

BTO 2006.003
Januari 2006

Gefluidiseerde ionenwisseling (FIX) voor ontharding of NOM verwijdering

Een haalbaarheidstudie



BTO 2006.003
Januari 2006

Gefluïdiseerde ionenwisseling (FIX) voor ontharding of NOM verwijdering

Een haalbaarheidstudie

© 2006 Kiwa N.V.
Alle rechten voorbehouden.
Niets uit deze uitgave mag
worden verveelvoudigd,
opgeslagen in een
geautomatiseerd
gegevensbestand, of
openbaar gemaakt, in enige
vorm of op enige wijze,
hetzij elektronisch,
mechanisch, door
fotokopieën, opnamen, of
enig andere manier, zonder
voorafgaande schriftelijke
toestemming van de
uitgever.

Kiwa N.V.
Water Research
Groningenhaven 7
Postbus 1072
3430 BB Nieuwegein

Tel. (030) 606 95 11
Fax (030) 606 11 65
www.kiwa.nl

Colofon

Titel

Gefluïdiseerde ionenwisseling (FIX) voor ontharding of NOM verwijdering

Projectnummer

11.1590.700.001

Projectmanager

Peter Wessels

Opdrachtgever

BTO

Kwaliteitsborger

Peter Wessels

Auteurs

Emile Cornelissen, Anneke Gijsbertsen

Dit rapport is verspreid onder BTO-participanten en is openbaar

Voorwoord

In het kader van het BTO programma onderdeel vrije ruimte is onderzoek uitgevoerd naar de haalbaarheid en mogelijkheden van gefluidiseerde ionenwisseling (FIX). Een eenvoudige proefinstallatie is gemaakt in de werkplaats bij Kiwa en op locatie getest bij de WRK in Nieuwegein. De resultaten van deze haalbaarheidstudie worden in dit rapport gepresenteerd.

Als gevolg van de goede resultaten uit de haalbaarheidstudie en het innovatieve karakter van het onderwerp is besloten om FIX op te nemen in een IS-subsidie aanvraag (innovatieve samenwerking) van Senter Novem. Het onderwerp FIX maakt daarin deel uit van het IS-NOM onderzoek naar de invloed van natuurlijk organisch materiaal (NOM) op waterzuiveringsprocessen. De deelnemende partijen aan het IS-NOM onderzoeksprogramma zijn Waternet, Vitens, TUD, IHE en Kiwa. Ondertussen is de subsidie toegekend en is het IS-NOM project geëindigd op de 4^{de} plaats van de 96 subsidie aanvragen, waaruit het belang van dit onderzoek blijkt.

De resultaten die zijn behaald in de haalbaarheidstudie naar FIX vormen de basis van verder onderzoek naar FIX in het BTO programma onderdeel NOM. Dit programma onderdeel is op 26 januari 2006 geformaliseerd en wordt inhoudelijk begeleid door de expertgroep NOM waarin vertegenwoordigers van de relevante waterbedrijven plaatsnemen. Verder onderzoek op het gebied van FIX wordt in samenspraak met deze expertgroep vastgesteld.

De auteurs danken tenslotte de onderstaande personen voor ondersteuning binnen dit project. Met dank aan Ton van Dam, Sidney Meijering en Arie Scheer van Kiwa voor het vervaardigen en plaatsen van de FIX proefinstallatie. Met dank aan René van der Aa (Waternet) en Kees Dapper (WRK Nieuwegein) voor hun medewerking en hulp met het vinden van een geschikte plek voor de FIX-proefinstallatie op locatie van de WRK te Nieuwegein. Tenslotte dank aan Charles Lefevre voor de uitvoering van de FIX-experimenten.

Emile Cornelissen
Februari 2006

Inhoud

	Voorwoord	1
	Inhoud	2
	Samenvatting	3
1	Inleiding en doelstelling	4
2	Experimenteel gedeelte	5
2.1	Materialen	5
2.2	FIX proefopstelling	6
2.3	Mini-UF proefopstelling	7
2.4	Proefopzet FIX	7
2.5	Analyseschema FIX experiment	8
2.6	Proefopzet UF-experiment	9
3	Resultaten	10
3.1	FIX met anionenwisselaar (NOM verwijdering)	10
3.2	Fix met kationenwisselaar (ontharding)	12
3.3	UF-vervuilingsexperimenten (na kationenwisselaar)	13
4	Conclusies	17
I	Bijlage informatie ionenwisselaars	18
II	Bijlage ruwe data	19

Samenvatting

Verwijdering van NOM (kleur) met gefluïdiseerde anionenwisselaars als wel de ontharding met gefluïdiseerde kationenwisselaars is het onderwerp van deze studie. Vooral de verbetering van de waterkwaliteit na gefluïdiseerde ionenwisseling (FIX) en de beheersing van eventuele operationele problemen wordt onderzocht. Tevens wordt er gekeken naar het effect op vervuiling van UF als gevolg van de verwijdering van calcium en magnesium ionen met behulp van FIX.

Bij de WRK te Nieuwegein (onderdeel van waterleidingbedrijf Amsterdam) is in de periode van juli t/m september 2005 een FIX-proefopstelling geplaatst. Het voedingswater van pompstation Tull en 't Waal wordt onbehandeld naar de FIX-proefopstelling geleid. De verwijdering van NOM wordt bepaald uit het verschil van de gemeten UV₂₅₄ voor en na gefluïdiseerde anionenwisseling die is gemeten in de periode 27 juli t/m 22 augustus. Ontharding wordt bepaald uit het verschil in de gemeten calcium- en magnesiumconcentratie voor en na gefluïdiseerde kationenwisseling, die zijn gemeten in de periode 22 augustus t/m 16 september.

Er zijn geen operationele problemen ontstaan tijdens de uitvoering van gefluïdiseerde anionen- en kationenwisseling over de gemeten periode. De bedhoogte varieerde echter wel in de tijd; deze kan worden beheerst door een goede regeling van de inlaatklep voor het voedingswater.

NOM verwijdering met gefluïdiseerde anionenwisseling bleek mogelijk en een verwijdering van ca. 60% werd waargenomen tijdens de onderzoeksperiode. Na één maand bedrijfsvoering stabiliseerde de bedhoogte bij een constante verwijdering van NOM (uitgedrukt in UV₂₅₄). Hieruit bleek dat FIX technische haalbaarheid was (geen bedverstopping) en bleek dat de ionenwisselingsharsen nog niet uitgeput waren.

Ontharding met gefluïdiseerde kationenwisseling bleek mogelijk en een verwijdering werd bepaald van 70-85% voor calcium en 30-55% voor magnesium. De verwijdering nam af in de tijd en na 1 á 2 weken waren de anionharsen uitgeput. Succesvolle regeneratie was mogelijk met een geconcentreerde (1,0 M) NaCl-oplossing.

Verwijdering van calcium en magnesium met behulp van FIX heeft een positief effect op het UF-proces gemeten met een mini-UF opstelling. Omdat de irreversibele vervuiling enigszins afneemt terwijl de reversibele vervuiling toeneemt als gevolg van de verwijdering van calcium en magnesium.

Met gefluïdiseerde ionenwisseling (FIX) is een waterkwaliteitsverbetering realiseerbaar, die nog mogelijkheden biedt voor verdere optimalisatie. Een goede sturing van het voedingsdebiet maakt het naar verwachting mogelijk gedurende een lange tijd stabiel te draaien. Dit zal in een vervolgonderzoek moeten worden vastgesteld.

1 Inleiding en doelstelling

Kleur in waterige bronnen voor drinkwater wordt met name bepaald door de aanwezigheid van natuurlijk organisch materiaal (NOM). NOM is een complex heterogeen mengsel van organische componenten van natuurlijke oorsprong en bestaat voor een belangrijk deel uit humuszuren en verscheidene biochemische componenten zoals eiwitten en koolhydraten. De chemische samenstelling van NOM is complex, het bestaat zowel uit hydrofobe en hydrofiele bestanddelen, geladen en ongeladen bestanddelen en laagmoleculaire en hoogmoleculaire bestanddelen. Het type, de samenstelling en de concentratie van NOM hangt sterk af van de bron van het drinkwater.

Kleur in water (onder andere NOM) bestaat deels uit organische zwak zure of negatief geladen verbindingen die goedkoop en eenvoudig kunnen worden verwijderd door het gebruik van anionenwisseling. De organische anionen worden tijdens het anionenwisselingsproces gewisseld voor chloride ionen. Vanwege een hoge adsorptiegraad en hoge adsorptiecapaciteit van de anionenwisselaar zijn lage contacttijden mogelijk en dus zijn de investeringskosten laag.

Door recentelijk onderzoek is inzicht verkregen in het ontstaan van calcium NOM complexen bij voldoende hoge calcium concentraties. Deze calcium NOM complexen zijn verantwoordelijk voor operationele problemen in waterzuiveringsprocessen, zoals vervuiling van membranen. Door verwijdering van calcium ionen zal de vorming van deze calcium NOM complexen worden verhinderd of zullen bestaande calcium NOM complexen worden afgebroken. Verwijdering van calcium is eveneens mogelijk met ionenwisseling, dit maal met kationenwisselaars. De calcium ionen worden tijdens het kationenwisselingsproces uitgewisseld voor natrium ionen (bij sterk zure kationenwisselaars) of protonen (bij zwak zure kationenwisselaars).

Het gebruik van conventionele ionenwisselaars vereist een gedegen voorbehandeling, gericht op de verwijdering van zwevende stoffen. Conventionele ionenwisselaars worden namelijk als gepakte bedden bedreven. Zwevende stoffen kunnen dan leiden tot verstopping van het ionenwisselaarsbed. Door gebruikmaking van een gefluidiseerd ionenwisselaarsbed, is voorbehandeling van de voeding minder kritisch. Dit leidt tot een besparing in de voorbehandelingskosten.

De haalbaarheid van toepassing van gefluidiseerde ionenwisselaars (FIX) voor ontharding of NOM verwijdering is het onderwerp van dit onderzoek. Zowel de verwijdering van kleur (NOM) met anionenwisselaars als wel de verwijdering van calciumionen met kationenwisselaars wordt bestudeerd in dit project. Met name de verbetering van de waterkwaliteit na FIX en de beheersing van eventuele operationele problemen is het onderwerp van de studie.

2 Experimenteel gedeelte

Hieronder wordt de proefopzet beschreven van de gefluïdiseerde ionenwisselaars experimenten en de ultrafiltratie experimenten op water voor en na FIX-kationenwisseling.

2.1 Materialen

Twee typen *ionenwisselaars* van Internatio B.V. worden gebruikt voor de FIX-experimenten. Het type Purolite A860S FL is een anionenwisselaar en is geschikt voor verwijdering van kleur en DOC. Het type C104E FL is een kationenwisselaar en is geschikt voor verwijdering van calcium ionen. Beide types zijn toepasbaar in een gefluïdiseerd bed (FL-grade). Meer informatie over deze ionenwisselaars is beschikbaar in de bijlage 1.

Voor de ultrafiltratie (UF) experimenten worden UFC M5 type *membranen* gebruikt van X-flow (Almelo, Nederland). De hydrofiele PES/PVP holle vezel membranen zijn gepot in een membraanmodule van Filtrix (Utrecht, Nederland) en hebben een totaal oppervlak van 125 cm². De molecular weight cut-off (mwco) van de holle vezels is 100 kDa en ze worden van binnen uit bedreven. De interne vezeldiameter bedraagt 0,8 mm.

Tabel 2.1 De samenstelling van ruw water van de WRK (Rewab – Cd-rom statistische waterkwaliteit)

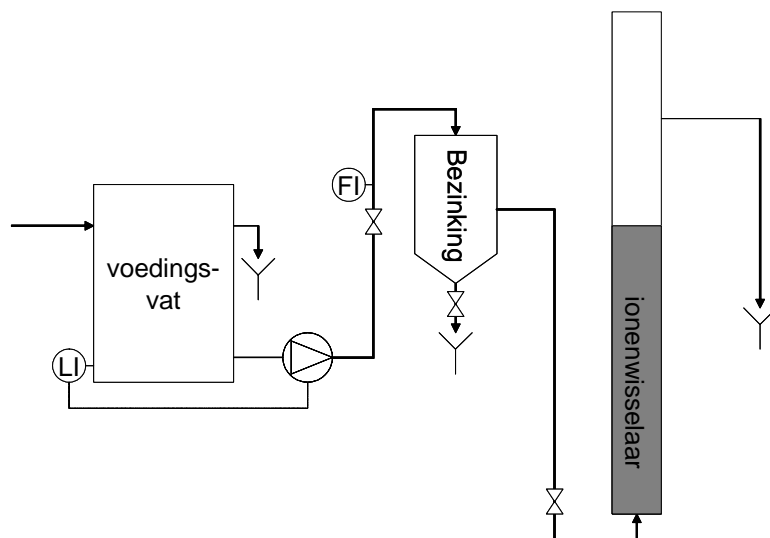
<i>Parameter</i>	<i>Min</i>	<i>Gem.</i>	<i>Max.</i>
Temperatuur [°C]	4,1	13,1	22,3
Troebelheidgraden [NTU]	14	30	66
Gesuspendeerde stoffen [mg/l]	15	33	105
pH	7,7	8,0	8,6
EGV [mS/cm]	45,9	59,8	71,8
Waterstofbicarbonaat [mg/l]	135	174	196
Chloride [mg/l]	52	79	107
Sulfaat [mg/l]	39	55	70
Natrium [mg/l]	23	42	56
Kalium [mg/l]	3,3	4,2	5,0
Calcium [mg/l]	57	70	83
Magnesium [mg/l]	8,5	10,5	12,8
Totaal ijzer [µg/l]	540	1300	2200
Opgelost ijzer [µg/l]	50	140	360
TOC [mg/l]	3,44	4,84	7,47
Kleur [mg Pt-Co/l]	9	11	16
UV [1/cm]	7,5	8,0	8,6

Het *voedingswater* is ruw water van de WRK te Nieuwegein (onderdeel van waterleidingbedrijf Amsterdam). Dit water is afkomstig van pompstation Tull en 't Waal en wordt enkel voorbehandeld met grove zeven om beschadiging van de proefinstallatie te voorkomen. De proefinstallatie wordt on-site geplaatst en wordt rechtstreeks gevoed met het grof gezeefde water. De

voedingswatersamenstelling voor relevante parameters is gegeven in tabel 2.1.

2.2 FIX proefopstelling

Het voedingsvat wordt continu gevoed met een debiet van 2-3 m³/h ruw kanaalwater met behulp van een pomp in het voedingswaterkanaal. Een kleine hoeveelheid met een debiet van ca. 10-50 l/h dient als voeding naar de FIX-proefinstallatie, de rest van het voedingswater wordt afgevoerd via een overstortpijp. De voedingspomp wordt bewaakt met een niveau schakelaar in het voedingsvat om drooglopen te voorkomen.



Figuur 2.1 Schematische weergave van de FIX-proefinstallatie

In de aanvoerleiding van de installatie kan het debiet worden ingesteld en afgeregeld met behulp van een afsluiter en een debietmeter. Er moet een zodanig debiet worden ingesteld dat het ionenwisselaarsbed tweemaal in volume expandeert tijdens bedrijfsvoering.

Voor de ionenwisselaar is een bezinkingsvat geplaatst om grove zwevende stoffen te kunnen laten bezinken en eenmaal per dag te kunnen afvoeren met een afsluiter onderaan het bezinkingsvat. Bij het afdalen van bezinksel dient de afsluiter tussen het bezinkingsvat en de ionenwisselingskolom te worden gesloten om een heveffect te voorkomen.

Na bezinking stroomt het voedingswater door de ionenwisselingskolom waarin de uiteindelijke uitwisseling van ionen plaatsvindt. De interne diameter van de kolom bedraagt 3,55 cm. Een voedingswaterdebiet van 10-50 l/h komt dan overeen met een filtratiesnelheid van respectievelijk 10-50 m/h. De hoeveelheid toegepaste ionenwisselaar is 1000 ml en resulteert in een bedbelasting van 10-50 BV/h. De geschatte looptijd is 1-2 weken op basis van berekeningen van de experimenten bij St. Jans klooster (DOC=6 mg/l, Kleur=12 mg/l Pt en contacttijd van 0,4 minuten).

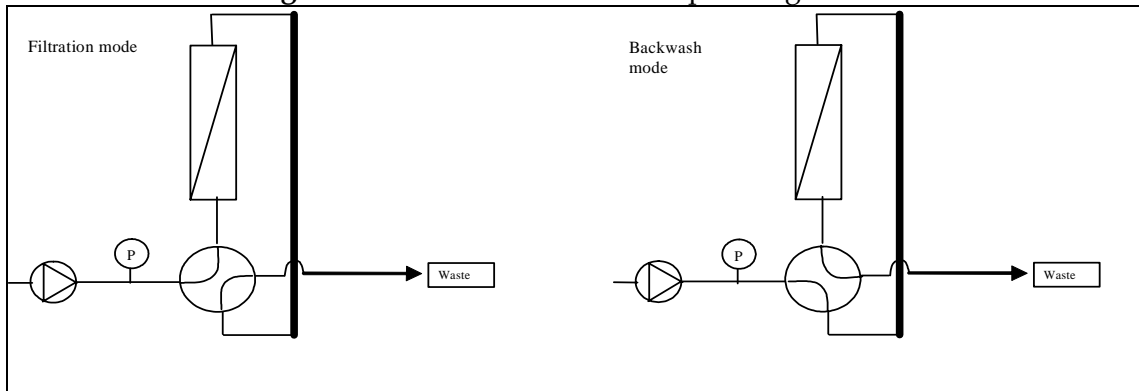
Een schematische weergave van de FIX-proefinstallatie is gegeven in figuur 2.1. Een foto van de opstelling is gegeven op de kaft van dit rapport.

2.3 Mini-UF proefopstelling

Figuur 2.2 is een foto van de opstelling waarop de spuitpomp gedeeltelijk te zien is. De pomp zuigt water aan uit een voorraadvat van 10 liter. Dit volume is voldoende voor één experiment dat een dag duurt. De timer stuurt de stand van de 4-wegklep aan, zodat een filtratiecyclus wordt gesimuleerd: filtratie en terugspoeling. Tijdens het filtreren blijft een gedeelte van het permeaat aanwezig in het reservoir aan de rechterzijde van de opstelling. Dit water wordt bij het schakelen van de 4-wegklep teruggespoeld door het membraan (figuur 2.3). Het pompdebiet is constant, wat betekent dat de filtratieflux en de terugspoelflux in deze test hetzelfde zijn. De drukverschilmeter meet de drukopbouw over het membraan; de data worden direct opgeslagen in excel. In de opstelling passen membraanmodules van 20 cm lengte en een diameter van 2,4 cm.



Figuur 2.2 Foto van de mini-UF opstelling



Figuur 2.3 Schematische weergave van de opstelling en in het bijzonder van de stand van de 4-wegklep tijdens filtratie en terugspoelen

2.4 Proefopzet FIX

De FIX-proefinstallatie experimenten worden uitgevoerd op de WRK te Nieuwegein. Tijdens de *opstart* moet het debiet eenmalig worden ingesteld zodanig dat het ionenwisselaarsbed twee maal in volume expandeert (ca. 2 m). Dit debiet moet tijdens het gehele experiment constant blijven. Deze instelling moet worden herhaald als de ionenwisselaar wordt gewisseld.

Tijdens de *normale bedrijfsvoering* is de installatie dagelijks opgevolgd, behalve tijdens de weekenden. Tijdens de dagelijkse controle is het debiet gecontroleerd en eventueel bijgesteld naar het ingeregelde debiet tijdens de opstart. Tevens is de bijbehorende bedhoogte dagelijks gemeten. Monsters van ca. 1 l moeten worden genomen zowel van de voedingswaterstroom als van de behandelde waterstroom na de FIX-proefinstallatie (zie §2.4 analyseschema). Tenslotte is dagelijks het bezinksel verwijderd in het bezinkvat (zie §2.2 proefinstallatie FIX). Een overzicht van de proefopzet is gegeven in tabel 2.2

Tabel 2.2 Overzicht van de proefopzet per ionenwisselaar

Bedrijfsvoering	Activiteiten	Frequentie*
Opstart	— Debieten instellen	1x/opstart
Normaal	— Debiet controleren	1x/dag
	— Meten van de bedhoogte	1x/dag
	— Monsters nemen	1x/dag
	— Bezinksel afvoeren	1x/dag

* dagelijkse opvolging geldt niet in het weekend

De looptijd van het experiment zal afhangen van de verwijdering van kleur/DOC of calcium voor respectievelijk de anionenwisselaars en de kationenwisselaars. De verwachting is dat elk experiment ca. 1-2 weken zal duren. De verwijdering wordt bepaald uit de analyseresultaten. Er zal geen regeneratie plaatsvinden van de anionenwisselaars.

2.5 Analyseschema FIX experiment

Een dagelijkse monsternamen van het voedingswater en het behandelde water wordt uitgevoerd over de looptijd van de experimenten.

Allereerst wordt een experiment uitgevoerd met anionenwisselaars voor de verwijdering van kleur. De monsters die worden genomen tijdens dit experiment worden geanalyseerd op UV₂₅₄ in zowel de voeding als in het behandelde water. Het einde van de looptijd van de anionenwisselaar kan worden bepaald door een toename van de UV₂₅₄ van het behandelde water.

Het tweede experiment wordt uitgevoerd met kationenwisselaars voor de verwijdering van calciumionen. De monsters die worden genomen tijdens dit experiment worden geanalyseerd op calcium en magnesium in zowel de voeding als in het behandelde water. Het einde van de looptijd van de kationenwisselaar kan worden bepaald door een toename van de geleidbaarheid van het behandelde water. Het analyseschema wordt samengevat in tabel 2.3.

Tabel 2.3 Samenvatting analyseschema

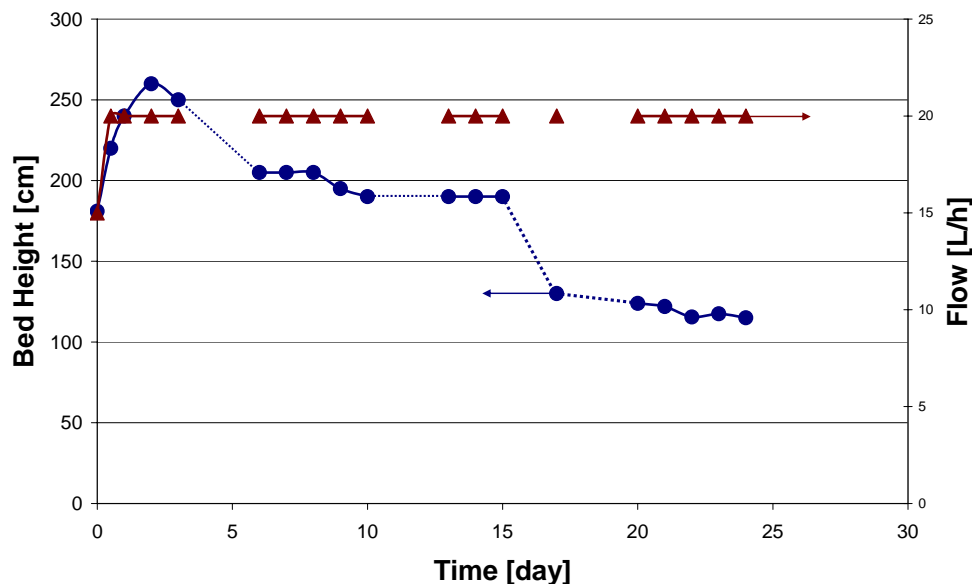
Experiment	Analyse (voeding & effluent)	Einde looptijd
Anionenwisselaar	— UV ₂₅₄	Toename UV ₂₅₄
Kationenwisselaar	— Calcium	Toename geleidbaarheid
	— Magnesium	

3 Resultaten

3.1 FIX met anionenwisselaar (NOM verwijdering)

Er is getracht om tijdens de FIX-experimenten het voedingsdebiet door de installatie constant te houden. Het voedingsdebiet is ingesteld op 20 l/h (vanwege ca. 100% bedexpansie) en elke dag bijgesteld naar deze waarde. Als gevolg van problemen met de afsluiter tijdens de eerste week van het experiment viel het voedingsdebiet dagelijks terug tot < 5 l/h. Na vervanging van de afsluiter was dit probleem verholpen. Dagelijkse bijstelling van het voedingsdebiet bleef echter noodzakelijk.

De bed hoogte is gevolgd in de tijd. Het verloop van de bedhoogte en het voedingsdebiet in de tijd zijn gegeven in figuur 3.1.



Figuur 3.1 Bedhoogte en voedingsdebiet tijdens de FIX-experimenten met anionenwisselingsharsen tijdens de periode 27 juli t/m 22 augustus 2005

De bedhoogte neemt de eerste week (tot dag 5) toe, waarna een daling inzet tot een bedhoogte van 120 cm (20% bed expansie). De toename van de bedhoogte in de eerste week is toe te schrijven aan de instabiliteit van de afsluiter. Na vervanging wordt een meer stabiele bedhoogte verkregen die afneemt in de tijd. Deze afname is vermoedelijk te wijten aan vervuiling van het geëxpandeerde ionenwisselingsbed (zie figuur 3.2). De visueel waargenomen verkleuring van het hars in de tijd kan echter te maken hebben met NOM adsorptie op het hars.

2.6 Proefopzet UF-experiment

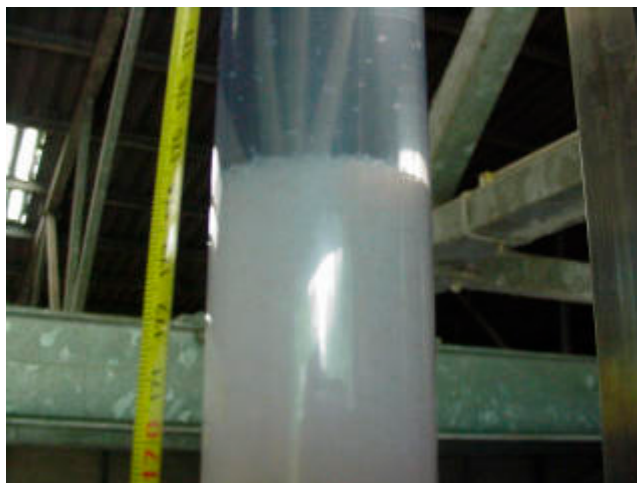
Globaal gezien bestaat de testprocedure uit:

1. Prepareren van het membraan (voor elk experiment is een nieuwe module gebruikt): ontluchting van de module en verwijdering van het conserveermiddel uit de membraanvezels;
2. Het experiment zelf;
3. Schoonmaken van de opstelling.

Het protocol is in detail beschreven door Herbin (2005). De (standaard)instellingen zijn opgesomd in Tabel 2.4.

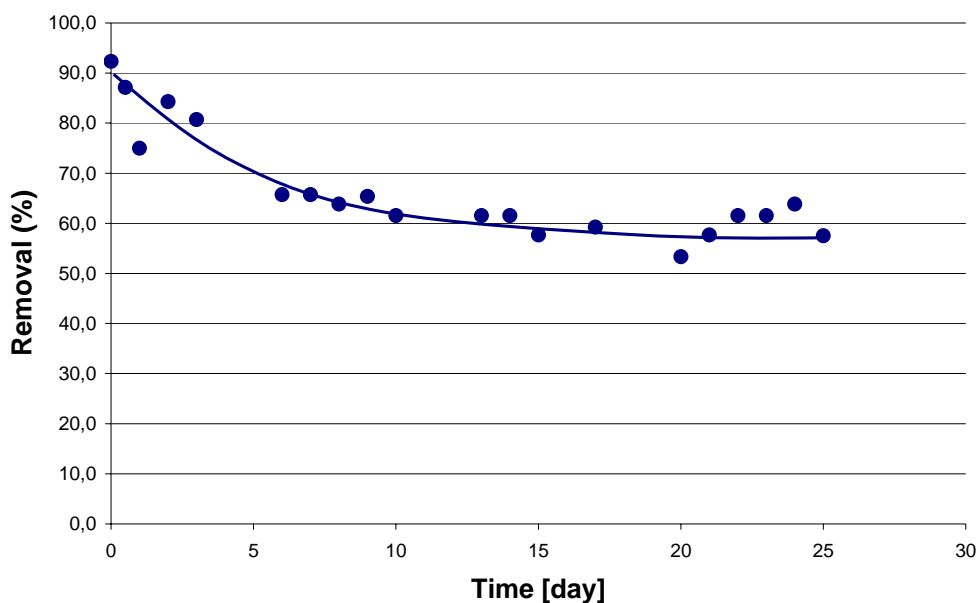
Tabel 2.4 Standaard experimentele instellingen

Eigenschap	Waarde
Membraan type	X-Flow UFC M5
Filtratieduur	ca. 15 min
Terugspoelduur	1 min
Debiet	25 ml/min
Flux	120 l/m ² h
Temperatuur	20 °C



Figuur 3.2 Verkleuring van het anionenwisselingshars

De uiteindelijke functie van het gefluidiseerde anionenwisselingsproces is de verwijdering van kleur in de vorm van NOM. NOM verwijdering is gemeten als verwijdering van kleur als UV_{254} . In figuur 3.3 is NOM verwijdering getoond met FIX.



Figuur 3.3 NOM verwijdering gemeten als UV_{254} tijdens de FIX-experimenten met anionenwisselingsharsen tijdens de periode 27 juli t/m 22 augustus 2005

NOM-verwijdering is hoog tijdens de eerste dagen van het experiment. Er worden dan waarden behaald van 75-95% NOM verwijdering. De NOM-verwijdering daalt daarna tot waarden tussen 55-65%. Aan het einde van een experiment van ongeveer 1 maand wordt er nog steeds een hoge NOM verwijdering gemeten zonder dat de anionenwisselingsharsen zijn geregenereerd.

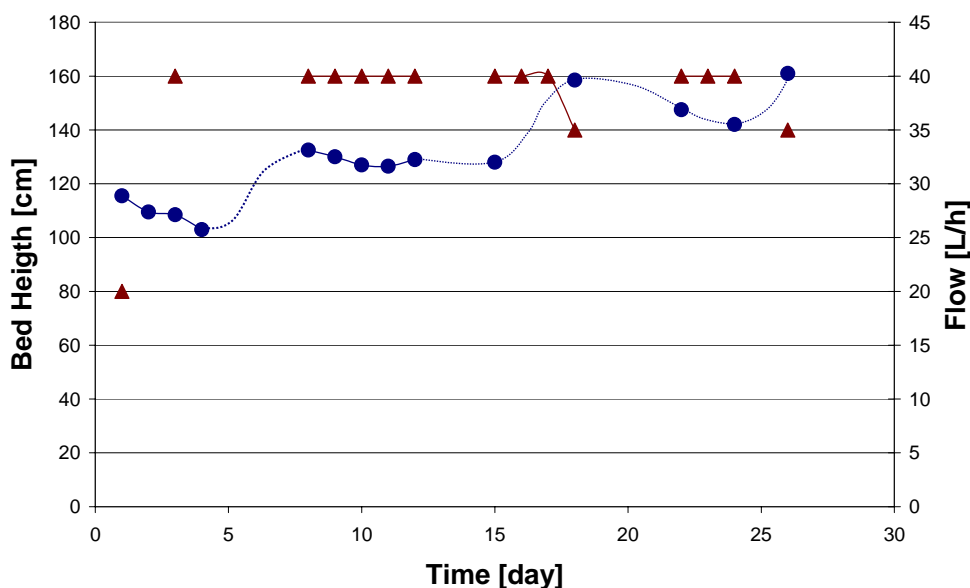
Er wordt geconcludeerd dat NOM verwijdering technisch mogelijk is met gefluidiseerde anionenwisseling. Er treedt geen bedverstopping op als gevolg van de zwevende stoffen in de voedingstroom in een periode van een maand,

hoewel de bedhoogte afneemt in deze periode. Ook wordt er visueel een vervuiling waargenomen van het FIX-bed in deze periode, echter leidt deze vervuiling niet tot een achteruitgang van de NOM-verwijdering. De NOM-verwijdering bedraagt ca. 60% na 1 maand testen.

3.2 Fix met kationenwisselaar (ontharding)

Evenals bij de FIX-anionenwisselingsexperimenten is het voedingsdebiet door de installatie constant gehouden. Het voedingsdebiet is ingesteld op 40 l/h (vanwege ca. 100% bedexpansie) en elke dag bijgesteld naar deze waarde.

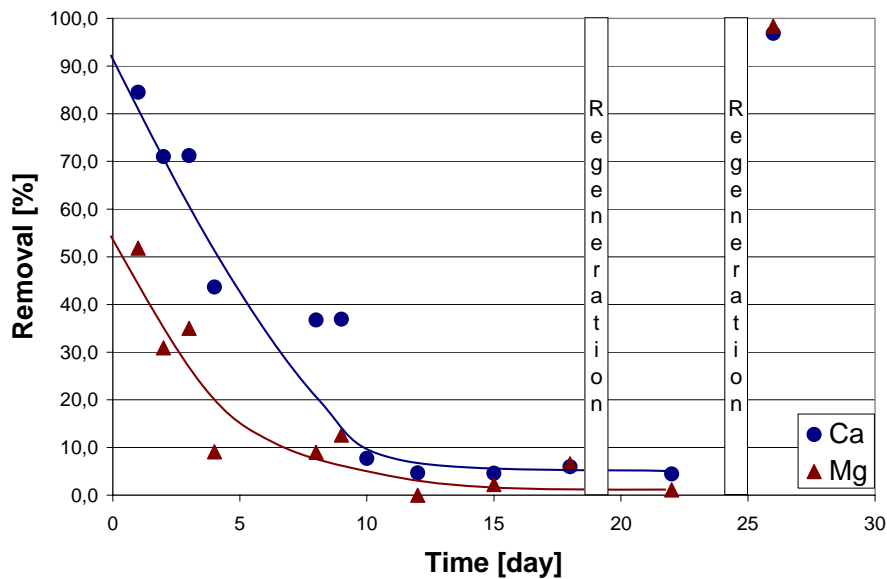
Daarna is het voedingsdebiet constant gehouden en de bed hoogte gevolgd in de tijd. Het verloop van de bedhoogte en het voedingsdebiet in de tijd zijn gegeven in figuur 3.4.



Figuur 3.4 Bedhoogte en voedingsdebiet tijdens de FIX-experimenten met kationenwisselingsharsen tijdens de periode 22 augustus t/m 16 september 2005

De bedhoogte neemt in tegenstelling tot de bedhoogte bij de FIX-anionenwisselingsexperimenten toe, van een bedhoogte van 120 cm (100% bedexpansie) naar ca. 150 cm (150% bedexpansie) in een periode van 1 maand. Er is geen verklaring gevonden voor de toename in bedhoogte, aangezien het voedingsdebiet constant is gehouden.

De functie van het gefluïdiseerde kationenwisselingsproces is de verwijdering van calcium en magnesium ionen uit de voedingstroom. In figuur 3.5 zijn de calcium- en magnesiumverwijdering met FIX in de tijd weergegeven.



Figuur 3.5 Calcium en magnesium verwijdering tijdens de FIX-experimenten met kationenwisselingsharsen tijdens de periode 22 augustus t/m 16 september 2005.

Calcium en magnesium verwijdering is hoog tijdens de eerste dagen van het experiment. Er worden dan waarden behaald van respectievelijk 70-85% calcium en 30-55% magnesium verwijdering. Na ongeveer één week vindt er geen verwijdering meer plaats van zowel calcium en magnesium en is het kationenwisselingshars verzadigd. Regeneratie van het ionenwisselingsbed is dan noodzakelijk. Een succesvolle regeneratie met een geconcentreerde NaCl-oplossing wordt pas uitgevoerd aan het einde van het FIX-experiment na 1 maand.

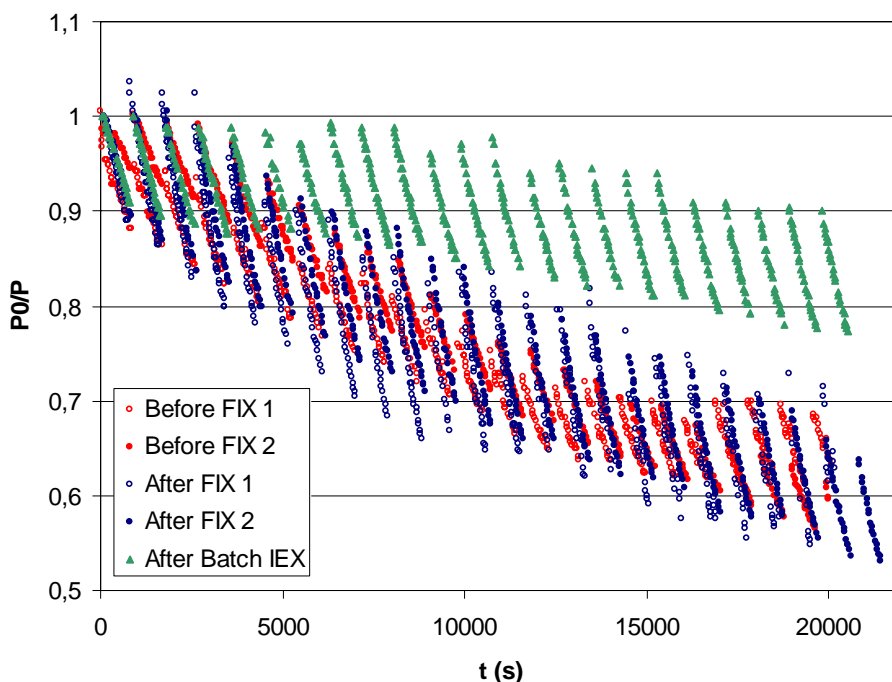
Er wordt geconcludeerd dat calcium en magnesium verwijdering technisch mogelijk is met gefluidiseerde kationenwisseling. Er treedt geen bedverstopping op als gevolg van de zwevende stoffen in de voedingstroom in een periode van een maand. Calcium en magnesium verwijdering stopt na ca. één week. Regeneratie is dan noodzakelijk om het proces continu te kunnen bedrijven.

3.3 UF-vervuilingsexperimenten (na kationenwisselaar)

Op dag 24 is het kationenwisselingshars geregenereerd en is de FIX-installatie opnieuw opgestart (zie figuur 3.5). Na ca. 1 uur looptijd zijn watermonsters genomen van het ruwe water en van water na FIX. Calcium- en magnesiumverwijdering als gevolg van FIX zijn zeer hoog en bedragen respectievelijk 97% en 98%. De bijbehorende calcium en magnesium concentraties in het behandelde water na FIX zijn respectievelijk 2,1 mg/l Ca en 0,18 mg/l Mg.

Daarnaast is batchgewijs ionenwisselaar aan een ruwwater monster toegevoegd. De verwachting is dat vrijwel alle calcium en magnesium hieruit verwijderd is (niet gemeten).

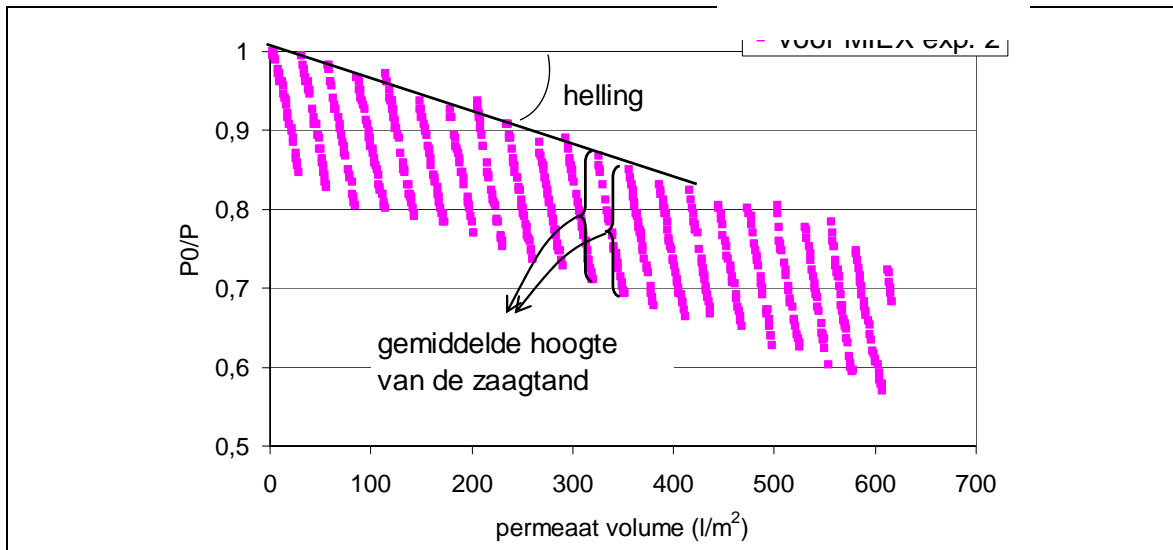
In figuur 3.6 staan de resultaten van de mini UF-experimenten van water afkomstig voor FIX, na FIX en na batch behandeling. De experimenten voor en na FIX zijn in duplo uitgevoerd. De beide duplo metingen met ruw water en FIX-behandeld water komen met elkaar overeen en zijn representatief. Bij alle monsters die behandeld zijn met kationenwisselaar is de zaagtand groter dan bij de ruwwatermonsters, of er is meer reversibele vervuiling (die met de backwash wordt verwijderd) na behandeling met ionenwisseling.



Figuur 3.6 Verloop van de “genormaliseerde drukval” over het membraan. P_0 = “schoonwaterdruk” gemeten aan het begin van het experiment; P = transmembraandruk.

De helling van de curven in figuur 3.6 zijn een maat voor de blijvende vervuiling, terwijl de hoogte van de zaagtand een maat is voor de hoeveelheid reversibele vervuiling. In Figuur 3.7 is aangegeven hoe de helling en de hoogte van de zaagtand uit de curven wordt berekend.

Er wordt geconcludeerd dat water na behandeling met de kationenwisselaar in het gefluïdiseerde bed een significant verschil in vervuiling van UF geeft. Bij batchgewijze behandeling met kationenwisselaar is de vervuiling bij ultrafiltratie lager dan die van ruw water.



Figuur 3.7 Bepaling van de helling en de gemiddelde hoogte van de zaagtand uit de genormaliseerde drukcurve.

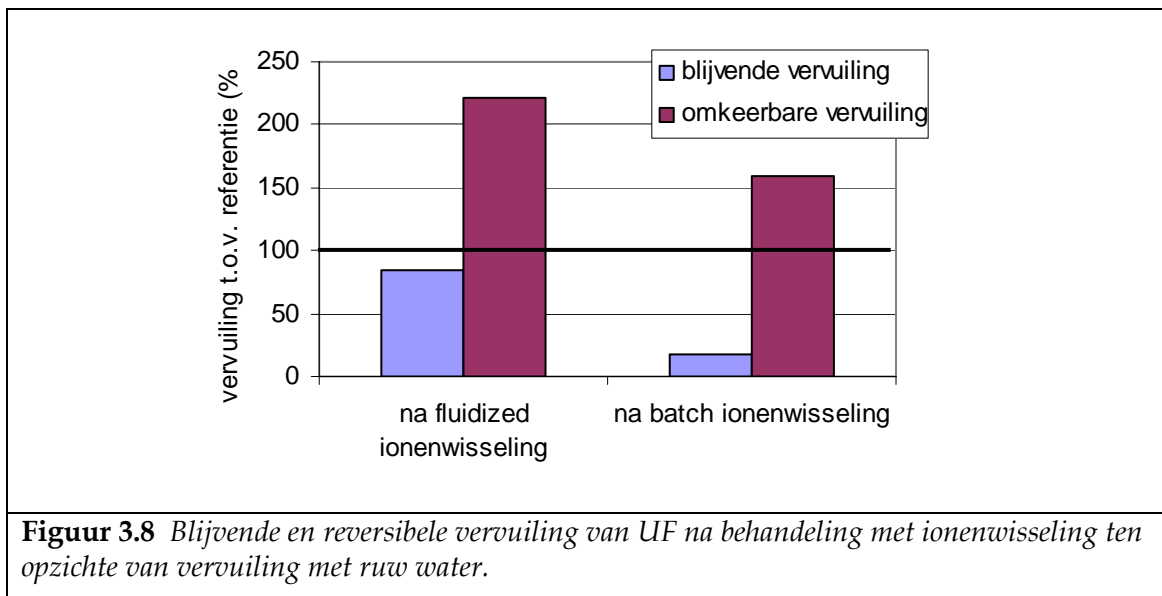
In tabel 3.1 zijn de uit de curven afgeleide getallen weergegeven. Met het ruwwater en het water behandeld met gefluidiseerde ionenwisseling (kationenwisselaar) zijn 2 experimenten uitgevoerd, zodat een gemiddelde en betrouwbaarheidsintervallen (95%) konden worden berekend.

Tabel 3.1 Indices voor blijvende vervuiling (helling). Waarden uit experimenten, gemiddeldes en betrouwbaarheidsintervallen.

Vervuilingindex $10^4 \cdot [m^2/l]$	exp 1	exp 2	gem.	btbh-interval gem.
ruw water	-6,8	-7,5	-7,1	2,0
FIX-behandeling	-6,0	-6,1	-6,0	1,0
batch IEX-behandeling	-1,2	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.

Uit tabel 3.1 blijkt dat er een verschil is tussen de gemiddelde waarden van de experimenten voor de blijvende vervuiling bij UF voor en na behandeling met gefluidiseerde ionenwisseling. De irreversibele vervuiling na FIX is lager dan voor FIX. De betrouwbaarheidsintervallen overlappen elkaar echter wel, als gevolg van de uitvoering van slechts twee experimenten.

In figuur 3.8 wordt de hoeveelheden blijvende en reversibele vervuiling na behandeling weergegeven ten opzichte van ruw water. De toename van de reversibele vervuiling na behandeling met ionenwisseling is wél significant verschillend.



4 Conclusies

Het toepassen van gefluïdiseerde ionenwisseling op ruw voedingswater is haalbaar. Er wordt geen bedverstopping waargenomen als gevolg van de aanwezigheid van zwevende stoffen (gemiddeld 33 mg/l) in de voedingstroom gedurende een periode van een maand. Dit geldt zowel voor anionische en kationische ionenwisseling.

Bij een constante voedingstroom naar de FIX-opstelling wordt in het geval van anionenwisseling een afname in de bedhoogte waargenomen, wellicht als gevolg van vervuiling van de ionenwisselingsharsen. Deze vervuiling is tevens visueel waargenomen. In het geval van kationische ionenwisseling wordt een toename in bedhoogte waargenomen, waarvoor geen verklaring kan worden gevonden. De variatie in bedhoogte kan worden beheerst door een efficiënte regeling van de inlaatklep voor het voedingswater.

Verwijdering van NOM met behulp van anionische gefluïdiseerde ionenwisseling is mogelijk. Na een periode van één maand daalt de verwijdering van NOM naar ca. 60% en stabiliseert. Aan het einde van de onderzoeksperiode van een maand is blijkbaar het hars nog niet uitgeput.

Verwijdering van calcium en magnesium met behulp van kationische gefluïdiseerde ionenwisseling is haalbaar. De calcium en magnesium verwijdering van respectievelijk 70-85% en 30-55% neemt volledig af binnen een testduur van ongeveer 1 á 2 weken. Regeneratie van de kationenwisselingsharsen is mogelijk met een geconcentreerde NaCl-oplossing (1,0 M).

Verwijdering van calcium en magnesium met behulp van FIX heeft een positief effect op het UF-proces gemeten met een mini-UF opstelling. De irreversibele vervuiling neemt enigszins af terwijl de reversibele vervuiling toeneemt als gevolg van de verwijdering van calcium en magnesium. Door volledige verwijdering van calcium en magnesium in een batch experiment wordt een sterke vermindering waargenomen van de irreversibele vervuiling.

Vervolgonderzoek naar verschillende typen anion- en kationharsen toegepast in gefluïdiseerde ionenwisseling zal plaatsvinden in het kader van BTO-onderzoek bij het aandachtsveld Waterbehandeling. Tevens wordt het gedrag van downstream processen bestudeerd na FIX met verschillende verwijderingspercentages van NOM en/of calcium en magnesium.

I Bijlage informatie ionenwisselaars

C-104E

Macroporous Weak-Acid Cation-Exchange Resin
(FOR USE IN THE DEIONIZATION AND SOFTENING OF WATER AND AQUEOUS ORGANIC SOLUTIONS IN FOOD GRADE APPLICATIONS)

Technical Data

PRODUCT DESCRIPTION

Purolite C-104E is a high capacity polyacrylic weak-acid cation exchanger. The functional groups of the carboxylic type give high chemical efficiency in many applications, especially for the removal of bicarbonate alkalinity in water treatment, showing excellent uptake of alkaline earth metals provided that sufficient contact time for exchange is allowed. Its major use is in the dealkalization and softening of waters and aqueous organic solutions, thereby reducing the ionic load on the subsequent strong-acid resin bed. Because it has a lower density than the conventional strong-acid resins, **Purolite C-104**, DL grade can be used in layered beds (Doublite) which can be economically regenerated by an upflow countercurrent technique. This product has also been used to selectively recover transition metals from aqueous solutions. The resin is insoluble in acids, alkalis, and all common solvents.

Purolite C-104E is specially treated to remove extractables. These properties make it ideal for use in potable and food grade applications.

Weakly acidic cation resins are increasingly used in special applications including treatment of waste water streams in order to reduce environmental pollution. **Purolite C-104** has excellent selectivity for heavy metals and can be used as an economic replacement for chelating resins in some instances, especially in the removal of trace quantities of toxic metals from waste waters.

Typical Chemical and Physical Characteristics

Polymer Structure	Polyacrylic crosslinked with divinylbenzene
Appearance	Spherical beads
Functional Group	R-COOH
Ionic Form - as shipped	Hydrogen - H ⁺
Total Capacity (H ⁺ Form) min	4.2 eq/l
Moisture Retention (H ⁺ Form)	45-55 %
Bead Size Range (microns)	+1200 <5 %, -300 <1 %
(U.S. Standard Screen)	16-50 mesh
Reversible Swelling (H ⁺ → Na ⁺)	75 %
(H ⁺ → Ca ⁺⁺)	15 %
(H ⁺ ⇒ Ca ⁺⁺) operating	7 % approx.
Specific Gravity (H ⁺ Form)	1.18
Shipping Weight.....	735-770 kg/m ³ (46-48 lb/ft ³)
Temperature Limit (H ⁺ Form)	120°C (248°F)
pH Limits (Stability)	0-14
(Operating)	5-14

A-860S

Strong-Base Type 1 Acrylic Anion Exchange Resin
(FOR COLOUR REMOVAL OF SUGAR SOLUTIONS)

Technical Data

PRODUCT DESCRIPTION

Purolite A-860S is a strong base macroporous type I anion exchange resin. It has an exceptionally good capacity for coloured bodies of high molecular weight, such as those found in sugar syrups. The adsorption is highly reversible and resistance to organic fouling is excellent. Hence it is particularly effective when the colour concentration in the syrup is high or where adsorption cycles are more than 24 hours long. **Purolite A-860S** may be efficiently regenerated with sodium chloride, and will also benefit from an occasional acid treatment.

COLOUR REMOVAL

The efficiency of colour removal is a function of a number of variables including the type and concentration of colour bodies to be removed, the number of bed volumes treated in a given run, the number of cycles operated, and the time interval between regenerations. The throughput of syrup is typically between 30 and 100 bed volumes per cycle depending upon the colour of the feed syrup. To maximise the life of the resin, it should be regularly treated (every 30 cycles approx.) with 2 bed volumes of 5% hydrochloric acid.

Purolite A-860S has been specially developed to give optimum adsorption and efficient desorption during regeneration, of a wide range of the colour bodies typically present in raw sugar and those produced as a result of the Maillard reaction. The efficiency of the adsorption and desorption processes are a function of both the porosity and the crosslinking of the resin structure. Hence the process operation is improved by the use of a resin which is resistant to fouling by high molecular weight organics. When **Purolite A-860S** is followed by the macroporous polystyrene resin, **Purolite A-500PS**, an even wider range of colour bodies is removed.

Typical Chemical and Physical Characteristics

Polymer Structure	Macroporous polyacrylic
Appearance	Spherical beads
Functional Group	Quaternary ammonium
Ionic Form - as shipped	Chloride - Cl ⁻
Total Capacity (Cl ⁻ Form)	0.8 eq/l min
Moisture Retention (Cl ⁻ Form)	66-72 %
Particle Size Range (microns)	+1000 <1 %, - 350 <5 %
Screen Size Range (U.S. Standard Screen)	18-45 mesh, wet
Reversible Swelling (Cl ⁻ → OH ⁻)	20 %
Specific Gravity (Cl ⁻ Form)	1.08
Shipping Weight	680-715 kg/m ³ (42.5-44.5 lb/ft ³)
Temperature Limit (Cl ⁻ Form)	80°C (175°F)
pH Limits (Operating)	1-14

II Bijlage ruwe data

Tabel 1 Ruwe data FIX metingen met anionwisseling in de periode 27 juli t/m 22 augustus

date	time	flow		bed height		analysis	
		before (L/h)	after (L/h)	before (cm)	after (cm)	in UV (E/m)	out UV(E/m)
26-7-2005	11:00	13	15	178	181	8	0,6
26-7-2005	16:00	5	20	83	220	8,6	1,1
27-7-2005	11:00	5	20	73	240	8,2	2,1
28-7-2005	11:00	5	20	81	260	8,2	1,3
29-7-2005	11:00	5	20	81	250	8,5	1,6
30-7-2005	-	-	-	-	-	-	-
31-7-2005	-	-	-	-	-	-	-
1-8-2005	11:00	5	20	92	205	8,5	2,9
2-8-2005	14:00	-	20	91	205	8,3	2,9
3-8-2005	13:30	17	20	165	205	7,9	2,8
4-8-2005	11:00	17	20	161	195	7,9	2,7
5-8-2005	11:00	15	20	151	190	7,6	3
6-8-2005	-	-	-	-	-	-	-
7-8-2005	-	-	-	-	-	-	-
8-8-2005	11:00	15	20	145	190	8,2	2,9
9-8-2005	11:00	15	20	155	190	7,8	2,9
10-8-2005	11:00	15	20	165	190	7,7	3,2
11-8-2005	13:00	-	-	-	-	-	-
12-8-2005	13:00	-	20	20	130	8,3	3,3
13-8-2005	-	-	-	-	-	-	-
14-8-2005	-	-	-	-	-	-	-
15-8-2005	11:00	15	20	20	124	7,5	3,5
16-8-2005	11:00	14	20	89	122	7,8	3,4
17-8-2005	11:30	14	20	89	115,5	7,9	3,1
18-8-2005	11:00	13	20	82,5	117,5	7,9	3,1
19-8-2005	11:00	18	20	110	115	8,1	2,9
20-8-2005	-	-	-	-	-	-	-
21-8-2005	-	-	-	-	-	-	-
22-8-2005	14:00	24	-	111	-	7,6	3,2

Tabel 2 Ruwe data FIX metingen met kationwisseling in de periode 22 augustus t/m 16 september

date	time	flow		bed height		chemicals analyses					
		before	after	before	after	in			out		
		(L/h)	(L/h)	(cm)	(cm)	Ca 2+	Mg 2+	conductivity	Ca 2+	Mg 2+	conductivity
							(mg/L)	(microS/cm)	(mg/L)	(microS/cm)	
22-8-2005	14:00		20	77	115,5	71	11	665	11	5,3	418
23-8-2005	15:30	15		70,5	109,5	69	11	470	20	7,6	360
24-8-2005	14:30		40	70,5	108,5	73	12	629	21	7,8	460
25-8-2005	14:30	28		66,5	103	71	11	666	40	10	467
26-8-2005	-					-	-	-	-	-	-
27-8-2005	-					-	-	-	-	-	-
28-8-2005	-					-	-	-	-	-	-
29-8-2005	14:00		40	74,5	132,5	68	10	638	43	9,1	539
30-8-2005	14:30	7,5	40	74,5	130	65	9,5	580	41	8,3	395
31-8-2005	14:00	22,5	40	107,5	127	65	9	501	60	9,6	460
1-9-2005	14:30	21	40	104,5	126,5	66	9,1	415	67	9,7	328
2-9-2005	14:30	32,5	40	108	129	64	8,5	298	61	8,5	366
3-9-2005	-					-	-	-	-	-	-
4-9-2006	-					-	-	-	-	-	-
5-9-2005	14:30	11	40	76	128	65	8,9	304	62	8,7	484
6-9-2005	-		40			-	-	-	-	-	-
7-9-2005	-		40			-	-	-	-	-	-
8-9-2005	9:30	30	35	104	158,5	67	9,1	444	63	8,5	467
9-9-2005	-					-	-	-	-	-	-
10-9-2005	-					-	-	-	-	-	-
11-9-2005	-					-	-	-	-	-	-
12-9-2005	9:30	38	40	106,5	147,5	67	9,1	532	64	9	323
13-9-2005	-		40			-	-	-	-	-	-
14-9-2005	9:30		40		142	66	9,1	547	68	9,7	547
15-9-2005	-					-	-	-	-	-	-
16-9-2005	-	23	35	96,5	161	67	11	462	2,1	0,18	538