



Ionenwisseling voor kleurverwijdering: de toekomst?

WIM VAN PAASSEN WATERLEIDINGMAATSCHAPPIJ OOST-BRABANT

STEPHAN VAN DE WETERING, WATERLEIDINGMAATSCHAPPIJ OOST-BRABANT

BONNE HIJLKEMA, DHV WATER

LUUK FEIJ, WATERLEIDINGLABORATORIUM ZUID

Kleurverwijdering uit grondwater kan op een relatief goedkope wijze worden gerealiseerd door toepassing van ionenwisseling. Hiertoe worden sinds vorig jaar maar kolomproeven uitgevoerd op pompstation Nuland van Waterleidingmaatschappij Oost-Brabant (WOB). Een standtijd tot minstens twaalf weken blijkt mogelijk met een verlies aan regeneraat van minder dan 0,1 procent van de voedingsstroom. Gedurende deze looptijd neemt de kleur van het effluent toe van minder dan vijf tot tien mg/l Pt/Co. De gemiddelde toename van de chloride-concentratie van het effluent is minder dan vijf milligram per liter. De exploitatiekosten van deze techniek bedragen circa 14 cent per kubieke meter behandeld water.

Ionenwisseling is een techniek die in de industrie al geruime tijd wordt toegepast om specifieke verontreinigingen uit een vloeistofstroom te verwijderen. Voor de drinkwaterbereiding in Nederland is het echter nog een nauwelijks toegepaste techniek. Op enkele plaatsen wordt er diep-onthard water mee gegenereerd voor de aanmaak van kalkmelk (bij pellerontharding).

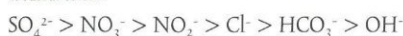
Ionenwisselaars zijn op te delen in twee groepen: kationwisselaars en anionwisselaars. Aangezien kleur in drinkwater veroorzaakt wordt door organische macromoleculen

(humuszuren), die overwegend negatief geladen zijn, is een anionwisselaar noodzakelijk voor het verwijderen van de kleur.

De anionwisselaar bestaat uit polystyreen-harsbolletjes (doorsnede circa 0,1 tot 1,5 mm) met een sterk positief geladen schil. In de volledig geregenereerde vorm is de positief geladen schil beladen met chloride-ionen.

Afbeelding 1 geeft een monster geregenereerde hars weer.

De positief geladen schil van de hars adsorbeert negatieve ionen met een verschillende preferentie. Bij een 'normale' sterk basische anionwisselaar wordt de preferentie van binding bepaald door lading en iongrootte, en is de volgende algemene preferentiereeks te definiëren:



Door de chemische samenstelling van de positief geladen schil van de hars te veranderen, kan deze preferentiereeks gewijzigd worden, waardoor een hars bijvoorbeeld geschikt kan worden gemaakt voor selectieve nitraatverwijdering.

Door de hars een macroporeuze structuur te geven, en bovendien de chemische samenstelling van de schil verder te beïnvloeden, wordt er voldoende contactoppervlak beschik-

baar gemaakt voor het adsorberen van negatief geladen organische macromoleculen. Een dergelijke hars heeft de hoogste preferentie voor deze organische macromoleculen en wordt een organische scavenger genoemd.

De ionenwisselaar wordt bedreven als een snelfilter met vergelijkbare oppervlaktebelasting. Als influent wordt over het algemeen reinwater of voorbehandeld water (voorfiltraat) gebruikt, om vervuiling van de hars zo veel mogelijk te voorkomen. Indien influent van een lagere kwaliteit wordt gebruikt, dient de hars periodiek te worden teruggespoeld (vergelijkbaar met snelfilter). Omdat de dichtheid van de harsbolletjes vrij laag is (specifieke dichtheid ongeveer 1100 kilo per kubieke meter) dient het filterbed te worden afgedekt om uitspoeling van hars tijdens het terugspelen te voorkomen.

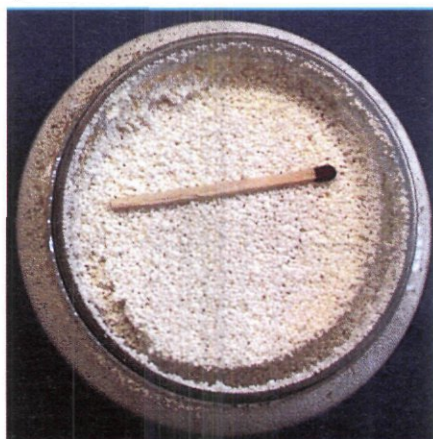
Tijdens de eerste dagen van bedrijf (na regeneratie) zullen meerdere in het te behandelen water aanwezige negatieve ionen worden uitgewisseld tegen de geadsorbeerde chloride-ionen. In het effluent zal het chloridegehalte sterk toenemen, terwijl het gehalte nitraat, sulfaat en waterstofcarbonaat sterk zal dalen. Na enige tijd is het evenwicht tussen hars en water tot een normale waarde hersteld en zal het geadsorbeerde waterstofcarbonaat worden uitgewisseld tegen ionen met een hogere preferentie. Dit proces gaat door, totdat ook de moleculen met de hoogste preferentie niet meer worden uitgewisseld aan de hars. De ionenwisselaar is nu volledig beladen en dient geregenereerd te worden.

Het regenereren van de anionwisselaar gebeurt over het algemeen in tegenstroom met een zeer sterke NaCl-oplossing (100 tot 250 gram per liter). In deze oplossing is een zodanig hoge chlorideconcentratie aanwezig, dat ondanks de lage preferentie van dit ion, de aan hars geadsorbeerde negatieve ionen in een zeer geconcentreerde stroom worden uitgewisseld tegen chloride. Het regenereren van de ionenwisselaar vindt plaats bij een relatief lage snelheid (twee tot vijf meter per uur) en duurt enige uren. Na regeneratie dient de hars te worden nagespoeld met reinwater om overtollige zouten te verwijderen. Dit naspoelwater wordt gezamenlijk met het regeneraat afgevoerd. Hierna kan een nieuwe productiecycclus worden opgestart.

Toepassing en onderzoek

In Nederland staat ionenwisseling sinds twee jaar sterk in de belangstelling als techniek om kleur (humuszuren) te verwijderen uit grondwater^{4),5),6),7)}. Hoofdrede voor deze belangstelling is de voorgestelde aanscherping van de norm met betrekking tot kleur⁸⁾. Ionenwisseling blijkt een goedkoop alternatief te zijn voor de verwijdering van kleur en vooral aantrekkelijk voor locaties waar water

Afb. 1: De ionenwisselaar



met een lage hardheid en een hoge kleur wordt aangetroffen. Bij een combinatie van hoge kleur en een hoge hardheid lijkt uit kostenoverwegingen nanofiltratie nog steeds de meest geschikte techniek.

Kleurverwijdering met ionenwisseling wordt reeds op verschillende plaatsen op praktijkschaal toegepast in de Verenigde Staten: Washington Illinois (5000 kubieke meter per dag; in bedrijf sinds vorig jaar juni), Jupiter (7000 kubieke meter; sinds afgelopen december) en Pembroke Pines/Tamarac (23.000 kubieke meter; sinds januari).

Tabel 1: Kwaliteit van het influent.

parameter	eenheid	waarde
Cl ⁻	mg/l Cl ⁻	20-35
Fe	mg/l Fe	< 0,35
TOC	mg/l C	5,2-6,0
kleur	mg/l Pt	20-30

Tabel 2: De details van de proefopstelling

parameter	waarde
<i>Algemeen</i>	
aantal kolommen	2
ionenwisselaar	Purolite A500P en A860S
filterdiameter	150 mm
bedhoogte	1000 mm
max. bovenwaterstand	2500 mm
<i>Normaal bedrijf</i>	
oppervlaktebelasting	10 m/h
capaciteit	177 l/h (per kolom)
<i>Terugspoelen*</i>	
frequentie	na drie weken
snelheid	4 m/h opwaarts
duur	circa 30 minuten
<i>Regeneratie</i>	
frequentie	na 12 tot 14 weken
duur	4 uur
snelheid	2 m/h opwaarts
oplossing	200 kg/m ³ NaCl
duur	
start	proef 22 maart 1999
eerste regeneratie	29 en 30 juni 1999
tweede regeneratie	4 oktober 1999
eind proef	met A860S wordt tot op heden een duurproef uitgevoerd

* In verband met het ijzeroxidegehalte van het influent dienen de kolommen periodiek te worden opgespoeld om een te grote bedweerstandstoename te voorkomen.

In Nederland hebben met name Waterleiding Maatschappij Overijssel, Nuon Water en Waterleidingmaatschappij Oost-Brabant te maken met een hoge concentratie aan humuszuren in het grondwater. Door deze bedrijven is in de afgelopen jaren dan ook onderzoek verricht naar de mogelijke toepassing van ionenwisseling. Op pompstation Nuland van WOB is het onderzoek naar kleurverwijdering met ionenwisseling gecombineerd met onderzoek naar de mogelijkheid van hergebruik van het regeneraat. In dit artikel wordt ingegaan op de proef ionenwisseling; in het hierna geplaatste artikel wordt de nanofiltratie van het regeneraat beschreven.

Onderzoek in Nuland

Het proefonderzoek is uitgevoerd met twee parallelle kolommen (met een doorsnede van 150 mm), elk gevuld met een anionwisselaar geschikt voor kleurverwijdering. Als influent voor de proeven is gekozen voor nafiltraat van een conventionele zuivering van middeldiep opgepompt grondwater van het pompstation Nuland. Tabel 1 geeft een samenvatting van de belangrijkste kwaliteitsparameters van dit water.

Tabel 2 geeft de specificaties van de proefopstelling en de uitgevoerde proeven. Afbeelding 2 geeft een weergave van de proefopstelling.

Resultaten
Kleurverwijdering

In afbeelding 3 is de kleur van het influent en effluent van beide kolommen weergegeven, waarbij als x-as de analysegrens van 5 mg/l Pt/Co is genomen.

Uit afbeelding 3 blijkt dat 14 weken (circa 18.000 BV) na opstart de kleur van het effluent is opgelopen van minder dan vijf naar 20 (A500P) en 10 mg/l Pt/Co (A860S).

Regeneratie

Beide kolommen zijn na deze periode met twee meter per uur opwaarts geregenereerd met ongeveer 200 kilo per kubieke meter natriumchloride. Na nog eens 18.000 BV is de kolom A860S opnieuw geregenereerd; de A500P is op dat moment uit bedrijf genomen.

Afbeelding 4 geeft de chloride- en TOC-concentraties van het regeneraat van kolom A860S weer.

Uit afbeelding 4 blijkt dat het de geadsorbeerde kleurstoffen in een zeer geconcentreerde stroom vrijkomen (piek in TOC-concentratie van meer dan 120 gram per liter!), en dat na twee tot vier uur de regeneratie voor ruim 95 procent voltooid is. Een langere regeneratieduur sorteert weinig effect meer en leidt slechts tot extra zoutverlies. Afbeelding 5 toont een monster regeneraat na 80 minuten regenereren. De kleur van deze vloeistof wordt

volledig veroorzaakt door een concentratie aan opgeloste humuszuren.

Kwaliteit na regeneratie

Afbeelding 6 geeft het verloop van de effluentkwaliteit weer gedurende de eerste 24 uur na inbedrijfname.

Na 24 tot 48 uur stabiliseert de effluentkwaliteit zich tot circa 225 mg/l HCO₃⁻ en 25 mg/l Cl⁻. Het TOC-gehalte wordt aanvankelijk verlaagd tot minder dan 0,1 milligram per liter. Dit blijft gedurende de gehele looptijd stijgen.

In het ontwerp van een praktijkinstallatie zal rekening moeten worden gehouden met de optredende chloridepiek. Indien het chloridegehalte van het mengproduct (stratenbedrijf en/of deelstroombedrijf) een maximaal toelaatbare chlorideconcentratie overschrijdt, zal het effluent van de geregenereerde straat gedurende enige tijd geloosd moeten worden.

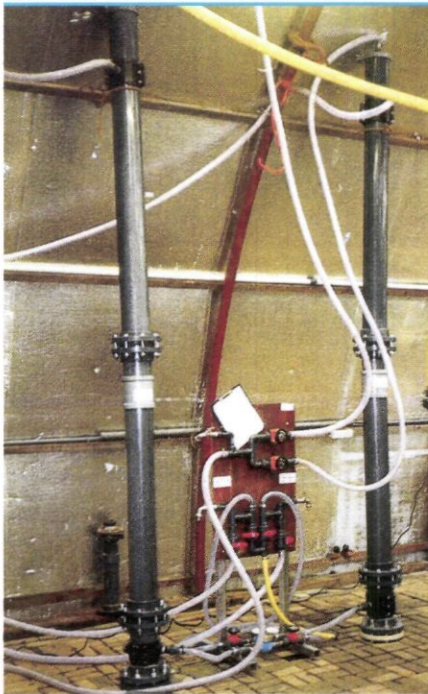
Chemicaliënverbruik

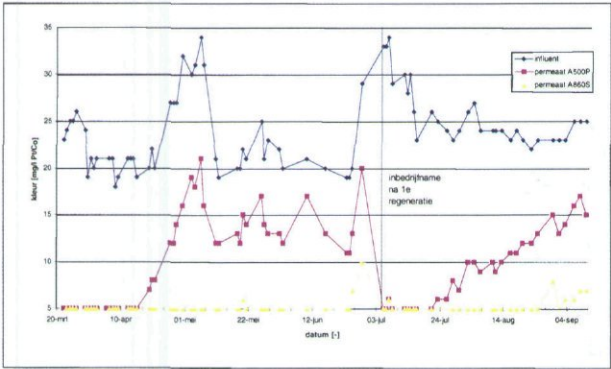
Indien uitgegaan wordt van regeneratie met 200 gram natriumchloride per liter en bovengenoemde regeneratiesnelheid en -duur, bedraagt het zoutverbruik 90 milligram per liter (= 55 mg/l Cl⁻). Een groot deel (uitgaande van bovenstaande uitgangspunten minimaal 75 procent) van dit natriumchloride blijft aanwezig in het regeneraat. Het blijkt dat de gemiddelde chloride-toename van het effluent iets minder dan vijf milligram per liter bedraagt.

Kosten

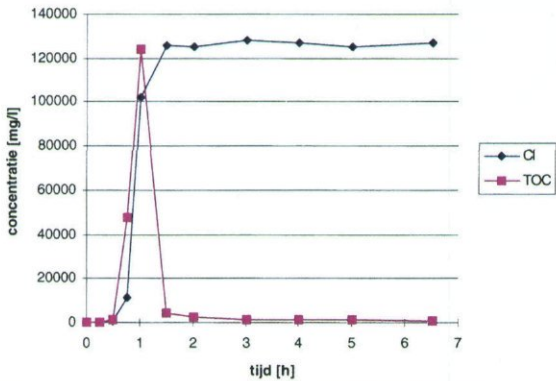
Tabel 3 geeft een samenvatting van de investerings- en exploitatiekosten van een praktijkinstallatie van 685 kubieke meter (hoofd-

Afb. 2: De proefopstelling





Afb. 3: De kleur van het influent en effluent. Op 5 juli en 6 oktober 1999 zijn de kolommen weer in bedrijf genomen na een regeneratie.



Afb. 4: Het verloop van Cl⁻ en TOC bij regeneratie A860S.

stroombehandeling middeldiep opgepompte grondwater van pompstation Nuland)^{2),3)}.

Uitgangspunt bij deze kostenberekening is het opzetten van de hoofdstroom ionenwisseling in meerdere straten en het regenereren van een straat bij een effluentkleur van 10 milligram per liter. De gemiddelde kleur van het effluent zal in dit geval ongeveer zes bedragen (eerste rij in tabel 3). Bij het uitgangspunt dat de kleur van het reine water van pompstation Nuland minder dan of precies 10 milligram per liter moet bedragen is een deelstroombehandeling van 70 procent mogelijk. Hiermee kan circa 15 procent op bovenstaande investerings- en exploitatiekosten worden bespaard (tweede rij in tabel 3).

Conclusies

- Ionenwisseling is een zeer geschikte techniek om selectief de kleurintensiteit van voorbehandeld grondwater te verlagen;

- Uitgaande van een kleur van het influent van 25 mg/l Pt/Co en een gewenste effluentkleur van minder dan of precies 10 mg/l Pt/Co en met een filtratiesnelheid van 8 tot 10 BV/h kan met hars A500P een looptijd van circa 8.000 BV worden bereikt. Met A860S kan een looptijd van ongeveer 18.000 BV worden behaald;
- De kolommen dienen periodiek te worden opgespoeld met reinwater om een te grote weerstandstoename te voorkomen;
- Het regeneratieverlies bedraagt minder dan 0,5 procent van de influentstroom;
- De exploitatiekosten van de techniek bedragen 12 tot 14 cent per kubieke meter.

Aanbevelingen

- Het aanvragen van een Kiwa-Ata op de harsen. Dit is een gewenst keurmerk voor toepassing van het product in de drinkwaterproductie. De toekenning van het keurmerk wordt in juni verwacht;
- Het uitvoeren van een duurproef. Het doel hiervan om de afname in adsorptie van de harsen over langere tijd (na meerdere regeneraties) in beeld te brengen. Hiermee is inmiddels ook begonnen;
- Onderzoek naar de verwerking van het regeneraat (zie volgende artikel).

Voor literatuuropgave zie pagina 23.

Tabel 3: De kosten van de praktijkinstallatie.

gemiddelde kleur filtraat (mg/l Pt/Co)	investeringskosten (miljoenen guldens)	exploitatiekosten per m ³ behandeld water
6 (hoofdstroom)	5,4	12 cent
10 (70% deelstroom)	4,5	14 cent

Afb. 5: Een monster van het regeneraat na 80 minuten.



Afb. 6: De effluentkwaliteit na regeneratie.

