een extra weerstand tegen stoftransport op het membraanoppervlak. Het beheersen van permeabiliteitsdaling ten gevolge van de aanwezigheid van elektrolyten en organische verbindingen kan door verwijdering van deze zaken in de voorzuivering. Zo kan calcium bijvoorbeeld worden verlaagd door een ontharding te plaatsen in de voorzuivering, of kan NOM verwijderd worden door een anionwisseling in de voorzuivering. Of de investeringen die gemoeid zijn bij het uitbreiden van de voorzuivering, de voordelen van het beheersen van permeabiliteitsdaling kunnen compenseren is natuurlijk de vraag. Het antwoord op deze vraag zal voor elke specifieke situatie anders zijn.

7 Conclusies en aanbevelingen

Uit de inventarisatiestudie blijkt dat permeabiliteitsdaling veelvuldig voorkomt bij de geïnventariseerde NF/RO-installaties in Nederland en Vlaanderen. In 12 van de 23 geïnventariseerde NF/RO-(deel)installaties is een permeabiliteitsdaling waargenomen van 10%-50% over een periode van 5½ jaar. Enkele uitschieters zijn de Farm Frites RO-installatie (VMW) met een permeabiliteitsdaling van 50% na 40 dagen, en de UPW-installatie (WMD) met een permeabiliteitsdaling van 47% na 250 dagen. Permeaatsdaling treedt vooral op bij installaties die oppervlaktewater, effluentwater en zeewater als voeding hebben.

Aangezien permeabiliteitsverlies vaak gepaard gaat met een toename in drukval ligt het voor de hand dat membraanvervuiling een belangrijke rol speelt. Het type membraanvervuiling dat optreedt is sterk locatiespecifiek en hangt vooral af van de waterkwaliteit en bedrijfsvoering. Membraanvervuiling is echter geen onderdeel geweest van dit onderzoek. Een deel van permeabiliteitsdaling is echter generiek en treedt op korte termijn op, en wordt veroorzaakt door (i) membraancompactie, (ii) membraanoppervlakteladingseffecten door elektrolyten in de voeding en (iii) covalente bindingen met organische stoffen in de voeding.

In 6 van de 23 geïnventariseerde NF/RO-(deel)installaties is een permeabiliteitsstijging waargenomen. Een permeabiliteitsstijging van 3-12% op korte termijn (minder dan 21 dagen) treedt op in de anaerobe NF/RO-installaties van Vitens. Deze permeabiliteitsstijging heeft te maken met het conditioneren van het membraan. Lange termijn permeabiliteitsstijging van 12-44% gedurende een looptijd van 3½-5½ jaar bij RO-installaties van Evides en WMD is verklaard door membraanslijtage als gevolg van periodiek chemisch reinigen met agressieve chemicaliën.

Het uitspoelen van bewaarvloeistof resulteert in een permeabiliteitsstijging en duurt typisch één tot enkele dagen, zoals is vastgesteld in laboratoriumonderzoek en uit inventarisatiegegevens van de NF/RO-installaties. De bewaarvloeistof bestaat meestal uit glycerine en natriumbisulfiet om te voorkomen dat membranen uitdrogen of voortijdig vervuilen. Het uitspoelen van zouten (natriumbisulfiet) gemeten als conductiviteit duurt minder dan 1 uur, terwijl het uitspoelen van organische stoffen (glycerine) gemeten als TOC enkele uren tot dagen kan duren.

Membraancompactie is het fysiek indrukken van de top- en steunlaag van het membraan en zal leiden tot permeabiliteitsdaling. Membraancompactie kan zowel een rol spelen op korte termijn (enkele dagen) en op lange termijn (enkele weken). Membraancompactie op korte termijn <8 uur is niet waargenomen in laboratoriumtesten met de MTA en met 2540-membraanelementen. Bij een proefinstallatietest bij Evides is mogelijk membraancompactie waargenomen tijdens de eerste week van de bedrijfsvoering. Uitsluitsel hierover is echter niet te geven.

De aanwezigheid van elektrolyten in voedingswater kunnen leiden tot permeabiliteitsverlies bij NF/RO-membranen. In laboratoriumtesten met 2540-membraanelementen is het effect van calcium op permeabiliteitsdaling waargenomen; een permeabiliteitsdaling van ongeveer 15% na drie dagen is gevonden in de filtratietest. Ook de aanwezigheid van natrium in het voedingswater resulteert in een geringe permeabiliteitsdaling. Uit de literatuur blijkt dat het aanwezige calcium in het voedingswater resulteert in een (covalente) interactie met zuurstofatomen in het polyamide membraanoppervlak, en leidt tot een verlaging van de poriëngrootte.

De aanwezigheid van sommige organische stoffen in voedingswater kunnen leiden tot permeabiliteitsverlies bij NF/RO-membranen als gevolg van covalente bindingen tussen de verbindingen en het membraanoppervlak. Aanwezig calcium zal dit effect versterken als gevolg van een brugfunctie van calcium tussen (sommige) organische stoffen en het membraanoppervlak. In laboratoriumtesten met 2540-membraanelementen is het effect van NOM in combinatie met calcium op permeabiliteitsdaling waargenomen; ten opzichte van de referentie worden minder hoge permeabiliteit waarden bereikt en neemt de permeabiliteit sterker af.

Permeabiliteitsdaling heeft een grote impact op de toename van het energieverbruik in een membraaninstallatie. Een permeabiliteitsdaling van 50% kan leiden tot een toename in het energieverbruik van 80-90%. Het voorkomen (of beheersen) van permeabiliteitsdaling is daarom een belangrijke doelstelling bij het beheren van NF/RO-installaties ter voorkoming van energie/kostenverlies. Permeabiliteitsdaling door compactie kan worden beheerst door de selectie van compactie-resistente membranen, zoals NF/RO-membranen met anorganische nanomaterialen in de membraanstructuur (zowel top- als steunlaag). Permeabiliteitsdaling door elektrolyten en (sommige) organische verbindingen in de voeding kan worden verminderd door verwijdering van deze stoffen, en met name verwijdering van calcium en NOM in de voorbehandeling.

Aanbevelingen voor verder onderzoek zijn hieronder samengevat.

- 1) Membraancompactie blijft nog grotendeels onbegrepen, en meer onderzoek is nodig naar het voorkomen en naar de mechanismen van membraancompactie. Dit geldt zowel voor korte en lange termijn membraancompactie, die beiden zeer membraantype specifiek zullen zijn.
- 2) Het bijhouden van de ontwikkeling van nieuwe membranen met verbeterde prestaties is en blijft een belangrijk punt. Nieuwe membranen moeten een hogere permeabiliteit en een hogere selectiviteit combineren met verbeterde lange termijneigenschappen zoals langere levensduur en resistentie tegen compactie. De ontwikkeling van (nieuwe) nanomembranen is mogelijk een stap in de goede richting.
- 3) Het verwijderen van calcium en organische stoffen (NOM) uit het voedingswater van NF/RO-installatie door geschikte voorbehandeling is interessant voor de beheersing van permeabiliteitsdaling. Onderzoek naar verschillende processen zoals pelotontharding en ionenwisseling in combinatie met NF/RO-membraanprocessen is belangrijk.

Literatuur

- Abuhabib, A.A., A.W. Mohammad, N. Hilal, Rakmi A. Rahman, Ahmed H. Shafie; Nanofiltration membrane modification by UV grafting for salt rejection and fouling resistance improvement for brackish water desalination; *Desalination* 2012; 295; 16–25.
- Ahmad, A.L., B.S. Ooi; Optimization of composite nanofiltration membrane through pH control: Application in CuSO₄ removal; *Separation and Purification Technology* 2006; 47; 162–172.
- Baayens, L., S.L. Rosen, Hydrodynamic resistance and flux decline in asymmetric cellulose acetate reverse osmosis membranes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 16 (1972), pp. 663–670
- Beerendonk, E., E. Cornelissen, D. Harmsen, H. Vrouwenvelder, A. Verliefde en D. van der Kooij (2006). Technische haalbaarheid van Q21-kwaliteit voor drinkwater uit anoxisch grondwater. Proefinstallatie-onderzoek ultra- en nanofiltratie bij productiebedrijf Spannenburg. Kiwa Water Research. BTO 2006.004.
- Bert, J. L., Membrane compaction: A theoretical and experimental explanation, *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.* 7 (9), 1969, 1542–6254.
- Cornelissen, E.R. (2008). Wisselwerking tussen NOM en membranen. Presentatie BTO-bijeenkomst "Organische stof tot nadenken", 11 juni 2008.
- De Ridder, M. en O. Van Coppenolle (2005). De vervuiling van NF-membranen door NOM bij de drinkwaterbereiding, BTO 2005.030.
- Ebert, K., Fritsch, D., Koll, J., & Tjahjawiguna, C. (2004). Influence of inorganic fillers on the compaction behaviour of porous polymer based membranes. *Journal of Membrane Science*, 233(1-2), 71–78.
- Hoek, E. M. V., Allred, J., Knoell, T., & Jeong, B. H. (2008). Modeling the effects of fouling on full-scale reverse osmosis processes. *Journal of Membrane Science*, 314(1-2), 33–49.
- Hofs, B., R. Schurer, D.J.H. Harmsen, C. Ceccarelli, E.F. Beerendonk, E.R. Cornelissen (2012) "Karakterisatie en testen van 'thin film nanocomposite' en 'thin film composite' RO membranen" BTO2012.230(s), Nieuwegein
- Huiting, H., M. de Koning, E.F. Beerendonk (1999) "Normalisatie van gegevens bij nanofiltratie en omgekeerde osmose" SWI99.166, Nieuwegein
- Jonsson, G., Methods for determining the selectivity of reverse osmosis membranes, *Desalination*, 24 (1978), pp. 19–37
- Khedr, M.G., Development of reverse osmosis desalination membranes composition and configuration: future prospects, *Desalination*, 153 (2002), pp. 295–304
- Lee, S., Cho, J., Elimelech, M., Combined influence of natural organic matter (NOM) and colloidal particles on nanofiltration membrane fouling (2005) *Journal of Membrane Science*, 262 (1-2), pp. 27–41.
- Li, Q., Elimelech, M.; Organic Fouling and Chemical Cleaning of Nanofiltration Membranes: Measurements and Mechanisms; *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 4683–4693.
- Linder, C. and O. Kedem (2005). History of nanofiltration membranes 1960 to 1990. *Nanofiltration - Principles and application*. A. I. Schaefer, A. G. Fane and T. D. Waite. Oxford, Elsevier advanced technology. 1: 560.
- Mahendran, R., Malaisamy, R., & Mohan, D. (2004). Preparation, characterization and effect of annealing on performance of cellulose acetate/sulfonated polysulfone and cellulose acetate/epoxy resin blend ultrafiltration membranes. *European Polymer Journal*, 40(3), 623–633.
- Malaisamy, R., Mohan, D. R., & Rajendran, M. (2002). Polyurethane and sulfonated polysulfone blend ultrafiltration membranes: I. Preparation and characterization studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 254(1), 129–140.
- Mazzoni, C., Orlandini, F., Bandini, S., Role of electrolyte type on TiO₂-ZrO₂ nanofiltration membranes performances (2009) *Desalination*, 240 (1-3), pp. 227–235.
- Mo, Y., Chen, J., Xue, W., Huang, X.; Chemical cleaning of nanofiltration membrane filtrating the effluent from a membrane bioreactor; *Separation and Purification Technology* 2010; 75 (3); 407–414.
- Nygaard, J.M. Combating long-term, irreversible fouling with nanocomposite membrane technology, Thesis for Degree of Master of Science, Civil and Environmental Engineering, University of California, Los Angeles, 2006.

- Nyström, M., Kaipia, L., Luque, S.; Fouling and retention of nanofiltration membranes; *Journal of Membrane Science* 1995; 98 (3); 249-262.
- Ochoa, N. A., Masuelli, M., & Marchese, J. (2003). Effect of hydrophilicity on fouling of an emulsified oil wastewater with PVDF/PMMA membranes. *Journal of Membrane Science*, 226(1-2), 203-211.
- Oesterholt F. en E.R. Cornelissen (2010). Karakterisering, effecten en verwijdering van NOM. Samenvatting NOM-gerelateerd onderzoek. BTO 2010.008.
- Ogier, J.F.C. (2005). Nanofiltration membrane fouling by Natural Organic Matter. Focus on calcium effects. *Kiwa Water Research*. BTO 2005.041.
- Pendergast, M. T. M., Nygaard, J. M., Ghosh, A. K., & Hoek, E. M. V. (2010). Using nanocomposite materials technology to understand and control reverse osmosis membrane compaction. *Desalination*, 261(3), 255-263.
- Persson, K. M., Gekas, V., & Trägårdh, G. (1995). Study of membrane compaction and its influence on ultrafiltration water permeability. *Journal of Membrane Science*, 100(2), 155-162.
- Rahimpour, A., Jahanshahi, M., Peyravi, M., Khalili, S.; Interlaboratory studies of highly permeable thin-film composite polyamide nanofiltration membrane; *Polymers for Advanced Technologies* 2012; 23 (5); 884-893.
- Rautenbach, R., R. Albrecht, *Membrane Processes*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1989.
- Richards, L.A., Vuachère, M., Schäfer, A.I., Impact of pH on the removal of fluoride, nitrate and boron by nanofiltration/reverse osmosis (2010) *Desalination*, 261 (3), pp. 331-337.
- Sivakumar, M., Malaisamy, R., Sajitha, C. J., Mohan, D., Mohan, V., & Rangarajan, R. (1999). Ultrafiltration application of cellulose acetate-polyurethane blend membranes. *European Polymer Journal*, 35(9), 1647-1651.
- Svetina, M., Colombi Ciacchi, L., Sbaizero, O., Meriani, S., De Vita, A., Deposition of calcium ions on rutile (110): A first-principles investigation (2001) *Acta Materialia*, 49 (12), pp. 2169-2177.
- Tarnawski, V. R., & Jelen, P. (1986). Estimation of compaction and fouling effects during membrane processing of cottage cheese whey. *Journal of Food Engineering*, 5(1), 75-90.
- Van Gestel, T., Van Der Bruggen, B., Buekenhoudt, A., Dotremont, C., Luyten, J., Vandecasteele, C., Maes, G., Surface modification of γ -Al₂O₃/TiO₂ multilayer membranes for applications in non-polar organic solvents (2003) *Journal of Membrane Science*, 224 (1-2), pp. 3-10.
- Wang, Y.-N., Tang, C.Y., Nanofiltration membrane fouling by oppositely charged macromolecules: Investigation on flux behavior, foulant mass deposition, and solute rejection (2011) *Environmental Science and Technology*, 45 (20), pp. 8941-8947.
- Whu, J.A., Baltzis, B.C., Sirkar, K.K.; Nanofiltration studies of larger organic microsolute in methanol solutions; *Journal of Membrane Science* 2000; 170; 159-172.
- Ye, H.Z., D.Y. Li, R.L. Eadie, Influences of porosity on mechanical and wear performance of pseudoelastic mixed-matrix composites, *J. Mater. Eng. Perform.*, 10 (2001), pp. 178-185.

I Vragenlijst voor inventarisatiestudie

Bestemd voor: Expertgroepleden Membraanfiltratie
Betreft: Inventarisatie onderzoek permeabiliteitsdaling NF/RO
BTO project Verbeteren Membraanprestatie
Van: Emile Cornelissen
Datum: 10 mei 2012

1. Projectgegevens

Locatie
Watertype (bron en voeding NF/RO)
Capaciteit (tov permeaat)

2. Procesgegevens

Temperatuur (gem., max. en min.)
Voedingsdruk (gem., max. en min.)
Flux (gem., max. en min.)
Drukval installatie (gem., max. en min.)
Zoutretentie EGV (gem., max. en min.)

3. Membraangegevens

Membraanleverancier en type
Oppervlak (totaal in installatie)
Hoeveelheid elementen
Leeftijd membranen

4. Ervaringen installatie

Permeabiliteitsdaling (vanaf $t=0$)
Duur van permeabiliteitsdaling (vanaf $t=0$)
Retentieverandering (vanaf $t=0$)
Drukvalstijging (vanaf $t=0$)
Aanvullende opmerkingen (bijvoorbeeld verwachte reden van retentie- of permeabiliteitsveranderingen)
.....

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^{ste} batch membranen een veroudering vertonen na 6 jaar, terwijl de 2^{de} 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.

Verskillende 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.

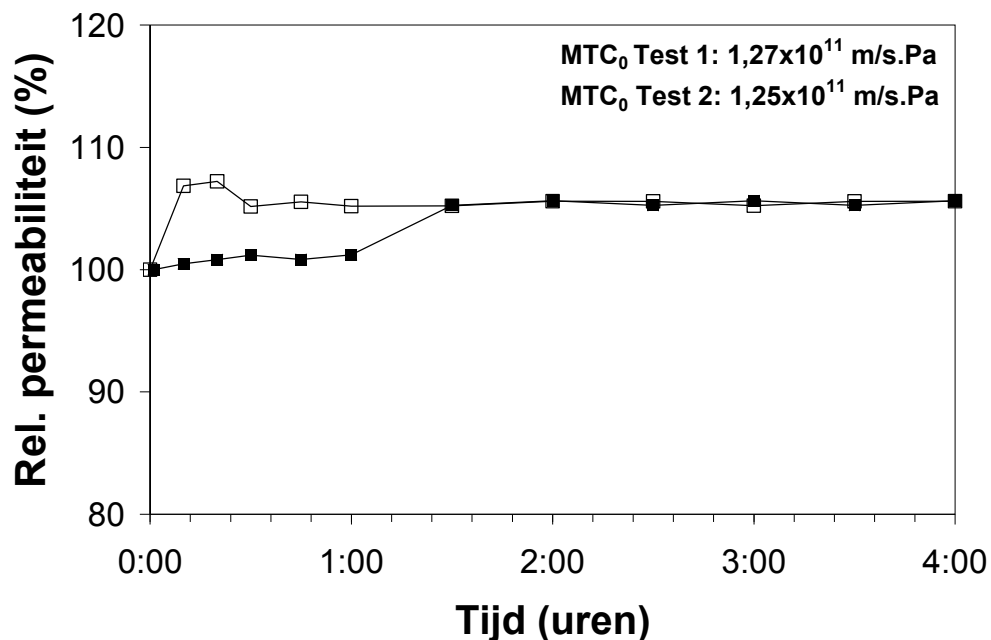
Er wordt ervoor gekozen om te beginnen met het compactie onderzoek, waarbij de invloed van druk op de fluxdaling wordt bestudeerd.

III Resultaten testen invloed uitspoelen van bewaarvloeistof uit het (nieuwe) membraan met 2540 elementen gedurende 4 uur

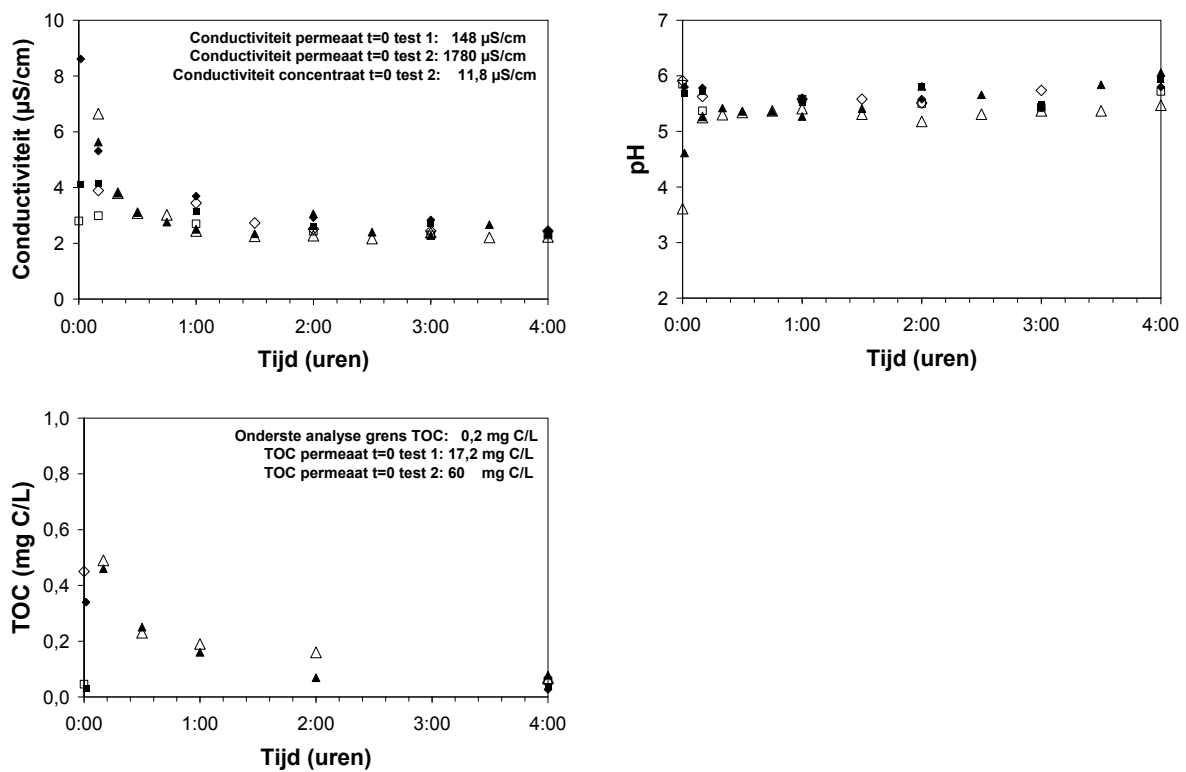
Gedurende test 1 was de flux constant, $19,6 \pm 0,4$ L/m².uur. De permeabiliteit aan het begin van de test was $1,27 \cdot 10^{11}$ m/s.Pa en liep vervolgens op naar $1,34 \cdot 10^{11}$ m/s.Pa. De gemiddelde permeabiliteit was $1,31 \cdot 10^{11} \pm 0,03 \cdot 10^{11}$ m/s.Pa.

Tijdens de tweede test was de flux ook constant, $19,7 \pm 0,2$ L/m².uur. De permeabiliteit aan het begin van de test was $1,25 \cdot 10^{11}$ m/s.Pa en liep vervolgens op naar $1,32 \cdot 10^{11}$ m/s.Pa. De gemiddelde permeabiliteit was $1,32 \cdot 10^{11} \pm 0,02 \cdot 10^{11}$ m/s.Pa.

De relatieve permeabiliteitontwikkeling is weergegeven in Figuur I-1. De analyseresultaten in Figuur I-2.



Figuur I-1 Relatieve permeabiliteit ontwikkeling tijdens 2540 element testen uitspoelen bewaarvloeistof, (■) test 1, (□) test 2



Figuur I-2 Analyse resultaten tijdens 2540 element testen uitspoelen bewaarvloeistof, (■)voeding test 1, (□)voeding test 2, (◆) concentraat test 1, (◇) concentraat test 2, (▲) permeaat test 1, (△) permeaat test 2

IV Effect van lading op permeabiliteitsdaling, testen met RO-permeaatwater

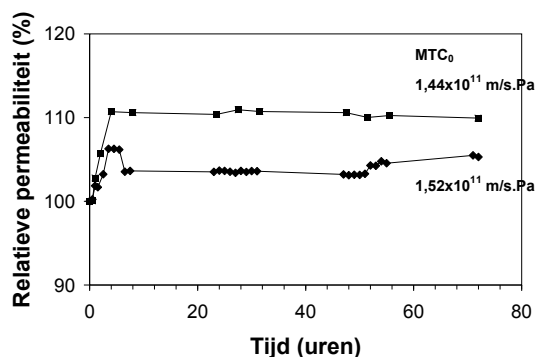
Tijdens de testen met de 2540 elementen waarbij de invloed van verandering van lading op het membraan op de permeabiliteitsdaling is onderzocht, zijn in eerste instantie oplossingen bereid in RO permeaat. Het ging om de volgende oplossingen, RO permeaat en RO permeaat + 10 mM NaCl.

De flux en permeabiliteit van het membraan aan het begin van de testen met RO permeaat en de gemiddelde flux en permeabiliteit zijn weergegeven in Tabel 0-1.

Tabel 0-1 Flux en permeabiliteit tijdens testen verandering van lading op het membraan met 2540 elementen en RO permeaat

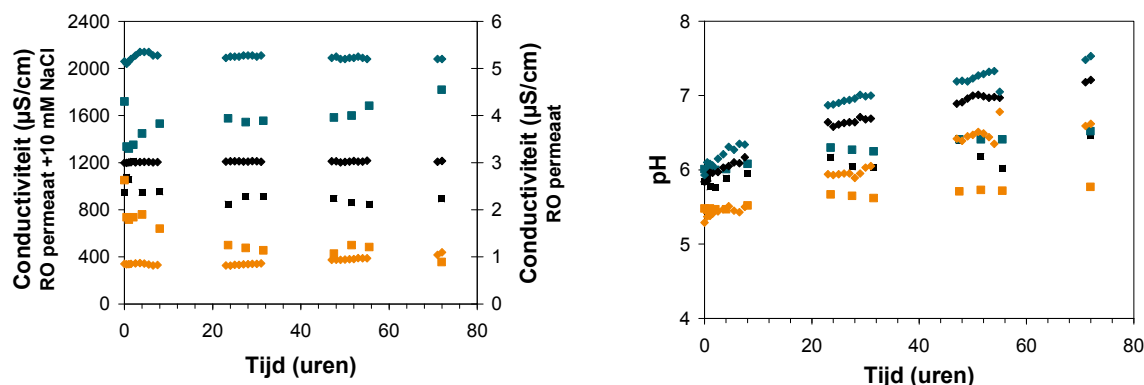
Voedingswater	Flux		permeabiliteit	
	T = 0	gemiddeld	T = 0	gemiddeld
	L/m ² .uur	L/m ² .uur	10 ¹¹ m/s.Pa	10 ¹¹ m/s.Pa
RO permeaat	73	79 ± 3	1,44	1,55 ± 0,06
RO permeaat + 10 mM NaCl	71	73 ± 1	1,49	1,54 ± 0,02

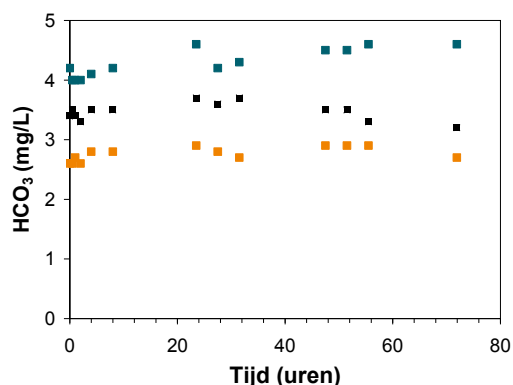
De relatieve permeabiliteitontwikkeling van het permeaat in de tijd tijdens de RO permeaat testen zijn weergegeven in Figuur 0-3.



Figuur 0-3 Relatieve permeabiliteitontwikkeling tijdens testen verandering van lading op het membraan met 2540 elementen en RO permeaat, (■)RO permeaat, (◆)RO permeaat + 10 mM NaCl

De conductiviteit, pH en het waterstofcarbonaat gehalten gedurende de RO permeaat testen zijn weergegeven in Figuur 0-4.

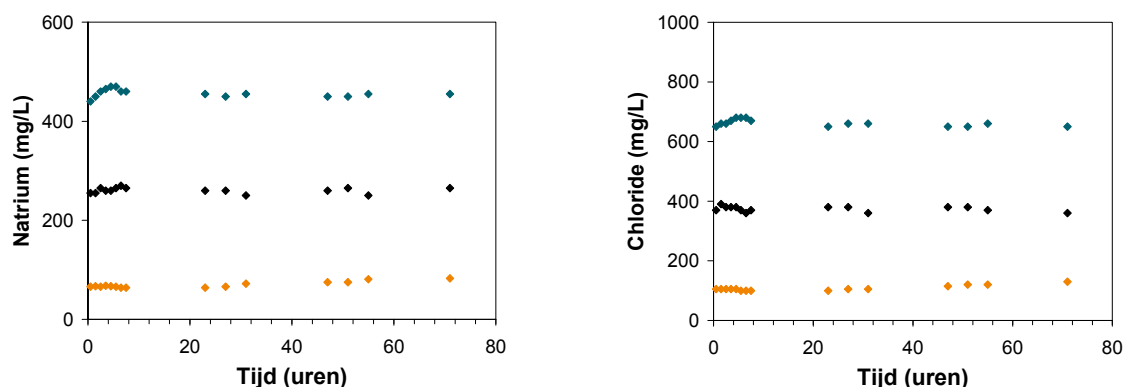




Figuur 0-4 Conductiviteit, pH en waterstofcarbonaat gehalte tijdens testen verandering van lading op het membraan met 2540 elementen en RO permeaat, (■)RO permeaat, (◆)RO permeaat + 10 mM NaCl;
■ = voeding, ■ = concentraat, ■ = permeaat

Tijdens de testen met RO permeaat loopt de pH van zowel voeding, permeaat en concentraat op, terwijl de conductiviteit en waterstofcarbonaat gehalten nauwelijks veranderen. Een duidelijke verklaring voor de verhoogde pH is dan ook niet te geven. Aan gezien RO permeaat een ongebufferde oplossing is, waarbij sterke pH veranderingen kunnen optreden is besloten om de testen te herhalen met gefiltreerd (1 µm filter) Nieuwegeins drinkwater.

Tijdens de testen met RO permeaat is op gezette tijden het natrium en chloride gehalte gemeten van de voeding, concentraat en permeaat in de oplossing die NaCl bevatten. De resultaten zijn weergegeven in Figuur 0-5.



Figuur 0-5 Natrium en chloride gehalte tijdens testen verandering van lading op het membraan met 2540 elementen en RO permeaat, (■)RO permeaat, (◆)RO permeaat + 10 mM NaCl;
■ = voeding, ■ = concentraat, ■ = permeaat

Op basis van de resultaten weergegeven Figuur 0-5 zijn de gemiddelde concentraties natrium en chloride van de verschillende stromen berekend. Vervolgens is hieruit de retentie bepaald. Voor de gemiddelde waarde is de periode genomen tussen 8 en 72 uur omdat gedurende deze periode de conductiviteit en het waterstofcarbonaat gehalte stabiel zijn. De resultaten van de berekeningen zijn weergegeven in Tabel 0-2.

Tabel 0-2 Gemiddelde concentraties en retentie natrium en chloride in voeding, concentraat en permeaat tijdens testen verandering van lading op het membraan met 2540 elementen en RO permeaat

Voedingswater	Parameter	Voeding	concentraat	permeaat	Retentie
		mg/L	mg/L	mg/L	%
10 mM NaCl	Na	259 ± 6	454 ± 35	73 ± 7	42
	Cl	373 ± 9	656 ± 7	112 ± 11	43

