

Ionenuitwisselaars en hun gedrag ten aanzien van organische verbindingen

Deze voordracht wil een indruk geven van de opname en afgifte van organische stoffen door ionenuitwisselaars. In de praktijk van de waterbehandeling blijkt immers steeds weer dat een aanzienlijk deel van de moeilijkheden en storingen, direct of indirect, worden veroorzaakt door de organische materialen die in vrijwel ieder water voorkomen.

De binding van organische moleculen aan een ionenuitwisselaar

In de eerste plaats moet de op te nemen stof in de ionenuitwisselaar kunnen doordringen. Dat wil zeggen: de stof moet kleiner zijn dan de in de hars voorkomende poriën. Voor praktische doeleinden moet de te binden stof zelfs aanzienlijk kleiner zijn dan de ter beschikking staande poriën om een voldoende opnamesnelheid te realiseren. Hieruit volgt het grote belang van de aanwezigheid van makroporiën voor de opname van stoffen boven een bepaalde kritische grootte. (Onder makroporiën verstaan wij die openingen in een harsdeeltje, die tenminste een orde groter zijn dan de mazen van het verknoopte netwerk van het polymeer.) Ionenuitwisselaars worden vrijwel altijd toegepast in de in water gezwollen toestand. Aangezien wij ons hier richten op waterbehandeling, wil ik mij beperken tot waterige oplossingen.

De op te nemen stoffen verdelen wij in:

1. zuren (anionen)
2. basen (kationen)
3. neutrale stoffen

Neutrale stoffen kunnen worden opgenomen door zure, zowel als basische ionenuitwisselaars. De bindingsenergie van deze stoffen aan de hars kan sterk uiteenlopen. Deze bindingsenergie bepaalt of wij een stof, al dan niet effectief, uit een waterige oplossing kunnen verwijderen. De binding wordt in het algemeen slechts weinig beïnvloed door de aanwezigheid van electrolyten in het water. Dit betekent dat bij een sterk gebonden stof de regeneratie van de hars moeilijkheden kan geven. Deze stoffen kunnen een ionenuitwisselaar gemakkelijk, en soms onherstelbaar, vervuilen. Voor zover mij bekend komen zij echter in natuurlijk water slechts zeer weinig of misschien zelfs in het geheel niet voor.

Basische stoffen vormen kationen en worden dientengevolge gebonden op een kationenuitwisselaar. Deze stoffen komen in water wel voor, maar bijna altijd in zeer kleine hoeveelheden (dit laat zich afleiden uit het feit dat het KMnO_4 -verbruik van een water dat een kationenuitwisselaar passeert hierdoor slechts weinig wordt beïnvloed).

Zuren komen in natuurlijk water het meeste voor. Zij worden opgenomen op anionenuitwisselaars. In wezen gelden voor deze groep stoffen dezelfde regels als voor de opname en regeneratie van anorganische zuren.

Hoe komt het nu dat juist deze organische zuren in water zoveel moeilijkheden geven? Dit vindt zijn oorzaak in het feit dat de selectiviteitscoëfficiënten van vele organische anionen veel extremer liggen dan wij gewend zijn van de

SUMMARY

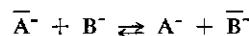
Ion exchangers and their influence on organic compounds

This paper gives a short explanation of the functioning of ion exchanging resins and deals more in detail with the possibilities to utilize strong basic resins for demineralization and scavenging, and weak basic resins for reaction with organic acids.

anorganische. Het zijn de organische zuren met een hoge selectiviteitscoëfficiënt, die verantwoordelijk zijn voor de moeilijkheden, die optreden bij de waterdemineralisatie. Daarom lijkt het mij nuttig om eens wat nader in te gaan op de uitwisseling van ionen met groot verschil in selectiviteitscoëfficiënt op een ionenuitwisselaar.

Beschouwen wij daartoe de uitwisseling van een anorganisch ion A^- met een organisch ion B^- .

In vergelijking:



(Door een streepje boven de letter duiden wij het ion in de uitwisselaar aan.)

Wij nemen dus aan, dat de evenwichtsconstante

$$K = \frac{[A^-][\bar{B}^-]}{[\bar{A}^-][B^-]}$$

vrij groot is. Een dergelijk evenwicht laat zich aanschouwelijk voorstellen door een diagram (zie afb. 1 en 2). Hierin staat op de horizontale as de equivalentfractie van ion B^- in de vloeistof. Op de verticale as staat dezelfde uitdrukking voor de ionenuitwisselaar. Hoe verder de evenwichtslijn van de diagonaal afwijkt, des te groter is de selectiviteit van ion B (afb. 1). Afb. 2 stelt een deel van afb. 1 voor waarbij de x-as sterk gerek is.

Wanneer wij nu een water dat, naast een grote overmaat A^- , een hoeveelheid B^- bevat, leiden over een ionenuitwisselaar in de vorm A^- , dan wordt, zelfs als de equivalentfractie van B^- in het water niet meer dan 0,01 bedraagt, zoveel B^- in de hars gebonden dat hij bijna geheel in de vorm B^- komt (punt P op de grafiek). Voor een praktisch water kunnen wij de anorganische ionen in gedachten identificeren met A^- en de organische ionen met B^- . Dit klopt heel goed met de waarneming, dat SB harsen in staat zijn om grote hoeveelheden (soms tot 100 g/l.) organische stof op te nemen.

Welk licht werpt deze beschouwingswijze nu op de regeneratiemogelijkheden? Wanneer de evenwichtsgrafiek bij verhoging van de electrolytconcentratie in het water niet verandert, hetgeen lang niet altijd het geval behoeft te zijn, dan zal de equivalentfractie van ion B^- in de aflopende vloeistof ten hoogste die van het ingaande water kunnen zijn. De concentreringsfactor die tussen belading en regeneratie optreedt, zal dus evenredig zijn aan de electrolytconcentratie van het regeneratiemiddel. Voor de meeste watersoorten zal deze factor 100 tot 200 bedragen. Een moeilijkheid is dat bij een regeneratie, waarbij het ion op de hars de grootste selectiviteit bezit, de reactiefronten in de kolom zich verbreden, waardoor het rendement verlaagd wordt. In de extreme situatie zoals die zich voordoet bij een met organische stof beladen hars, betekent dit, dat het rendement voor een volledige verwijdering van ion B^- zeer laag zou worden. Voor praktische doeleinden moeten wij ons dan ook tevreden stellen met een slechts gedeeltelijke verwijdering van de

verwijderingsgraad en capaciteit voor verschillende water-soorten sterk kunnen variëren voor de scavenger Asmit 259 N.

Verwijderingsgraad 50 → 90 %
Capaciteit 10 → 15 g/l (KMnO₄ eq.)

Tegen de achtergrond van hetgeen ik gezegd heb over de chemische gang van zaken bij de binding en verwijdering van organische stoffen op een ionenuitwisselaar wil ik proberen u te schetsen wat in het algemeen is te verwachten van het gedrag van verschillende harstypen in de waterdemineralisatie.

Sterk basische harsen

a. Als demineralisatiehars

De hars wordt gebruikt in de OH⁻ vorm, dat wil zeggen geregenereerd met NaOH. De functie is het verwijderen van anionen en silicaat uit water. Wij kunnen direct vaststellen dat de sterk basische ionenuitwisselaar hier onder nogal ongunstige omstandigheden verkeert voor het verwerken van organische stoffen. Dit komt omdat, zoals wij gezien hebben, NaOH voor organische ionen een slecht regeneratiemiddel is.

Het gevolg is dat sterk basische ionenwisselaars zich gemakkelijk tot soms hoge niveaus opladen met organische ionen. De gevolgen zijn funest door het optreden van een silicaatlek; de capaciteit gaat achteruit door het blokkeren van actieve groepen door organische stof. Verder maken de vele COOH-groepen de hars amphoteer zodat de uitwasbaarheid slecht wordt door hydrolyse van carboxylzuren Na-zouten.

Wij moeten dus concluderen dat wij een met NaOH geregenereerde sterk basische ionenuitwisselaar slechts geringe hoeveelheden organische stof kunnen laten verwerken. Er zijn wel periodieke reinigingsmethoden, zoals het regenereren met NaCl. Hiervan mag de frequentie echter niet te hoog worden. Tevens blijkt desondanks in vele gevallen toch nog een langzaam toenemende vervuiling op te treden door de aanwezigheid van hoeveelheden zeer slecht geregenereerbaar materiaal in het water. Omdat in Europa veelal sterk verontreinigd water als voeding moet dienen, staat de SB als werkfilter ook niet zo sterk in de belangstelling.

b. Als scavenger hars

Wanneer wij een sterk basische ionenuitwisselaar alleen voor de uitwisseling van organische ionen benutten, wordt de situatie veel gunstiger. Ten eerste kunnen wij de hars met NaCl regenereren. Dit is gezien de eerder gegeven getallen een veel beter regeneratiemiddel. Ten tweede mag een voor dit doel gebruikt hars zich rustig gedeeltelijk met organische stof opladen. Uitwasbaarheid is hier namelijk geen probleem. Wel bepaalt dit blijvende beladingsniveau de lek aan organische ionen en daarmee de verwijderingsgraad. In de praktijk is gebleken dat de opbouw van de sterk basische hars, die wij als scavenger willen benutten de resultaten (verwijderingsgraad, regeneratierendement en capaciteit) wezenlijk beïnvloedt. Dat de toegankelijkheid van de hars hoog moet zijn, ligt voor de hand. Verder is een lage capaciteit gewenst.

De scavenger neemt een bepaald percentage organische stof uit het water op. Het gedeelte van de stof, dat de scavenger opneemt, is natuurlijk juist hetgeen voor de SB in de installatie het meest schadelijk is. Dit komt omdat de scavenger hars ook tot het SB type behoort en dus eenzelfde selectiviteitschaal heeft als de andere SB. Dit betekent dat wij het nut van een scavenger, ook wanneer de verwijderingsgraad niet zo hoog lijkt, niet moeten onderschatten. Ik wil hiermede niet betogen om voor iedere installatie maar een scavenger te plaatsen als een soort wondermiddel tegen alle kwalen. Maar desondanks wordt naar mijn smaak dit principe te weinig toegepast. Veelal op grond van het feit dat het

meer geld kost. Er zijn echter vele gevallen bekend waar uiteindelijk met een scavenger goedkoper water gemaakt wordt, door rendementsverhogingen en verhoogde levensduur van de ionenuitwisselaars.

Samenvattend is het effect van een plaatsing van een scavenger-kolom voor de installatie:

- betere kwaliteit van het produktwater;
- verhoogde levensduur van de ionenuitwisselaar;
- beter rendement van de zwak basische ionenuitwisselaar;
- grotere bedrijfszekerheid.

Zwak basische ionenuitwisselaars

Een zwak basische ionenuitwisselaar, beladen met organische ionen, is met NaOH in principe goed te regenereren. Dit komt omdat een zwakke base zich zeer selectief gedraagt ten aanzien van het OH⁻ ion. Dit gedrag vindt zijn oorsprong in de geringe dissociatie van een zwakke base. Dit betekent echter ook dat een zwak basische ionenuitwisselaar eigenlijk alleen maar goed kan reageren met organische zuren. Hij is dus niet als scavenger voor de demi-installatie te gebruiken. Het is dus veel gunstiger om als eerste basisch werkfilter een zwak basische ionenuitwisselaar te benutten. De geregenereerbaarheid voor organische stof is goed en hier is hij ten opzichte van de sterk basische harsen zeer in het voordeel. Dit, samen met de hoge rendementen die met een zwak basische ionenuitwisselaar mogelijk zijn, vormt een zeer overtuigend argument voor zijn toepassing. Wel is het zo, dat het maken van een zwak basische ionenuitwisselaar, geschikt voor de verwerking van organische ionen, niet een eenvoudige zaak is. De toegankelijkheid moet zeer goed zijn om vervuilingsverschijnselen te voorkomen. Vervuiling resulteert namelijk in dezelfde verschijnselen als zich bij een SB voordoen: slechte uitwasbaarheid, capaciteits- en rendementsdaling. Voor zwak basische polystyreenharsen mag, geloof ik, wel gesteld worden dat makroporositeit een eis is om tot een acceptabele opname van organische ionen te komen (Imac A 20). Dat makroporositeit niet altijd een voorwaarde is, bewijst onze Imac A 27, een condensaat hars, die ondanks zijn transparante uiterlijk (dus geen makroporositeit) heel goed in staat is tot het opnemen van deze ionen. De hoeveelheid organische stof, die gebonden kan worden op een zwak basische hars, is kleiner dan die, welke een SB kan opnemen. Dit betekent dat een ZB niet altijd een scavenger overbodig maakt; bij aanwezigheid van zeer veel organische stof is het veelal wenselijk om een zwak basische ionenuitwisselaar te combineren met een scavenger kolom vóór de installatie. Ook bijzondere verontreinigingen in het water (industrierafval) kunnen een scavenger, ondanks een laag totaalgehalte aan organische stof, gewenst maken.

Als vuistregel worden door ons de volgende normen gehanteerd. (Ik moet u echter waarschuwen hierin ook niet meer te zien dan alleen een vuistregel.) Deze zal voor een groot deel van de voorkomende water-soorten opgaan, maar het blijft nodig om ieder zich voordoend geval apart te bezien.

Schema

KMnO ₄ verbruik ruw water	Scavenger Asmit 259 N	Zwakke base Imac A 20
15—30	ja	ja
5—15	neen	ja
< 5 ppm.	—	—

Bij water-soorten met nog hoger KMnO₄ verbruik kan in vele gevallen een flocculatie nuttig zijn.