



Doeke Schippers, Vitens
Peter Sjoerdsma, Vitens

Kwaliteitsverbetering op meerdere fronten door ontkleuring via ionenwisseling

Sinds maart 2006 produceert productiebedrijf Oldeholtgade in het zuidwesten van Friesland drinkwater met een hardheid van ongeveer 1,2 mmol/l en een kleur van ongeveer 2 mg Pt/Co/l. De ontharding geschiedt door middel van pelletontharding. De ontkleuring vindt plaats door middel van ionenwisseling. Deze is niet vergelijkbaar met de conventionele ionenwisseling. De filtersnelheden, verblijftijden, regeneraathoeveelheden, de behandeling van het regeneraat en de belasting van de hars, verschillen enorm met de gebruikelijke vorm van ionenwisseling. De nieuwbouw van Oldeholtgade is afgerond. Na evaluatie van de eerste anderhalf jaar zijn de resultaten nog beter dan verwacht.

De regeneraathoeveelheid van de ionenwisseling moet erg beperkt zijn omdat lozen in de omgeving van Oldeholtgade onmogelijk is. Daarom is gezocht naar een concept waarbij zeer weinig regeneraat ontstaat. Proefonderzoek heeft aangetoond dat, in tegenstelling tot conventionele ionenwisseling, het op een andere wijze bedrijven van de ionenwisseling een reductie van regeneraat kan opleveren van 99 procent¹⁾.

Op basis van het proefonderzoek dat in 2003 en 2004 is uitgevoerd op het productiebedrijf Spannenburg, is in 2005 een full scale ionenwisselaar gebouwd te Oldeholtgade. Naast ionenwisseling ter verwijdering van de in het grondwater aanwezige humuszuren, waren in dit project onder andere de implementatie van ontharding in het zuiveringsproces en de renovatie van de distributiepompen en -leidingen onderdeel van de investeringen.

Zoals vermeld is tijdens het proefonderzoek onderzocht of het mogelijk is ionenwisseling hoogbelast te bedrijven. Dat houdt in dat de hars niet wordt geregenereerd bij de geringste mate van doorslag, maar wanneer het harsbed volledig doorslaat. Dat wil zeggen dat voor een willekeurige parameter die verwijderd moet worden (in het geval van Oldeholtgade de kleur uitgedrukt in mg Pt/Co/l), pas regeneratie plaatsvindt wanneer de concentratie in het product van de ionenwisselaar gelijk is aan de voeding daarvan. Daarnaast is de contacttijd van het te

behandelen water met het harsbed veel korter dan gewoonlijk en wordt het regeneratiemiddel meermalen gebruikt totdat het is uitgeput. Het regeneratiemiddel is een keukenzoutoplossing waarbij gestart wordt met een oplossing van tien procent, die men vier maal gebruikt.

Een regeneratie van een ionenwisselaar begint met een spoeling met drinkwater in tegenstroom. Dit moet de compactie van

het harsbed teniet doen en de zwevende stof uit de voorgaande zuiveringsprocessen verwijderen. Gedurende de productiecycclus wordt een bepaalde druk op het harsbed uitgeoefend, waardoor compactie ontstaat. Hierdoor neemt de drukval over de harskolom toe. Door nu het bed in tegenstroom enigszins op te spoelen, wordt dit opgeheven. Na de terugspoeling vindt de eerste fase van de regeneratie plaats. Hiervoor wordt regeneratiemiddel ingezet dat driemaal gebruikt is. Na passage van het bed wordt dit als afvalstof naar de reststroom verwerking afgevoerd. Vervolgens wordt de hars geregenereerd met tweemaal gebruikt regeneratiemiddel. Na gebruik is dit dus driemaal gebruikt en wordt dan ook als zodanig opgeslagen en bij een volgende regeneratie toegepast. Op dezelfde wijze wordt eenmaal gebruikt regeneraat en verse zoutoplossing gebruikt en als zodanig als tweemaal respectievelijk eenmaal gebruikt regeneraat opgeslagen.

Tabel 1 geeft een overzicht van de dimensionering van de ionenwisseling en de regeneratievoorziening.

In maart 2006 is de ontharding volledig in bedrijf genomen en sindsdien wordt het drinkwater van productiebedrijf Oldeholtgade met een hardheid van 1,2 mmol/l gedistribueerd. Kort daarna is de ontkleuring in bedrijf gesteld. Om zo snel mogelijk in het juiste regeneratieschema te komen, is besloten na iedere 60 uur een volgende ketel in bedrijf te nemen tot na

Tabel 1: De dimensionering van de ionenwisseling-ketels.

item	waarde
drinkwaterproductie (m ³ /jr)	6 miljoen
aantal ketels	6
materiaal	RVS-316L
maximaal debiet per ketel (m ³ /uur)	180
aantal spoeldoppen per m ² (n/m ²)	75
totaal spoeldoppen	243
hars	Purolite A860S
harstype	sterk basisch
anion	
bedoppervlak (m ²)	3,25
beddikte (m)	0,81
bedvolume (m ³)	2,67
maximale drukval over harsbed (kPa)	100



Ionenwisseling op productiebedrijf Oldeholtade.

14 dagen de gehele ontkleuring in bedrijf is gesteld.

Gedurende de eerste weken na de inbedrijfstelling is naast de kleur van het effluent van de ionenwisseling continu de drukval over het harsbed gemeten. Bij een maximale productie (180 kubieke meter per uur per ionenwisselingketel) blijkt de drukval ten hoogste 99 kPa te bedragen. Dit viel net binnen de norm van 100 kPa. De kleur van het geproduceerde water is voortdurend kleiner dan 5 mg Pt/Co/l.

Inmiddels is de ontkleuring ruim anderhalf jaar volledig in bedrijf en kan een tussenbalans worden opgemaakt van de resultaten (zie tabel 2).

Tijdens de warme periode in juli 2006 is de ontkleuring regelmatig maximaal belast. Hierbij viel op dat de maximale drukval over het harsbed 95 kPa bedroeg, terwijl deze in eerste instantie 99 kPa is geweest. De (positieve) oorzaak hiervan ligt bij het terugspoelen van de ketel, waarbij door fluidisatie een gestratificeerd bed ontstaat. Kleinere deeltjes komen zo bovenin het bed

terecht, waardoor deze geen verstopping van filterdoppen kunnen veroorzaken.

Uit de resultaten komt duidelijk de sterke ontkleuring van het water naar voren, evenals de vermindering van het kaliumpermanganaatgetal. Wat tevens opvalt, is de relatief geringe afname van het totaal opgelost koolstof (TOC) in het ontkleurde water. Blijkbaar nemen de voor de kleur van het water verantwoordelijke verbindingen slechts een gering deel van het organische koolstof voor hun rekening. Tot dusver is geen doorbraak van het ionenwisselaarbeid vastgesteld, waardoor enige verhoging van de kleur in het productwater van een ionenwisselingketel gemeten zou moeten worden. Dit gegeven resulteert dan ook in een kleur die veel lager is dan het uitgangspunt (kleur <8 mg Pt/Co/l). Hierbij is uitgegaan van een volledige doorbraak van de ionenwisselaar met de langste looptijd.

Regeneratie

De regeneratie van een ionenwisselingketel start met het opspoelen van het harsbed. Dit heeft twee functies: het opheffen van de

compactie van het bed en het verwijderen van deeltjes die uit de voorgaande processtappen op het harsbed terecht zijn gekomen. Vanwege het feit dat de nafilts van productiebedrijf Oldeholtade relatief grof materiaal bevatten, slaan wat ijzerverbindingen door en komen op de hars terecht. Indien niet in tegenstroom zou worden teruggespoeld, zou dit in het harsbed cumuleren en een verhoging van de weerstand en dus een verhoging van de drukval veroorzaken. Dit spoelwater wordt verder verwerkt in de spoelwaterhergebruikinstallatie. Na het opspoelen van de ionenwisselaar wordt de regeneratie uitgevoerd (zie tabel 3).

De langzame spoeling moet het restant regeneratiemiddel uitspoelen. Hierna volgt een snelle spoeling om het bed weer gereed te maken voor productie. Dit moet voorkomen dat het bed na een regeneratie direct wordt blootgesteld aan de drukken en debieten van de volledige productie. Overigens wordt de langzame spoeling na passage van de ionenwisseling toegevoegd aan het afgewerkte regeneratiemiddel en verder als reststroom verwerkt. De ervaring met de regeneratie tot dusver is dat deze conform de uitgangspunten en probleemloos functioneert. Analyses geven aan dat het NaCl-gehalte in het viermaal gebruikte regeneraat daalt tot ongeveer drie procent, terwijl vers regeneratiemiddel een zoutconcentratie heeft van tien procent. Daarbij is de kleurconcentratie ruim 30.000 mg Pt/Co/l.

Nadat het driemaal gebruikte regeneraat nogmaals is gebruikt, is het uitgeput (de zoutconcentratie is dan gedaald tot circa 30 g/l). Dit wordt opgevangen en dient als voeding van een capillaire nanofiltratie^{2),3)}. Deze installatie dient ervoor om het regeneraat en het water van de langzame spoeling te verwerken. Door toepassing van nanofiltratie vindt een scheiding plaats tussen enerzijds het permeaat wat grotendeels is ontdaan van de kleur en anderszijds het concentraat met een zeer hoge concentratie kleur. In beide stromen is de zoutconcentratie nagenoeg gelijk aan die in de voeding van de capillaire nanofiltratie.

Het permeaat wordt weer gebruikt als grondstof voor de aanmaak van vers regeneratiemiddel, terwijl het concentraat wordt afgevoerd als reststroom naar de rioolwaterzuiveringinstallatie. De totale stroom die deze installatie moet verwerken,

Tabel 2: Meetresultaten van de ionenwisselaar.

item	gemiddeld	minimum-maximum
debiet per ketel (m ³ /uur)	120	90-180
kleur voeding (mg Pt/Co/l)	15	13-16
kleur productwater (mg Pt/Co/l)	1,7	0-2,5
permanganaatgetal voeding (mg KMnO ₄ /l)	14	12-17
permanganaatgetal product (mg KMnO ₄ /l)	5	3-7
TOC voeding (mg/l)	6	5-7
TOC productwater (mg/l)	4	2-5
productie per ketel (m ³)'	44.000	40.000-55.000
snelheid door bed (m/uur)	37	28-55
contacttijd (seconde)	78	53-104
belading van hars (g KMnO ₄ /l hars)	140	132-180

Tabel 3: Het regeneratieschema.

regeneratiestap	bed-volumes	volume (m ³)	snelheid (m/uur)
opspoelen	2	5,3	6
3* geregenereerd	1,8	4,8	4
2* geregenereerd	1,8	4,8	4
1* geregenereerd	1,8	4,8	4
vers regeneratiemiddel	1,8	4,8	4
langzame spoeling	2,4	6,4	4
snelle spoeling	7	18,7	12



Capillaire nanofiltratie.

bedraagt ongeveer 1.700 kubieke meter per jaar. De ervaringen tot dusver geven aan dat de opbrengst van de installatie ongeveer 70 procent is, waarbij de beperking vooral ligt in de hoge ijzerconcentratie in het uitgeputte regeneraat. Dit betekent dus dat jaarlijks ongeveer 500 kubieke meter naar de rioolwaterzuivering afgevoerd dient te worden. Verbetering van de nanofiltratie van Oldeholtspade zal de ijzerlast doen verminderen, waardoor de nanofiltratie een hoger rendement zal behalen.

Overige kwaliteitsverbeteringen

In eerste instantie is uitgegaan van een kwaliteitsverbetering ten aanzien van hardheid en kleur. Door toepassing van ionenwisseling aan het eind van het gehele zuiveringstraject traden echter ook andere verbeteringen op. Voor de aanpassingen op het productiebedrijf Oldeholtspade was de uitgaande ijzerconcentratie gemiddeld 0,05 mg/l (met uitschieters naar 0,10 mg/l). Door deze hoge concentratie aan ijzer lag de troebelheid ook hoger dan de door Vtens gestelde streefwaarde van < 0,4 FTE. Ionenwisseling fungeert nu als

derde filtratiestap met heel fijn korrelmateriaal (0,5-0,8 mm). Door deze extra stap is de ijzerconcentratie gereduceerd tot onder de rapportagegrens van het laboratorium (<0,02 mg/l). Dit geldt ook voor de troebelheid (<0,20 FTE). Een belangrijk voordeel is ook dat de pieken in ijzerconcentratie en troebelheid die vaak na een filterspoeling ontstaan, worden gereduceerd tot onder de rapportagegrens. Hiermee wordt voorkomen dat deeltjes worden uitgespoeld naar het distributienet. Deze deeltjes kunnen samen met biologie leiden tot nagroei in het distributienet⁴.

Naast de anorganische parameters is ook gekeken naar de biologische stabiliteit van het water na ionenwisseling met behulp van de biofilmmonitor. Deze monitor is geplaatst na de nafiltraats en na de ionenwisseling. Voorheen lag de waarde van de biofilmvormingssnelheid op ongeveer 15 pg ATP/(cm²/dag)⁵. Na aanpassing van de zuivering (ontzuring, ontharding en vervangen filtermateriaal nafiltraats) is de waarde gedaald tot ongeveer 4 pg ATP/(cm²/dag). Deze waarde blijkt na ionenwisseling nog een factor 6 te

zijn afgenomen tot 0,6 pg ATP/(cm²/dag). Aanpassing van de zuivering heeft dus geleid tot een reductie van de biofilmvormingssnelheid met een factor 25. Metingen hebben aangetoond dat voornamelijk de laag-moleculaire aromatische geladen NOM-fracties worden verwijderd. De hoog-moleculaire hydrofobe componenten blijven in het uiteindelijke drinkwater aanwezig. Deze laatste componenten zijn ook minder belangrijk bij biodegradatie in het distributienet. Nagroei wordt voor een belangrijk gedeelte bepaald door de laag-moleculaire geladen componenten. Door het toepassen van ionenwisseling worden deze componenten nagenoeg geheel verwijderd. In tabel 4 zijn de parameters vermeld die door de investeringen te Oldeholtspade zijn verbeterd.

Deze zeer lage biofilmvormingssnelheid heeft ertoe geleid dat ook een afname van biologische activiteit in het distributienet zichtbaar is. Aeromonas en koloniegetal bij 22°C zijn aanmerkelijk lager dan een jaar geleden. Uitschieters voor Aeromonas tot waarden van 1000 KVE/100 ml worden niet meer waargenomen. De huidige waarden liggen lager dan 200 KVE/100 ml. Voor het koloniegetal bij 22°C ligt de maximale waarde nu rond de 20 KVE/ml (in 2005 nog waarden tot 250 KVE/ml). Deze waarden zullen waarschijnlijk nog verder afnemen vanwege het grote naijleffect in het distributienet.

Conclusie

Ionenwisseling heeft ervoor gezorgd dat niet alleen de kleur aanzienlijk wordt gereduceerd, maar ook dat ijzer en troebelheid sterk zijn afgenomen. Met behulp van de biofilmmonitor is ook de ijzerafzetsnelheid bepaald. Deze is verlaagd van 0,76 mg Fe/(m²/dag) naar 0 na aanpassing van de gehele zuivering. Ook de biologische stabiliteit is met behulp van ionenwisseling sterk te verbeteren. De gehele investering te Oldeholtspade heeft geleid tot een daling van de waterkwaliteitsindex van 0,10 naar 0,002. Kosten voor de ionenwisseling inclusief regeneraatsverwerking en afvoer bedragen ongeveer vijf eurocent per kubieke meter.

LITERATUUR

- 1) Schippers D. e.a. (2004). Vitens Fryslân gaat drinkwater ontkleuren via ionenwisseling. H₂O nr. 20, pag. 34.
- 2) Wessels L. e.a. (2000). Dead-end nanofiltratie voor hergebruik regeneraat ionenwisselaars. H₂O nr. 6, pag. 22.
- 3) Post J. e.a. (2001). Capillaire nanofiltratie, proces van de toekomst. H₂O nr. 10, pag. 22.
- 4) Vreeburg J. (2007). Discolouration in drinking water systems: a particular approach. Proefschrift TU Delft.
- 5) Kooij D. van der (1996). De biologische stabiliteit van het drinkwater van pompstation Spannenburg. Kiwa-rapportage.

Tabel 4: Samenstelling van het drinkwater op Oldeholtspade in 2005 en 2007.

parameter	2005	2007
troebelheid (FTE)	0,45	<0,20
zuurgraad (pH)	7,46	7,75
EGV (mS/m)	42	36
chloride (mg/l)	28	29
hardheid (mmol/l)	2,1	1,2
S.l.	0,30	0,0
ijzer (mg/l)	0,06	<0,02
kleurintensiteit (mg Pt/Co/l)	15	<5
UV-extinctie (m ⁻¹)	16	7
TOC (mg/l)	6,2	3,8
waterkwaliteitsindex	0,10	0,002
BVS (pg ATP/cm ² /dag)	15	0,6
AOC (µg C/l)	12,5	7,5
ijzerafzettingssnelheid (mg Fe/m ² /dag)	0,76	0,0
mangaanafzettingssnelheid (mg Mn/m ² /dag)	0,04	0,02