

Eerst eruit, dan weer erin - remineralisatie van RO-permeaat

Wolter Siegers (KWR Water Research Institute), Almohanad Abusultan (Universiteit Twente), Menno van Leenen (Oasen), Gerard van Houwelingen (RoyalHaskoningDHV), Walter van der Meer (Oasen, Universiteit Twente)

Omdat bij omgekeerde osmose voor drinkwaterzuivering nagenoeg alle stoffen uit het water worden verwijderd, is remineralisatie nodig. Kationwisseling (CIEX) kan worden gebruikt om het RO-proces efficiënter te maken. Er is onderzocht of het in het CIEX-regeneraat aanwezige calcium en magnesium gebruikt kan worden voor de remineralisatie. Onder bepaalde voorwaarden blijkt dit inderdaad mogelijk, al is wellicht nog een aanvullende filtratie over actieve kool nodig om organische componenten te verwijderen. Naar verwachting is dit in de toekomst, door optimalisatie van het CIEX-proces, niet meer het geval.

Omgekeerde osmose (reverse osmosis, RO) is een proces waarbij zouten en organische stoffen onder hoge druk van water worden gescheiden door een selectief membraan. Bij het gebruik van RO-membranen is vaak een uitgebreide voorbehandeling noodzakelijk. Bij de ontwikkeling van het één-stap-RO-concept (OSRO) bij drinkwaterbedrijf Oasen [1], [2], wordt gestreefd naar een minimale voorbehandeling door gebruik van een combinatie van innovatieve processen. Een dergelijk zuiveringsconcept voor behandeling van (grond)water met RO resulteert in een permeaat dat niet direct als drinkwater kan worden gebruikt omdat het nauwelijks mineralen bevat. Drinkwater moet wettelijk een bepaalde hardheid hebben. Het RO-permeaat moet daarom worden geremineralseerd [3], [4].

Remineralisatie wordt doorgaans uitgevoerd door het toevoegen van mineralen aan het RO-permeaat. Vaak worden hiervoor externe mineralen aangevoerd, wat gepaard gaat met kosten en negatieve milieueffecten. Een alternatief is om dezelfde mineralen te gebruiken die al in het grondwater aanwezig waren. Hiervoor kan kationenwisseling (cation exchange, CIEX) worden gebruikt. Bij CIEX worden de belangrijkste kationen uit het grondwater gehaald, zoals Ca^{2+} (calcium), Mg^{2+} (magnesium), maar ook niet-gewenste kationen zoals Fe^{2+} (ijzer), Mn^{2+} (mangaan) en andere (zware) metalen als Zn^{2+} (zink) en Cu^{2+} (koper). Dit zijn allemaal tweewaardige kationen, die bij CIEX beter adsorberen dan eenwaardige kationen zoals bijvoorbeeld Na^+ .

Na verloop van tijd raakt het filter 'vol': alle natriumionen die op de kationenwisselaar aanwezig waren, zijn dan vervangen door tweewaardige ionen. De wisselaar, ook wel hars genoemd, wordt dan geregenereerd. Dat wil zeggen dat het wordt gespoeld met zuur, om de opgenomen kationen weer te vervangen door waterstofionen. Daarna kan de hars weer opnieuw worden gebruikt om tweewaardige kationen uit het water op te nemen. Bij de regeneratie van de CIEX komt een geconcentreerde brijn (regeneraat) vrij waarin alle geadsorbeerde kationen terecht komen. Van deze kationen zijn alleen Ca^{2+} en Mg^{2+} gewenst voor de remineralisatie, de overige kationen mogen niet in het drinkwater voorkomen en zijn dus ongewenst. Tevens wordt met het toepassen van CIEX voorafgaand aan het RO-proces een hogere permeaatopbrengst verkregen [5], wat gunstig is voor de kosten van dit proces. Er is onderzoek gedaan naar de juiste combinatie van verschillende typen CIEX om specifiek Ca^{2+} en Mg^{2+} te scheiden van de overige, niet-gewenste, kationen [6].

Dit artikel beschrijft de resultaten van het onderzoek naar de kwaliteit van het regeneraat van de geteste CLEX en de vraag of het regeneraat eventueel kan worden gebruikt voor de remineralisatie op zuiveringsstation (zs) De Hooze Boom van Oasen.

Grondwatersamenstelling

In tabel 1 is de gemiddelde samenstelling van het grondwater met de voor het onderzoek belangrijkste parameters van zs De Hooze Boom vermeld, voor de periode maart-augustus 2017. De kationen uit deze tabel die het best worden geadsorbeerd zijn Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} en Mn^{2+} . Omdat het grondwater anaeroob is, kunnen Fe^{2+} en Mn^{2+} ook als tweewaardig kation voorkomen.

Tabel 1. Kwaliteit van het grondwater met de belangrijkste parameters van zs De Hooze Boom in 2017 [7]

Parameter	Eenheid	maart - augustus 2017			
		aantal metingen	Gem.	Min.	Max.
pH	-	4	7,1	7,09	7,12
EGV	$\mu\text{S}/\text{cm}$	4	822	784	854
TOC	$\text{mg}/\text{L C}$	2	9,3	9,2	9,3
Waterstofcarbonaat	$\text{mg}/\text{L HCO}_3^-$	4	396	383	409
IJzer	$\text{mg}/\text{L Fe}^{2+}$	4	8,3	7,7	8,6
Mangaan	$\text{mg}/\text{L Mn}^{2+}$	4	0,51	0,45	0,56
Calcium	$\text{mg}/\text{L Ca}^{2+}$	4	111	107	117
Magnesium	$\text{mg}/\text{L Mg}^{2+}$	2	16,4	16,2	16,5
Natrium	$\text{mg}/\text{L Na}^+$	2	46,5	44,5	48,4
Kalium	$\text{mg}/\text{L K}^+$	1	5,4	5,4	5,4
Chloride	$\text{mg}/\text{L Cl}^-$	2	72	70	74
Nitraat	$\text{mg}/\text{L NO}_3^-$	6	<1,0	<1,0	<1,0
Sulfaat	$\text{mg}/\text{L SO}_4^{2-}$	2	33	33	33

Toepassing van ionenwisseling

Ionenwisselaars kunnen op verschillende manieren worden ingedeeld in groepen, op basis van het type ion dat wordt uitgewisseld. Kationwisselaars staan positief geladen tegenionen af, anionwisselaars wisselen op deze manier juist negatief geladen ionen uit. Ionen met een hogere valentie (lading) hebben een hogere affiniteit voor de ionenwisselaar dan monovalente (eenwaardige) ionen. Daarnaast spelen de concentratie van de verschillende ionen, achtergrondzouten en de pH ook nog een rol [8], [9]. In afbeelding 1 is een voorbeeld gegeven van hoe een ionenwisselaar eruit kan zien.



Afbeelding 1. Voorbeeld van een kationwisselaar/hars [10]

Kationwisselaars zijn in staat om Ca^{2+} en Mg^{2+} te adsorberen door ze uit te wisselen met bijvoorbeeld Na^+ . Daarom kunnen ze onder andere water ontharden. Daarnaast zijn ze ingedeeld in sterkzuur en zwakzuur. Sterkzure typen hebben ionenwisselende groepen met de eigenschappen van een sterk zuur (bijvoorbeeld SO_3^{2-} , NO_3^- of Cl^-). Zwakzure typen hebben organische zuurresten als ionenwisselende groep (bijvoorbeeld COOH^- of OH^-), vaak afkomstig van acrylzuur, en hebben daardoor dezelfde eigenschappen als een zwak zuur. De sterkzure kationwisselaars worden meestal geregenereerd met een oplossing van keukenzout (NaCl), terwijl zwakzure kationwisselaars worden geregenereerd met een sterk zuur zoals zoutzuur (HCl).

Bij dit onderzoek is gekozen voor een zwakzuur type om met zoutzuur te kunnen regenereren, dat wordt geproduceerd in een door Oasen en de Universiteit Twente gepatenteerd proces. Dit proces heeft als voordelen dat er efficiënt gebruik wordt gemaakt van de aanwezige stoffen, en dat de reststroom die overblijft en moet worden afgevoerd, minimaal is.

Voor specifieke toepassingen, zoals voor de verwijdering van zware metalen, zijn zogenoemde chelaat-ionenwisselaars ontwikkeld. Deze zwakzure typen zijn in staat om in aanwezigheid van veel Ca^{2+} lagere concentraties zware metalen te binden. Deze typen hebben een hogere selectiviteit voor zware metalen zoals Fe^{2+} en Mn^{2+} , dan voor Ca^{2+} en Mg^{2+} en worden uitgewisseld met Na^+ . Dit biedt de mogelijkheid om een chelaattype te combineren met een standaard kationwisselaar, om eerst Fe^{2+} , Mn^{2+} en andere zware metalen te verwijderen waarna de standaard wisselaar wordt gebruikt om Ca^{2+} en Mg^{2+} te verwijderen. Bij een standaard regeneratie van beide kationwisselaars zal het tweede type voornamelijk een mengsel van Ca^{2+} en Mg^{2+} opleveren, en zal het regeneraat van de eerste wisselaar worden afgevoerd als chemisch afval of op een andere manier worden hergebruikt.

Regeneratie van CLEX

Beide typen CLEX worden in eerste instantie geregenereerd met HCl . Het regeneraat bestaat daardoor uit een zuur mengsel van met name Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} en chloride (Cl^-); daarnaast kunnen er éénwaardige kationen (Na^+ , K^+) en zware metalen in voorkomen. Bij de standaard regeneratie wordt na spoelen 5% HCl gebruikt om de wisselaar zo efficiënt en snel mogelijk weer in de originele staat te brengen, waarna de standaard kationwisselaar opnieuw kan worden gebruikt in het proces. Het chelaattype hars moet echter na regeneratie met HCl nog met Na^+ worden geregenereerd door een behandeling met NaOH . Direct met NaCl regenereren is helaas niet mogelijk omdat het chelaattype een veel hogere affiniteit heeft voor bivalente ionen dan voor Na^+ .

Pilotonderzoek

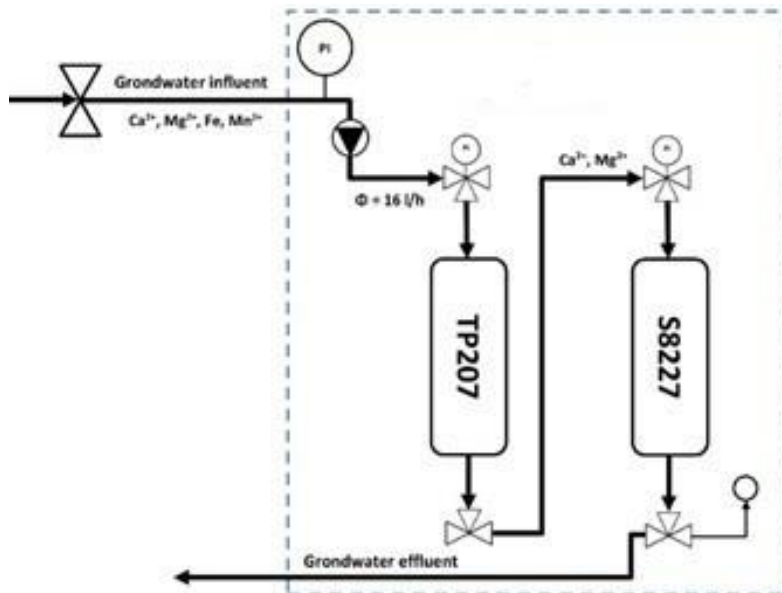
Voor het onderzoek is gebruik gemaakt van een kolomopstelling met vier kolommen en een separate regeneratie-installatie, beiden gebouwd door Logisticon B.V. (zie afbeelding 2) [6], [8]. Bij de kolomopstelling was het mogelijk om de vier kolommen parallel te bedienen of in serie te koppelen. De regeneratie-unit kon worden geprogrammeerd om de standaard regeneratie van beide typen CIEX automatisch uit te voeren.



Afbeelding 2. De gebruikte pilotopstelling

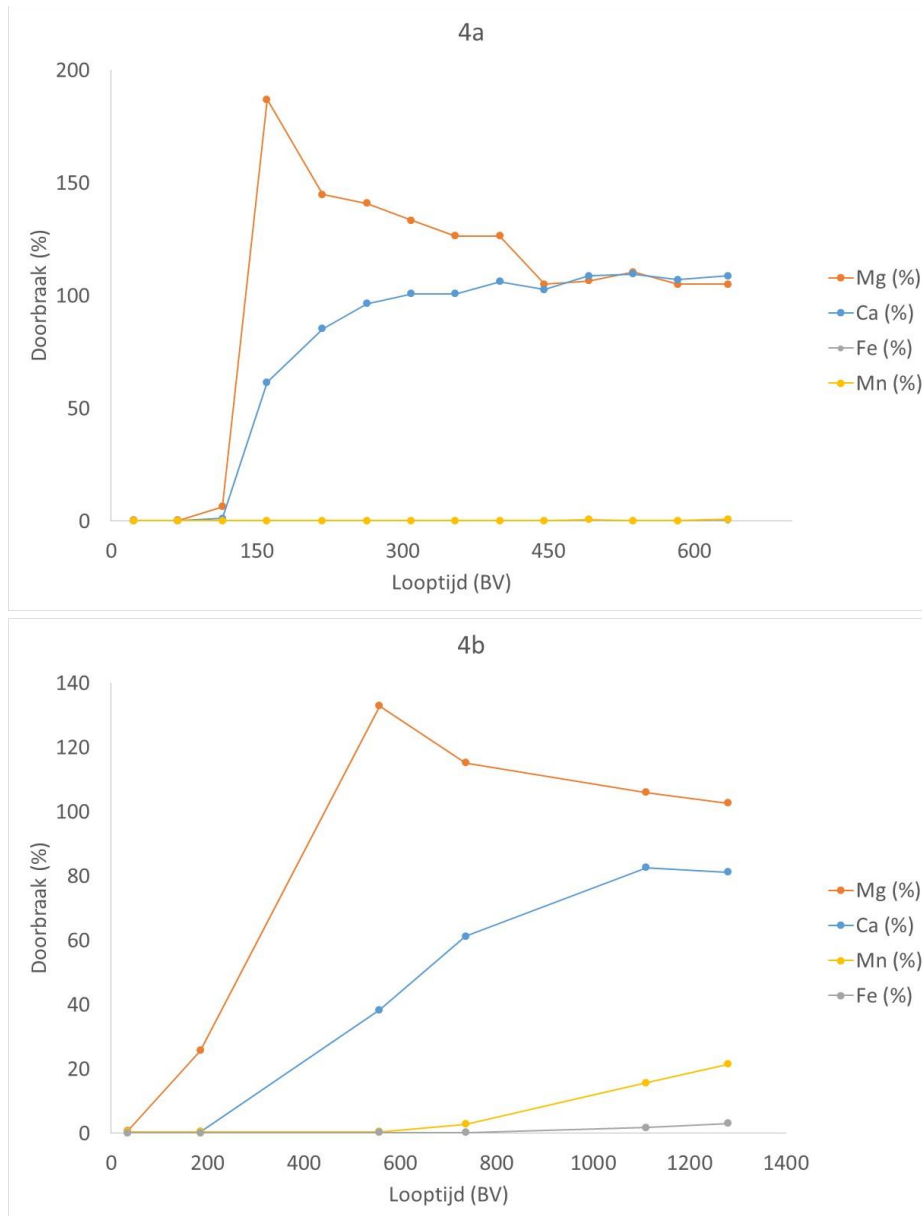
Resultaten combinatie van twee typen kationwisselaars

In afbeelding 3 is schematisch de combinatie van de twee typen kationwisselaars weergegeven. De eerste wisselaar (chelaatype Lanxess TP207) verwijdert met name Fe^{2+} en Mn^{2+} , de tweede wisselaar (food grade-standaardtype Lanxess S8227) verwijdert het Ca^{2+} en Mg^{2+} die als eerste uit de eerste kolom komen en de rest van de overige niet-verwijderde kationen uit het water.



Afbeelding 3. Schematische voorstelling van de combinatie van de 2 kationwisselaars

Om te bepalen hoe lang een filter meegaat, wordt een zogenoemde doorbraakcurve gemeten. Dat wil zeggen dat er wordt gekeken na hoeveel tijd (of na hoeveel vloeistof erdoor gelopen is) het filter stoffen door gaat laten (en dus 'vol' begint te raken). In afbeelding 4a zijn doorbraakcurven weergegeven van de CIEX TP207 voor Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} en Mn^{2+} , in afbeelding 4b de doorbraakcurven van de CIEX S8227 die was aangesloten op het effluent van de TP207-kolom.



Afbeeldingen 4a en b. Doorbraakcurven van Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} en Mn^{2+} , op respectievelijk CIEX TP207 en S8227, bij de behandeling van grondwater van zs De Hooze Boom, in serie geplaatst. De looptijd in BV betekent het aantal gepasseerde bedvolumes, de doorbraak in % is berekend ten opzichte van de influentwaarde

Uit afbeelding 4a blijkt dat Ca^{2+} en Mg^{2+} relatief snel doorbreken in vergelijking met Fe^{2+} en Mn^{2+} bij de zwakzure chelaathars TP207, wat gunstig is. Mg^{2+} blijkt bij beide harsen het slechtst te adsorberen en kan na adsorptie weer verdrongen worden door de overige kationen. Dit veroorzaakt de doorbraak van meer dan 100% bij 150 BV in afbeelding 4a en bij 400 BV in afbeelding 4b. Deze piek zou specifiek benut kunnen worden voor de remineralisatie. Er is een standaard regeneratie met 5% zoutzuur uitgevoerd; hierna is de gemiddelde samenstelling van het regeneraat voor Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} en Mn^{2+} bepaald (tabel 2).

Tabel 2. Samenstelling van het regeneraat van het TP207- en S8227-hars; het percentage betreft het gehalte ten opzichte van het totaal aan Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} en Mn^{2+} in mg/l

Samenstelling van	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Totaal
Regeneraat TP207 (%)	60	2,0	36	2,0	100
Regeneraat S8227 (%)	96	3,7	0,19	0,16	100

Uit de samenstelling van het regeneraat van de TP207 blijkt dat met name Ca^{2+} en Fe^{2+} dominant aanwezig zijn (samen circa 96%) terwijl het regeneraat van de S8227 voor meer dan 99% uit Ca^{2+} en Mg^{2+} bestaat. Hierdoor leek het mogelijk met de combinatie van twee typen CIEX een zuiver Ca-Mg-regeneraat te verkrijgen dat hergebruikt zou kunnen worden voor de remineralisatie van het RO-permeaat.

Vervolgonderzoek zuiverheid regeneraat S8227

Het regeneraat en grondwater is verder geanalyseerd op andere verbindingen [5]. Naast Na^+ , Cl^- en enkele zware metalen is ook gekeken naar eventuele organische microverontreinigingen (OMV's) die in het grondwater kunnen voorkomen, en organische stoffen die van de kationwisselaar afkomstig kunnen zijn. In het grondwater zijn lage concentraties AOX, vinylchloride en cis-1,2-dichlooretheen aangetroffen. Het regeneraat bevat enkele OMV's in hogere concentraties, waaronder AOX. Zowel het regeneraat als het RO-permeaat dat gebruikt werd voor de remineralisatie, bevatte een aantal vluchtige organische chloorverbindingen. Het aangetroffen tetrahydrofuraan (THF) in het regeneraat komt mogelijk van het CIEX-hars, de concentratie wordt waarschijnlijk lager bij een langer gebruik van het hars. Door de aanwezigheid van deze verbindingen kan een extra nabehandeling met bijvoorbeeld actieve kool of beluchting noodzakelijk zijn. Uit de overige analyses blijkt dat Cl^- , vanwege de regeneratie met HCl, en Na^+ , vanwege pH-correctie en dosering van bicarbonaat, in relatief hoge concentraties aanwezig zijn. Na remineralisatie voldoen deze concentraties echter nog ruim aan de norm van het Waterleidingbesluit (voor beide 150 mg/l). Ook de hoeveelheid zware metalen is laag genoeg en vormt hierdoor geen zorgpunt.

Samenstelling van het water na remineralisatie met regeneraat van S8227

Aangezien het RO-permeaat geen zouten bevat is de hardheid te laag. Voor drinkwater is immers een minimale totale hardheid (TH) van 1 mmol/l gewenst. Het Ca²⁺ en Mg²⁺ uit het regeneraat van de ionenwisselaar kan worden gebruikt om de hardheid van het permeaat op peil te brengen. Dit betekent dat dit regeneraat gemiddeld 236 keer verdund moet worden. In tabel 3 is de samenstelling van het regeneraat voor en na de verdunning voor de remineralisatie vermeld.

Tabel 3. Gemeten gemiddelde samenstelling van het regeneraat van S8227, voor en na verdunning voor de remineralisatie. De waarden na remineralisatie zijn gecorrigeerd naar een totale hardheid van 1 mmol/l

Gemiddelde gemeten samenstelling van het regeneraat				
Ca ²⁺ + Mg ²⁺	236	mmol/l	8.330	mg/l
Na ⁺	59	mmol/l	1.360	mg/l
Cl ⁻	706	mmol/l	25.070	mg/l
AOX	-	-	100	µg/l
THF	-	-	20	µg/l
Samenstelling van het uiteindelijke water na remineralisatie, pH-correctie en dosering bicarbonaat				
Ca ²⁺	0,7	mmol/l	29	mg/l
Mg ²⁺	0,3	mmol/l	6,8	mg/l
Na ⁺	3,1	mmol/l	70	mg/l
Cl ⁻	2,7	mmol/l	96	mg/l
HCO ₃	1,9	mmol/l	120	mg/l
AOX	-	-	5,4 ¹	µg/l
THF	-	-	< 0,1	µg/l

¹AOX werd ondanks de 236 maal verdunning nog steeds in relevante hoeveelheden gemeten in het remineralisaat. Deels wordt dit veroorzaakt doordat voor AOX het totale gehalte aan halogenen wordt gemeten en doordat bij de regeneratie veel HCl is toegevoegd. Daarnaast blijkt het RO-permeaat ook nog lage concentraties aan cis-1,2-dichlooretheen en vinylchloride te bevatten, die eenvoudig te verwijderen zijn met een extra beluchtingsstap. Deze stap is in dit onderzoek niet uitgevoerd.

Conclusies en aanbevelingen

Uit het uitgevoerde onderzoek blijkt dat er mogelijkheden zijn om regeneraat van CLEX te hergebruiken voor remineralisatie. Door het combineren van een chelaat-type CLEX (Lanxess TP207) en een zwakzuur-type CLEX (Lanxess S8227), gevolgd door een standaard regeneratie wordt een regeneraat verkregen zonder ijzer en mangaan.

Het regeneraat bevat een relatief hoog chloride- en natriumgehalte vergeleken met door calciëfiltratie verkregen remineralisaat. De uiteindelijke waarden voor chloride en natrium voldoen echter nog ruim aan de normen uit het Waterleidingbesluit.

Belangrijker is dat er AOX, THF en kleine hoeveelheden organische chloorverbindingen in het regeneraat en permeaat zijn gemeten. Dit is bij de remineralisatie ongewenst. Een vervolgonderzoek, waarbij het regeneraat wordt nabehandeld met bijvoorbeeld actieve kool of een extra beluchtingsstap, lijkt hierdoor bij het onderzochte watertype noodzakelijk. Daarnaast zal het proces naar verwachting gemakkelijker toepasbaar zal zijn voor (grond)water zonder OMV's.

Magnesium wordt met de gebruikte harstypen het minst goed verwijderd en is daardoor minder goed terug te winnen voor de remineralisatie. Voor een hogere opbrengst aan magnesium en eventueel calcium zou daarom nog gekeken kunnen worden naar een ander type CIEEX dat beide kationen beter adsorbeert.

Aanbevolen wordt om een pilotonderzoek uit te voeren waarbij de gecombineerde kationwisselaars worden gekoppeld aan een RO-pilot en het RO-permeaat wordt geremineraliseerd met (eventueel voorbehandeld) regeneraat. Daarnaast lijkt onderzoek naar andere typen kationwisselaars nuttig met als doel een nog hogere opbrengst te verkrijgen voor met name magnesium en een regeneraat zonder OMV's. Tevens wordt het uitvoeren van een technische economische evaluatie bij het pilotonderzoek aanbevolen.

Dankwoord

De auteurs willen Jeroen Verweij (afstudeerder Hogeschool Utrecht), Antoine Kemperman, Nathnael Shenkute (Universiteit Twente), Emile Cornelissen (KWR), Sara Ghanbari (Oasen) en Harmen van der Laan (voorheen Oasen) bedanken voor hun bijdrage aan dit onderzoek.

Dit artikel is het tweede uit een serie van KWR en Oasen over het verbeteren van RO-processen. Het eerste artikel is [hier](#) te vinden.

Referenties

1. Meer, W.G.J. van der (2017). 'Eitje van Columbus gevonden'. *H2O*, september 2017.
2. Harmsen, D., Cornelissen, E.R., Wessels, P., Meer, W.G.J. van der (2019). 'Zuivering van oppervlaktewater met minimale voorbehandeling'. *H2O-Online*, 23 oktober 2019.
3. Waterleidingbesluit. <https://wetten.overheid.nl/BWBR0030111/2018-07-01>, geraadpleegd september 2019.
4. Veldt, D. van der, Heidekamp M., Laan, H. van der (2018). 'Remineralisatie van Reverse Osmosis-permeaat bij de productie van drinkwater'. *Water Matters*, juni 2018.
5. Salvaro Cob, S. (2014). *Towards Zero Liquid Discharge in Drinking Water Production*. Proefschrift TU Delft.
6. Siegers, W.G. (2019). *Remineralisatie van RO permeaat met regeneraat van voorafgaande kationwisseling; Onderzoek naar de mogelijkheden*. KWR, september 2019.
7. Harmsen, D., Cornelissen, E.R. (2018): *Oppervlaktewater RO te Kamerik met minimale voorzuivering; Lab- en pilottesten oppervlaktewater 'De Grecht' te Kamerik 2017-2018*. KWR 2018.090, Oktober 2018
8. Verweij, J. (2018): *Scheiden van verschillende kationen tijdens de regeneratie van een ionenwisselaar*; Onderzoeksverslag. Oasen, 21 juni 2018.
9. Shenkute, N.T. (2018): *Ion exchange process for Ca and Mg recovery from anaerobic groundwater for RO remineralization*. University of Twente, Faculty of Science and Technology, juli 2018.
10. www.oasen.nl