

BTO 2004.069
november 2004

Integriteit van holle vezelmembranen

Vezelbreuk: frequentie en oorzaken

BTO 2004.069
november 2004

Integriteit van holle vezelmembranen

Vezelbreuk: frequentie en oorzaken

© 2004 Kiwa N.V.
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.

Kiwa N.V.
Water Research
Groningenhaven 7
Postbus 1072
3430 BB Nieuwegein

Telefoon 030 60 69 511
Fax 030 60 61 165
Internet www.kiwa.nl

Colofon

Titel

Integriteit van holle vezelmembranen
Vezelbreuk: frequentie en oorzaken

Projectnummer

11.1524.080

Projectmanager

Erwin Beerendonk

Kwaliteitsborger(s)

Jan Hofman

Auteur(s)

Anneke Gijsbertsen, Emile Cornelissen

Dit rapport is verspreid onder BTO-participanten en is openbaar.

Voorwoord

In 2002 organiseerde Kiwa in het kader van het bedrijfstakonderzoek een HACCP-workshop waarin de kritieke punten voor de waterkwaliteit bij ultrafiltratie werden geïnventariseerd. Membraanintegriteit werd als één van de belangrijkste kritieke punten genoemd. Om een beter inzicht te krijgen in de mogelijke oorzaken van integriteitsproblemen en met name vezelbreuk, werd een voorstel ingediend bij en goedgekeurd door het CvO.

Hoewel het projectvoorstel dus al eerder werd opgesteld, sluit het onderzoek beschreven in dit rapport goed aan bij de inventarisatie van alle ultrafiltratie-installaties bedreven door de Nederlands drinkwaterbedrijven die begin 2004 werd uitgevoerd.

Door de gesprekken met membraanleveranciers werd al snel duidelijk dat het niet mogelijk is dé oorzaak van vezelbreuk aan te wijzen. Met dit rapport geven we in elk geval een overzicht van de mogelijke oorzaken. Dit is nergens in de literatuur zo uitgebreid beschreven.

Het onderzoek was niet mogelijk geweest zonder de discussies met en medewerking van de volgende personen, waarvoor we hen hartelijk willen bedanken:

F. Durieux (Zenon Nederland), U. Mende, Ms. B. Köhler (Zenon Duitsland), A. Lehmkuhler (waterproductielocatie Marmagen, Duitsland), H. Merker (waterproductielocatie Regnitzlosau, Germany), M. Heijnen (Hydranautics, Verenigd Koninkrijk), B. Birkenhead (USFilter, Verenigd Koninkrijk), P. Berg (inge, Duitsland), S. van Hoof (Norit), I. Blume, E. Roesink (beide X-Flow), W. van der Niet, I. Janvier (beide Hitma), J. Herrera (San Patricio Municipal Water District, VS) en mevr. R. Smith (Yorkshire Water, Verenigd Koninkrijk).

Samenvatting

Het doel van dit rapport is een overzicht te geven van verschillende aspecten van integriteit van (met name microfiltratie (MF) en ultrafiltratie (UF)) holle vezelmembranen. Naast het bestuderen van literatuur, voornamelijk op het gebied van bepaling van mechanische sterkte van holle vezels, wordt in deze studie informatie gevraagd aan membraanleveranciers en een membraansysteembouwer. Ook gegevens uit het BTO-rapport 2004.016 (inventarisatie van UF-installaties in Nederland) over integriteit worden gebruikt.

Holle vezels worden wereldwijd toegepast bij microfiltratie en ultrafiltratie. Het gebruik van de membranen neemt exponentieel toe. De belangrijkste reden om MF of UF te gebruiken, is het verwijderen van micro-organismen (wereldwijd) en ook wel het verwijderen van deeltjes (Nederland). Om een minimale verwijdering te kunnen garanderen is een goed monitoringssysteem nodig. De vezels kunnen namelijk breken waardoor onbehandeld water aan de permeaatzijde van het membraan terecht komt. Een goed monitoringssysteem is gevoelig, betrouwbaar en niet te duur. De drukafnametest en deeltjestellers voldoen aan deze criteria.

Afhankelijk van het membraantype blijken per jaar 1 per miljoen tot 1 per 10.000 vezels te breken. Vaak kan de precieze oorzaak niet worden vastgesteld, maar verschillende aspecten kunnen een rol spelen:

- deeltjes die eigenlijk niet op het membraan zouden moeten komen (foreign bodies);
- membraanproductie, -materiaal en chemische aantasting;
- zwakheden in de constructie van de module;
- fouten in de constructie van de installatie en bij de bedrijfsvoering.

Bij de constructie van de installatie en bij de bedrijfsvoering moet zoveel mogelijk worden voorkomen dat er hoge drukken over de vezels komen te staan. De invloed van lucht hierbij is nog onbekend.

Een indicatie van de mechanische sterkte van de vezels wordt verkregen door het bepalen van de elasticiteit en de treksterkte in radiale en lengterichting.

Uit dit soort testen blijken PAN en PVDF de sterkste vezels te geven. Vrijwel alle stappen in het spinproces hebben invloed op de sterkte van de vezels. Treksterkte experimenten met vezels die korter of langer gereinigd zijn, of een groot aantal filtratiecycli hebben ondergaan, kunnen meer informatie geven over de sterkte van vezels op de lange termijn. Waterbedrijven kunnen in elk geval incidenten voorkomen waarbij veel vezels breken, door de apparatuur waarmee het water wordt voorbehandeld regelmatig te controleren.

Inhoud

	Voorwoord	1
	Samenvatting	2
	Inhoud	3
1	Inleiding	5
1.1	Aanleiding	5
1.2	Doel en aanpak	6
1.3	Indeling van dit rapport	6
2	Integriteitsbewaking	7
2.1	Inleiding	7
2.2	Drinkwaterrichtlijnen	7
2.3	Methodes voor integriteitsbewaking	8
2.4	Gevolgen van vezelbreuk	9
2.4.1	Logverwijdering	9
2.4.2	Nageschakelde processen	10
2.4.3	Terugspoelen	10
2.4.4	Kosten	10
3	Inventarisatie optreden vezelbreuk	11
3.1	Membraantypes	11
3.2	Vóórkomen van vezelbreuk	12
3.3	Locatie en type vezelbreuk	13
3.4	Oorzaken van vezelbreuk	15
3.4.1	Beschadiging door foreign bodies	15
3.4.2	Membraanmateriaal en chemische aantasting	15
3.4.3	Constructie van de module	16
3.4.4	Constructie van de installatie en bedrijfsvoeringsaspecten	17
3.5	Conclusie	19
4	Mechanische sterkte	21
4.1	Mechanische eigenschappen van holle vezel membranen	21
4.2	Trek-rek curve	21
4.3	Methoden	23
4.3.1	Radiale eigenschappen van binnen naar buiten	23
4.3.2	Radiale eigenschappen van buiten naar binnen	24
4.3.3	Longitudinale eigenschappen	24
4.3.4	Overige eigenschappen	25

4.3.5	Flux metingen	25
4.3.6	Relaties tussen de verschillende methoden	25
4.4	Factoren die de vezelsterkte beïnvloeden	26
4.4.1	Productieproces	26
4.4.2	pH en ionsterkte	29
4.4.3	Mechanische belasting	29
4.5	Resultaten literatuurstudie	29
4.6	Conclusie	33
4.7	Symbolen en afkortingen	34
4.7.1	Symbolenlijst	34
4.7.2	Afkortingen	34
5	Conclusies en aanbevelingen	35
5.1	Conclusie	35
5.2	Aanbevelingen	36
5.2.1	Voor de membraanleverancier	36
5.2.2	Voor de systeembouwer	36
5.2.3	Voor het waterbedrijf	36
5.2.4	Voor de onderzoeker	37
6	Referenties	39
6.1	Bij hoofdstukken 2 en 3	39
6.2	Bij hoofdstuk 4	40
I	Vragen voor membraanleveranciers	43
II	Methoden voor treksterkte	45
III	What is causing fibre failure?	47
IV	Verslag Dutch Membrane Filtration Symposium, 29 sept – 1 okt '04	57

1 Inleiding

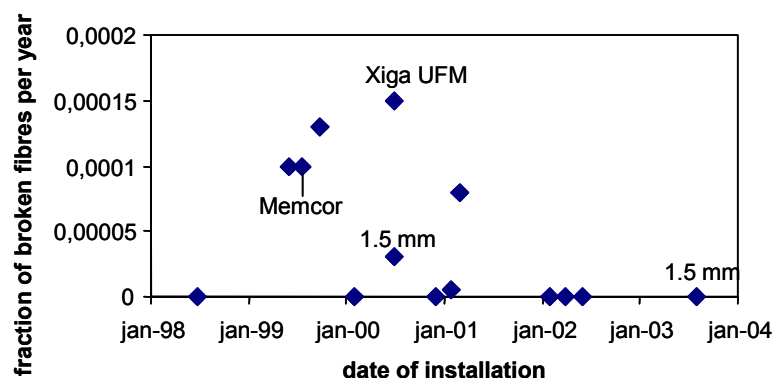
1.1 Aanleiding

Met microfiltratie (MF) en ultrafiltratie (UF) kunnen deeltjes, microorganismen en virussen worden tegengehouden. Als het systeem integer is, dat wil zeggen: er zijn geen lekkages, dan is de logverwijdering van deeltjes en microorganismen en vaak ook van virussen groter dan 5. Veelal kunnen hogere eliminatiecapaciteiten niet worden aangetoond doordat er onvoldoende deeltjes in het ruwe water aanwezig zijn.

Wereldwijd was in 2003 een MF- en UF-capaciteit van 1.36 Mm³/dag geïnstalleerd, voornamelijk bij waterbedrijven die drinkwater produceren uit oppervlaktewater. De belangrijkste reden, wereldwijd, voor het gebruik van membraantechnologie is het verwijderen van pathogenen (Adham et al., 2004). In Nederland is bij een groot aantal installaties de verwijdering van deeltjes evenzeer van belang. Als de barrière tussen voeding en permeaat echter wordt doorbroken door een gaatje of breuk in een vezel, neemt de verwijdering van microorganismen en deeltjes af. Er wordt algemeen aangenomen dat vezelbreuk in MF- en UF-systemen inderdaad op kan treden en dat dit een belangrijke risicofactor is voor de geproduceerde waterkwaliteit (Sieggers, 2003). Tijdens een HACCP-workshop in 2002 werd door medewerkers van de waterbedrijven nagedacht over de kritieke punten voor de waterkwaliteit bij membraanfiltratie. Als (mogelijke) oorzaken voor vezelbreuk werden genoemd:

- drukstoten ten gevolge van snelle klepschakelingen, snel startende pompen, omkering stromingsrichting;
- trillingen in de installatie veroorzaakt door motoren;
- veroudering van de membraanvezels door chemicaliën (zuur, waterstofperoxide, bleekloog, detergenten).

In de literatuur worden verschillende methoden beschreven om na te gaan of een membraansysteem integer is en of de permeaatkwaliteit voldoende is. Met de inventarisatie van Nederlandse UF-installaties is een beeld verkregen



Figuur 1: Jaarlijks gemiddeld aantal gebroken vezels, gedeeld door het totaal aantal vezels in Nederlandse installaties. Het betreft X-Flow Xiga UFC M5 modules, behalve bij de datapunten waarbij iets anders is aangegeven.

van het optreden van vezelbreuk bij installaties bedreven door de Nederlandse waterbedrijven (Gijsbertsen, 2004; Figuur 1). Er is op dit moment geen overzicht van het vóórkomen van vezelbreuk wereldwijd en ook over de mogelijke oorzaken van vezelbreuk is weinig informatie beschikbaar. Meer informatie zal binnenkort beschikbaar komen in een AwwaRF rapportage door S. Adham van Montgomery Watson Harza.

1.2 Doel en aanpak

Dit onderzoek is erop gericht de kennis op het gebied van vezelbreuk van holle vezel ultrafiltratiemembranen te inventariseren. De volgende informatiebronnen worden gebruikt:

- Literatuur, inclusief de papers bij het "Dutch Membrane Filtration Symposium" 29 sept - 1 okt 2004 te Amsterdam;
- leveranciers van membranen en van membraansystemen;
- de inventarisatie van Nederlandse UF-installaties (Gijsbertsen, 2004);
- beheerders van installaties in het buitenland.

Met het verkregen inzicht worden aanbevelingen gedaan hoe verschillende partijen een bijdrage kunnen leveren om vezelbreuk te voorkomen. Aan de hand van het onderzoek wordt aangegeven welke onderzoek gewenst is om de oorzaken van vezelbreuk én mogelijke oplossingen om vezelbreuk te voorkomen vast te stellen.

1.3 Indeling van dit rapport

In het volgende hoofdstuk wordt kort ingegaan op manieren van integriteitsbewaking en de gevolgen van vezelbreuk. Omdat hierover al eerder een uitgebreide rapportage is verschenen (Siegers, 2002) wordt alleen het onderzoek door Carollo Engineers besproken, dat recentelijk is uitgevoerd. Hoe vaak vezelbreuk optreedt bij verschillende membraantypes, op welke plaats de vezel breekt en de geconstateerde en mogelijke oorzaken van vezelbreuk worden in hoofdstuk 3 beschreven. In dit hoofdstuk wordt ook beschreven hoe verbeteringen van membranen, - modules en membraansystemen bijdragen tot het verlagen van het aantal vezelbreuken. In hoofdstuk 4 wordt op basis van literatuur specifiek ingegaan op de mechanische eigenschappen van holle vezel membranen: welke eigenschappen zijn van belang bij membraanfiltratie, welke invloed heeft het productieproces op de mechanische sterkte en welke membraanmaterialen zijn het sterkst? Hoofdstuk 5 bevat de conclusies van het onderzoek en aanbevelingen om vezelbreuk te voorkomen. Het artikel dat is gepresenteerd op het Nederlandse membraanfiltratiesymposium (Gijsbertsen et al., 2004) is als bijlage opgenomen.

2 Integriteitsbewaking

2.1 Inleiding

Door de integriteit te bewaken, kan worden voorkomen dat drinkwater wordt geleverd met een te lage kwaliteit of dat een nageschakelde NF/RO-installatie snel vervuult. Allereerst zal kort ingegaan worden op de wettelijke eisen in verschillende landen met betrekking tot het inzetten van membraanfiltratie bij drinkwaterproductie en de monitoring van het proces. Daarna worden de meest gangbare methodes voor integriteitsbewaking genoemd en wordt getoond welke methodes wereldwijd en in Nederland worden gebruikt. Het effect van een gebroken vezel op de verwijdering van deeltjes is afhankelijk van bv. de grootte van de installatie en de diameter van de vezel. Ook op andere effecten van vezelbreuk wordt kort ingegaan.

2.2 Drinkwaterrichtlijnen

In Nederland zijn geen specifieke richtlijnen die aangeven hoe membraanfiltratie moet worden bedreven, of hoe de integriteit van het systeem moet worden bewaakt. Wél staat in het waterleidingbesluit dat micro-organismen niet in een zodanige concentratie in het leidingwater mogen voorkomen dat gevaar voor de volksgezondheid kan ontstaan. Omdat het voor bv. *Cryptosporidium* en *Giardia* niet mogelijk is om concentraties te meten op het zeer lage niveau, waarop blootstelling relevant is voor de gezondheid van de gebruiker, moet het drinkwaterbedrijf een kwantitatieve risicoanalyse voor het bereide leidingwater opstellen. Met gegevens over de concentratie microorganismen in het ruwe water en gegevens over de verwijderingscapaciteit bij de verschillende zuiveringsprocessen kan worden berekend of het (theoretische) infectierisico onder de grenswaarde van één infectie per 10 000 personen per jaar blijft. Als dat niet het geval is, moeten aanvullende maatregelen worden genomen. (waterleidingbesluit, 2001)

In de Verenigde Staten wordt momenteel de Long Term 2 Enhanced Surface Water Treatment Rule (LT2ESWTR) voorbereid. Deze richtlijn van de Environmental Protection Agency (USEPA) is bedoeld om het vóórkomen van pathogene microorganismen en met name van *Cryptosporidium* in drinkwater, gemaakt van oppervlaktewater, te beheersen. In de "membrane filtration guidance manual" (draft, 2003), een document van 321 pagina's wordt uitgebreid ingegaan op de technische uitvoering van de verschillende monitoringstechnieken en wordt o.a. beschreven hoe het waterbedrijf een "integrity verification program" op kan stellen voor de membraaninstallatie. In het meetprogramma moet een (minimaal) dagelijks uitgevoerde directe bewakingsmethode worden opgenomen en daarnaast een continue bewakingsmethode.

In Engeland en Wales moet een waterbedrijf met een risico op aanwezigheid van *Cryptosporidium* in de bron ofwel ieder uur minstens 40 liter geproduceerd drinkwater bemonsteren, waarin maximaal 1 *Cryptosporidium* oocyst mag voorkomen, óf men moet een membraaninstallatie in gebruik nemen en een door de inspectie goedgekeurd "membrane integrity testing" programma uitvoeren. Tot nu toe zijn er door deze regelgeving in Engeland

en Wales in totaal 52 membraaninstallaties in gebruik genomen, waarvan 37 een goedgekeurde MIT hebben. (Hallas en Drury, 2004)

2.3 Methodes voor integriteitsbewaking

De methodes om integriteit te bewaken worden in het algemeen onderverdeeld in twee categoriën: Directe methodes, waarbij de fysieke toestand van het membraansysteem wordt getest en indirecte methodes waarbij de permeaatkwaliteit wordt gemeten. De mate van verwijdering kan worden uitgedrukt in de LRV: log reduction value, oftewel, de logaritmische verwijdering. Deze wordt berekend door de logaritme te nemen van de verhouding in deeltjesconcentratie in permeaat en in voedingswater. Een 10-voudige vermindering van het aantal deeltjes geeft zodoende een LRV van 1 (ASTM D 6908-03, 2003).

In eerder onderzoek (Siegers, 2002) is een onderverdeling gemaakt in off-line en on-line methodes. De tot nu toe ontwikkelde directe testen kunnen niet on-line uitgevoerd worden. Er zijn zowel on-line als off-line indirecte methodes. In tabel 1 is weergegeven op welke schaal de verschillende methodes worden toegepast, zowel wereldwijd als in Nederland. Uit deze tabel volgt dat bij de meeste installaties een aantal methodes naast elkaar wordt gebruikt. De drukhoudtest wordt in Nederland weinig gebruikt. Bij de twee grote UF-installaties in Nederland die zijn opgenomen in de hoofdstroombehandeling voor drinkwaterproductie, wordt met deeltjestelling de integriteit gecontroleerd. Vóór ingebruikname zijn in Heemskerk de elementen met een vacuumhoudtest gecontroleerd. Bij de andere installaties, ook bij behandeling van spoelwater waaruit drinkwater wordt geproduceerd, wordt de troebelheid van het permeaat gemeten.

De waarde van een methode kan worden bepaald aan de hand van verschillende criteria:

- gevoeligheid (sensitivity);
- betrouwbaarheid (reliability);
- onderscheidend vermogen (identifiability);
- kosten en implementeerbaarheid;

Hoe kleiner het aantal gebroken vezels dat kan worden gedetecteerd, des te

Tabel 1: Toepassing van methodes voor integriteitsbewaking van MF- en UF-installaties wereldwijd (Crozes et al., 2002; Adham et al., 2004) en in Nederland (Gijsbertsen, 2004). Weergegeven als fractie van het totaal aantal respondenten in de betreffende survey. (- : geen gegevens vermeld)

Methodie	Crozes et al.	Adham et al.	Gijsbertsen
<i>Direct</i>			
pressure decay test (pressure hold)	0.97	0.92	0.05
diffusive airflow	-	0.11	-
bubble point	0.61	-	
sonic testing	0.19	0.05	
<i>Indirect</i>			
turbidity	0.72	0.93	0.79
particle counting	0.44	0.65	0.16
particle monitoring	0.06	-	
routine microbial analysis	0.69	-	0.05

gevoeliger is de methode. De betrouwbaarheid is een kwantitatieve parameter: gekeken wordt of het meetsignaal toeneemt bij toenemend aantal gebroken vezels. Met onderscheidend vermogen wordt bedoeld of met de methode exact de kapotte vezel aangewezen kan worden. Dit is overigens bij geen enkele methode het geval. De kosten en implementeerbaarheid bepalen of een methode in de praktijk zal worden toegepast.

Uit het onderzoek van Carollo Engineers is geconcludeerd:

De pressure decay test en microbial challenge test zijn het gevoeligst.

Deeltjestelling (0.5 μm en 0.05 μm) was de gevoeligste indirecte methode, maar is alleen op UF getest (niet op MF). Deze drie testmethodes hebben ook de hoogste betrouwbaarheid (o.a. ook de minste kans op vals negatieve resultaten) en wat betreft implementatie: deeltjestellers zijn het duurst in aanschaf en onderhoud, terwijl bij de directe methoden, drukhoudtest en microbial challenge test, rekening gehouden moet worden met de tijd benodigd voor de test. Gedurende die periode kan niet worden gefiltreerd. De goedkope turbiditeitsmeting kan volgens dit onderzoek alleen worden gebruikt worden als "waarschuwingmethode". Wellicht voldoet deze meting bij spoelwaterinstallaties wel omdat de deeltjesconcentraties in voedingswater en permeaat zeer sterk verschillen. Voor de kleinere spoelwaterinstallaties hoeft dan geen relatief dure deeltjestelling ingezet te worden. Bij verschillende methodes moet rekening worden gehouden met het feit dat bellen (bv. van een airflush) de meting verstoren (bv. bij deeltjestelling). In het algemeen geldt dat statistische analyse van de data de betrouwbaarheid van de gekozen methode verhoogt. Dit kan ook gerealiseerd worden door een neurale netwerk te trainen (Nahrstedt et al., 2002).

De eigenschappen van het membraansysteem en van het voedingswater bepalen de gevoeligheid en betrouwbaarheid van de methode. Als het voedingswater weinig deeltjes bevat, kan het toevoegen van deeltjes meer informatie geven over de integriteit. Het Spiked Integrity Monitoring System (SIM[®]-system, van Hoof et al., 2002) is zo'n methode waarbij deeltjes worden toegevoegd. Deze methode is echter niet meegenomen in het onderzoek uitgevoerd door Carollo Engineers.

In een comité van membraanleveranciers, regelgevende instanties, consultants en eigenaars van membraaninstallaties, is ASTM D 6908-03 opgesteld. Alleen over de bruikbaarheid van de drukafnametest en de vacuumafnametest als integriteitbewakingsmethodes van MF en UF-membranen was volledige consensus binnen deze groep. Naast 2 (andere) methodes voor NF en RO-membranen, wordt daarom alleen de praktische uitvoering van deze twee integriteitstesten beschreven in de genoemde ASTM (Moch, 2004).

2.4 Gevolgen van vezelbreuk

2.4.1 Logverwijdering

Het gevolg van vezelbreuk is dat de deeltjesretentie afneemt. Voor de drukafnametest wordt in ASTM D 6908-03 een vergelijking gegeven om uit de drukafnamesnelheid de logverwijdering (LRV) te berekenen. Aan de hand van deze waarde kan dan worden besloten of de verwijdering nog voldoende

is of dat de integriteit dient te worden hersteld door een reparatie. Côté et al. (2001) hebben aangetoond dat bij Zenon Zeeweed® 500 membranen de berekende LRV conservatief is in vergelijking met de bepaling van de LRV uit challenge testen met *Cryptosporidium* en *Giardia*.

Ook zijn er berekeningen gedaan om te bepalen hoeveel voedingswater er direct in de permeaatstroom terecht komt wanneer een vezel breekt. Johnson en MacCormick (2002) gaan uit van het worst-case scenario dat een vezel volledig breekt bij de potting. Het voedingswater hoeft dan maar een korte afstand af te leggen om uit de vezel te kunnen stromen. Afhankelijk van het Reynoldsgetal wordt gebruik gemaakt van de Hagen-Poiseuille vergelijking of de Darcy-Weisbach vergelijking ($Re > 1200$). Omdat de diameter van de vezel tot de 4^e en 5^e macht wordt verheven in deze vergelijkingen, heeft de diameter de meeste invloed op de grootte van de bypass stroom.

Hoe groter de installatie, des te geringer zijn de gevolgen van het breken van 1 vezel voor de uiteindelijke waterkwaliteit (Birkenhead, 2004).

2.4.2 Nageschakelde processen

De lagere waterkwaliteit kan ook gevolgen hebben voor de prestaties van nageschakelde processen zoals omgekeerde osmose en desinfectieprocessen als UV en chlorering. Kapiloff et al. (2000) tonen voorlopige onderzoeksresultaten: de flux van de omgekeerde osmose-installatie nam met 50% af als gevolg van een toename van het aantal coliformen in het UF-effluent die waarschijnlijk door vezelbreuk in het permeaat zijn terechtgekomen.

2.4.3 Terugspoelen

De toename van deeltjes in het permeaat kan nadelig zijn voor het ultrafiltratieproces zelf als het permeaat wordt gebruikt voor terugspoelen. Bovendien stroomt een deel van het water bij het terugspoelen meteen weg naar de voedingszijde via de gebroken vezels (Hillis et al., 1999). Er wordt minder water door de andere vezels teruggespoeld, waardoor het effect van terugspoelen geringer is.

2.4.4 Kosten

Een economisch gevolg van het optreden van vezelbreuk is dat kosten voor reparatie moeten worden gemaakt. Het opsporen en repareren is technisch gezien eenvoudig, de kosten worden voornamelijk bepaald door de personele inzet. Afhankelijk van de grootte van de installatie, de eisen aan de verwijdering van deeltjes en het te verwachten aantal breuken kan worden geschat hoe vaak een "plakronde" moet worden uitgevoerd (Birkenhead, 2004). In Heemskerk wordt tot reparatie overgegaan als het aantal deeltjes, geteld met de 0.05 µm-deeltjesteller, groter wordt dan 1500/ml. Dit blijkt steeds na ongeveer 3 maanden noodzakelijk te zijn (Kruithof et al., 2002). Van de werkelijke kosten zijn geen gegevens.

3 Inventarisatie optreden vezelbreuk

In dit hoofdstuk wordt beschreven hoe vaak vezelbreuk optreedt bij verschillende membraantypes en vervolgens worden de mogelijke oorzaken besproken. De in paragraaf 1.2 aangegeven bronnen werden hierbij geraadpleegd.

3.1 Membraantypes

Er zijn verschillende typen microfiltratie en ultrafiltratiemembranen verkrijgbaar voor verschillende toepassingen. In tabel 2 worden de membraan- en moduleeigenschappen en -afmetingen van verschillende merken MF/UF membranen gegeven, evenals een aantal bedrijfsvoeringsaspecten. Een aantal leveranciers levert verschillende membraantypes en moduleafmetingen. In de tabel zijn de types vermeld die het meest geschikt zijn voor drinkwaterproductie.

Tabel 2: Verschillende membraantypes.

membraan-leverancier	eenheid	Hydranautics	Inge	Pall	USFilter	X-Flow	Zenon
marktaandeel ¹	%	2	< 2	10	18	12	15
type		Hydracap	dizzer 5000	Microza	Memcor	Xiga UFC M5	ZeeWeed 1000
materiaal		PES	PES modified	PVDF	PP	PES	PVDF
poriediameter /MWCO		150 kDa	100 kDa	0.1 µm	0.2 µm	200 kDa	0.02 µm
binnendiameter vezel	m	0.8	0.8	0.7	0.25	0.8	
buitendiameter vezel	m	1.3	4.2 ³	1.3	0.65		
lengte	m	1.1 of 1.5	1.6	2	1	1.5	0.7
uitvoering		module	module	module	module	module	cassette
aantal vezels		13000	1800 (x7)	ca. 6000	17000	9800	ca. 21000
totaal membraanoppervlak	m ²	30 of 46	45	50	15	35	33
permeatierichting		in->out	in->out	out->in	out->in	in->out	out->in
overdruk/onderdruk		over	over	over	over	over	onder
maximum TMP	kPa	500	80	250		300	83
verticaal/horizontaal		vert.	vert.	vert.	vert.	hor.	vert.
hydraulische reinigingen ²		(air enhanced) BW	BW, FF	BW, airscrub	pressure sweep	BW	BW, FF, lucht

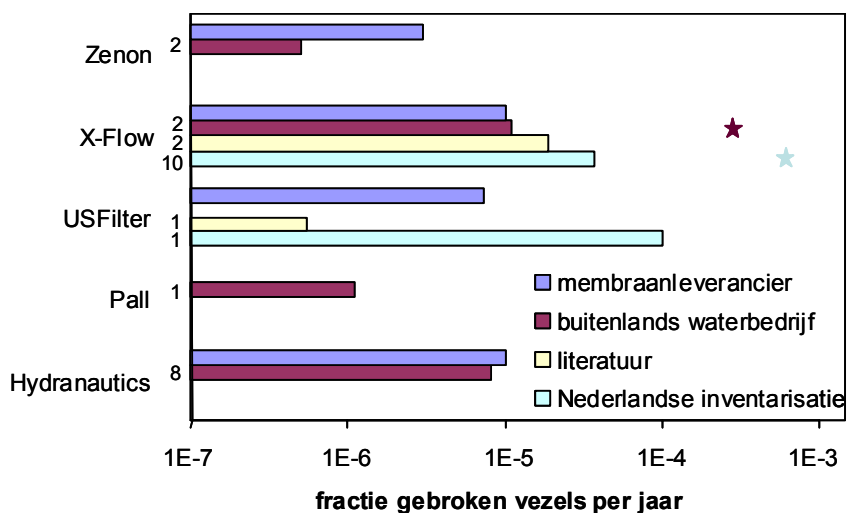
¹ marktaandeel [%] van membraanleverancier in totale MF/UF-markt volgens Truby (Water desalination report, feb. 19, 2004)

² BW: backwash; FF: forward flush

³ buitendiameter van de multiboreTM-vezel die 7 kanalen bevat.

3.2 Vóórkomen van vezelbreuk

Voor de verschillende membraantypes is in Figuur 2 weergegeven hoe groot de fractie vezels is die breekt per jaar. Van Koch en Aquasource membranen zijn geen gegevens gevonden en is geen informatie van de leveranciers verkregen. Inge membranen zijn niet in de figuur opgenomen omdat daarvan alleen informatie van de leverancier is verkregen, die meldt dat vezelbreuk niet voorkomt.



Figuur 2: Aantal gebroken vezels per jaar, gedeeld door het totaal aantal vezels in een installatie, op een logaritmische schaal. De gegevens zijn afkomstig uit verschillende bronnen. Langs de y-as is aangegeven hoeveel referenties per bron zijn gevonden. (Literatuur: Lipp en Baldauf, 2002; Hagemeyer et al., 2002; Birkenhead, 2004; Durham et al., 2001; Gijsbertsen, 2004).

Bij de gegevens in Figuur 2 moet een aantal kanttekeningen worden geplaatst:

- in een aantal gevallen is slechts 1 getal gevonden voor de fractie vezelbreuk. Hiermee kan geen uitspraak worden gedaan over de betrouwbaarheid van deze waarde;
- behalve bij de buitenlandse installaties met X-Flow membranen, zijn de (adres)gegevens van buitenlandse installaties verstrekt door de membraanleveranciers;
- de vezelbreukfrequenties van installaties met hetzelfde membraantype verschillen soms meer dan een factor 10.
- als het een kleine installatie betreft, kan het breken van een enkele vezel al voldoende zijn om op een relatief hoge fractie gebroken vezels uit te komen;
- incidentele verstoringen van de normale procesvoering kunnen vezelbreuk op grote schaal veroorzaken en voor een hoge fractie gebroken vezels zorgen;
- gegevens kunnen afkomstig zijn van relatief lang geleden geplaatste installaties en van nieuwe installaties. Het is mogelijk dat in de tussentijd membraanleveranciers hun product hebben aangepast en dat systeembouwers nieuwe inzichten hebben toegepast om vezelbreuk te voorkomen. Met de gegevens uit de Nederlandse inventarisatie (Gijsbertsen, 2004) is geen verband gevonden tussen datum van plaatsing en de fractie gebroken vezels, alhoewel een

aantal recent geplaatste kleine installaties (2002) nog geen vezelbreuk heeft geconstateerd.

Ondanks deze kanttekeningen kan worden geconcludeerd dat vezels van alle membraantypes kunnen breken. Echter, tussen de gevoeligste en de minst gevoelige zit wel een factor 100 verschil in het vóórkomen van vezelbreuk. Het lijkt erop dat de leveranciers realistische cijfers hebben gegeven van het optreden van vezelbreuk met hun membraantype. Veel leveranciers zijn goed op de hoogte van het reilen en zeilen van installaties met door hen geleverde membranen. Dit wordt door Johnson en MacCormick (2002) van Memcor Australia als volgt verwoord: "The frequency of fiber failure is a matter for each manufacturer's track record ...".

Om de cijfers in perspectief te plaatsen: een fractie gebroken vezels per jaar van $1 \cdot 10^{-5}$ komt erop neer dat gemiddeld genomen ieder jaar van 10 modules ongeveer 1 vezel breekt (bij 10 000 vezels per module).

Niet alleen tijdens het gebruik van de membranen kunnen vezels kapot gaan, ze kunnen ook beschadigen door transport. Veelal worden deze breuken voor ingebruikname van de installatie gerepareerd door de leverancier. Ook bij de uitgangscntrole worden wel lekkages ontdekt, zoals het loslaten van vezels uit de potting. X-Flow bekijkt de mogelijkheden voor het toepassen van de test c.q. reparatiemethode aangedragen door wiskundigen tijdens de jaarlijkse Wiskunde-met-Industrieweek (De Ingenieur, 2004; Smeets, 2004). Kort na ingebruikname zou het aantal vezelbreuken hoger kunnen liggen omdat dan nog fouten in de constructie van de installatie kunnen worden ontdekt (USEPA, 2003) of omdat er zich nog constructiemateriaal in de leidingen bevindt. In de studie van Oxtoby werd geen verhoogde initiële vezelbreukfrequentie geconstateerd (Oxtoby, 2002). In een wereldwijde inventarisatie werd geconstateerd dat inderdaad bij de meeste installaties de vezelbreukfrequentie in de eerste maanden na opstarten hoger ligt (Adham, 2004). Bij de installatie van PWN in Heemskerk blijkt de vezelbreukfrequentie echter toe te nemen (Galjaard et al., 2004).

3.3 Locatie en type vezelbreuk

Gegevens over de volgende punten zou een idee kunnen geven over de verschillende mogelijke oorzaken van vezelbreuk:

- locatie van de module met gebroken vezel in de drukbuis en de stack;
- locatie van de vezel in de module (binnenkant/buitenkant);
- plaats van de breuk in de vezel (dicht bij potting/in het midden);
- vorm van de beschadiging (gaatje, scheur, vezel doormidden).

Een grondige studie naar de plaats van het membraanelement in de stack is verricht door PWN samen met X-Flow en gerapporteerd in Kruithof et al. (2002) en Galjaard et al. (2004). Deeltjestellingen werden uitgevoerd aan beide kanten van iedere drukbuis afzonderlijk, waaruit bleek dat in 2000 in 14 van de 24 drukbuizen vezels waren gebroken. Opvallend is dat slechts bij één drukbuis aan beide zijden hoge deeltjesaantallen werden gevonden. Bij deze installatie blijkt vezelbreuk in sommige modules vaker voor te komen dan in andere, afhankelijk van de plaats van de module in de installatie

(Gijsbertsen, 2004). In de bovenste en onderste drukvaten lijkt vezelbreuk vaker voor te komen, terwijl in de drukvaten vezelbreuk het meest wordt geconstateerd in de modules die aan de buitenzijde van het drukvat zitten (Galjaard et al., 2004). Dit wordt misschien veroorzaakt door de iets hogere drukken die de buitenste modules ervaren, doordat er meer water door de buitenste modules wordt aan- en afgevoerd.

De plaats van de vezel in de module wordt duidelijk bij het pinnen van de gebroken vezel. Gegevens die interessante informatie op zouden kunnen leveren zijn het aantal gebroken vezels aan de buitenkant van de modules ten opzichte van breuken dichtbij de permeaatbuis of het aantal gebroken vezels aan de bovenzijde van de module ten opzichte van het aantal gebroken vezels aan de onderzijde van de module. Hierover hebben wij echter geen gegevens.

Zowel de plaats van de breuk in de vezel als de vorm van de beschadiging zijn niet direct waarneembaar omdat de vezels veelal omgeven zijn door een module van bv. PVC. Autopsie op membraanelementen geeft in sommige gevallen informatie over het type vezelbreuk. Resultaten van experimenten kunnen soms indirect iets over de vorm van de vezelbreuk aangeven:

- In Heemskerk bleek na autopsie 70% van de vezels platgedrukt en over de lengte gescheurd te zijn. Waardoor dit veroorzaakt werd, kon niet direct worden achterhaald. In 30% van de gevallen werd een ander type breuk gevonden die kon worden gerelateerd aan bv. eccentriciteit van de vezel of onregelmatigheden in de epoxyhars (Galjaard et al., 2004);
- Bij een autopsie van een membraanelement uit een installatie met integriteitsproblemen, bleek dat de vezels bij de potting waren gebroken (pers. comm. D. Jaksic, Evides).
- Er is geen verband tussen de deeltjesaantallen gemeten in het permeaat van niet-integere modules en het aantal gebroken vezels in die modules (Hagmeyer et al., 2002). In sommige gevallen waren de deeltjesaantallen zo laag dat die zelfs niet veroorzaakt konden zijn door een volledige breuk in het midden van de vezel, de membraanbeschadiging moet dan dus kleiner geweest zijn.
- Na reparatie blijkt soms nog steeds lekkage op te treden (Oxtoby, 2002). Na uitsluiting van lekkage bij O-ringen en afdichtingen vermoedt men dat dit komt door de testmethode in het reparatiebad: Hierbij wordt druk gezet op de buitenkant van de vezels terwijl bij de integriteitstest van de stack druk wordt gezet op de binnenzijde van de vezels. Door druk aan de buitenzijde van de vezels kunnen scheurtjes in vezels dichtgedrukt worden, waarbij deze defecten dus niet worden opgemerkt.

Uit de literatuur blijkt dus dat kleine gaatjes of scheurtjes voor kunnen komen. Bij Yorkshire Water, waar de microstrainer in de backwash-leiding in kleine stukjes in de membraanmodules terecht kwam, neemt men aan dat de er kleine rondje gaatjes in de vezels zitten. Ook bij Zenon ZeeWeed-membranen werd genoemd dat het meestal om een klein plekje op de fiber

gaat, dat is aangetast door iets dat erlangs is geschuurd, wat een lekkage veroorzaakt.

3.4 Oorzaken van vezelbreuk

De gegevens in de voorgaande paragraaf geven een aantal suggesties voor de oorzaken van vezelbreuk: drukverschil over het membraan en productiefoutjes van de vezels en de modules. In de gevallen dat het een 'incident' betrof waarbij veelal een groot aantal vezels zijn gebroken, is in een aantal gevallen de oorzaak van vezelbreuk wel vastgesteld, maar door welke oorzaken er bij normale bedrijfsvoering ook vezels breken blijft vaak gissen. Dit komt ook doordat het aantal vezels dat breekt in sommige installaties maar op enkele per jaar ligt. In deze paragraaf wordt een opsomming gegeven van mogelijke oorzaken die door membraanleveranciers en beheerders van installaties werden genoemd en die in de literatuur worden gegeven. De oorzaken kunnen als volgt worden onderverdeeld (Childress, 2002; aangepast):

- deeltjes die eigenlijk niet op het membraan zouden moeten komen (foreign bodies);
- membraanproductie, -materiaal en chemische aantasting;
- zwakheden in de constructie van de module;
- fouten in de constructie van de installatie en bij de bedrijfsvoering.

3.4.1 Beschadiging door foreign bodies

Als de voorbehandeling faalt, kunnen deeltjes de membranen beschadigen. Dit werd verschillende malen genoemd:

- falen van de microzeven waardoor zand in de membranen terecht kwam (pers. comm. Heijnen, Hydranautics);
- schuren van deeltjes langs de buitenzijde van de vezel (pers. comm. Durieux, Zenon);
- onvoldoende verwijdering van mossellarven die vervolgens gaan groeien in het systeem en kapotgeslagen worden door de pomp (hypothese) (Gijsbertsen, 2004);
- onvoldoende verwijdering van kiezelalgen. Het is denkbaar dat de silica naaldjes van de algen de membranen beschadigen (Gijsbertsen, 2004);

Ook (meet)apparatuur, aanwezig in de leidingen, kan vezelbreuk veroorzaken wanneer deze kapot gaan. Voorbeelden zijn de defecte zeven van de backwashinstallatie bij Yorkshire Water en een kapotte paddle flow indicator.

Omdat de vezels van Zenon-membranen niet beschermd worden door een module, was het mogelijk dat een (inmiddels doorgeroeste) rolmaat die in de waterbak was gevallen lossprong en als een soort schaar verschillende vezels doorsneed (pers. comm. Durieux, Zenon).

3.4.2 Membraanmateriaal en chemische aantasting

In hoofdstuk 4 wordt dieper ingegaan op de bestendigheid van verschillende membraanmaterialen tegen de optredende krachten. Hoewel het moeilijk is de studies in de literatuur direct te koppelen aan de omstandigheden die optreden in een membraaninstallatie, zijn de elasticiteitsmodulus en de

treksterkte in de radiale en lengterichting van de vezel waarschijnlijk de belangrijkste parameters. In hoofdstuk 4 wordt geconcludeerd dat de mechanische eigenschappen van de verschillende membraanmaterialen (tabel 2) niet duidelijk verschillen. Als additieven aan het zuivere polymeer worden toegevoegd, veranderen de mechanische eigenschappen van het polymeer. Niet alleen het membraanmateriaal is bepalend voor de stevigheid, maar ook een dikkere membraanwand en een compactere membraanstructuur (lage porositeit) leiden tot een grotere mechanische sterkte, gemeten met de elasticiteitsmodulus en de treksterkte (zie 4.5). Echter, een dikkere membraanwand en lagere porositeit resulteren in een lagere permeabiliteit. Hieruit blijkt dat er voor elk membraanmateriaal een optimum zal zijn tussen stevigheid en permeabiliteit. Alleen Inge heeft een ander concept bedacht waarbij 1 dikke vezel 7 kanalen bevat. Hiermee wordt stevigheid bereikt terwijl ook de permeabiliteit hoog is (Berg et al., 2002).

Ook de poriediameter kan leiden tot een hogere vezelbreukfrequentie: Bij twee vergelijkbare installaties trad bij de installatie met kleiner poriën vezelbreuk op, terwijl dat bij de installatie met grotere poriën niet voorkwam. Omdat de poriën kleiner waren, was een hogere transmembraandruk nodig (Gijsbertsen, 2004) (zie ook 3.4.4).

Normaal gesproken hebben basische en zure reinigingschemicaliën geen nadelige invloed op de stevigheid van de membranen. Oxidatieve reinigingschemicaliën echter, zoals natriumhypochloriet kunnen de membraaneigenschappen veranderen, waardoor het bv. brosser wordt. Hierdoor zou het gevoeliger voor breuk kunnen zijn. Bij de technische gegevens van de verschillende membraanmodules wordt voor het veel gebruikte natriumhypochloriet meestal een maximale instantane concentratie gegeven én een waarde voor die blootstellingsduur en concentratie combineert. Deze maximale cumulatieve blootstelling wordt bij een normaal reinigingsprogramma na ongeveer 10 jaar bereikt. Over de sterkte van vezelvormige membranen van verschillende materialen na behandeling met chemicaliën is niets gerapporteerd (zie hoofdstuk 4). Het volgen van de vezelbreukfrequentie bij het verouderen van de membranen in de huidige installaties zou inzicht kunnen geven in het effect van reinigingschemicaliën op de membranen, mits er in de bedrijfsvoering van de installatie verder niets wordt gewijzigd. Zulke gedetailleerde gegevens zijn echter niet beschikbaar. Bij het bovenstaande moet in gedachten worden gehouden dat een membraanmateriaal niet alleen geselecteerd wordt vanwege z'n elasticiteit of bestendigheid tegen reinigingschemicaliën, maar dat ook eigenschappen tijdens productie van belang zijn evenals vervuilingsskarakteristieken.

3.4.3 *Constructie van de module*

Wat betreft het ontwerp van de module kunnen de volgende aspecten een rol spelen bij vezelbreuk:

- de potting: materiaal, dikte van de potting. Ook de productiewijze van de potting is van belang (Childress, 2002).
- de mate van beweging die toegestaan wordt: bij de Microza-membraanelementen is de werking van de airscrub erop gebaseerd dat de membranen vrij kunnen bewegen en langs elkaar heen schuren. Dit is ook bij de Zenon ZeeWeed membranen het geval. Bij de X-Flow

membranen wordt de beweging juist binnen de perken gehouden door de aanwezigheid van lamellen. In de Zenon ZeeWeed 1000 membranen wordt al teveel beweging voorkomen doordat de vezels kort zijn. In de Inge-membranen (dizzer) worden de vezels niet alleen aan de uiteinden gefixeerd, maar worden de vezels op een bepaalde manier opgerold en volledig gefixeerd in de module met epoxyhars. Deze configuratie zorgt ook voor een goed stromingsprofiel (Berg, 2002).

3.4.4 *Constructie van de installatie en bedrijfsvoeringsaspecten*

Een goed ontwerp van de installatie is van groot belang om vezelbreuk te voorkomen (pers. comm. van Hoof, 2004). Het ontwerpen begint met het berekenen van het aantal modules en stacks, afhankelijk van het gewenste debiet. Elke stack heeft een aantal horizontaal of verticaal opgestelde modules, pompen, leidingen, kleppen, luchtkleppen, meetinstrumenten, een monitoringssysteem voor integriteit en een sturingsysteem. Verschillende van deze onderdelen kunnen een rol spelen bij het optreden van vezelbreuk, zoals hieronder wordt toegelicht:

- filtratierichting: filtratie van de binnenzijde van de vezel naar de buitenzijde (inside-out) of outside-in. De backwash wordt in de omgekeerde richting uitgevoerd. Het effect van filtratierichting en backwashrichting op vezelbreuk is niet bekend.
- transmembraandruk: in tabel 2 is voor elk membraan de maximale transmembraandruk gegeven die zou mogen worden gebruikt. De Zeeweed membranen van Zenon worden met onderdruk bedreven bij lage transmembraandruk (ca. 0.1 bar). Er is bewust gekozen voor een lage druk en de lage flux wordt geaccepteerd. Men denkt dat dit één van de redenen is dat er weinig vezelbreuk optreedt bij dit membraantype (pers. comm. Durieux, Zenon). Uit verschillende bronnen is bekend dat een hoge transmembraandruk invloed kan hebben op het vóórkomen van vezelbreuk:
 - a. Oxtoby (2002) geeft aan dat een hoge transmembraandruk de belangrijkste factor is voor een toename in vezelbreuk-frequentie. Deze conclusie wordt echter niet onderbouwd met gegevens;
 - b. met een lage flux (45-60 l/m²h X-Flow membranen, Lipp en Baldauf, 2002) treedt waarschijnlijk minder vezelbreuk op;
 - c. bij het falen van de vlokdoseerpompjes liep de transmembraandruk snel op door vervuiling van de membranen. Hierdoor brak een groot aantal vezels (Gijsbertsen, 2004);
 - d. Bij twee vergelijkbare installaties trad bij de installatie met kleiner poriën vezelbreuk op, terwijl dat bij de installatie met grotere poriën niet voorkwam. Omdat de poriën kleiner waren, was een hogere transmembraandruk nodig (Gijsbertsen, 2004);
 - e. bij een installatie met 3 elementen per drukbuis werd de backwash aanvankelijk uitgevoerd met enkelzijdige afvoer. Na toepassing van afvoer van hetzelfde BWdebiet via beide zijden

van de drukbuis bleken geen vezels meer te breken (Gijsbertsen, 2004). Door de enkelzijdige afvoer kreeg de buitenste module aan de ene zijde een te hoge druk te verduren;

- f. bij een installatie met 4 stacks wordt bij het spoelen of reinigingen van 1 stack de flux bij de andere 3 stacks tijdelijk verhoogd. Bij deze installatie breekt regelmatig een vezel. Bij vergelijkbare installaties met maar 1 stack, waarbij dus tijdelijk geen water wordt geproduceerd, breken geen vezels;
- g. In de winter brak een groter aantal vezels dan in de zomer. Dit heeft zeer waarschijnlijk te maken met de temperatuur van het water: door de viscositeitstoename bij lagere temperatuur, is een hogere druk nodig om dezelfde flux te handhaven; bovendien blijkt de lage temperatuur een verdichting van het membraan tot gevolg te hebben, waardoor de druk nog eens extra oploopt (Galjaard et al., 2004);
- h. Om de reden genoemd bij g., heeft X-Flow een nieuw membraantype met een hogere porositeit, maar met een gelijke mechanische sterkte, ontwikkeld. Hiermee kan met een lagere druk een gelijke hoeveelheid water worden geproduceerd.

Verschillende (of alle?) membraanleveranciers hebben een "control philosophy": pompen en kleppen moeten op een zodanige manier aangestuurd worden dat de transmembraandruk nooit te hoog kan worden. Toch treedt wel eens waterslag op. Dit kan bv. worden veroorzaakt door het te snel sluiten van kleppen. Hierdoor wordt het water abrupt gestopt en treden hoge drukpieken op omdat water niet compressibel is. Omdat het moeilijk is deze korte drukpieken te meten, kunnen ze slechts worden geschat met vergelijkingen.

- horizontale of verticale opstelling van de modules: behalve de voordelen van geringer ruimtegebruik en het niet-noodzakelijk zijn van een drukbuis bij verticale opstelling, is de mogelijkheid tot het toevoeren en afvoeren van lucht een belangrijk verschil. Bij de verticale systemen Hydracap (Hydranautics), Microza (Pall), Memcor (USFilter) en ZeeWeed 1000 (Zenon) wordt lucht gebruikt bij de reiniging van de membranen.

Gedurende filtratie heeft het permeaat een lagere druk dan het voedingswater, waardoor ontgassing aan de permeatzijde op kan treden vanwege oververzadiging (Berg et al., 2002). Deze lucht is meestal eenvoudig te verwijderen uit een verticaal opgestelde module. Toch geeft Durieux (Zenon) aan dat ontgassing zoveel mogelijk voorkomen dient te worden omdat de lucht die via het lumen van de vezels wordt afgevoerd, kan ophopen in het leidingwerk. Als de lucht niet continu verwijderd kan worden, zoals in een horizontale opstelling, kunnen luchtkussens worden gevormd die de efficiency van filtratie en backwash verlagen (Berg et al., 2002). Bovendien kan deze lucht voor schokken zorgen als de druk veranderd wordt bij de overgang van filtratie naar backwash (pers. comm. Heijnen). Dit zou vezelbreuk tot gevolg kunnen hebben.

- onderdruk in de spoelwaterafvoerleiding had bij één installatie na ingebruikname tot gevolg dat een groot aantal rietjes brak vlak naast de potting.
- In de inleiding (1.1) werd genoemd dat trillingen van motoren mogelijk een oorzaak kunnen zijn; hier is verder geen informatie over gevonden.

3.5 Conclusie

Vezels van alle membraantypes kunnen breken. Echter, tussen de gevoeligste en de minst gevoelige zit wel een factor 100 verschil in de vezelbreukfrequentie. Dit betekent dat de minimale LRV bij een installatie met de hoge vezelbreukfrequentie 100 maal sneller wordt bereikt, waardoor reparatie na een veel kortere tijd noodzakelijk is. Bij berekeningen van de logverwijdering wordt meestal uitgegaan van het 'worst-case' scenario dat een vezel dicht bij de potting helemaal afbreekt (2.4.1). Dit komt inderdaad voor, maar ook kleine gaatjes en scheurtjes kunnen voorkomen. In veel gevallen is de precieze oorzaak van vezelbreuk niet vastgesteld. Er is een hele lijst aan mogelijke oorzaken op te stellen. Soms ligt de oorzaak buiten het membraansysteem, zoals bij het onvoldoende verwijderen van scherpe deeltjes. Daarnaast zijn de eigenschappen en mogelijke oxidatie van het membraanmateriaal en de dikte van de vezel van belang. Dit wordt verder uitgediept in het volgende hoofdstuk. Er zijn veel aanwijzingen gevonden dat een hoge druk (transmembraandruk/terugspoeldruk) een oorzaak van vezelbreuk is. Drukpieken die optreden bij waterslag zijn desastreus voor de membraanvezels. Wellicht dat de aanwezigheid van lucht drukstoten verergert.

Het optreden van vezelbreuk zal waarschijnlijk niet kunnen worden voorkomen door een enkele maatregel, omdat verschillende factoren een rol spelen, zoals de stevigheid van het membraanmateriaal, het ontwerp van de module en de installatie en de gekozen procesomstandigheden.

Membranleveranciers en systeembouwers hebben echter in de afgelopen 10 jaar waarin microfiltratie en ultrafiltratie in toenemende mate worden gebruikt, ervaring opgedaan hoe vezelbreuk kan worden verminderd. Om deze reden werken membraanleveranciers vaak ook met een bepaalde systeembouwer samen om een zo optimaal mogelijke installatie te kunnen bouwen.

4 Mechanische sterkte

4.1 Mechanische eigenschappen van holle vezel membranen

Als een holle vezel wordt onderworpen aan een uitwendige kracht (spanning of trek), zal het hierop reageren door te vervormen (deformatie of rek).

Uiteindelijk leidt de deformatie tot breuk van de holle vezel. Het vervormingstype hangt sterk af van het materiaal waaruit de holle vezel is vervaardigd, en kan zowel elastisch als plastisch zijn.

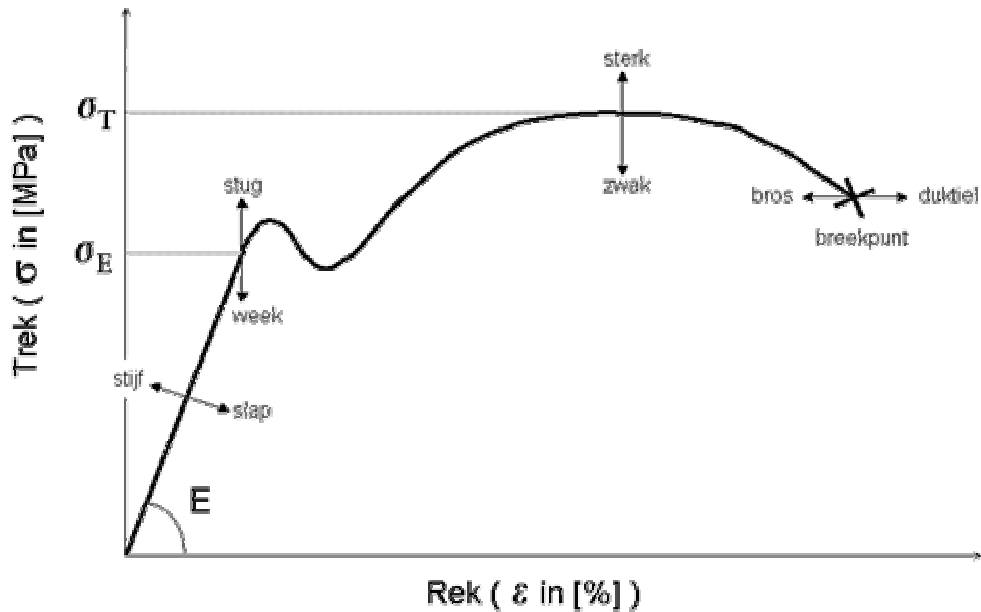
Bij kleine waarden van de uitwendige kracht treedt er eerst een lineaire **elastische deformatie** op. Na het wegnemen van de kracht zal de holle vezel terugkeren in zijn oorspronkelijke vorm, en treedt er geen blijvende vervorming op. Als elastische deformatie direct gevolgd wordt door breuk gedraagt de holle vezel zich *bros*. Bij het overschrijden van een zekere spanning (de vloeigrens) wordt het elastische gebied gevolgd door een **plastische deformatie** voordat breuk optreedt. In dit geval gedraagt de holle vezel zich *taai*. Na het wegnemen van de kracht bij een spanning groter dan de vloeigrens treedt er dan blijvende vervorming op. Tijdens de belasting is er mechanische energie gedissipeerd in de holle vezel. Dit noemt men ook wel *relaxatie* van een deel van de spanning. Is er sprake van een combinatie van beide typen vervorming spreken van een **visco-elastische vervorming**. Dit laatste type van vervorming komt het meest voor bij polymere materialen, waaruit de meeste holle vezels zijn vervaardigd.

De situatie wordt gecompliceerder bij verschillen in tijdsduur van de belasting en verschillende temperaturen. De tijdsduur van de belasting speelt een belangrijke rol bij plastische deformatie en taaie breuk. Bij kortdurende hoge belastingen heeft een holle vezel die onder normale omstandigheden plastisch zal deformeren geen tijd om de mechanische energie te dissiperen (of met andere woorden te relaxeren) en zal zich daarom *bros* gedragen. Bij langdurige belasting treedt er kruip op. De overgang van *bros* naar *taai* is bovendien sterk afhankelijk van de temperatuur. Als de temperatuur hoog genoeg is, zal iedere holle vezel zich *taai* gedragen.

De belasting kan behalve trekkrachten tegelijkertijd ook schuifkrachten en drukkrachten op de holle vezel veroorzaken, wat het extra ingewikkeld maakt. Dit komt door anisotropie van de holle vezel, dat een gevolg kan zijn van de productiemethode. Ten slotte is de sterkte van holle vezels een statistische grootheid. De sterkte van holle vezels varieert tussen verschillende vezels onderling en binnen een enkele vezel.

4.2 Trek-rek curve

Het vervormingsgedrag van holle vezels kan worden bestudeerd aan de hand van een trek-rek curve, waarin het vervormingsgedrag wordt weergegeven als gevolg van een uitwendige kracht op de holle vezel. In een trek-rek curve zijn drie zones te onderscheiden:



Figuur 3: Trek-tek curve; de termen worden in de tekst verklaard.

1. Lineair elastische zone (Hookeaanse zone);
2. Niet lineaire elastische zone (visco elastische zone);
3. Plastische zone (irreversibele vervorming).

In de trek-tek curve in figuur 3 worden verschillende materiaaleigenschappen gegeven. De stijfheid cq. slaphed van een holle vezel wordt bepaald door de elasticiteitsmodulus E . Holle vezels dienen een hoge elasticiteitsmodulus te bezitten om grote hydraulische drukverschillen te kunnen weerstaan. Als gevolg van wisselende belastingen op de membraanvezel zal door het verlies in elasticiteit eerder breuk optreden (Cabasso et al., 1976). De sterkte van een holle vezel wordt gegeven door de treksterkte σ_T . Dit is de maximale trek die een vezel kan weerstaan. Boven deze waarde breekt de vezel.

De zogenaamde elasticiteitsgrens σ_E is dat punt op een trek-tek curve waar de vervorming plastisch wordt. Dit punt komt overeen met de zwichspanning. Dit punt kan voor isotrope holle vezels theoretisch worden afgeleid (Brinkert, et al., 1993):

$$P_{R,i} = \sigma_R \frac{k^2 - 1}{\sqrt{1 + 3k^4}} \quad (1)$$

$$P_{R,o} = \sigma_R \frac{k^2 - 1}{2k^2} \quad (2)$$

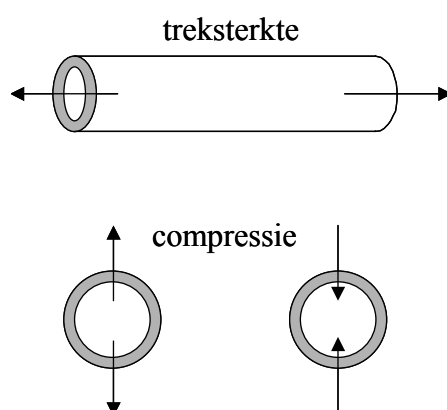
Waarin $P_{R,i}$ de elastische druk is voor filtratie van binnen naar buiten en $P_{R,o}$ de elastische druk is voor filtratie van buiten naar binnen. Parameter k is de verhouding tussen de straal van de buitenkant en de binnenkant van de holle vezel.

Wij gaan ervan uit dat op basis van de parameters elasticiteit (E) en treksterkte (σ_T) een inschatting kan worden gemaakt van de mechanische sterkte van een holle vezel in een membraanfiltratieinstallatie.

4.3 Methoden

Er kunnen verschillende methoden worden onderscheiden voor het bepalen van de mechanische sterkte van vezels, zie ook figuur 4:

1. Radiale eigenschappen worden bepaald met compressietesten. Hierin wordt een onderscheid gemaakt tussen:
 - a) van binnen naar buiten;
 - b) van buiten naar binnen;
2. Longitudinale eigenschappen (in de lengte richting) worden bepaald met treksterktetesten;
3. Overige eigenschappen (torsie, knikken, e.a.).



Figuur 4: Methoden voor het bepalen van de mechanische sterkte van holle vezels.

4.3.1 Radiale eigenschappen van binnen naar buiten

De breekdruk of "burst pressure" (σ_R) wordt bepaald door de druk op de binnenkant van de vezel toe te laten nemen totdat de vezel breekt. Een standaardmethode om de maximale bedrijfsdruk te bepalen van holle vezels is deze breekdruk te meten en een veiligheidsfactor te hanteren (Brinkert, et al., 1993). Bij het bepalen van de maximale bedrijfsdruk zou echter ook rekening moeten worden gehouden met de visco-elastische (reversibele) en plastische (irreversibele) vervorming van de vezels. Als gevolg van een constante transmembraandruk treedt compressie op van de membraanstructuur, dit kan leiden tot een afname in membraanpermeabiliteit, de zogenaamde compactie. In principe is deze compactie omkeerbaar in het visco-elastisch vervormingsgebied en is compactie irreversibel in het plastisch vervormingsgebied. Bovendien kan in het visco-elastische vervormingsgebied na verloop van tijd kruip optreden, met name als gevolg van cyclische bedrijfsvoering (filtratiecycli). Een overall visco-elastische stress over een holle vezel kan lokale plastische vervorming veroorzaken als gevolg van de poriestructuur van het membraan en door anisotropie van de holle vezel zelf. Dit kan leiden tot microscheurtjes en disoriëntatie van de macromoleculaire structuur, en uiteindelijk tot vezelbreuk. De breekdruk is gerelateerd aan de elasticiteitsmodulus (E) en de geometrie van de holle vezel volgens Cabasso et al. (1976) :

$$\sigma_R = \frac{2E}{(1 - \nu^2)} \frac{\Delta d^3}{d_0^3} \quad (3)$$

Hierin is Δd de dikte van het membraan en d_o de buiten diameter van de vezel. De parameter v wordt bepaald door het membraanmateriaal, voor polysulfon (PSf) is deze parameter $v=0.3$.

Voor poreuze rubberen buizen hebben Islam et al. (1992) de mechanische sterkte bepaald. Zowel de radiale sterkte als de treksterkte is bepaald als functie van de vervorming. Er bleek dat in beide richtingen breuk optrad bij een vergelijkbare vervorming, de benodigde kracht om de buizen te breken lag voor radiale vervorming echter 6 tot 9 keer lager dan bij longitudinale vervorming.

4.3.2 *Radiale eigenschappen van buiten naar binnen*

Mechanische compressietesten zijn gebruikelijk voor vlakke omgekeerde osmose membranen (Kurokawa et al., 1984; Peterson et al., 1998). Visco-elastische vervormingen van de vlakke RO membranen als gevolg van mechanische compressie worden dan gerelateerd aan de flux afname van de membranen. Een andere methode is het bepalen van de 'real-time' afname van de membraandikte met ultrasone tijd domein reflectometrie (TDR) (Peterson et al., 1998). Beide methoden kunnen echter niet rechtstreeks worden vertaald naar holle vezel membranen, vanwege de anisotropie van de vezels.

Brinkert et al. (1993) vermelden een mechanische compressietest waarbij de holle vezel wordt ingeklemd tussen twee vlakke metalen platen. De visco-elastische vervorming aan de binnenzijde van de vezel is daarbij niet exact bekend. Alhoewel deze test niet ideaal is, geeft het een beeld van de overall elasticiteit van de holle vezel onder mechanische compressie en kan een breekpunt worden gemeten (σ_R).

De bovenstaande methode is uitgebreid onderzocht door Kawabata (1990) voor massieve vezels. Voor verschillende, zowel brosse als ductiele, vezels zijn de radiale elasticiteitsmodulus en vezelsterkte in radiale richting bepaald. Hierbij zijn relaties gevonden tussen de longitudinale elasticiteitsmodulus en de radiale elasticiteitsmodulus. Tenslotte is er een relatie gevonden tussen het breekpunt en de radiale vervorming: $\sigma_R = 13.5 \cdot E_R^{1.5}$.

4.3.3 *Longitudinale eigenschappen*

De treksterkte van holle vezels wordt bepaald door een toenemende trekkracht uit te oefenen op holle vezels en daarbij de vervorming te meten. Uit dit experiment kan het breekpunt (σ_T) en de percentuele vervorming bij breuk worden bepaald. De laatste parameter kan eenvoudig worden berekend uit de lengte bij breuk (l_f) en de oorspronkelijke lengte van de vezel (l_0) (Tanihara et al., 1999):

$$e = \frac{l_f - l_0}{l_0} \quad (4)$$

Het breekpunt en de percentuele vervorming bij breuk zijn een functie van de porositeit van het membraan. Het blijkt dat voor PVC holle vezel membranen de elasticiteitsmodulus, de treksterkte en vervorming bij breuk afnemen bij een toename in porositeit (Xu, 2002). De mechanische eigenschappen van PVC-blends worden voornamelijk bepaald door de hoeveelheid PVC en niet

door de aanwezigheid van additieven (zoals PVP en PEG). De verschillende standaardmethodes voor de bepaling van longitudinale eigenschappen van holle vezels zijn opgesomd in Bijlage 1a)i)(1) II.

4.3.4 *Overige eigenschappen*

In de praktijk worden behalve de hierboven beschreven radiale en longitudinale krachten nog andere krachten uitgeoefend op de holle vezel. Hierbij valt te denken aan torsiekrachten als gevolg van het torderen van holle vezels. Verder treden er in de praktijk krachten op die leiden tot het knikken van holle vezels. Al deze krachten kunnen uiteindelijk leiden tot het breken van holle vezels. Waarden voor mechanische eigenschappen van holle vezels anders dan radiale en longitudinale eigenschappen zijn zeer beperkt gerapporteerd in de literatuur. Er zijn geen publicaties gevonden voor mechanische eigenschappen als gevolg van torsie of knikken van holle vezels.

4.3.5 *Flux metingen*

Door Brinkert et al. (1993) wordt de hydraulische limiterende druk bepaald uit flux experimenten. Deze druk wordt bepaald door de flux te bepalen bij verschillende transmembraandrukken en vervolgens na elke drukverhoging de gerecupereerde flux te meten bij een lage transmembraandruk van 0.5 bar. De druk waarbij deze recuperatie flux begint af te nemen door compactie van de holle vezel membranen wordt gedefinieerd als de hydraulisch limiterende druk.

4.3.6 *Relaties tussen de verschillende methoden*

Enkele bevindingen van Brinkert et al. (1993):

- Een goede correlatie ($\text{cor.}=0.99$) tussen de gemeten hydraulische limiterende druk en het berekende breekpunt bij radiale vervorming van buiten naar binnen. Met de mechanische compressietest kunnen dus de hydraulisch limiterende drukken worden verkregen waarboven compactie verschijnselen zullen optreden. De mechanische test is echter geen representatieve weergave van de werkelijkheid.
- Minder goede correlatie ($\text{cor.}=0.86$) tussen de gemeten hydraulische limiterende druk en het berekende breekpunt bij longitudinale vervorming. De trekproef is dus minder geschikt voor het verkrijgen van de hydraulisch limiterende drukken, tenzij de proportionaliteit tussen de radiale en longitudinale waarden bekend is.
- Er blijkt een relatie te bestaan tussen de radiale en longitudinale eigenschappen van holle vezel membranen. Hieruit blijkt dat holle vezels gemakkelijker in de radiale richting breken dan in de lengterichting.

$$\sigma_T = 4.8 \cdot \sigma_R \quad (5)$$

De proportionaliteit tussen de radiale waarden en de longitudinale waarden bedraagt voor de geteste membranen dus 4.8.

- Er is weinig bekend over holle vezel 'vermoeidheid' bij het opereren onder cyclische omstandigheden, zoals de filtratiecyclus.

4.4 Factoren die de vezelsterkte beïnvloeden

4.4.1 Productieproces

Holle vezel membranen worden geproduceerd via het nat spin proces, waarbij een fase inversie optreedt (Mulder, 1991). Het polymeermateriaal wordt (eventueel met additieven) opgelost in een geschikt oplosmiddel of in een mengsel van oplosmiddelen. Deze viskeuze polymeeroplossing wordt gefilterd door een spinkop gepompt. De lumenvloeistof wordt aan de binnenzijde van de spinkop gepompt. Na een korte verblijftijd in lucht (de zogenaamde 'airgap'), wordt de vezel ondergedompeld in een coagulatiebad met daarin een niet-oplosmiddel voor het polymeer. Hier treedt de fase inversie op waarbij de uiteindelijke holle vezel ontstaat. De holle vezel wordt opgerold in een spoelbad waar eventuele nabehandeling plaatsvindt. Een schematische weergave van het nat spinproces is gegeven in figuur 5.

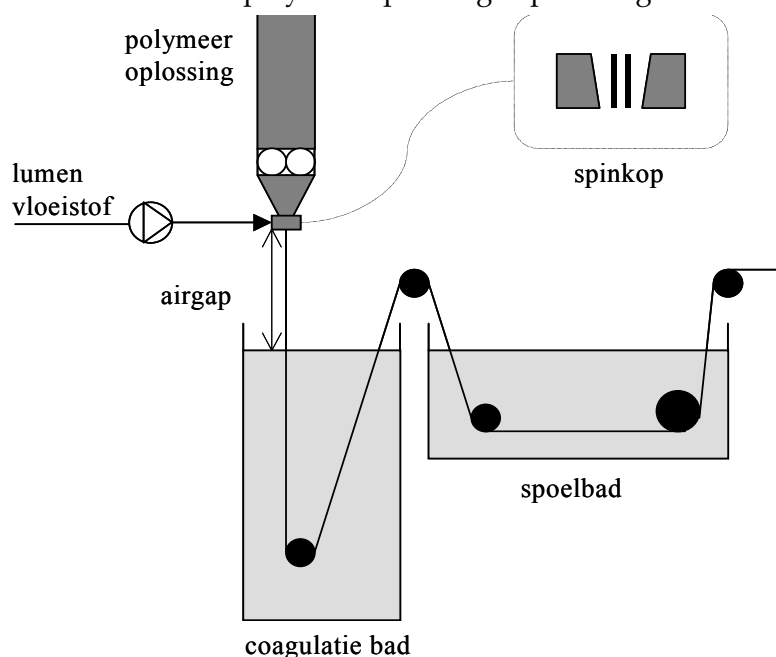
De mechanische eigenschappen van de uiteindelijk holle vezel hangen af van de verschillende onderdelen in het productieproces. Deze onderdelen zijn:

1. polymeer oplossing (samenstelling en concentratie);
2. lumen vloeistof (temperatuur en samenstelling);
3. transport snelheid van de vezel (afschuifkrachten);
4. airgap lengte;
5. coagulatie bad (temperatuur en samenstelling);
6. nabehandeling (strekken van de vezels, veroudering, etc.).

Hieronder wordt de invloed van het spinproces op de mechanische sterkte van de holle vezelmembranen per onderdeel besproken. De effecten worden schematisch weergegeven in tabel 3 aan het eind van deze paragraaf.

Ad 1) Polymeer oplossing

- De concentratie van de polymeeroplossing bepaalt in grote mate de



Figuur 5: Schematische weergave van het nat spinproces.

mechanische eigenschappen van de holle vezel. Bij een toename van de polymeerconcentratie neemt de treksterkte en de elasticiteitsmodulus toe (Shilton et al, 1994). Dit wordt verklaard door een toenemende cohesie tussen polymeerketens door een dichtere polymeerpakking. De vervorming bij breuk neemt af als gevolg van de polymeerconcentratie. Dit effect wordt ook gevonden door Cabasso et al. (1976) voor PSf holle vezel membranen.

- Toevoegen van detergenten aan PSf vergroot de treksterkte, de vervorming bij breuk en de elasticiteitsmodulus als gevolg van een plastificerend effect en verandering van de membraanmorfologie, met name door een dichtere poriestructuur (Tsai, 2001). Echter de toevoeging van 40 kda PVP aan PSf verlaagt zowel de treksterkte bij breuk als de elasticiteitsmodulus. Door gebruik te maken van 10 kda PVP verbeteren beide parameters ten opzichte van toevoeging van 40 kda PVP (Cabasso et al., 1976).
- Bij gasscheidingsmembranen hangt het mechanisme van ontmenging voor holle vezel CA membranen sterk af van het oplosmiddel. Shieh en Chung (1998) bestuderen het effect van verschillende mengverhoudingen van twee oplosmiddelen. Een dichtere membraanstructuur leidt tot hogere elasticiteitsmoduli en hogere treksterkte bij breuk.
- De veroudering van de polymeeroplossing en voorfiltratie van deze polymeeroplossing draagt bij aan de uiteindelijke membraanstructuur. Door kortere bewaartijden van de polymeeroplossing en/of voorfiltratie van de polymeeroplossing neemt de porositeit af en de toplaagdikte van het resulterende membraan toe. Dit leidt tot sterkere holle vezel membranen (Ma et al., 1995).

Ad 2) & 5) Lumenvloeistof & coagulatiebad

- Het blijkt dat voor PVC holle vezelmembranen de elasticiteitsmodulus, de treksterkte en vervorming bij breuk verbeteren als water wordt gebruikt in de ontmengvloeistof in de lumen in plaats van water met 5% DMAc (Xu 2002). Dit blijkt sterk afhankelijk van het type additief in het ontmengbad. Voor isopropanol verslechteren de mechanische parameters van PSf holle vezel membranen (Cabasso et al., 1976).

Ad 3) & 4) Airgap & spinsnelheid

- De membraanstructuur is sterk afhankelijk van verschillende condities tijdens het productieproces. De invloed van de airgap en spinsnelheid bij holle vezel UF membranen (Miao et al., 1996) en RO membranen (Shilton et al, 1996) zijn zeer belangrijk voor de mechanische eigenschappen van de holle vezels. Zo blijken treksterkte bij breuk en elasticiteitsmodulus toe te nemen met de lengte van de airgap en spinsnelheid (Ekiner, 2001).
- De afschuifnelheid tijdens holle vezelproductie is van belang voor de mechanische eigenschappen (Ma et al., 1995). Bij toename van de extrusiesnelheid van de polymeeroplossing (de 'dope rate') nemen de treksterkte bij breuk en de elasticiteitsmodulus toe en neemt de vervorming bij breuk af (Chung et al., 2000, Qin en Chung, 1999). Dit wordt verklaard door een toename van de oriëntatie en een dichtere

Tabel 3: Schematische weergave van de invloed van verschillende onderdelen van het productieproces op de elasticiteitsmodulus (E), treksterkte en relatieve vervorming bij breuk (e).

	E	σ	e
1. Polymeer oplossing			
concentratie	+	+	-
additieven	+/-	+/-	+
oplosmiddel	+/-	+/-	
veroudering oplossing		-	
2. Lumen vloeistof	+/-	+/-	+
3. Transport snelheid vd vezel	+	+	-
4. Airgap lengte	+	+	-
5. Coagulatie bad	+/-	+/-	+
6. Nabehandeling			
verouderen	+	+	
verstrekken		+	-
droog bewaren		+	-
pyrolyse	+	+	-

pakking van polymeerketens als gevolg van de toename van de afschuifsnellheid.

Ad 6) Nabehandeling

- Pyrolyse van PI holle vezels voor gasscheiding bij verschillende temperaturen leidt tot een verandering in mechanische eigenschappen van de oorspronkelijke membranen. De elasticiteitsmodulus neemt toe, evenals de treksterkte bij breuk, terwijl de vervorming bij breuk afneemt (Tanihara, 1999).
- Verouderingseffecten hebben invloed op de mechanische eigenschappen van holle vezelmembranen voor gasscheiding. Als gevolg van verouderingseffecten treedt er een verdichting op van de polymeerstructuur. Dit leidt tot een efficiëntere pakking van de polymeerketens en tot een reductie in de moleculaire beweeglijkheid. Met andere woorden: een verouderd polymeer wordt stijver. Dit resulteert in een lichte verhoging in de elasticiteitsmodulus en treksterkte bij breuk (Chung en Teoh, 1999).
- Nabehandeling van PAN holle vezels is bestudeerd door Yang and Chou (1996). De holle vezels worden nabehandeld in een warm waterbad met verschillende concentraties aan dimethylformamide (DMF) terwijl de vezels zelf worden onderworpen aan verschillende streksnelheden. Bij een toename van de streksnelheid neemt de treksterkte toe en de vervorming bij breuk af. Het holle vezel membraan krijgt door de nabehandeling een brosser karakter. Dit geldt ook, zij het in mindere mate, voor een afname van de watertemperatuur en een afname van de concentratie aan DMF in het warm waterbad.
- Het nat of droog bewaren van de vezels na de productie beïnvloedt eveneens de mechanische sterkte van holle vezel membranen. De treksterkte neemt toe bij het droog bewaren van zowel PSf holle vezel membranen (Cabasso et al., 1976) als voor PAN hole vezel membranen (Yang and Chou, 1996). De vervorming bij breuk neemt bij het droog

bewaren van PAN holle vezel membranen af (Yang en Chou, 1997). Door het droog bewaren worden de membranen brosser.

4.4.2 *pH en ionsterkte*

De vezelsterkte is een functie van de pH en de ionsterkte van de waterige omgeving van holle vezelmembranen. Gecrosslinkte collageen holle vezels zwellen bij extreme hoge en lage pH's, terwijl de lengte van de vezels afneemt. Een toename van de ionsterkte van lage pH's gaat dit effect weer tegen (Viswanadham et al., 1976). Het zwellen van de holle vezels resulteert in een toename in mechanische sterkte. Bij gecrosslinkte collageen holle vezels neemt de vezelsterkte toe bij extreme pH waarden en bij een lagere ionsterkte.

4.4.3 *Mechanische belasting*

Tijdens het filtratieproces worden de holle vezels op verschillende manieren mechanisch belast. Zo treden er periodiek drukstoten op als gevolg van periodieke terugspoelingen. Hierbij keert de stromingsrichting om met als gevolg een wisselende mechanische spanning op de membranen. Daarnaast zouden de vezels mechanische kunnen worden belast als gevolg van hoogfrequente trillingen van bijvoorbeeld pompen.

Visco-elastische effecten kunnen het best worden bestudeerd met dynamisch mechanische experimenten. Hierin worden wisselende spanningen aangebracht op een holle vezel, terwijl de vervorming wordt gemeten. Uit deze experimenten kunnen de opslag- en verliesmoduli worden bepaald, die een maat zijn voor de elasticiteit en plastische vervorming van de holle vezels (Hiemez, 1984). De opslagmodulus is gerelateerd aan de opslag van energie in de moleculaire ketens (stijfheid van het materiaal), terwijl de verliesmodulus wordt geassocieerd met de dissipatie van energie als warmte tijdens vervorming van het materiaal (Chung and Teoh, 1999, Chung et al., 2000). Als gevolg van een verdichting van de polymeerstructuur wordt het materiaal stijver en nemen zowel de opslagmodulus als de verliesmodulus toe. Dit kan het gevolg zijn van veroudering van het materiaal (Chung en Teoh, 1999) of door een verschil in productieproces (Chung et al., 2000).

Islam en Dimov (1991) relateren hysteresis effecten in flux-drukcurven als een maat voor de mechanische stabiliteit, veroorzaakt door enkel de plastische deformatie van het membraanmateriaal. Hysteresis ontstaat als de flux wordt gemeten bij een toenemende druk gevolgd door een afnemende druk. Fluxafname bij constante druk wordt gerelateerd aan zowel visco-elastische effecten als plastische deformatie.

4.5 **Resultaten literatuurstudie**

Een overzicht wordt gegeven van de gevonden literatuur over mechanische eigenschappen van de bestudeerde holle vezel membranen (zie tabel 4a en 4b). Uit de beide tabellen blijkt dat de mechanische sterkte van gasscheidingsmembranen (GS) groter is dan die van ultrafiltratiemembranen (UF). Dit volgt uit de grotere elasticiteitsmoduli en treksterktes van de RO membranen. Verder blijkt dit uit de hogere waarden voor de opslag- en verliesmoduli voor PES RO holle vezel membranen. Dit is te verklaren door de dichtere polymeerstructuur van de GS membranen.

Tabel 4a: Karakteristieken bestudeerde holle vezels.

Ref.	Membraan					
	Aantal [-]	Type [-]	Materiaal [-]	Diam.in [mm]	Diam.uit [mm]	porositeit [%]
Brinkert (1993)	8	UF	Cellulose	0,73-0,93	1,20-1,66	73,2-86,8
Xu (2002)	9	UF	PVC+add.	0,56-0,74	0,81-1,16	73,2-90,3
Ekiner (2001)	9	GS	PA	0,05-0,09	0,225-0,15	nvt
Tsai (2001)	7	UF	PSf+surf.	-	-	?
Tanihara (1999)	5	GS	PI/C	0,09-0,12	0,28-0,4	nvt
Chung (2000)	5	UF	PES	0,59-0,6	0,89-0,9	?
Chung (1999)	4	GS	PES	0,43-0,49	0,75-0,81	nvt
Qin (1999)	5	UF	PES	0,48-0,51	0,78-0,80	?
Shieh (1998)	9	GS	CA	0,45-0,55	0,75-0,83	nvt
Shilton (1994)	3	GS	PSf	?	?	?
Islam (1992)	3	filtr.	LDPE	15	20	12
Yang (1996)	6	UF	PAN	0,16-0,24	0,30-0,46	?
Viswanadham (1976)	10	UF	Collagene	0,36	0,4	?
Cabasso (1976)	11	UF	PSf/PVP	0,35	0,24	?

Tabel 4b: Diverse mechanische eigenschappen van bestudeerde holle vezels.

Ref.	Resultaten							
	Young's [MPa]	Burst [MPa]	Burst elng. [%]	Compress. [MPa]	Tensile [MPa]	Elong. [%]	Opslag [MPa]**	Verlies [MPa]***
Brinkert (1993)	60-230	3,7-9,8	-	0,48-2,41	1,7-5,1	-	-	-
Xu (2002)	53-137	-	-	-	1,3-4,3	8,7-46,7	-	-
Ekiner (2001)	104-148*	-	-	-	3,2-4,5*	-	-	-
Tsai (2001)	13-49	-	-	-	1,2-3,3	7,7-55,8	-	-
Tanihara (1999)	10-105	-	-	-	0,2-0,9	0,8-30	-	-
Chung (2000)	57,5-104	-	-	-	0,94-1,65	9,9-16,9	60-100	15-20
Chung (1999)	349-444	-	-	-	5,0-8,0	-	350-750	50-120
Qin (1999)	107-139	-	-	-	2,84-3,43	29,5-43,8	125-150	25-35
Shieh (1998)	159-487	-	-	-	6,0->14,8	8,0-30,6	-	-
Shilton (1994)	0,8-1,14#	-	-	-	26,6-32,5##	-	-	-
Islam (1992)	-	0,28-0,36	47-99	-	1,7-3,2	65-90	-	-
Yang (1996)	-	-	-	-	6-25	13-62	-	-
Viswanadham (1976)	89-240	-	-	-	0,11-0,23	-	-	-
Cabasso (1976)	20-27	14-22	34-76	-	2,78-3,68	-	-	-

* in [ksi]

**bij 25°C

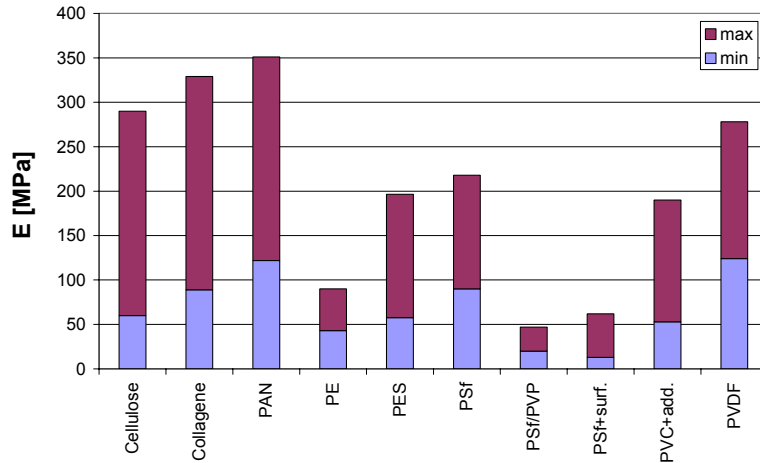
***bij 23°C

in [N/tex] met [tex=g/km]

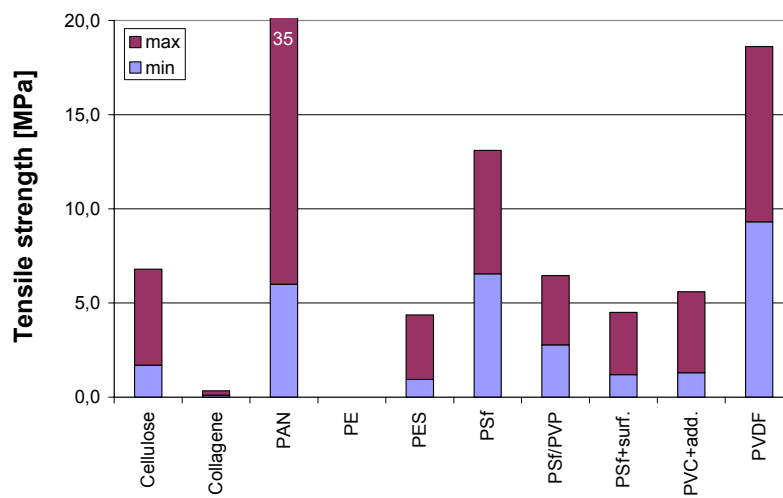
in [mN/tex]

De onderlinge verschillen in mechanische sterkte holle vezel UF-membranen van verschillende materialen zijn weergegeven in figuur 6. Hierin zijn de elasticiteitsmodulus (E) en de treksterkte (σ_T) uitgezet voor de verschillende holle vezel materialen.

Uit figuur 6 blijkt dat PAN, collageen, cellulose en PVDF de hoogste elasticiteitsmodulus hebben. Ook bij de treksterkte scoort PAN het hoogst. Van de commerciële membranen in tabel 2, is geen enkele gemaakt van PAN. Daarnaast heeft PVDF een hoge treksterkte. Omdat de commercieel beschikbare membranen vaak uit polymereemengsels bestaan, is het ondanks de gegevens in figuur 6 toch lastig een uitspraak te doen over de mechanische



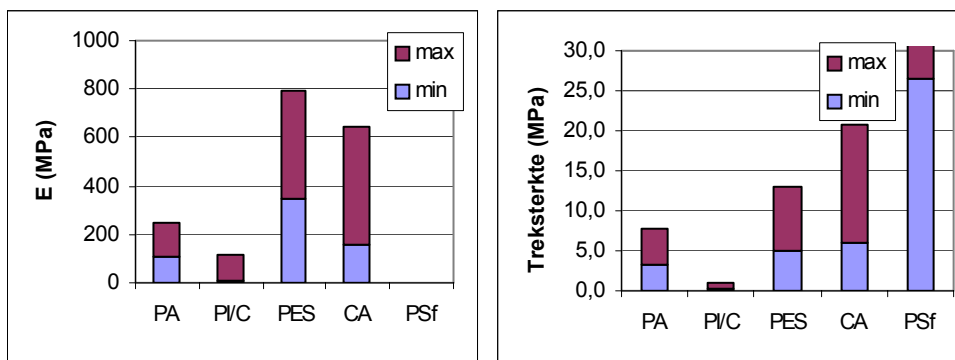
a



b

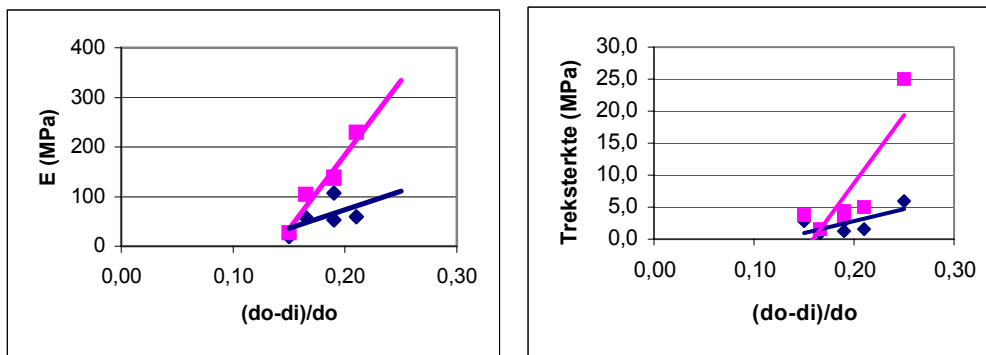
Figuur 6: Minimum en maximum elasticiteitsmodulus (a) en treksterkte (b), experimenteel bepaald voor holle vezels van verschillende materialen.

sterkte. Waarschijnlijk bevinden deze membranen zich zowel qua elasticiteitsmodulus als met de treksterkte ergens in de middenmoot. Voor RO holle vezel membranen worden CA en PES als sterkste materialen gevonden. Een hoge treksterkte is gevonden voor PSf. Helaas zijn de elasticiteitsmoduli voor PSf holle vezel membranen niet gerapporteerd.



Figuur 7: Elasticiteitsmodulus en treksterkte van diverse RO holle vezels.

De mechanische sterkte van een holle vezel wordt verder bepaald door de dikte van de holle vezel wand ten opzichte van de buitendiameter. Dit wordt uitgedrukt in $\Delta d/d_o$. Correlaties zijn gegeven tussen deze grootte, de elasticiteitsmodulus en de treksterkte. Er is geen rekening gehouden met het effect van het membraanmateriaal en enkel de UF holle vezel membranen zijn beschouwd. De correlaties zijn weergegeven in figuur 8. Voor zowel de minimum als de maximum waarden van E en σ_t wordt een correlatie gevonden met de dikte van de holle vezel. De mechanische sterkte van een holle vezel wordt zoals verwacht bepaald door de dikte van de vezel. De lengte vervorming voordat er breuk optreedt, geeft aan hoe taai de holle vezel is bij een longitudinale trek. In tabel 4a en 4b is deze percentuele vervorming weergegeven. Het blijkt dat LDPE een zeer grote vervorming doorstaat alvorens het materiaal breekt. Het tegenovergestelde geldt voor de materialen CA en het met koolstof verrijkte PI. Holle vezels uit de laatste twee materialen gedragen zich bros.



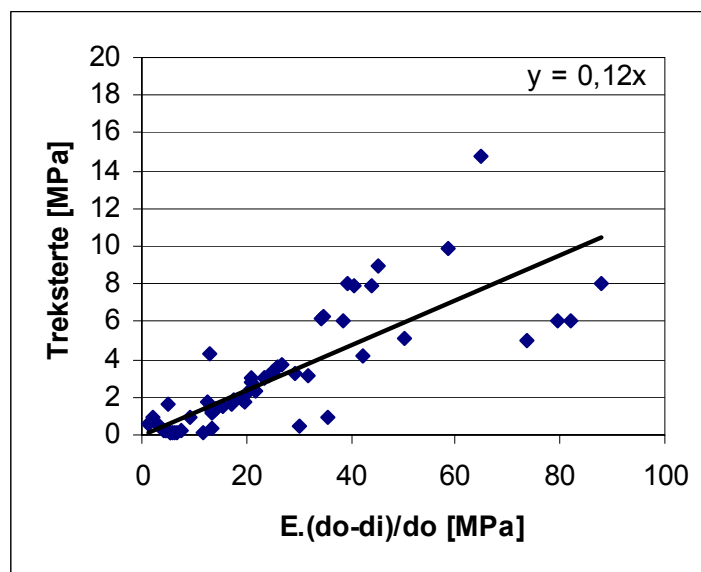
Figuur 8: Elasticiteitsmodulus en treksterkte als functie van de vezeldikte.

Tenslotte is er relatie gevonden tussen de treksterkte, de elasticiteitsmodulus en de membraandikte tussen alle bestudeerde holle vezel membranen (zie figuur 9). Er blijkt een correlatie te bestaan tussen het produkt van de elasticiteitsmodulus en de membraandikte uitgezet tegen de treksterkte. De gevonden correlatie is:

$$\sigma_T = 0.12.E \frac{\Delta d}{d_o} \quad (6)$$

Deze correlatie is onafhankelijk van de structuur en het type materiaal van de holle vezel. De treksterkte neemt toe met een toenemende elasticiteitsmodulus en dikte van het membraan. Membranen met een grotere buitendiameter zullen een lagere treksterkte bezitten.

De gevonden correlatie (formule 6) vertoont een vergelijkbare opbouw als formule 3 volgens Cabasso et al. (1976). De laatste formule is toepasbaar op radiale eigenschappen, terwijl formule 6 toepasbaar is voor longitudinale trekkrachten.



Figuur 9: Relatie tussen elasticiteitsmodulus, membraandikte en treksterkte.

Concluderend kan worden gezegd dat een dikkere membraanwand en een compactere membraanstructuur (lage porositeit) leiden tot een grotere mechanische sterkte, gemeten met de elasticiteitsmodulus en de treksterkte. De mechanische sterkte hangt ook sterk af van het type membraanmateriaal. UF holle vezels van PAN en PVDF blijken de grootste mechanische sterkte te hebben. Voor RO holle vezel membranen zijn CA en PES de sterkste.

4.6 Conclusie

In deze literatuur studie werd de mechanische sterkte van holle vezel membranen bestudeerd. Door anisotropie van holle vezels kan vezelbreuk optreden als gevolg van radiale en longitudinale krachten. Uit de literatuur (Brinkert et al, 1993) blijkt dat vezelbreuk eerder optreedt als gevolg van radiale krachten. Toch wordt de mechanische sterkte van holle vezels in de literatuur overwegend bestudeerd in longitudinale richting. Deze mechanische sterkte wordt bestudeerd aan de hand van de elasticiteitsmodulus en de treksterkte van de holle vezels voor een statische belasting. Bepaling van de mechanische sterkte op grond van wisselende belastingen zijn minder frequent gerapporteerd in de literatuur.

Het productieproces van holle vezelmembranen bepaalt de mechanische eigenschappen sterk. Het proces bepaalt de uiteindelijke structuur van het holle vezelmembraan. De betere mechanische sterkte wordt tijdens het membraan productie proces gerealiseerd door een hogere polymeer concentratie, hogere spinsnelheden, langere airgap lengten en het toevoegen van de juiste additieven aan de ontmengvloei stof. Nabehandeling zoals pyrolyse, droog bewaren, verouderen en verstrekken van holle vezel membranen heeft een positief effect op de holle vezel sterkte.

Een dikkere membraanwand en een compactere membraanstructuur (lage porositeit) leiden tot een grotere mechanische sterkte, gemeten met de elasticiteitsmodulus en de treksterkte. Dit blijkt onder andere uit een hogere mechanische sterkte voor RO holle vezel membranen ten opzichte van poreuzere UF holle vezel membranen. De mechanische sterkte hangt ook

sterk af van het type membraanmateriaal. Voor UF holle vezels blijken PAN en PVDF de grootste mechanische sterkte geven. Voor RO holle vezel membranen zijn CA en PES de sterkste.

4.7 Symbolen en afkortingen

4.7.1 Symbolenlijst

d	Diameter	[m]
E	Elasticiteitsmodulus	[MPa]
e	Vervorming bij breuk	[%]
G'	Opslag modulus	[Mpa]
G''	Verliesmodulus	[Mpa]
k	Ratio r_o en r_i	[-]
P	Elastische druk	[MPa]
r	straal	[m]
Δd	Holle vezel dikte	[m]
σ	Treksterkte	[MPa]
ε	Porositeit	[-]
0	beginsituatie	
f	lengte bij breuk	
i	binnen	
T	Longitudinaal	
o	buiten	
R	radiaal	

4.7.2 Afkortingen

C	Koolstof
CA	Cellulose acetaat
DMF	dimethylformamide
GS	Gasscheiding
LDPE	'low density' polyethylene
PA	Polyamide
PAN	Polyacrylonitril
PEG	polyethyleneglycol
PES	Polyethersulfon
PI	Polyimide
PSf	Polysulfone
PVC	Polyvinylchloride
PVP	Polyvinylpyrrolidon
RO	Omgekeerde osmose
TDR	Tijd domein reflectometrie
UF	Ultrafiltratie

5 Conclusies en aanbevelingen

5.1 Conclusie

Holle vezelmembranen voor ultrafiltratie kunnen breken. Dit is door onderzoekers voor verschillende membraanmaterialen in de literatuur beschreven en wordt in de praktijk in veel installaties ervaren. Een ruw gemiddelde van de frequentie van vezelbreuk is ca. 1 per 100.000 vezels per jaar. Tussen het gevoeligste membraantype en de minst gevoelige is echter een factor 100 verschil. Het lijkt erop dat de membraanleveranciers bijhouden hoeveel vezelbreuk optreedt in installaties met hun membranen. Toch veranderen de leveranciers niet vaak iets aan de vezels of de modules. Pall maakt de membraanvezels niet zelf en heeft dus geen invloed op het proces, maar ontvangt membranen met een bepaalde specificatie. De vezels zijn gemaakt van PVDF, één van de sterkere materialen. Omdat vrijwel alle stappen in het spinproces invloed hebben op de uiteindelijke mechanische sterkte van de vezel, is de mate waarin de producenten dit proces onder de knie hebben, van belang voor de kwaliteit van het product. Afwijkingen van bv. vorm hebben tot vezelbreuk geleid. Vanwege dit productieproces stappen leveranciers niet zomaar over op een ander materiaal en bovendien leveren ze graag een standaardproduct dat altijd aan de specificaties voldoet. Daarnaast bepalen de leveranciers op welke manier zij de vezels in een module stoppen. In sommige modules hebben de vezels zo min mogelijk bewegingsvrijheid, terwijl bij Zenon en Pall de vezels wel kunnen bewegen om ze daarmee schoner te houden. Wellicht is het toevallig dat deze membranen beide van PVDF worden gemaakt. Daarnaast werken membraanleveranciers graag samen met bepaalde membraansysteembouwers (OEM's: original equipment manufacturers) zodat ervaring ontstaat bij de opbouw van het systeem en bv. het plaatsen van ontluchtingskleppen of de snelheid waarmee kleppen kunnen worden geopend of gesloten. Na plaatsing van het systeem blijkt dat bij het opstarten meestal meer vezels breken dan later het geval zal zijn, omdat er bij de bouw stukjes materiaal in het leidingwerk zijn achtergebleven of dat de instellingen nog niet optimaal zijn. Uit de vele gevonden aanwijzingen, lijkt het dat bij het bedienen van de installatie de drukverschillen over het membraan van groot belang zijn. Omdat meestal met een constant debiet wordt gewerkt, is de transmembraandruk en vooral ook de druk bij terugspoelen niet op voorhand bekend. Daarnaast moet er rekening worden gehouden met grotere drukverschillen in de buitenste modules van een drukvat; bij het verdelen van het debiet over minder stacks als er één stack wordt gereinigd; bij een verlaagde temperatuur. Waterslag heeft door de grote drukpieken vezelbreuk tot gevolg, maar zou in een goed gebouwde installatie niet mogen voorkomen. Het waterbedrijf zou naast een 'voorzichtige' procesvoering ook regelmatig de voorbehandeling moeten controleren en de apparatuur die in de pijpleidingen aanwezig is, zoals meetapparatuur. Dit is nodig om te voorkomen dat scherpe deeltjes of ander materiaal in de modules terecht komt. De meeste waterbedrijven zijn zelf verantwoordelijk voor het afstoppen van gebroken vezels. Omdat de membraaninstallaties in eerste instantie micro-organismen en deeltjes meer

dan voldoende zullen verwijderen, is het meestal niet noodzakelijk direct tot reparatie over te gaan wanneer één enkele vezel breekt. Door te bepalen welke logverwijdering minimaal nodig is, kan men de reparatietijd en -kosten beperken. Uiteraard is bij een hogere vezelbreukfrequentie deze grens sneller bereikt dan wanneer er minder vezels breken. Om deze minimale logverwijderingswaarde goed te kunnen vaststellen is gevoelige meetapparatuur noodzakelijk. Een troebelheidsmeting is dat niet, deeltjestellers zijn, wanneer er voldoende deeltjes in het voedingswater zitten, wel geschikt.

5.2 Aanbevelingen

Hieronder volgen voor verschillende “partijen” aanbevelingen waarmee het aantal vezelbreuken wellicht kan worden verminderd. Als de aanbevelingen een open deur zijn, des te beter! Op het membraanfiltratiesymposium werd de suggestie gedaan om een systeem(pje) te ontwikkelen waarmee je in de module vast kunt stellen wanneer een vezel breekt. Dit lijkt wat futuristisch, maar zou misschien met nanotechnologie realiseerbaar zijn. Dit lijkt me een opgave waar alle partijen belang bij hebben en een inbreng in kunnen hebben.

5.2.1 *Voor de membraanleverancier*

- Probeer variaties tussen vezels te voorkomen door een goede beheersing van alle stappen van het productieproces;
- Kies indien mogelijk een polymeermengsel dat een grotere mechanische sterkte geeft dan het huidige product;
- Optimaliseer de sterkte van de vezels t.o.v. de permeabiliteit van het membraan.

5.2.2 *Voor de systeembouwer*

Houdt er bij het ontwerp rekening mee dat membraanvezels niet oneindig sterk zijn:

- Optimaliseer de klepschakeling niet slechts op zo min mogelijk waterverlies, maar voorkom dat grote drukverschillen over de vezels ontstaan. Dit geldt vooral bij het omkeren van de stromingsrichting van filtratie naar backwash en omgekeerd;
- Zorg dat de lucht niet kan ontgassen in het systeem, en zorg voor een goede ontluchting;
- Breng een geschikt monitoringssysteem aan op de installatie;
- Zorg voor een controlesysteem dat in geval van calamiteit de installatie uitschakelt en daarbij de juiste kleppen openzet.

5.2.3 *Voor het waterbedrijf*

- Stel een minimale LRV vast en kies een monitoringssysteem waarmee deze waarde kan worden vastgesteld;
- Kies ‘voorzichtige’ procesomstandigheden. Hiermee wordt bedoeld dat de drukken over het membraan niet te hoog mogen worden. Kies dus een niet te hoog productiedebiet en houdt er rekening mee dat debietverdeling over de stacks bij reiniging en een lagere watertemperatuur ook voor verhoging van de druk over de vezels zorgen;

- Controleer regelmatig de apparatuur die het water voorbehandelt en de meetinstrumenten in de leidingen.

5.2.4 *Voor de onderzoeker*

Met de tests weergegeven in hoofdstuk 4 kunnen de volgende aspecten nader worden onderzocht:

- De invloed van de filtratiecyclus op de sterkte van de vezels;
- Het langetermijn-effect van oxidatieve reinigingschemicaliën;
- Het effect van de watertemperatuur (gecombineerd effect van viscositeitsverhoging en membraanverdichting).

Een belangrijke vraag is echter ook hoe dit type meting gerelateerd kan worden aan de praktijksituatie. Welke meting moet je precies doen en hoe correleer je de gevonden getallen aan vezelbreuk?

Daarnaast zou op installatieniveau de invloed van de aanwezigheid van lucht bij het optreden van drukschokken kunnen worden onderzocht. Heeft lucht een dempend effect of verergert zij de drukopbouw?

6 Referenties

6.1 Bij hoofdstukken 2 en 3

- Zonder auteur, 'Droog' lekken opsporen, De Ingenieur 116 (6), 14 (2004).
- Zonder auteur, Besluit van 9 januari 2001 tot wijziging van het Waterleidingbesluit in verband met de richtlijn betreffende de kwaliteit van voor menselijke consumptie bestemd water, Staatsblad van het koninkrijk der Nederlanden (31), 2001.
- Adham, S., Chiu, K.P., Gramith, K., Mysore, C. en Do-Quang, Z., Development of an MF/UF knowledge base, Proceedings of the AWWA annual conference 2004, Orlando (2004).
- ASTM D 6908-03, Standard practice for integrity testing of water filtration membrane systems (2003).
- Berg, P., Koenhen, D. en Wunram, J., New innovative UF technologies for membranes, modules and operation, Proceedings of the IWW 2002 conference, Mulheim, 107 (2002).
- Birkenhead, B., Minimising the pathogen risk from failed drinking water membranes, Desalination & Water Reuse 13/4, 26 (2004).
- Childress, A.E., Task 2.3B: Identification of factors that influence fiber breakage, submitted to California Energy commission, Sacramento, CA (2002).
- Côté, P., Cadera, J., Adams, N., en Best, G., Monitoring and maintaining the integrity of immersed ultrafiltration membranes used for pathogen protection, Proceedings of the IWA 3rd World water congress, Melbourne (2002).
- Crozes, G.F., Sethi, S., Mi, B., Curl, J. en Mariñas, B., Improving membrane integrity monitoring indirect methods to reduce plant downtime and increase microbial removal credit, Desalination 149, 493 (2002).
- Durham, B., Bourbigot, M.M. en Pankratz, T., Membranes as pretreatment to desalination in wastewater reuse: operating experience in the municipal and industrial sectors, Desalination 138, 83 (2001).
- Gijsbertsen, A., Inventarisatie UF-installaties in Nederland, BTO 2004.016, Nieuwegein (2004).
- Hagmeyer, G., Gimbel, R. en Dautzenberg, W., Large scale pilot plant for treating flocculated reservoir water and membrane integrity monitoring, Water Science and Technology: Water Supply 2 (2), 289 (2002).
- Hallas, A., en Drury, D., The use of membranes for Cryptosporidium removal from drinking water in England and Wales, in: proceedings van de Dutch Membrane Filtration Symposium, 29 sept. - 1 okt. 2004, Amsterdam.
- Hillis, P., Padley, M.B., Powell, N.I. en Gallagher, P.M., Effects of backwash conditions on out-to-in membrane microfiltration, Water Supply 17 (1), 249 (1999).
- Hoof, S.C.J.M. van, Broens, L., Nahrstedt, A., Panglisch, S., en Gimbel, R., Development of a new integrity testing system, Proceedings of the IWW 2002 conference, Mulheim, 165 (2002).
- Johnson, W., en MacCormick, T., Issues of operational integrity in membrane drinking water plants, Proceedings of the IWW 2002 conference, Mulheim, 127 (2002).
- Kapiloff, E.G., Childress, A.E., Leslie, G.L., en Deshmukh, S.S., Microporous membrane failure in water reuse applications, Division of environmental chemistry preprints of extended abstracts 40 (2), 305 (2000).
- Kruihof, J.C., Kamp, P.C., en Folmer H.C., Membrane integrity monitoring at the UF/RO Heemskerk plant, Proceedings of the IWW 2002 conference, Mulheim, 135 (2002).
- Lipp, P., en Baldauf, G., Long term behaviour of UF membranes treating surface water, Proceedings of the IWW 2002 conference, Mulheim, 33 (2002).
- Moch, I., Establishing an integrity standard for membrane systems, in: proceedings van de Dutch Membrane Filtration Symposium, 29 sept. - 1 okt. 2004, Amsterdam.

Nahrstedt, A., Hagemeyer, G., Gimbel, R., Krause, S.D., en Dautzenberg, W., Particle count data in neural networks – a new tool to ensure membrane integrity, Proceedings of the IWW 2002 conference, Mulheim, 175 (2002).

Oxtoby, S., Experiences in integrity testing ultrafiltration membranes at a large potable water treatment works, Proceedings of the IWW 2002 conference, Mulheim, 17 (2002).

Sethi, S., Crozes, G., Hugaboom, D., Mi, B., Curl, J.M., en Mariñas, B.J., Assessment and development of low-pressure membrane integrity monitoring tools, concept AwwaRF-rapportage (2004).

Siegers, W., Literatuuronderzoek naar de integriteitsbewaking van membranen (2000-2002), BTO 2002.135, Nieuwegein (2003).

Smeets, I., Rekenen voor het wiskundig rookgordijn, TUDelta 36 (25-03), (2004).

Truby, Water desalination report, Feb. 19 (2004).

USEPA, Membrane filtration guidance manual, EPA 815-D-03-008 proposal draft (2003).

USEPA, Long Term 2 Enhanced Surface Water Treatment Rule (LT2ESWTR), EPA 815-F-03-005 proposal (2003).

6.2 Bij hoofdstuk 4

Brinkert, L., N. Abidine and P. Aptel, On the relation between compaction and mechanical properties for ultrafiltration hollow fibres, *J. Membr. Sci.*, 77 (1993), 123-131.

Casabbo, I., E. Klein and J.K. Smith, Polysulfone hollow fibers. I Spinning and properties, *J. Appl. Polym. Sci.* 20, (1976), 2377-2394.

Chung, T-S. and S-K. Teoh, The ageing phenomenon of polyethersulphone hollow fibre membranes for gas separation and their characteristics, *J. Membr. Sci.* 152 (1999), 175-188.

Chung, T-S., J-J. Qin and J. Gu, Effect on shear rate within the spinneret on morphology, separation performance and mechanical properties of ultrafiltration polyethersulfone hollow fiber membranes, *Chem. Eng. Sci.* 55, (2000), 1077-1091.

Ekiner, O.M. and G. Vassilatos, Polyaramide hollow fibers for H₂/CH₄ separation II. Spinning and properties, *J. Memb. Sci.*, 186 (2001) 71-84.

Hiemenz, P.C., Polymer chemistry. The basic principles. Marcel Dekker, New York, 1984, 738.

Islam, M.A. and A. Dimov, A critical analysis on different criteria of the mechanical stability of polymeric membranes operating in the pressure-driven processes, *Acta Polym.* 42(11), (1991), 605-607.

Islam, M.A., S. Malamisis and I. Mladenov, On the deformational characteristics of porous polymeric tubes, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol.44, (1992) 1899-1903.

Kawabata, S. Measurement of the transverse mechanical properties of high-performance fibres, *J. Text. Ind.* 81(4), (1990), 432-447.

Kurokawa, Y., M. Kurashige and N. Yui, A viscoelastic model for initial flux decline through reverse osmosis membrane, *Desalination*, 52 (1984), 9-14.

Ma, X., S. Sourirajan, H. Zhang and W.W.Y. Lau, Standardization in the production and testing procedures for polyethersulfone hollow fiber ultrafiltration membranes, *Sep. Sci. & Techn.* 30(15), (1995) 3025-3044.

Miao, X., S. Sourirajan, H. Zhang and W.W.Y. Lau, Production of polyethersulfone hollow fibre ultrafiltration membranes. I. Effects of water (internal coagulant) flow rate (WRF) and length of air gap (LAG), *Sep. Sci. & Techn.* 31(20), (1996), 141-172

Mulder, M., Basic principles of membrane technology, 1st ed. 1991, Dordrecht: Kluwer Academic publishers, 363.

Peterson, R.A., A.R. Greenberg, L.J. Bond and W.B. Krantz, Use of ultrasonic TDR for real-time non-invasive measurement of compressive strain during membrane compaction, *Desal.* 116 (1998), 115-122.

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

Shieh, J.-J. and T.S. Chung, Effect of liquid-liquid demixing on the mechanical morphology, gas permeation, thermal and mechanical properties of cellulose acetate hollow fibers, *J. Membr. Sci.*, 140 (1998), 67-79.

Shilton, S.J., G. Bell and J. Ferguson, The deduction of fine structural details of gas separation hollow fibre membranes using resistance modelling of gas permeation, *Polymer*, vol.37, nr.3 (1996), 485-492.

Shilton, S.J., G. Bell and J. Ferguson, The rheology of fibre spinning and the properties of hollow-fibre membranes for gas separation, *Polymer*, vol.35, nr.24 (1994), 5327-5335.

Tanihara, N., H. Shimazaki, Y. Hirayama, S. Nakanishi, T. Yoshimune and Y. Kusuki, Gas permeation properties of asymmetric carbon hollow fiber membranes from asymmetric polyimide hollow fiber, *J. Membr. Sci.*, 160 (1999), 179-186.

Tsai, H-A., D-H. Huang, R-C. Ruaan and J-Y. Lai, Mechanical properties of asymmetric polysulfone membranes containing surfactant as additives, *Ind. Eng. Chem.* 40 (2001), 5917-5922.

Viswanadham, R.K., D.C. Agrawal and E.J. Kramer, Environmental effects on the mechanical properties of reconstituted collagen hollow fiber membranes, *J. Polm. Sci.*, 14 (1976), 2195-2209.

Xu, J and Z-L. Xu, Poly(vinyl chloride) (PVC) hollow fiber ultrafiltration membranes prepared from PVC/additives/solvent, *J. Membr. Sci.*, 208 (2002), 203-212.

Yang, M-C. and M-T. Chou, Effect of post-drawing on the mechanical properties of polyacrylonitrile hollow fiber membranes, *J. Membr. Sci.*, 116 (1996), 279-291.

I Vragen voor membraanleveranciers

- Heeft u gegevens over het al dan niet optreden van vezelbreuk met uw membraantype(s)
 - a. welke membraantypes
 - b. frequentie van optreden
 - c. plaats in module en stack
 - d. oorzaak
 - e. of: waarom treedt het bij dit UF-membraan niet op?

- op welke manier kan de integriteit hersteld worden?
- Doet u als leverancier dat of doen de beheerders van de installaties dat zelf?

- wanneer wordt een membraanmodule definitief afgeschreven?

- wat doet u, of heeft u gedaan om vezelbreuk te voorkomen of te beperken?
Bv.
 - a. materiaalkeus
 - b. capillairdiameter
 - c. moduleontwerp
 - d. installatieontwerp

- kunt u mij de technische gegevens van uw membraantype(s) verstrekken?
 - a. materiaal
 - b. poriediameter
 - c. capillairdiameter (binnen en buitendiameter)
 - d. module: afmetingen: lengte en breedte
 - e. aantal rietjes per module
 - f. totaal membraanoppervlak per module
 - g. opbouw module: centrale permeaatbuis? Potting? Lamellen
 - h. inside-out of outside-in
 - i. overdruk of onderdruk
 - j. verticaal of horizontaal
 - k. welke hydraulische reiniging kan toegepast worden? Backwash, forward flush, luchtspoeling
 - l. met welke chemicalien kan het membraan gereinigd worden

- met welke systeembouwer werkt u samen

- Graag wil ik ook praktijkgegevens van installaties verzamelen. Kunt u mij twee installaties noemen die al een aantal jaren draaien, een redelijke grootte hebben, liefst in drinkwaterproductie?
 - a. Naam installatie, land
 - b. Contactpersoon en contactgegevens

II Methoden voor treksterkte

Diverse methoden beschreven in de literatuur voor de bepaling van de longitudinale eigenschappen van holle vezels.

- 4301-type Instron Tensile Tester. Model 2714-002 Instron grepen voor draden en koorden zijn gebruikt. Lengte van de vezels 200 mm en de initiële vervormingsnelheid was 0.0167/s (Brinkert et al., 1993)
- 4442-type Instron. ASTM standaard (Xu, 2002)
- Gotech Testing machine Inc. GT-7010-D2. ASTM D412 standaard methode is gehanteerd (Tsai, 2001). Klemafstand is 3 inch en snelheid is 20 mm/min.
- Orientic tensilon model UTM-II-20. Klemafstand is 20mm en snelheid is 10 mm/min (Tanihara, 1999)
- 5542-type Instron Tensile test machine met een snelheid van respectievelijk 10 mm/min (Shieh en Chung, 1998) en 50 mm/min (Chung et al., 2000, Chung en Teoh, 1999, Qin en Chung, 1999)
- 1122-type Instron Tensile test machine met een klemafstand van 40 mm (Shilton et al., 1994).
- AGS-50D (Shimadzu) tensile tester. Klemafstand is 5 cm en snelheid is 1 cm/min (Yang and Chou, 1996).

III What is causing fibre failure?

A.J. Gijsbertsen-Abrahamse¹, E.R. Cornelissen¹ and J.A.M.H. Hofman^{1,2}

¹ Kiwa N.V. Water Research, P.O. Box 1072, 3430 BB Nieuwegein, The Netherlands, phone: +31 30 60 69 677; e-mail: anneke.gijsbertsen@kiwa.nl

² Amsterdam Water Supply, P.O. Box 8169, 1005 AD Amsterdam, The Netherlands

Abstract

Ultrafiltration is capable of removing particles, micro-organisms and viruses up to at least 5 logs. However, failure of fibres reduces the quality of the permeate. Recently, Dutch figures on fibre failure were collected. To put these data in perspective, a survey on fibre failure of different membrane types was accomplished by gathering data from literature and contacting membrane manufacturers and water treatment plants. Furthermore, we searched for the causes of fibre failure. Apart from this, literature on the strength of membrane fibres was reviewed. Fibre strength can be expressed by two parameters, the elasticity modulus and the tensile strength. If stresses are too high, fibres break. A common fraction of broken fibres per year is 1E-5, but in many cases the exact reason for fibre breakage is difficult to find. Sometimes sharp particles are not sufficiently removed by pretreatment steps. Further, some membrane manufacturers try to prevent any movement of the fibres, by special construction of the module. Probably the most important causes of fibre failure are errors in the construction of the system, which may e.g. result in accumulation of air and operation at too high pressures.

Introduction: the Dutch situation

The application of ultrafiltration and microfiltration in water treatment is increasing every year (Adham, 2004). Ultrafiltration can replace the processes of coagulation and filtration, and is capable of removing particles, micro-organisms and viruses up to at least 5 logs. In the Netherlands currently 20 ultrafiltration and 2 microfiltration installations are operated by the drinking water companies to produce drinking water and process water for industries. A survey on the operation of these installations showed that membrane fouling and fibre failure are the common issues the drinking water companies are facing (Gijsbertsen, 2004). In this paper we will only focus on fibre failure. In Figure 1 the yearly average numbers of broken fibres over the total number of fibres in the installations is presented. All ultrafiltration membranes used were supplied by Dutch manufacturers: Stork (5; Stork is currently owned by X-Flow) and X-Flow (a NORIT subsidiary) (15). Stork membranes are tubular with a diameter of 5.2 mm, and tend not to break (up till now only 1 broken tube in 1 installation). Therefore, the fibre failure fractions of systems with this membrane type are not included in Figure 1. The fibre failure data do not show a trend, however, in some of the newer installations no defects were detected yet.

Due to fibre failure the quality of the permeate decreases. The remaining log reduction value (LRV) after breakage of one or more fibres can be calculated

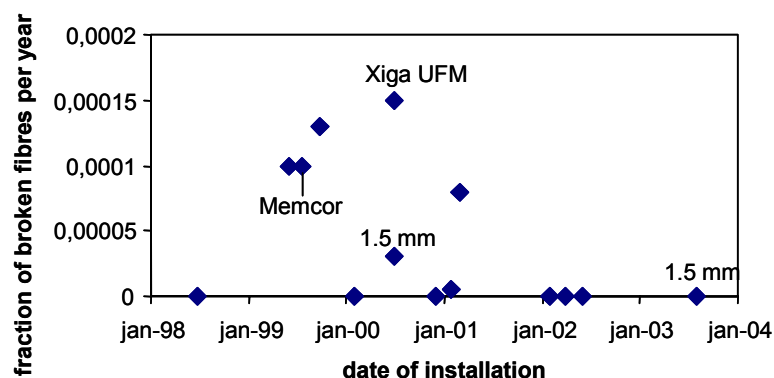


Figure 1: Yearly average number of broken fibres over the total number of fibres in Dutch ultrafiltration installations. Except for the ones labeled it concerns X-Flow Xiga UFC M5 modules. One datapoint is not shown: the exceptional fibre breakage fraction of 0.0006.

(ASTM, 2003). At a certain time the minimum acceptable LRV will be reached, which may result in:

- exceeding of the drinking water quality standards;
- performance problems of downstream processes;
- decreased backwash efficiency;
- repair cost.

In order to put the Dutch figures on fibre failure in perspective, a survey on fibre failure of different membrane types was accomplished. Furthermore, we searched for the causes of fibre failure. Apart from this, literature on the strength of membrane fibres was reviewed. The results of the survey and the literature review are presented in this paper and may give direction to further research to reduce fibre failure rates.

Approach

To obtain information on the frequency and causes of fibre failure next to the Dutch data (Gijsbertsen, 2004), the following sources/companies were consulted:

- Literature on pilot and large scale UF/MF installations;
- Membrane suppliers;
- Foreign water treatment plants operating UF/MF installations;
- The Dutch membrane systems manufacturer Norit Membrane Technology.

Considering the membrane suppliers: Pall, Zenon, Inge, Hydranautics, USFilter and X-Flow all provided information to some extent, Koch did prefer not to participate and Aquasource was not able to provide information within the given time frame. Because of the typical use of Sterapore membranes of Mitsubishi for membrane bioreactors (MBR) we did not ask for details of this membrane type. Information was collected for membranes recommended for use in drinking water treatment by the suppliers.

Except for the installations with X-Flow membranes, we obtained the data or the contact details of the foreign water treatment plants via the membrane manufacturers.

Literature study on fibre breakage experiments

Three properties of the fibres are important when considering their resistance against deformation and breakage:

1. Elasticity modulus (E): the ratio of the stress applied to the fibre and the resulting relative deformation. This represents the stiffness of the material, or its resistance to elastic strain;
2. Tensile strength (σ_T): stress in longitudinal direction at which the fibre just breaks;
3. Burst strength and compression strength (σ_R): stress in radial direction (respectively from in to out / out to in) at which the fibre just breaks.

The elasticity modulus and tensile strength do not only depend on the membrane polymer, but are a function of the structure of the membrane fibre. This is influenced by several factors during production of the fibres. During filtration the pH and ionic strength affect the elasticity modulus and the tensile strength. Furthermore, a periodic change in stress may change the porosity the material. In Figure 2 E and σ_T obtained from literature are shown for different materials. PAN, PSf and PVDF are the strongest materials. Unfortunately, most stress experiments were only performed in the longitudinal direction of the fibres. We expect that radial stress will be more important because of the transmembrane pressure and backwash pressure being applied in that direction.

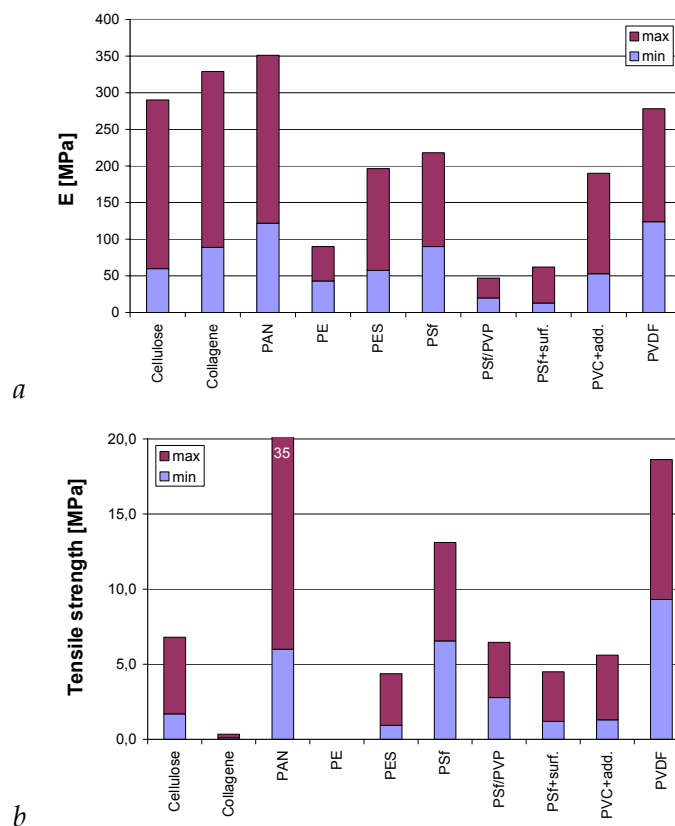


Figure 2: Minimum and maximum elasticity modulus (a) and tensile strength (b), experimentally determined for different membrane fibre materials.

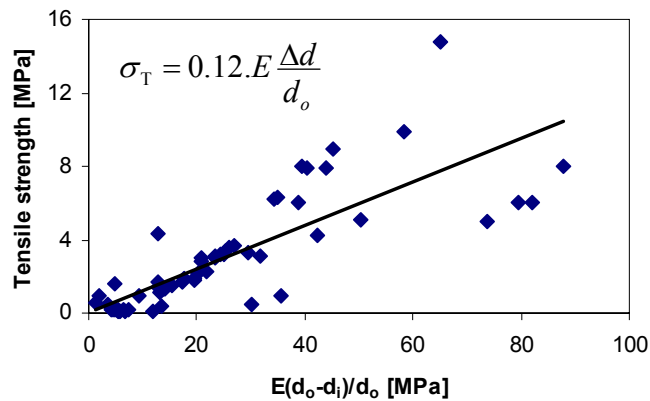


Figure 3: Tensile strength as a function of elasticity modulus and relative membrane thickness.

For cellulose UF fibres, Brinkert et al. (1993) found that the burst strength is about a factor of 5 lower than the tensile strength. A linear correlation was found between the tensile strength and the relative membrane thickness, also taking the elasticity modulus into account (Figure 3).

Frequency of fibre failure

Table 1 in the appendix shows the properties of micro- and ultrafiltration membranes consisting of fibers, together with module dimensions and operating conditions. Figure 4 gives data obtained from several sources (see section approach) on the fraction of broken fibres per year for the different membranes. For Koch and Aquasource no data were obtained while for Inge membranes the only information obtained is that of the manufacturer that the

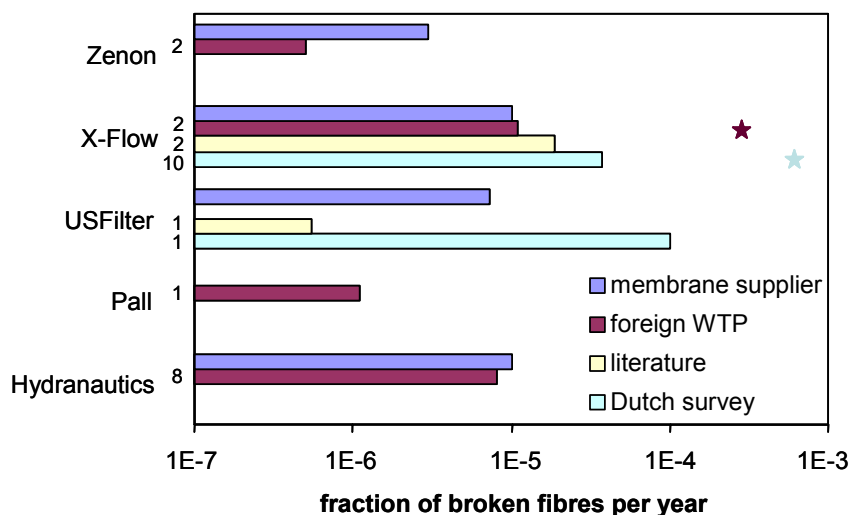


Figure 4: Number of broken fibres per year divided by the total number of fibres in the installation, for different membranes on a logarithmic scale. Data have different sources as explained in the section “approach”. The numbers next to the y-axis show the number of references for that source. The stars show data of some exceptional events. (Lipp and Baldauf, 2002; Hagemeyer et al., 2002; Durham et al., 2001; Birkenhead, 2004; Gijssbertsen, 2004)

fibres do not fail. These three membranes are not included in Figure 4.

Some remarks on the data in Figure 4:

- in some cases only 1 reference was found (indicated by the numbers next to the y-axis). In those cases no conclusion can be drawn about the reliability of the value found.
- in a small installation, the breakage of one single fibre may already cause a relatively high fraction of broken fibres.
- data originate from installations of different ages. In the course of time membrane manufactures have improved their product while system manufacturers applied new insights to prevent fibre failure.
- exceptional disturbances of the normal operation may result in high numbers of broken fibres, which is indicated by the stars. The purple star denotes an installation in which the metal strings of a strainer of the backwash installation were broken down in pieces and blown into the installation, making lots of small holes in the fibres. The green star shows an installation in which dosing of flocculant failed after which the pressure rapidly increased.

Nevertheless, the graph clearly shows that fibres can break, mostly around 1 out of 100 000 per year. It also seems that the manufacturers are well aware of the frequency of fibre failure in installations with their membranes.

Fibre failure: causes

In some exceptional cases in which many fibres fractured the cause was identified. But when fibres break during normal operating conditions, it is only possible to guess what the problem is.

Causes of fibre failure may be classified in (adapted from Childress, 2002):

- scouring by foreign bodies;
- type of membrane material and chemical degradation;
- construction of the module;
- construction of the installation and operation.

Scouring by foreign bodies:

If pretreatment steps fail, particles can damage the fibres. This was mentioned by several people in this survey:

- failure of the micro strainers resulted in grains of sand in the installation;
- scouring of particles in the feed water at the outside of the fibres (in the case of a Zenon cassette);
- it was hypothesized that mussel larvae removal may be insufficient, resulting in growth in the system after which they are smashed into pieces by the pump (Gijsbertsen, 2004);
- insufficient removal of silica needles produced by algae, which may pierce the membrane (Gijsbertsen, 2004);

Further, equipment installed in the pipes can be damaged, causing small particles to enter the membrane module. Examples are: the strainer in the backwash installation mentioned above and a broken paddle flow indicator.

Membrane material and chemical degradation:

The mechanical properties of the membrane materials are assumed to be comparable with respect to the elasticity modulus and tensile strength (see Figure 2). Also the membrane thicknesses are similar for different membranes (Table 1). Only Inge invented another concept in which a thick fibre contains 7 channels, hereby obtaining strength while also the permeability is high (Berg, 2002). Probably however, most membrane manufacturers do not in the first place choose a material because of its strength, but also because of the fouling characteristics and properties during manufacturing.

Usually acids and bases do not affect the membrane material. Using oxidative cleaning chemicals like sodium hypochlorite, however, can result in a more brittle membrane fibre which is more susceptible to breakage. Membrane suppliers give a maximum concentration allowed and a value that combines concentration and exposure time. When using a normal cleaning procedure this maximum value may e.g. be obtained after 10 years.

Construction of the module:

During filtration and especially during back washing or hydraulic cleaning with air (air scouring), the fibres move in the modules. In the case of the Pall Microza membrane and the Zenon ZeeWeed membrane this is a preferred situation: due to the movement of the fibres fouling is removed from the outside of the fibres. On the contrary, some membrane manufacturers try to reduce fibre movements, because it causes stress on the fibres:

- Air scouring is carried out as seldom as possible in the Zenon ZeeWeed 1000 membranes;
- X-Flow improved the Xiga-concept several years ago by introducing lamallae in the module which considerably reduced fibre breakage. They recently decided to put more fibres into the same type of module. Next to the primary effect that the membrane area increases, a side effect is that the fibres are better fixed to one position, possibly decreasing the fibre failure rate.
- In the Inge membranes (dizzer) the fibres are not only fixed by the potting material, but they are regularly arranged: membrane grids, which are parallel arranged membrane fibres are crossed and winded, thus building an ordered structure of the fibres. This special configuration also gives proper flow of water through the module (Berg, 2002).

Construction of the installation and operation:

A sound design and construction of the installation are important when considering fibre failure. The design starts with calculating the total number of modules needed. Each stack contains a number of vertically or horizontally positioned modules, piping, pumps, valves, vent valves, several indicators, an integrity monitoring system and a control system. The total installation may consist of one or several stacks (skids).

From several sources it is clear that too high transmembrane and backwash pressures should be prevented:

- Oxtoby (2002) mentions that a high transmembrane pressure was the principal factor found to increase the rate of breakage;

- Using a low flux (45-60 l/m²h, X-Flow membranes; Lipp and Baldauf, 2002) probably prevented a high rate of breakage;
- In an installation with 3 modules in a pressure vessel, originally the backwash was done with the water leaving the pressure vessel on one side. When this was changed to two sided transport, keeping the backwash flow constant, no fibres failed anymore (Gijsbertsen, 2004). Due to the transport from one side, the module at the other side of the pressure vessel experienced a higher transmembrane pressure;
- When 1 stack is not producing water in an installation with 4 stacks, the flux on the other 3 stacks temporarily increased (e.g. during cleaning). In this installation they sometimes have broken fibres. In similar installations with only 1 stack, which doesn't produce any water when it is cleaned, no fibres were broken yet.

Furthermore, quick closing valves can create water hammer (surge). A quick closing valve causes an abrupt stoppage of the flow. As water is hardly compressible, this results in very high pressure spikes and acoustic waves are created. It is difficult to detect these pressure spikes, so the maximum pressure reached can only be estimated by using formulae.

Also the presence of air can result in fibre failure. Several systems with membranes in vertical position are cleaned by introducing air during the hydraulic cleaning. Still, with vertical membranes caution should be taken to remove all the air. During filtration the pressure on the permeate side is lower than on the feed side, which may result in degassing at the permeate side. If not carefully removed, the air may accumulate somewhere in the system. Removal of air may be more difficult in a horizontal system if the system is improperly designed. If the air cushions formed are not removed, it may give shocks when the pressure is changed at the transition from filtration to backwash. This could lead to fibre failure. Subpressure at the permeate side can cause degassing. Situations of subpressure should be prevented by proper system design.

Conclusions

All fibres can break. Fibre strength can be expressed by two parameters, the elasticity modulus and the tensile strength. These parameters are a function of the type of material and the structure of the membrane fibre. The latter depends on the production process of the fibres. A common fraction of broken fibres per year is 1E-5. Fibre failure leads to a decreasing filtrate quality and after some time this may reduce the log reduction value below an acceptable level. Then the fibres need to be repaired. In many cases it is difficult to find out what is causing fibre breakage. Sometimes it is caused by something outside the membrane system, like insufficient removal of sharp particles by pretreatment steps. The construction of the module may have some effect on fibre failure, it seems that movement of the fibres should be prevented. Probably the most important causes of fibre failure are errors in the construction of the system and operation at too high pressures. It is of importance to keep the pressure as low as possible all the time and to prevent that air can accumulate in the system.

Acknowledgements

We greatly acknowledge all the people who informed us about their membranes or membrane installations, which enabled us to make this overview on fibre failure. These people are: F. Durieux, U. Mende, Ms. B. Köhler (all 3 of Zenon), A. Lehmkuhler (WTP Marmagen, Germany), H. Merker (WTP Regnitzlosau, Germany), M. Heijnen (Hydranautics), B. Birkenhead (USFilter), P. Berg (inge), S. van Hoof (Norit), I. Blume, E. Roesink (both of X-Flow), W. van der Niet, I. Janvier (both of Hitma), J. Herrera (San Patricio Municipal Water District, USA) and Ms. R. Smith (Yorkshire Water, UK).

References

- Adham, S., Chiu, K.P., Gramith, K., Mysore, C. and Do-Quang, Z., Proc. AWWA annual conf. 2004, Orlando (2004).
ASTM D 6908-03, (2003).
Berg, P., Koenhen, D. and Wunram, J., Proc. IWW 2002, Mulheim, 107 (2002).
Birkenhead, B., *Desal. & Water Reuse* 13/4, 26 (2004).
Brinkert, L., Abidine, N. and Aptel, P., *J. Membr. Sci.*, 77, 123 (1993).
Casabbo, I., Klein, E. and Smith, J.K., *J. Appl. Polym. Sci.* 20, 2377 (1976).
Childress, A.E., Task 2.3B, submitted to California Energy commission, Sacramento, CA (2002).
Chung, T.S. and Teoh, S.K., *J. Membr. Sci.* 152, 175 (1999).
Chung, T.S., Qin, J.J. and Gu, J., *Chem. Eng. Sci.* 55, 1077 (2000).
Durham, B., Bourbigot, M.M. and Pankratz, T., *Desal.* 138, 83 (2001).
Gijsbertsen, A., BTO 2004.016, Nieuwegein (2004).
Hagmeyer, G., Gimbel, R. and Dautzenberg, W., *Water Sci. Techn.: Water Supply* 2 (2), 289 (2002).
Lipp, P., and Baldauf, G., Proc. IWW 2002, Mulheim, 33 (2002).
Oxtoby, S., Proc. IWW 2002 conference, Mulheim, 17 (2002).
Qin, J. and Chung, T.S., *J. Membr. Sci.* 157, 35 (1999).
Shieh, J.J. and Chung, T.S., *J. Membr. Sci.* 140, 67 (1998).
Tanihara, N., Shimazaki, H., Hirayama, Y., Nakanishi, S., Yoshimune, T. and Kusuki, Y., *J. Membr. Sci.* 160, 179 (1999).
Truby, Water desalination report, feb. 19 2004.
Tsai, H.A., Huang, D.H., Ruaan, R.C. and Lai J.Y., *Ind. Eng. Chem.* 40, 5917 (2001).
Viswanadham, R.K., Agrawal, D.C. and Kramer, E.J., *J. Polym. Sci.* 14, 2195 (1976).
Xu, J. and Xu, Z.L., *J. Membr. Sci.* 208, 203 (2002).
Yang, M.C. and Chou, M.T., *J. Membr. Sci.* 116, 279 (1996).

Appendix

Table 1: description of membrane types

membrane supplier	unit	Hydranautics	Inge	Pall	USFilter	X-Flow	Zenon
market share ¹	%	2	< 2	10	18	12	15
type		Hydracap	dizzer 5000	Microza	Memcor	Xiga UFC M5	ZeeWeed 1000
material		PES	PES modified	PVDF	PP	PES	PVDF
pore diameter /MWCO		150 kDa	100 kDa	0.1 µm	0.2 µm	200 kDa	0.02 µm
inside fibre diameter	m m	0.8	0.8	0.7	0.25	0.8	-
outside fibre diameter	m m	1.3	4.2 ³	1.3	0.65	-	-
length	m	1 of 1.5	1.6	2	1	1.5	0.7
bundling of fibres		module	module	module	module	module	cassette
number of fibres per module		13000	1800 (x7)	ca. 6000	17000	9800	ca. 21000
total membrane area	m ²	30 of 46	45	50	15	35	33
flow direction		in->out	in->out	out->in	out->in	in->out	out->in
high / low pressure		high	high	high	high	high	low, submerged
maximum TMP	kPa	500	80	250		300	83
vertical/horizontal		vert.	vert.	vert.	vert.	hor.	vert.
hydraulic cleaning ²		(air enhanced) BW	BW, FF	BW, airscrub	pressure sweep	BW	BW, FF, air

¹ market share [%] of the membrane supplier in the total MF/UF-market (not necessarily only with the mentioned membrane type) according to Truby (Truby, 2004)

² BW: backwash; FF: forward flush

³ outside diameter of the multiboreTM-fibre containing 7 channels.

IV Verslag Dutch Membrane Filtration Symposium, 29 sept – 1 okt '04

H₂O nr. 21, 2004

Symposium Membrane Integration and Membrane Integrity

Op 29 en 30 september is het symposium Membrane Integration and Membrane Integrity gehouden. Dit internationale symposium werd georganiseerd door Kiwa Water Research in samenwerking met KVVN, AwwaRF en IWA. Hoogtepunt van dit congres was de presentatie van het meer dan 700 pagina's tellende rapport over "Integrated Membrane Systems". Daarnaast was er een aantal interessante presentaties door internationaal vooraanstaande sprekers over toepassing van membraanfiltratie en over membraanintegriteit.

Membrane integration

De eerste dag was gewijd aan integratie van nanofiltratie of omgekeerde osmose in de drinkwaterzuivering. Centraal stond het "Integrated Membrane Systems" - of kortweg IMS - project dat tussen 1995 en 2000 door Kiwa Water Research in samenwerking met de University of Central Florida is uitgevoerd. In het project hebben verder drie Nederlandse (PWN, Vitens, WLB Amsterdam) en drie Amerikaanse waterleidingbedrijven (City of Fort Myers, Irvine Ranch Water District, American Water Works Services Company) geparticipeerd. Het project is medegefinancierd door AwwaRF en US Environmental Protection Agency.

Na een humoristische terugblik op het project door Joop Kruithof, ging Alice Fulmer (AwwaRF) in haar voordracht in op het membraanonderzoek dat door AwwaRF wordt gefinancierd. Zij lichtte daarbij de actuele vragen uit de praktijk toe, en het belang van het onderzoek daarin. Vervolgens werden voordrachten gehouden door de participerende Nederlandse bedrijven.

Toepassing van de kennis uit het project stond daarbij centraal.

Maarten Nederlof (Vitens) ging in op het onderzoek naar nanofiltratie (NF) bij Vitens op Vechterweerd en Hammerflieer. Uit het onderzoek is gebleken dat NF goede mogelijkheden biedt voor verwijdering van hardheid, kleur en organische microverontreinigingen. Tevens werd aangetoond dat toepassing van NF op anaeroob grondwater vrijwel probleemloos kan werken. De resultaten van het onderzoek hebben voor Vitens geleid tot realisatie van een vijftal nanofiltratieinstallaties, die de resultaten van het onderzoek - een probleemloze bedrijfsvoering - bevestigen. Ook ging Nederlof in op de verdere verbetering die op productiebedrijf Engelse Werk is gerealiseerd door introductie van het OptiFlux ontwerp. Hierdoor is het energieverbruik met meer dan 15 % gereduceerd.

Jan Hofman (Waterleidingbedrijf Amsterdam) ging in op het onderzoek dat WLB Amsterdam heeft uitgevoerd op het gebied van membraanfiltratie. Hij ging in op toepassing van Omkeerde Osmose (RO) en electrodialyse (EDR) voor uitbreiding van de capaciteit van productiebedrijf Leiduin. Daarnaast

werd in de voordracht aandacht besteed aan toepassing van UF als alternatief voor de bestaande coagulatie te Loenderveen. Omdat de groei in de vraag naar drinkwater is omgeslagen naar een daling in Amsterdam en omstreken, is membraanfiltratie nog niet tot realisatie gekomen bij WLB. Toch is WLB Amsterdam van mening dat kennis van deze processen belangrijk is om gereed te zijn voor toekomstige uitdagingen en bedreigingen in de bron. Joop Kruithof (PWN) lichtte de rol van het IMS onderzoek in de totstandkoming van productiebedrijf Heemskerk toe. Het onderzoek heeft een belangrijke betekenis gehad in de proces- en ontwerpkeuzes en de optimalisering van de bedrijfsvoering van de UF en RO installaties. Aan het einde van de sessie werd het rapport door Alice Fulmer officieel overhandigd aan BTO voorzitter Martien den Blanken. Hierbij benadrukte den Blanken het belang van dit onderzoek voor Nederland en de aansluiting bij de visie van de bedrijfstak voor levering van onberispelijke waterkwaliteit aan de tapkraan. Hij sprak zijn bewondering uit voor het projectteam en de enorme inzet die de realisatie van het rapport heeft gevergd.

Membrane integrity

De tweede dag over membraanintegriteit werd geopend met een lezing door Gilbert Galjaard (PWN). In deze presentatie over de ervaringen met integriteit van de ultrafiltratie (UF) en omgekeerde osmose (RO) installaties te Heemskerk kwam een groot aantal aspecten aan bod die ook door de andere sprekers werden belicht. Gegevens van de UF in Heemskerk zijn opgenomen in de database met 450 microfiltratie (MF) en UF-installaties door Samer Adham (Montgomery Watson Harza). De database bevat een schat aan informatie waarmee waterbedrijven de bedrijfsvoering van hun microfiltratie (MF) en UF-installaties kunnen verbeteren of nieuwe installaties kunnen ontwerpen. Uit deze inventarisatie volgt dat de meeste installaties gebouwd zijn met als doel het verwijderen van pathogenen. Om na te gaan of inderdaad voldoende micro-organismen worden verwijderd, wordt de integriteit van membraansystemen gemonitord. PWN heeft reeds voor de bouw van Heemskerk onderzoek gedaan naar de beste methode, waaruit zij deeltjestellers hebben geselecteerd. Uit het onderzoek, gepresenteerd door Sandeep Sethi (Carollo Engineers), blijkt dat deze deeltjestelling inderdaad een van de gevoeligste en betrouwbaarste methodes is. De methode is zelfs zo gevoelig dat het kan worden waargenomen als 1 vezel per stack (bijna 1 miljoen vezels) breekt. De meest geschikte methode is afhankelijk van het type membraansysteem en de kwaliteit van het voedingswater. In ASTM 6908 die onder leiding van Irving Moch Jr. (Moch & Associates) is opgesteld, wordt uitgewerkt hoe een aantal monitoringmethodes kan worden gebruikt om de log-verwijdering van microorganismen te bepalen. Ook de regelgevers willen duidelijkheid over de verwijdering van micro-organismen. Frans Wetsteyn (VROM Inspectie) de ontwikkelingen op dit gebied in Nederland, terwijl Tony Hallas (Drinking Water Inspectorate) inging op de situatie in Engeland en Wales. Na een aantal grote uitbraken van *Cryptosporidium* in Engeland, waarbij de waterbedrijven niet konden worden vervolgd, heeft men de volgende regelgeving opgesteld: als het bedrijf risico loopt dat het water gecontamineerd is met *Cryptosporidium*, dan moeten zij 40 liter van het geproduceerde water per uur laten analyseren (waarbij max. 1 oocyst per 10

liter mag voorkomen), óf zij moeten een zuivering bouwen die deeltjes van 1 µm kan tegenhouden, waarbij een goede monitoringsstrategie moet worden ontwikkeld. Het resultaat van deze regelgeving is dat er 52 membraanfiltratieinstallaties zijn gebouwd in Engeland en Wales met als bij-effect dat de waterkwaliteit in z'n geheel is verbeterd.

Het blijkt dat het aantal vezelbreuken in Heemskerk ieder jaar toeneemt, dit in tegenstelling tot installaties wereldwijd. Samer Adham constateerde uit zijn gegevens dat de eerste maanden na het opstarten meestal meer vezels breken door aanwezigheid van stukjes constructiemateriaal in de installatie. Ook met autopsie van membraanelementen blijkt het moeilijk te zijn de oorzaak van vezelbreuk te achterhalen. PWN constateerde echter dat in de winter meer vezels breken: de viscositeit van het water is hoger én het membraanmateriaal verdicht, waardoor een hogere druk moet worden gebruikt om dezelfde hoeveelheid water te produceren. X-Flow ontwikkelde daarom, zo vertelde Erik Roesink, een nieuwe module. Het membraanmateriaal is poreuzer en er kunnen meer vezels in hetzelfde formaat module, waardoor een 2x zo lage druk kan worden gebruikt. Deze module wordt momenteel door PWN getest en inderdaad breken er minder vezels. Het materiaal is sterker, ondanks de hogere porositeit. Anneke Gijsbertsen (Kiwa Water Research) presenteerde een overzicht van de frequentie van vezelbreuk bij verschillende membraantypes en van mogelijke oorzaken van vezelbreuk. Als afsluiting gaf Jan Hofman (Kiwa Water Research) in zijn presentatie over HACCP aan dat toepassing van deze methode effectief is om risico's, zoals de integriteit van een membraansysteem, te beheersen. Na deze leerzame presentaties werd openlijk gediscussieerd over integriteit. Erik Roesink vroeg de aanwezigen wat nu van een membraanleverancier wordt verwacht, terwijl Alice Folmer (AwwaRF) graag de onderzoeksvragen wilde inventariseren. Er werd gediscussieerd over de vraag hoe groot de "uitdaging" vezelbreuk is. Moeten we 1 kapotte vezel kunnen waarnemen of kunnen we ons beter richten op het analyseren van risico's van de gehele waterzuivering? Richtlijnen geven aan dat er een infectierisico van maximaal 10^{-4} per persoon per jaar mag zijn. Door bv. het naschakelen van UV-desinfectie en het handhaven van een goede monitoring, hoef je je minder zorgen te maken over de integriteit van UF. Geconcludeerd werd dat de gevonden breukfrequenties van 1 per 100.000 vezels per jaar geen slechte prestatie is. Innovaties bij de membraanproductie zou de vezelbreukfrequentie wellicht verder kunnen verlagen, waardoor minder kosten voor reparatie gemaakt hoeven te worden en de bedrijfsvoering eenvoudiger wordt. De vergelijking van een membraansysteem met computers werd gemaakt: het wordt steeds goedkoper en steeds beter. Onderzoeksvragen die in de discussie naar voren kwamen waren voornamelijk gerelateerd aan het meten van de sterkte van membraanvezels, bv. bij verschillende temperaturen en na verschillende soorten reinigingen. Door naar andere disciplines te kijken, zoals nanotechnologie, kan vooruitgang worden geboekt.

Door zijn open discussies en de opzet van het programma werd met dit symposium de state-of-the-art op het gebied van toepassing van IMS systemen en integriteit van membranen vastgesteld. Het symposium was

daarmee opnieuw een bewijs van de vooraanstaande positie die Nederland heeft in het membraanonderzoek wereldwijd.

Anneke Gijsbertsen en Jan Hofman, Kiwa Water Research