



Peter Wessels, Kiwa Water Research

Emile Cornelissen, Kiwa Water Research

Anneke Abrahamse, Kiwa Water Research

Bas Heijman, Kiwa Water Research & TU Delft

# Gefluidiseerde ionenwisseling (FIX) voor de behandeling van oppervlaktewater

**Ionenwisseling neemt een steeds belangrijkere plaats in bij de zuivering van drinkwater. Diverse lopende onderzoeken bij de drinkwaterbedrijven en in het bedrijfstakonderzoek (BTO) tonen dit aan. De aandacht gaat vooral uit naar ionenwisseling toegepast op ruw, onbehandeld oppervlaktewater. De te verwachten meerwaarde van ionenwisseling op ruw, onbehandeld oppervlaktewater moet worden gevonden in de verbetering van de werking van alle navolgende processen. Door bijvoorbeeld in de eerste stap van de zuivering zoveel mogelijk Natuurlijk Organisch Materiaal (NOM) te verwijderen, kunnen alle navolgende processen profiteren van verminderde negatieve effecten van NOM. Ionenwisseling op ruw, onbehandeld oppervlaktewater blijkt goed mogelijk met gefluidiseerde ionenwisseling (Fluidized Ion Exchange, FIX): goede verwijdering, geen verstopping en geen uitspoeling. Dit artikel geeft een overzicht van de resultaten van een haalbaarheidsonderzoek.**

Ionenwisseling is de laatste jaren steeds meer in de belangstelling gekomen van de waterleidingbedrijven. Vitens past ionenwisseling al op praktisch schaal toe op pompstation Oldeholtspade (Friesland). Daar wordt met ionenwisseling de kleur, veroorzaakt door aanwezige humuszuren, verwijderd. Hierbij worden negatief geladen humuszuren uitgewisseld voor chloride ionen (anionwisseling). Op het gebied van anionwisseling voor NOM verwijdering vindt verder onderzoek plaats binnen een door SenterNovem gesubsidieerd project met Waternet, Vitens, TU Delft, Unesco-IHE en BTO. De focus in dit project is tweeledig: het vaststellen van de relatie tussen NOM en biologische stabiliteit van het drinkwater en het vaststellen van de invloed van NOM (-verwijdering) op de prestatie van individuele zuiveringsprocessen. De toepassing van ionenwisseling voor NOM-verwijdering uit ruw, onbehandeld oppervlaktewater is één van de onderdelen van dit project. Ook de kationwisseling, ionenwisseling waarbij positief geladen ionen worden uitgewisseld, staat sterk in de belangstelling. In het BTO en daarbuiten is of wordt onderzoek gedaan naar:

- kationwisseling voor ontharding (kleinschalige installaties)<sup>1)</sup>;

- toepassing van anionwisseling voor NOM verwijdering<sup>2)</sup>;
- effecten van kation of anionwisseling op de vervuiling van ultrafiltratie membranen<sup>3)</sup>;
- toepassing van kationwisseling als onderdeel voor een 'zero liquid discharge' RO systeem en inzet van kation en anionwisseling bij de behandeling van membraanconcentraat<sup>4)</sup>;
- behandeling en hergebruik van regeneraat van ionenwisselaars<sup>5)</sup>.

Toepassing van ionenwisseling vindt veelal plaats met gepaktbedsystemen. Deze systemen verstopten als gevolg van de aanwezigheid van zwevende stof, zodat een voorzuivering nodig is. Bij oppervlaktewaterbehandeling bestaat die minimaal uit coagulatie/sedimentatie, gevolgd door zandfiltratie. Deze coagulatie en zandfiltratie kunnen zelf ook effectiever worden ingezet, als eerst NOM uit het ruw, onbehandelde oppervlaktewater zou kunnen worden verwijderd. Dit is onder meer mogelijk met Magnetic Ion Exchange (MIEX<sup>®6)</sup>) of Fluidized Ion Exchange (FIX).

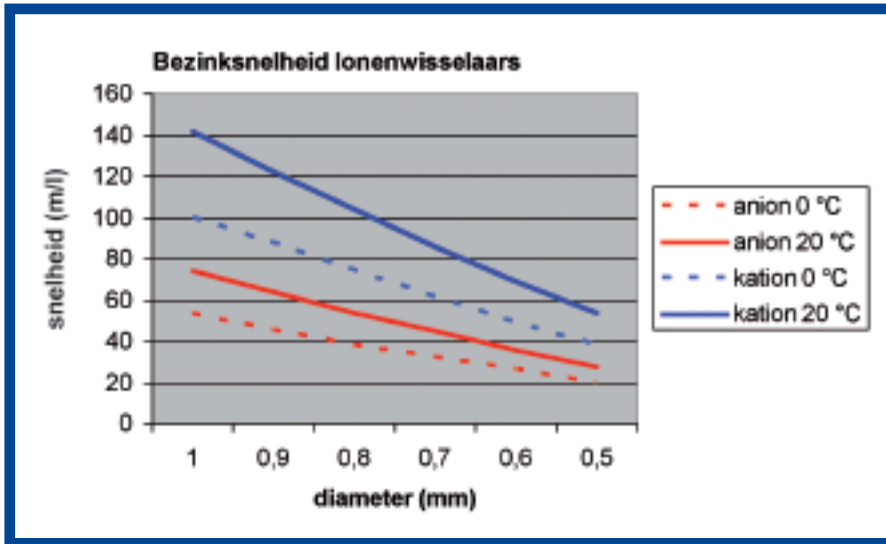
## Principe en theorie FIX

Het FIX-principe gaat uit van het feit dat

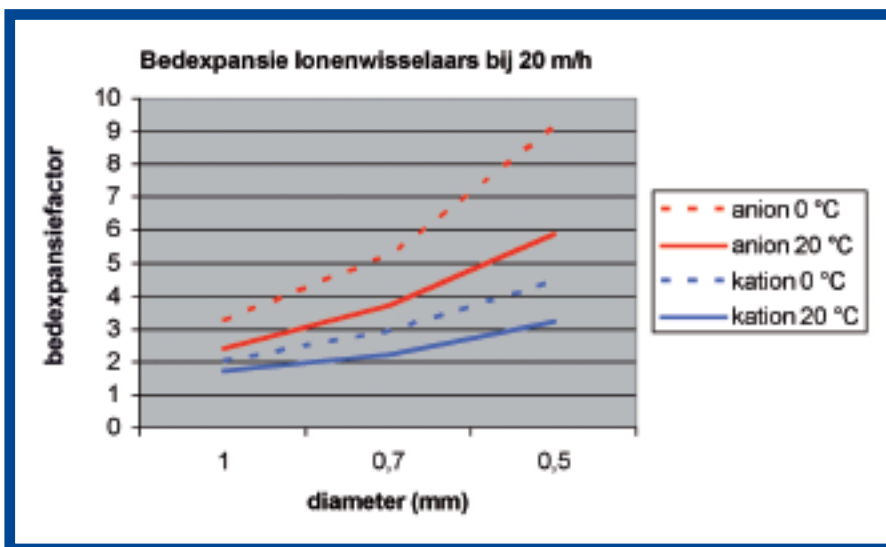
zwevende stoffen in oppervlaktewater een lagere bezinksnelheid hebben dan ionenwisselingsharsen. Hierdoor kan in een opwaarts doorstroomde reactor een zodanig hoge opwaartse snelheid worden gehanteerd, dat het bed van ionenwisselingsharsen fluidiseert en de in het ruwe oppervlaktewater aanwezige zwevende stof de reactor verlaat. De bezinksnelheid van ionenwisselingsharsen en de mate van bedexpansie (fluidisatie) is voornamelijk een functie van de diameter van de harsbolletjes, het soortelijk gewicht van de harsen in water en de temperatuur van het water. Hoewel dit relatief eenvoudig is te berekenen, moet bij de interpretatie van de uitkomsten rekening worden gehouden met een aantal complicerende zaken:

- ionenwisselingsharsen veranderen tijdens de cycli van ionenwisseling en regeneratie van diameter door zwelling en krimp;
- door het ionenwisselingsproces verandert het soortelijke gewicht van de hars;
- door aanhechting van vervuiling en/of door samenklonteren van harsbolletjes kan de bezinksnelheid worden beïnvloed.

De berekende bezinksnelheden van ionenwisselingsharsen zijn weergegeven in afbeelding 1<sup>7)</sup>. In blauw is de bezinksnelheid

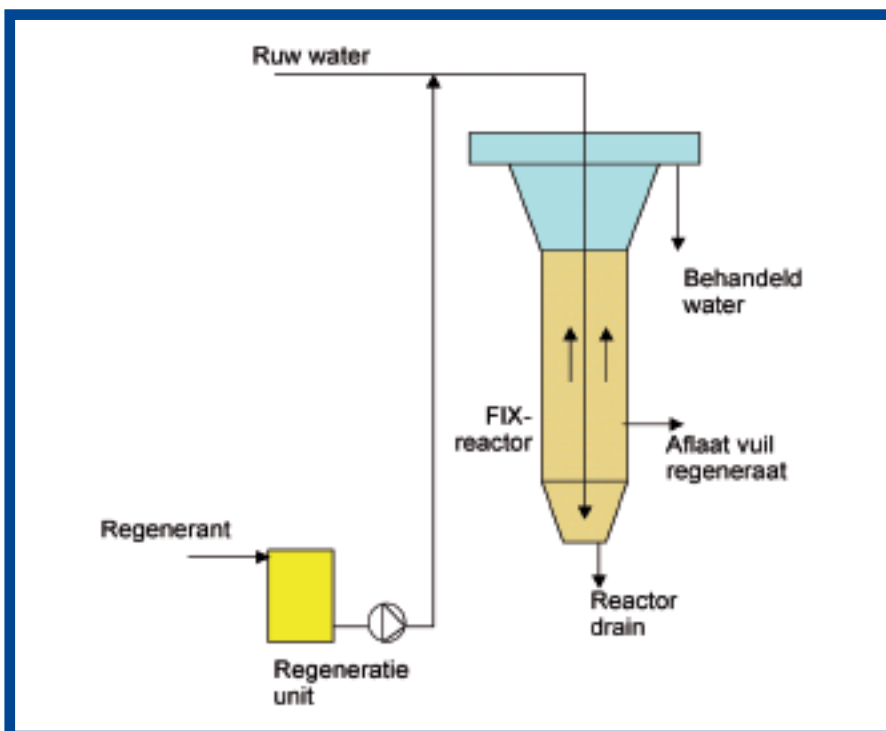


Afb. 1: Bezinksnelheid (standaard) ionenwisselaars.



Afb. 2: Expansie (standaard) ionenwisselaars.

Afb. 3: Principe FIX-installatie.



van een kationwisselingshars weergegeven met een (nat) soortelijk gewicht van 1180 kg/m<sup>3</sup>, bij zowel 20°C als 0°C. De bezinksnelheid voor een anionwisselingshars (nat soortelijk gewicht van 1080 kg/m<sup>3</sup>) is weergegeven in de rode lijnen. Bij toenemende diameter van de ionenwisselingshars, zal de bezinksnelheid ook toenemen. Een anionharsbolletje met een diameter van 1 mm heeft een bezinksnelheid van ongeveer 75 m/h bij een temperatuur van 20°C en een bezinksnelheid van 55 m/h bij 0°C.

Het grootste deel van de zwevende stof, aanwezig in oppervlaktewater, zal een lagere bezinksnelheid hebben dan 10 m/h. Bij een opwaartse snelheid van 20 m/h of lager in een opwaarts doorstroomde reactor zal het harsbed niet uitspoelen.

In afbeelding 2 is de berekende bedexpansie bij een opwaartse snelheid van 20 m/h weergegeven voor zowel de anion- als de kationhars<sup>8)</sup>. Hieruit blijkt dat de anionhars een grote bedexpansie kan krijgen, zeker bij een lage temperatuur van het water. Zo wordt de bedexpansie 800 procent bij anionhars met een diameter van 0,5 mm en een temperatuur van 0°C. Bij een diameter van 1 mm blijft de bedexpansie van dit type hars beperkt tot een factor 3 (200 procent expansie).

Bij toepassing van 1 meter vastbedhoogte lijkt een maximale bedexpansie met een factor 4 à 5 (300-400 procent expansie) acceptabel, aangezien pelletreactoren ook een gefluidiseerd bed hebben van 5 à 6 meter hoogte. Een maximale hoogte van het gefluidiseerde bed van 5 meter is haalbaar met een anionhars met een korreldiameter van 0,7 mm en 0°C (afbeelding 2). Bij een korreldiameter van 0,5 mm zal de opwaartse snelheid moeten worden verlaagd tot 10 m/h om een gefluidiseerde bedhoogte lager dan 5 meter te bereiken (berekend: 4,4 meter bedhoogte).

De gemiddelde korreldiameter van een standaard hars is 0,7 - 0,8 mm (range 0,3-1,2 mm). Op basis van de theoretische hydraulische berekeningen lijkt Fluidized Ion Exchange dus goed mogelijk bij een opwaartse snelheid van 10-20 m/h voor standaard anionharsen. Bij toepassing van relatief zwaardere kationharsen of anionharsen met een grotere diameter kan zelfs een iets hogere opwaartse snelheid worden toegepast.

Uit eerder onderzoek naar ionenwisseling<sup>9)</sup> is gebleken dat verwijdering van NOM met anionharsen met hoge snelheden en korte verblijftijden mogelijk is. Snelheden van 80 m/h bij een vastbedhoogte van 1 meter (minder dan 1 minuut contact tijd) geven nog een goed verwijderingsrendement. Toepassing van FIX met een snelheid van 10-20 m/h en 1 meter vastbedhoogte zal dus naar verwachting een vergelijkbare goede verwijdering te zien geven.

Het FIX-proces ziet er als volgt uit (zie ook afbeelding 3):

- een opwaarts doorstroomde reactor, bij voorkeur met een uitkraging bovenin;

- een regeneratie installatie, bestaande uit een chemaliënvat met een pomp om de FIX-reactor te doorspoelen met regeneraativloeistof.

Het FIX-proces verloopt, net als een normale vastbedionenwisseling, als een continue cyclus van uitwisseling en regeneratie. Bij verwijdering van NOM met een sterk zure anionwisselaar bijvoorbeeld, wordt gestart met een hars die verzadigd is met chloride. Tijdens de bedrijfsvoering wordt chloride afgegeven aan het water en NOM wordt aan de hars gebonden (chloride wordt uitgewisseld voor NOM). Na verloop van tijd is de uitwisselingscapaciteit bereikt en moet de hars worden geregenereerd.

Hierbij wordt allereerst via de drain al het voedingswater uit de reactor gelaten, waarna de hars met een 10 procent NaCl oplossing in contact wordt gebracht. Hierdoor vindt een omgekeerde uitwisseling (regeneratie) plaats, waarbij de hars opnieuw wordt beladen met chloride en het NOM wordt afgegeven. Via de afvoer van de vuile regeneraatsroom wordt de uitgespoelde NOM, met een rest regeneraatzout, afgevoerd via de aflat voor vuil regeneraat. Via de drain wordt de reactor weer afgelaten, waarna de reactor weer kan worden gevuld met ruw water en in bedrijf kan worden genomen.

Tijdens regeneratie is de FIX-reactor uit bedrijf. In een ontwerp zal hiermee rekening moeten worden gehouden door het aantal FIX-reactoren en de capaciteit per reactor goed te kiezen, zodat de capaciteit van een FIX in regeneratie kan worden overgenomen door de andere FIX-reactoren die in bedrijf zijn. Ook kunnen, in analogie met de ontwikkelingen bij actieve koolfiltratie, twee FIX-reactoren in serie worden geplaatst zodat pseudo-moving bed-bedrijfsvoering mogelijk wordt<sup>3)</sup>. Dit is tevens gunstig voor een efficiënte belading van de hars.

### FIX-pilot voorzuivering WRK Nieuwegein

Bij de ideevorming rondom Fluidized Ion Exchange is met een onsite pilot de technische haalbaarheid van gefluidiseerde ionenwisseling getest op de locatie WRK Nieuwegein<sup>10)</sup>. De installatie bestond uit een kolom met een diameter van 3,55 cm (0,001 m<sup>2</sup>). Een snelheid van 10 l/h is bij deze kolom equivalent met 10 m/h. In de kolom werd 1 liter hars gebracht, corresponderend met circa 0,6-0,7 meter vastbedhoogte. De experimenten zijn uitgevoerd in augustus/september 2005. Als anionhars is A-860S en als kationhars is C-104E, beide van Purolite, gebruikt.

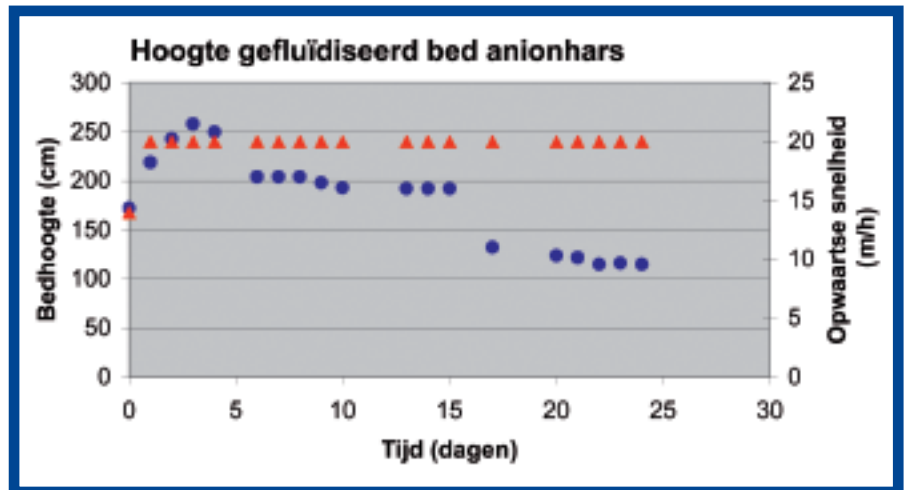
A-806S:

- 1080 kg/m<sup>3</sup> nat gewicht
- 99 procent hars < 1,0 mm en 5 procent < 0,35 mm (geschat gemiddelde: 0,7 mm)

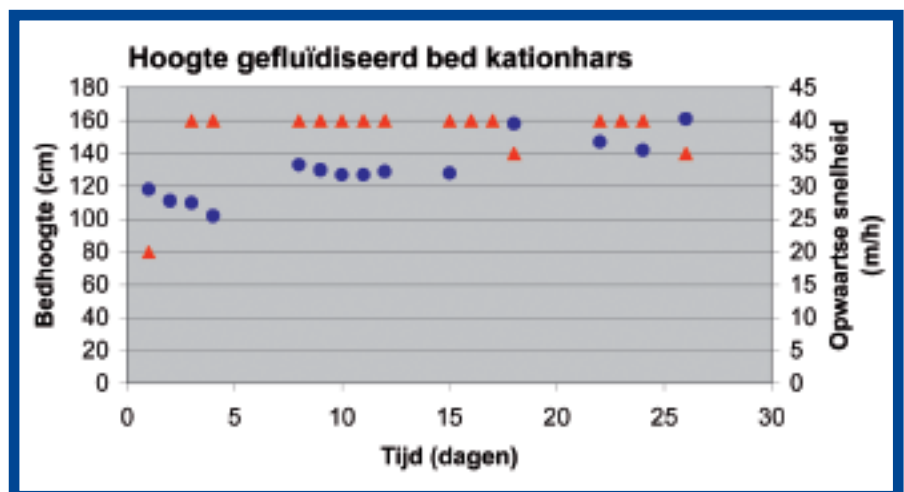
C-104E:

- 1180 kg/m<sup>3</sup> nat gewicht
- 95 procent hars < 1,2 mm en 1 procent < 0,3 mm (geschat gemiddelde: 0,8 mm).

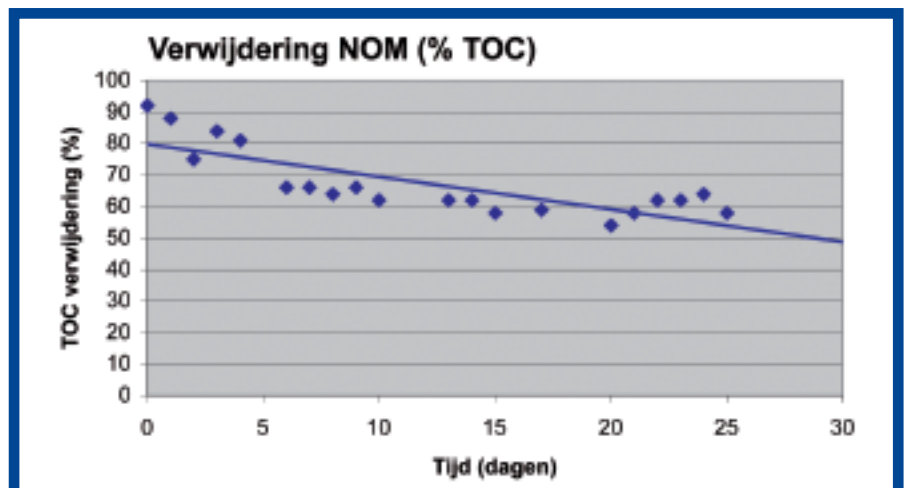
De gemeten hoogte van het gefluidiseerde bed is in de afbeeldingen 4 en 5 voor zowel een anionhars als een



Afb. 4: Hoogte gefluidiseerd bed anionhars bij 20 m/h.



Afb. 5: Hoogte gefluidiseerd bed kationhars bij 20 m/h (dag 1) en 40 m/h.



Afb. 6: Verwijdering NOM, uitgedrukt als TOC met FIX anionhars.

kationhars weergegeven als functie van de opwaartse snelheid. Hieruit volgt dat de expansie van beide harsbedden bij het begin van de proeven redelijk overeenstemt met de berekende waarden (vergelijking met afbeelding 2, bij 20°C en een gemiddelde korreldiameter van 0,7 mm). Bij een opwaartse snelheid van 20 m/h is de bedexpansie van de anionhars circa 3,5 (250 cm bedhoogte t.o.v. 70 cm vast bedhoogte). Bij de kationhars is dit circa 1,7 (120 cm bedhoogte t.o.v. 70 cm vast bedhoogte).

Overigens laten afbeeldingen 4 en 5 ook zien dat het verloop van de expansie in de tijd nogal grillig verloopt. Dit kan worden veroorzaakt door vervuiling en/of uitwisseling van de hars, waardoor het soortelijk gewicht en de diameter (door zwellen en samenklonteren) veranderen. Dit is onderwerp voor nader onderzoek. Overigens zijn geen problemen geconstateerd met verstopping van het harsbed, ook niet bij de langdurige toepassing van de FIX-installatie op Schiewater<sup>3)</sup>.

De verwijderingsrendementen van zowel de anion-FIX als de kation-FIX vertonen een vergelijkbaar beeld als met een 'conventionele' vastbedionensselaar. De verwijdering van NOM (anion-FIX) is weergegeven in afbeelding 6. Met de anion-FIX werd in het begin een verwijderingsrendement gehaald van 90 procent, dat na één week was gedaald tot 60 procent. Dit niveau van verwijdering kon drie weken worden volgehouden. De kation-FIX liet een goed verwijderingsrendement zien voor calcium (85 procent na 1 dag). Bekend is dat kationwisselaars een heel korte cyclus hebben (circa 1 dag), zodat het geen zin had om zonder regeneratie voor langere tijd de calciumverwijdering te meten.

## Conclusie

Gefluïdiseerde ionenwisseling is mogelijk met standaard beschikbare harsen: de harsen spoelen niet uit, verstoppingen niet, en de verwijdering van NOM (als TOC) en calcium is goed.

## Nader onderzoek

Fluidized Ion Exchange wordt in vervolprojecten nader onderzocht, onder meer in het

door SenterNovem gesubsidieerde project 'Integrale aanpak NOM'. In dit project zal met een anion-FIX-installatie onderzoek worden gedaan naar de effecten van NOM-verwijdering op de zuivering van pompstation Weesperkarspel (Waternet). Hierbij zal het FIX-concept verder worden uitgewerkt, waarbij ook met verschillende harstypen wordt onderzocht welke fracties NOM worden verwijderd en wat de effecten daarvan zijn op de navolgende zuiveringstappen.

## LITERATUUR

- 1) Jan Post, Wolter Siegers, Ron Jong, Gert Reijnen: Ionenwisseling aantrekkelijk alternatief voor ontharding van drinkwater met korrelreactoren, *H<sub>2</sub>O* (2005) 38, nr 7.
- 2) Wim van Paassen, Stephan van de Wetering, Bonne Hijlkema, Luc Feij: Ionenwisseling voor kleurverwijdering: de toekomst? *H<sub>2</sub>O* (2000) 33, nr 6
- 3) Bas Heijman, Sheng Li, Peter Wessels, Hans van Dijk: Een nieuwe zuiveringsopzet voor directe behandeling van oppervlaktewater tot drinkwater, *H<sub>2</sub>O* (2006) 39, nr 17.
- 4) Michel Riemersma, Walter van der Meer, Jacques van Paassen, Peter Wessels: IERO, doorbraak in ontzouting, *H<sub>2</sub>O* (2003) 36, nr 12.
- 5) Peter Wessels, Stephan van de Wetering, Ronald van 't Oever, Walter van der Meer: Dead-end nanofiltratie voor hergebruik regeneraat ionenwisselaars, *H<sub>2</sub>O* (2000) 33, nr 6.
- 6) Keith Cadee, Bernie O'Leary, Paul Smith, Marin Slunjski, Michael Bourke: World's First Magnetic Ion Exchange (MIEX) Water Treatment Plant to be Installed in Western Australia, <http://www.environmental-expert.com/technology/orica/WanAUSAWWAWQTC00.pdf>
- 7) P.J. de Moel: Cursus 'Vloeistofmechanica voor de waterleidingingenieur' VG 13 Principe en vergelijking van bezinkingssystemen, PATO cursus 1984.
- 8) J.C. van Dijk: Hydraulica van onthardingsreactoren, PATO cursus 1984.
- 9) Wolter Siegers, Jacques van Paassen, Bas Heijman: verwijdering van kleur uit drinkwater door anionwisseling en natte oxidatie, *H<sub>2</sub>O* (2002) 35, nr 9.
- 10) Emile Cornelissen, Anneke Abrahamse: Gefluïdiseerde ionenwisseling (FIX) voor ontharding of NOM verwijdering, BTO rapport 2006.003.