

BTO 2006.040 (s)
augustus 2006

Ionenwisseling voor NOM verwijdering

Literatuurstudie

BTO 2006.040 (s)
augustus 2006

Ionenwisseling voor NOM verwijdering

Literatuurstudie

© 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

Ionenwisseling voor NOM verwijdering

Projectnummer

11.1603.080

Projectmanager

Erwin Beerendonk

Opdrachtgever

CvO

Kwaliteitsborger(s)

Emile Cornelissen

Auteur(s)

Anneke Gijsbertsen

Dit rapport is selectief verspreid onder medewerkers van BTO-participanten en is openbaar.

Inhoud

	Inhoud	1
1	Inleiding	2
1.1	Aanleiding en doel	2
1.2	Indeling van dit rapport	2
1.3	Samenstelling NOM	2
2	Verwijdering van NOM met anionwisselingsharsen	4
2.1	Typen harsen	4
2.2	Verwijdering verschillende NOM componenten	6
2.3	Operationele aspecten	11
2.4	Verwijdering van NOM met het MIEX®-DOC proces	11
3	Kationharsen	14
4	Conclusies	16
5	Literatuur	17

1 Inleiding

1.1 Aanleiding en doel

De aanwezigheid van opgeloste organische stoffen in drinkwaterbronnen beïnvloedt de kwaliteit van drinkwater en de waterzuiveringsprocessen zelf. Natuurlijk organisch materiaal (NOM) kan onder andere veroorzaker zijn van:

- kleur, geur en smaak;
- beperkte biologische stabiliteit van het drinkwater en nagroei in het distributienet;
- vorming van bijproducten bij chemische desinfectie;
- slechtere oxidatie van ijzer en mangaan;
- membraanvervuiling (Bolto et al., 2002b).

Verschillende zuiveringsprocessen leveren een bijdrage aan de verwijdering van NOM. Door een groot deel van de opgeloste organische stof in een eerste zuiveringsstap te verwijderen, is waarschijnlijk een effectievere drinkwaterzuivering en een betere drinkwaterkwaliteit te realiseren. Een voorbeeld hiervan is het MIEX®-DOC proces dat o.a. in Australië wordt toegepast (Slunjski et al., 2002). Door ionenwisselingsharsen te fluidiseren, is het ook mogelijk deeltjesvervuiling te voorkomen (Cornelissen en Gijsbertsen, 2006).

Het doel van deze literatuurstudie is vast te stellen welke harsen effectief NOM verwijderen en welke componenten of fracties van NOM dan vooral worden verwijderd.

1.2 Indeling van dit rapport

In de volgende paragraaf wordt kort ingegaan op de samenstelling van NOM en de verschillende mogelijkheden om NOM te analyseren en/of te fractioneren. Deze achtergrondinformatie is nodig om de verwijdering van NOM met verschillende anionwisselingsharsen te beschrijven (Hoofdstuk 2). Het MIEX® -DOC proces wordt afzonderlijk besproken. In hoofdstuk 3 worden enkele aspecten van kationwisseling behandeld. In het kader van het effect van NOM op zuiveringsprocessen is kationwisseling ook interessant. Er is bijvoorbeeld aangetoond dat bij lage calciumconcentraties de vervuiling van ultrafiltratiemembranen wordt verminderd (Cornelissen en Gijsbertsen, 2006; Herbin, 2005).

1.3 Samenstelling NOM

De concentratie van NOM in ruw water ligt wereldwijd doorgaans tussen 1 en 10 mg/l (Bolto et al., 2002b). NOM bestaat uit componenten die worden gevormd bij de biologische afbraak van organische stof van natuurlijke oorsprong. De (fysische) eigenschappen van deze stoffen zijn verschillend. De molecuulgewichten variëren van enkele tientallen Da tot > 10 000 Da. Een groot deel van de NOM (~75%) bevat carboxylgroepen, die de moleculen een negatieve lading geven bij neutrale pH (Lee et al., 2002). Om inzicht te krijgen in welke NOM-componenten de kwaliteit van het drinkwater beïnvloeden en

door welke waterzuiveringsprocessen ze worden verwijderd, worden verschillende analytische technieken gebruikt. Als "overall" parameters worden TOC (total organic carbon), DOC (dissolved organic carbon), UV₂₅₄ en kleur (UV₄₅₅) gemeten. Sommige (fracties) organische stoffen absorberen per gewichtseenheid meer UV-licht dan andere. Dit wordt uitgedrukt in de SUVA waarde; de specifieke UV absorptie, welke berekend wordt door de UV absorptie te delen door de DOC-concentratie. Aromatische stoffen absorberen bijvoorbeeld veel UV per gewichtseenheid en hebben daardoor een hoge SUVA (Croué et al., 1999). Door een UV, DOC of Fluorescentie meting te verrichten na scheiding van de NOM componenten met een chromatografische methode (high-performance size exclusion chromatography HPSEC) of met een techniek als FFF (field flow fractionation), kan inzicht worden verkregen in de eigenschappen van NOM in een bepaalde range van molecuulgewichten.

Behalve op molecuulgewicht wordt de NOM soms naar de fysische eigenschappen gefractioneerd, bijvoorbeeld met de ionenwisselingsharsen XAD8 en XAD4. Er ontstaan dan drie fracties, nl. een hydrofobe fractie die op XAD8 adsorbeert, de transfiële fractie die niet op XAD8 adsorbeert, maar wel op XAD4 en een fractie die in het geheel niet wordt geadsorbeerd: de hydrofiële fractie. De hydrofobe fractie bestaat uit componenten met een hoog molecuulgewicht en relatief beperkte lading, zoals humus- en fulvinezuren. De transfiële fractie bevat middelgrote moleculen met een iets hogere ladingsdichtheid, terwijl de hydrofiële fractie nog kleinere moleculen bevat met de hoogste ladingsdichtheid, zoals carboxylzuur, maar daarnaast ook basische NOM (positief geladen bij neutrale pH) (Lee et al., 2002). Verdere karakterisering laat zien dat hoe hydrofieler de componenten zijn, des te kleiner is de verhouding van de atomen C/O en des te lager zijn de SUVA en het molecuulgewicht (Croué et al., 1999).

2 Verwijdering van NOM met anionwisselingsharsen

In de verschillende onderzoeken beschreven in de literatuur worden verschillende, meestal commercieel beschikbare, anionharsen gebruikt. Meestal wordt de verwijdering van NOM uit een beperkt aantal watertypes door enkele verschillende harsen met elkaar vergeleken. Slechts in één geval werden ongeveer 20 harsen met elkaar vergeleken. In paragraaf 2.1 worden de verschillende typen harsen opgesomd, zoals gevonden in de literatuur. Hierna worden in paragraaf 2.2 de resultaten van experimenten met deze harsen besproken. In de meeste gevallen zijn batchexperimenten uitgevoerd, bv. in een bekeerglasapparaat. Echter, er is ook literatuur beschikbaar over pilotonderzoek. Enkele aspecten waarmee rekening moet worden gehouden bij het gebruik van de harsen bij gefluïdiseerde ionenwisseling, worden genoemd in de paragraaf “Operationele aspecten” (§2.3). Verwijdering van NOM met het MIEX®-DOC proces wordt beschreven in paragraaf 2.4.

2.1 Typen harsen

Een ionenwisselingshars is een niet-oplosbare polymere matrix die ionen bevat die uitgewisseld kunnen worden met ionen in de bulkvloeistof. Ze kunnen in vier groepen worden onderverdeeld: sterk zuur, zwak zuur, sterk basisch en zwak basisch (Rohm and Haas, 2006). In welke groep een ionenwisselaar valt, wordt bepaald door de functionele groepen. Voor het uitwisselen van anionen is een basisch hars nodig. De totaal beschikbare capaciteit is een maat voor de hoeveelheid functionele groepen in de hars, meestal weergegeven per massa- of volume-eenheid. Factoren als de pH, de concentraties van verschillende ionen en de temperatuur kunnen de capaciteit beïnvloeden.

Qua structuur zijn de harsbolletjes onder te verdelen in twee groepen: gelharsen (microporeuze harsen) en macroporeuze ofwel macroreticulaire harsen. De gelharsen hebben een dichte interne structuur waarin geen discrete poriën zijn te onderscheiden. Macroporeuze harsen hebben wel een poreuze structuur.

Resultaten met harsen van Bayer, Dow Chemical, Purolite en vooral ook van Rohm and Haas zijn in de literatuur gepubliceerd; de eigenschappen zijn weergegeven in Tabel 1.

Tabel 1: Typen en eigenschappen van anionwisselingsharsen. Gebaseerd op Bolto et al. (2002a) tenzij anders aangegeven in de kolom referenties.

Resin	leverancier ¹	pores ²	structure ³	type ⁴	capacity (meq/mL)	water content (%)	referenties
Bayer MP 500	Bayer	MP	Styrene	S	1,6	43	
Lewatit MP 500A	Bayer	MP	styrene	S			Hongve, 1989a
Dowex M43	Dow	MP	styrene-DVB	W	1,55	40-50	Tan et al., 2005
DOWEX-11	Dow	Gel	styrene	S	1,3	48-58	Humbert et al., 2005a
Dowex-22	Dow	MP	styrene-DVB	S (II)	1,2	48-56	Tan et al., 2005
DOWEX-MSA	Dow	MP	styrene	S	1,1	56-66	Humbert et al., 2005a
Marathon A	Dow	Gel	styrene	S (I)	1,3	50-60	Tan et al., 2005
MIEX	Orica	MP	acrylic	S			Humbert et al., 2005a
Purolite A520E	Purolite	MP	Styrene, - NEt3+	S	1	54	
ResinTech SIR 22P	Resin Tech	Gel	Styrene	S	0,4	75	
Amberlite A 26	R&H	MP	Styrene	S	1	61	
Amberlite CG 400	R&H	Gel	Styrene	S	1,4	45	
Amberlite IRA 35	R&H	MP	Acrylic	W	1,1	68	
Amberlite IRA 400	R&H	Gel	Styrene	S	1,4	45	
Amberlite IRA 401	R&H	Gel	Styrene	S	0,8	56	
Amberlite IRA 402	R&H	Gel	Styrene	S	1,3	54	
Amberlite IRA 410	R&H	Gel	Styrene, Type II	S	1,3	43	
Amberlite IRA 420	R&H	Gel	Styrene	S	1,2	43	
Amberlite IRA 458	R&H	Gel	Acrylic	S	1,2	60	
Amberlite IRA 68	R&H	Gel	Acrylic	W	1,2	62	
Amberlite IRA 900	R&H	MP	Styrene	S	1	60	
Amberlite IRA 904	R&H	MP	Styrene	S	0,7	57	
Amberlite IRA 910	R&H	MP	Styrene, Type II	S	1,1	55	
Amberlite IRA 93	R&H	MP	Styrene	W	0,9	58	
Amberlite IRA 938	R&H	MP	Styrene	S	0,5	73	
Amberlite IRA 958	R&H	MP	Acrylic	S	0,8	69	
Duolite A171	R&H	MP	styrene				Hongve et al., 1999
Imac HP 555	R&H	MP	Styrene	S	0,9	49	
Imac HP 661	R&H	MP	Styrene	W	1,4		Croue et al., 1999
CSIRO MASB		MP	Methacrylic	S	0,4	80	
CSIRO MAWB		MP	Methacrylic	W	0,7	37	
CSIRO PDAA		Gel	Diallylamine	S	0,3	90	
Reillex 425		MP	Pyridine	W	0,7	54	

¹ Dow = Dow Chemical; R&H = Rohm and Haas;

² MP: macroporeus;

³ DVB: Divinylbenzeen

⁴ S: sterk basisch; W: zwak basisch, tussen haakjes: type I of type II.

2.2 Verwijdering verschillende NOM componenten

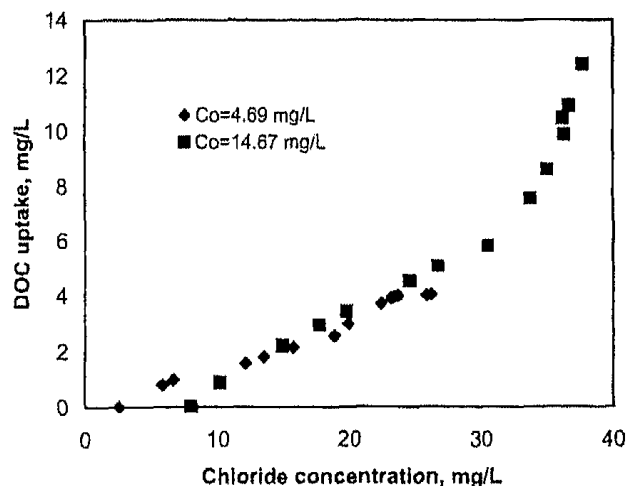
Uit een literatuur review uit 1999 (Fettig, 1999) blijkt dat zowel actieve kool als anionwisselingsharsen effectieve media zijn om NOM te verwijderen. Bij een vergelijking van actieve kool (G-840, afkomstig van kokosnoot) met het anionwisselingshars Amberlite IRA-458 in kolomexperimenten, was het anionwisselingshars duidelijk effectiever. De capaciteit van de hars lag met 1,4 g DOC/l hars 15 keer hoger dan die van de actieve kool. Met het anionwisselingshars kon een groter volume worden behandeld voordat doorbraak optrad (1,5-5,8 maal zo groot) (Chen, 1999). De verwijdering van NOM met ionenwisselingsharsen is selectiever, waardoor echter een grotere fractie NOM in het geheel niet wordt verwijderd (Fettig, 1999).

Uit de gemeten toename van de chlorideconcentratie bij anionwisseling, blijkt dat uitwisseling van ionen inderdaad het belangrijkste mechanisme voor verwijdering van NOM is (Tan et al., 2005). Bolto et al., (2002a) deden experimenten met een DOC-extract waarin geen neutrale componenten aanwezig waren. In dit geval was de NOM verkregen uit de regeneratievloeistof van een full-scale MIEX® - DOC - installatie. 98-100% van de NOM werd verwijderd (Bolto et al., 2002a). Dit resultaat geeft aan dat NOM-componenten die met MIEX® worden verwijderd in elk geval ook met andere anionwisselingsharsen kunnen worden verwijderd.

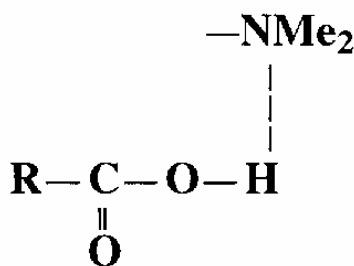
Naast ionenwisseling kan onder sommige condities ook adsorptie van NOM aan de hars optreden. Croué et al. (1999) concluderen dat bij hoge pH ionenwisseling domineert omdat meer chlorideionen worden uitgewisseld tegen HPIA (fractie met hydrofiele zuren), maar dat bij neutrale pH ook adsorptie van deze fractie optreedt. Tan et al. (2005) laten zien dat bij toenemende harsdoserings de verwijdering van NOM toeneemt; de chlorideconcentratie neemt daarbij eerst lineair toe (Figuur 1), maar bij hogere doses komt relatief weinig chloride vrij. Hoe hoger de harsdosis, des te meer NOM-componenten met een lage affiniteit worden geadsorbeerd. Daarnaast is bij een hogere doses vanwege het grotere beschikbare oppervlak de oppervlaktebedekking van de harsbolletjes waarschijnlijk geringer, wat het mogelijk maakt dat componenten niet-specifiek adsorberen.

In experimenten met de nauwelijks geladen zwak basische harsen IRA 93 en Reillex 425 bij pH = 7, werd toch 50% van de NOM (uit Mount Zero Reservoir water) verwijderd. Hoewel de bijdrage van ionenwisseling waarschijnlijk beperkt is, wordt de opname van NOM verklaard met het volgende mechanisme: De geprotoneerde carboxylgroepen in NOM vormen waterstofbruggen met de aminogroepen van de hars (Figuur 2; Bolto et al., 2002a).

Ook bij een sterk basische hars werd aangetoond dat neutrale componenten werden geadsorbeerd. Bv. met de hars IRA 958 werd 91% van de NOM verwijderd, terwijl slechts 62% (van een opnieuw opgelost bodem-NOM monster) geladen was (Bolto et al., 2002a).



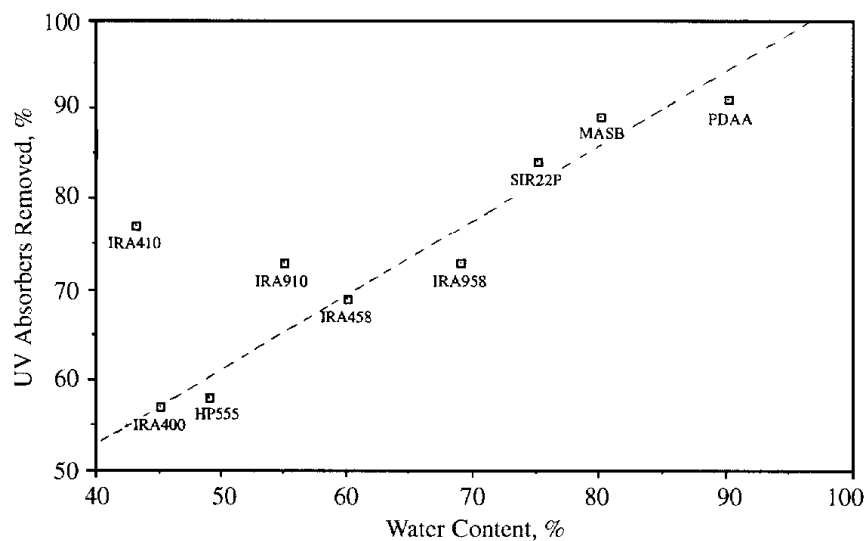
Figuur 1: Effect van de opname van DOC op het vrijkomen van chloride (Dowex M-43 hars). (overgenomen uit Tan et al., 2005)



Figuur 2: Waterstofbrugvorming in een zwak zuur hars (overgenomen uit Bolto et al., 2002a).

Bij vergelijkbare eigenschappen van harsen, wordt meer NOM verwijderd door harsen met een macroporeuze structuur dan met een gelstructuur (Bolto et al., 2002a). In een macroporeuze structuur kunnen grotere organische anionen makkelijker diffunderen (Bolto et al., 2002a). Met Amberlite IRA 904 werd meer dan 40% van (bodem-)NOM verwijderd, terwijl met Amberlite IRA 401 maar 20% werd verwijderd (bepaald op basis van UV-absorptie). Ook Amberlite IRA 958 verwijdert veel meer NOM dan de gelhars Amberlite IRA 458 (respectievelijk 90% en 45%); meer dan uit het hogere watergehalte van IRA 958 kan worden verklaard.

In een studie met slechts drie harsen (Marathon A, Dowex-M43 en Dowex-22, alle van Dow Chemical) werd echter de meeste NOM verwijderd met Marathon A, een gel type hars. Hierbij was de verklaring van de resultaten dat een gel type hars geen echte poriestructuur heeft en daarom op kan zwellen in water, waardoor de toegankelijkheid zelfs voor grote organische moleculen groter is dan voor macroporeuze harsen (Tan et al., 2005). In deze laatste studie zijn echter de andere eigenschappen van de harsen niet allemaal constant. De betere verwijdering van NOM door Marathon A kan dus ook een andere oorzaak hebben.



Figuur 3: Verwijdering van NOM uit water van de locatie Horsham (Australië) met verschillende sterk basische ionenwisselingsharsen als functie van het watergehalte van de hars. (overgenomen uit Bolto et al., 2002a)

De belangrijkste eigenschap bij de verwijdering van NOM blijkt het watergehalte van de hars te zijn (Figuur 3). Hoe hoger het watergehalte, des te meer DOC wordt verwijderd.

Componenten met een hoge SUVA worden beter verwijderd dan die met een lage SUVA; de UV-absorptie neemt meer af dan de DOC-concentratie (Humbert et al., 2005a). Met MIEX® en de hars Amberlite IRA 938 werd de SUVA met 60% en 70% gereduceerd, terwijl met Dowex-MSA en Dowex-11 de SUVA 30% werd verlaagd. De auteurs noemen de open structuur van MIEX® en IRA 938 als de belangrijkste oorzaak hiervan. Verder wordt vermeld dat in het algemeen harsen met een structuur van styreen een grotere affiniteit zullen hebben voor aromatische componenten dan harsen waarvan de structuur op acryl gebaseerd is (Humbert et al., 2005a; Gotlieb, 1996). Dit ondersteunt de resultaten niet, aangezien MIEX op acryl is gebaseerd.

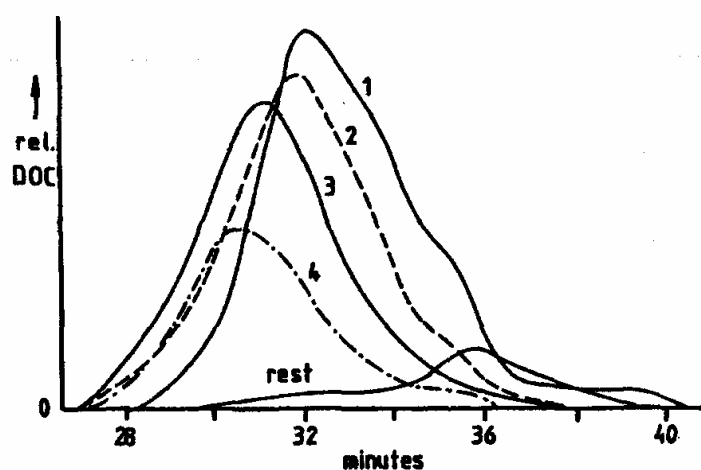
Bij toenemende harsdosering bleek voor water uit het Tomhannock reservoir (TMK) de SUVA steeds verder af te nemen, terwijl de SUVA van het Myrtle Beach (MB) watermonster eerst toenam en pas bij hogere harsdoseringen (0,3 g/l) afnam (Tan et al., 2005). Wellicht bevatte het MB water een hoge concentratie sterk negatief geladen organische componenten die weinig UV absorberen. Of de aanwezige zouten hadden een groter effect op componenten met een hoge SUVA dan op de adsorptie van componenten met een lage SUVA (Tan et al., 2005). Zoals in paragraaf 1.3 is vermeld, hebben aromatische stoffen een hoge SUVA. Deze componenten zijn hydrofoob. Het is opvallend dat Croué et al. (1999) vonden dat NOM uit fracties met de laagste SUVA het best werden verwijderd. Transfiele neutrale componenten (laagste SUVA) werden beter verwijderd dan hydrofiele zuren en hydrofobe zuren. Helaas is de SUVA ná verwijdering van DOC niet gerapporteerd (Croué et al., 1999). Uit de hierboven genoemde literatuur blijkt dus niet

duidelijk hoe de ionenwisseling afhankelijk is van de SUVA van de verschillende componenten. De resultaten van Tan et al., (2005) wijzen erop dat het van het watertype afhankelijk is of eerst de componenten met de hoogste SUVA worden verwijderd of niet.

Grote moleculen zoals polysacchariden en eiwitten kunnen, vanwege hun grootte, niet worden verwijderd met anionwisselingsharsen (Humbert et al., 2005b; Croué et al., 1999).

Een groot aantal experimenten is uitgevoerd als batchexperiment waarbij gedurende tientallen minuten of zelfs uren is gewacht op evenwicht. Om een zuiveringsproces te kunnen ontwerpen, is ook inzicht nodig in de kinetiek van opname van de verschillende NOM-componenten door de hars. In een kolomexperiment met de hars Lewatit MP 500 A bleek dat 30% van de DOC in de eerste 6 seconden wordt verwijderd. Deze fractie had een grotere negatieve lading en een lager molecuulgewicht dan het gemiddelde van het watermonster. Bij een toenemende contacttijd nam het gemiddelde molecuulgewicht van de verwijderde componenten toe (Hongve, 1989b). De overblijvende fractie bestond voornamelijk uit componenten met een laag molecuulgewicht zonder lading of met een positieve lading (Figuur 4).

In een full-scale installatie blijkt kleur minder effectief te worden verwijderd dan de overige NOM-componenten (Hongve et al., 1999). Kleur wordt veroorzaakt door relatief grote moleculen, die meer tijd nodig hebben om te adsorberen aan de hars. De verwijdering van UV-absorberende componenten uit water tot 50% van de evenwichtswaarde kost in een batchexperiment 6 - 9 minuten, terwijl de verwijdering van kleur 7 - 13 minuten kost met de harsen Resin Tech SIR 22P en Amberlite IRA 958 (Bolto et al., 2002a). In een ionenwisselingskolom zullen de kleurcomponenten daarom sneller doorbreken. Bij overbelasting van de installatie zal dit het eerst worden waargenomen in een kleurtoename (Hongve et al., 1999). Kleur kan worden



Figuur 4: HPSEC-chromatogrammen van DOC in de geëluëerde vloeistof als functie van de tijd na injectie van de vier verwijderde fracties en de restfractie organische componenten. 1: kortste contacttijd in de kolom; 4: langste contacttijd (overgenomen uit Hongve, 1989b).

bepaald door de UV-absorptie bij 455 nm te meten. Met deze meting kan worden vastgesteld wanneer regeneratie dient plaats te vinden om te voorkomen dat een maximale kleurwaarde wordt overschreden.

In een ander batchexperiment werd een snelle DOC-uitwisseling door MIEX® en Amberlite IRA 938 gevonden: na 3 minuten was al meer dan 50% van de DOC geadsorbeerd en na 15 minuten nam de ionenwisseling niet meer verder toe. De harsen Dowex-11 en Dowex-MSA wisselden aanzienlijk langzamer DOC tegen ionen, na 30 minuten was nog geen evenwicht bereikt. De hoeveelheid DOC die uiteindelijk verwijderd werd, was hoger voor de Dowex harsen in vergelijking met MIEX en IRA 938. De snelle uitwisseling door MIEX kan toegeschreven worden aan de kleinere harsbolletjes die worden gebruikt. Hierdoor is het specifiek oppervlak groter én is de interne diffusieafstand korter. IRA 938 heeft een behoorlijk open macroporeuze structuur (Humbert et al., 2005a).

Naast de pH, die het aantal geladen groepen van de NOM bepaalt, kan de concentratie van (bepaalde) anionen en kationen invloed hebben op de effectiviteit van ionenwisseling. Sulfaat en nitraat worden snel en vrijwel volledig verwijderd in een praktijkinstallatie met de hars Lewatit MP 500A (Hongve et al., 1999). Bij een pH van 7,4 nemen de sterk basische harsen Dowex MSA en Dowex-11 ongeveer 60% bicarbonaat op (concentratie 0,002 mol/l), terwijl de zwak basische hars Imac HP 661 de bicarbonaatconcentratie slechts met 10% verlaagt. Met alle harsen wordt in de aanwezigheid van bicarbonaationen meer DOC, en met name de fractie met hydrofobe zuren (HPOA), verwijderd dan wanneer geen bicarbonaat aanwezig is. Ook bij een toename van de ionsterkte door toevoeging van chloride werd de HPOA fractie beter uitgewisseld. Door de verhoogde concentratie ionen krijgen, door dehydratatie, de HPOA-componenten een meer hydrofoob karakter en tegelijkertijd neemt de omvang van de moleculen af. Dit wordt het "salting-out effect" genoemd. Door de structuurwijzigingen wordt de adsorptie van hydrofobe componenten op de styreen-DVB matrix van de hars bevorderd (Croué et al., 1999).

Ook kationen kunnen de ionenwisseling beïnvloeden. Toevoeging van kalksteen, waarmee de calciumconcentratie van 2 tot 20 mg/l werd verhoogd, liet een verhoogde ionenwisselingscapaciteit en DOC verwijdering zien (Hongve, 1989b). Dit kan niet aan het salting-out effect worden toegeschreven, want toevoegen van NaOH en Na₂CO₃ resulteerde zelfs in een slechtere DOC verwijdering. Berekeningen laten zien dat in het oorspronkelijke ruwe water (met 2 mg Ca/l) 1 mg DOC wordt uitgewisseld met 10,9 microequivalenten chloride, terwijl dat bij een hogere calciumconcentratie 8,7 microequivalenten is. Dit betekent dat de ionenwisselingscapaciteit van de hars bij een hogere calciumconcentratie beter wordt benut, een grotere massa aan DOC wordt uitgewisseld tegen chloride-ionen. Dit wordt wellicht veroorzaakt door het complexeren van de calciumionen met de NOM, zodat een aantal carboxylgroepen in de NOM wordt afgeschermd. Het effect hiervan kan zijn dat elke actieve site in de hars een groter complex bindt, waardoor de totale opgenomen massa toeneemt. Een andere verklaring zou kunnen zijn dat complexatie met calcium de structuur van de NOM-complexen zodanig wijzigt dat de pK-waarde(n) van

de carboxylgroepen veranderen (Hongve, 1989b). Het negatieve effect van natriumionen wordt mogelijk veroorzaakt door substitutie van gecomplexeerde calciumionen door natrium, waardoor de complexen uit elkaar vallen (Hongve, 1989b). Splitsing van humuszuurcomplexen kan ook veroorzaakt worden door een lage pH. Hierdoor kunnen ijzer en aluminium vrijkomen uit deze complexen (Hongve, 1989b). Het blijkt dat in de praktijk een coating van ijzeroxides op de harsbolletjes kan ontstaan, waardoor de ionenwisselingscapaciteit behoorlijk afneemt. Vervuiling van kationwisselaars met ijzer was een langer bekend probleem (Hongve et al., 1999).

2.3 Operationele aspecten

Bij het ontwerp en bedrijven van een ionenwisselingsinstallatie is het niet alleen van belang dat de NOM effectief wordt verwijderd, maar spelen ook andere aspecten een rol. In de literatuur worden de volgende aspecten genoemd:

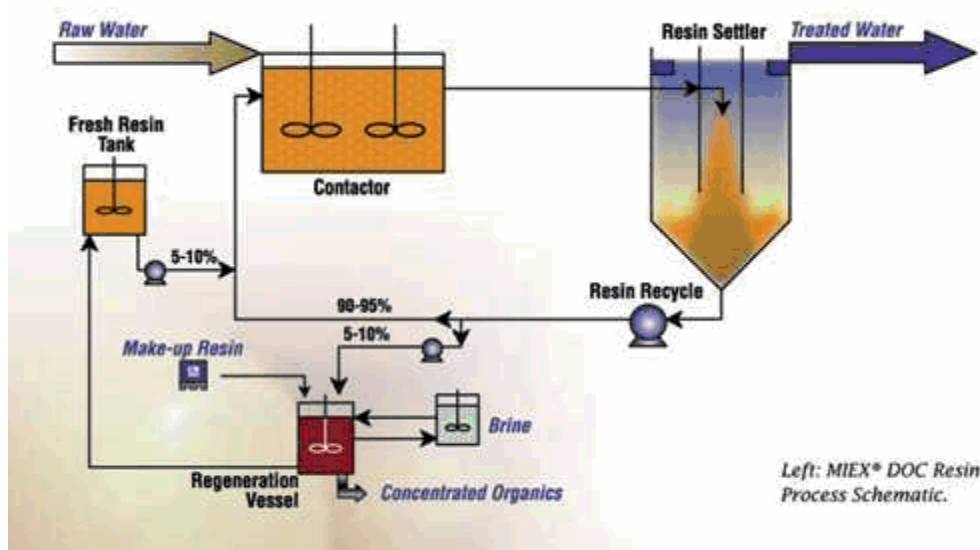
- Macroporeuze harsen zijn beter bestand tegen afschuivingskrachten dan harsen met een gelstructuur (Kunin en Yarnell, 1997);
- Harsen kunnen vervuild raken door afzetting van ijzeroxides (Hongve et al., 1999). Reiniging met zoutzuur was niet effectief, reiniging met een natriumdithioniet oplossing ($\text{Na}_2\text{O}_4\text{S}_2$) wel. Er is gestart met het doseren van dithioniet aan de regeneratievloeistof, maar dit moet nog nader worden bestudeerd, omdat dithioniet een sterke reductor is en met zuurstof uit de lucht reageert;
- Het ontstaan van een regeneraatstroom. Sterk basische harsen moeten met zout en/of loog in hoge concentraties worden geregenereerd, wat een moeilijk af te zetten reststroom oplevert. Zwak basische harsen kunnen geregenereerd worden met ongeveer stochiometrische doseringen loog (Bolto et al., 2002a).

2.4 Verwijdering van NOM met het MIEX[®]-DOC proces

Al in de jaren 60 van de vorige eeuw werd begonnen met de ontwikkeling van een magnetische hars. Dit heeft geleid tot een nieuw concept dat inmiddels bij drinkwaterzuivering in Australië wordt toegepast (Slunjski et al., 2002).

DOC wordt door de MIEX harsbolletjes in een geroerde contactor opgenomen. De MIEX harsbolletjes worden van het water gescheiden, waarbij de magnetische kern zorgt voor aggregatie van de deeltjes zodat ze sneller bezinken. Het grootste deel van de hars wordt weer naar de contactor gepompt, terwijl het andere deel wordt geregenereerd met NaCl (zie Figuur 5) (Slunjski et al., 2002). De eigenschappen van de hars zijn opgenomen in Tabel 1.

Bij MIEX-DOC behandeling wordt afhankelijk van het watertype 35 – 80% van de DOC verwijderd. Uit water uit de regio van San Francisco, van het South Bay Aqueduct en het North Bay Aqueduct, werd respectievelijk 50% en 72% DOC verwijderd. De verwijdering van DOC uit water met een lagere SUVA was aanzienlijk minder effectief (40%) (Boyer en Singer, 2005a). Net als



Figuur 5: MIEX-DOC resin proces schema (Orica, 2006)

bij de andere anionwisselingsharsen worden in sommige gevallen meer componenten met een hoge SUVA verwijderd (Kim et al., 2005; Semmens et al., 2000), maar soms is de SUVA na behandeling gelijk aan die van het ruwe water (Boyer en Singer, 2005b).

Humuszuren en vooral fulvinezuren worden het best verwijderd met het MIEX-DOC proces (75 à 80% verwijdering) (Lee et al., 2002; Kim et al., 2005). Vanwege het iets lagere molecuulgewicht en de grotere negatieve lading van fulvinezuur (800 Da), heeft MIEX een grotere uitwisselingscapaciteit hiervoor dan voor humuszuur (1060 Da). Grote moleculen als eiwitten en polysacchariden worden niet verwijderd, terwijl alle hydrofobe, transfiële en hydrofiële zuren worden verwijderd. Echter, niet alle kleine moleculen worden verwijderd (Lee et al., 2002; Kim et al., 2005). Deze zitten meestal in de hydrofiële fractie; in één geval werd van deze hydrofiële fractie (die 22 % van de totale DOC was) slechts 2% verwijderd (Lee et al., 2002). MIEX kan de AOC concentratie verlagen tot onder de detectielimiet (Warton et al., 2004). Helaas is de ruw water AOC-waarde niet gerapporteerd.

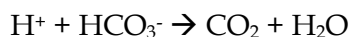
Verschillende onderzoeksgroepen hebben het gecombineerde effect van MIEX-DOC behandeling en coagulatie bekeken. Van coagulatie is bekend dat het voornamelijk de grote en hydrofobe componenten verwijderd. Omdat MIEX een deel van de kleinere humus- en fulvinezuren en een deel van de kleinste organische moleculen verwijderd, werkt de combinatie MIEX en coagulatie in sommige gevallen beter dan MIEX of coagulatie alleen. Ontharding, coagulatie en sedimentatie verwijderde gemiddeld 42% van de TOC uit water van de Saint Paul Regional Water Services. De behandeling met MIEX verlaagde de TOC verder met 39% (Semmens et al., 2000). Coagulatie ná MIEX behandeling geeft een betere DOC verwijdering dan enhanced coagulation alleen (dus met een hogere aluminiumdosis) (Warton et al., 2004). Boyer en Singer (2005a) vonden geen verschil tussen MIEX + coagulatie en MIEX alleen.

De MIEX hars kan volledig worden geregenereerd en heeft dus geen last van organische vervuiling (Semmens et al., 2000; Boyer en Singer, 2005b). Dit geeft tevens aan dat ionenwisseling het belangrijkste mechanisme is voor DOC verwijdering en dat adsorptie nauwelijks een rol speelt (Boyer en Singer, 2005b). De aanwezigheid van bijvoorbeeld sulfaationen zorgt voor competitie en een verminderde uitwisseling met DOC (Boyer en Singer, 2005b).

De meeste experimenten zijn uitgevoerd bij een dosering van 2 - 10 ml hars/l. Omdat de hars in het MIEX-DOC proces voortdurend wordt ververst, is het voor de hand liggend naar de effectieve harsdosis (ERD) te kijken. Dit is de werkelijke dosis vermenigvuldigd met de fractie die wordt geregenereerd. Met water van het Little River Reservoir werd bij een ERD van 0,2 ml/l al meer dan 60% van de DOC verwijderd. Zowel door de fractie die werd geregenereerd te verhogen, als door verhoging van de dosis kon 72% van de DOC worden verwijderd.

3 Kationharsen

Over kationwisseling voor het verwijderen van meerwaardige kationen is weinig literatuur te vinden. In de industrie is ionenwisseling een veelgebruikte technologie om water te ontharden (Riemersma et al., 2004). Voor de verwijdering van meerwaardige ionen kan een sterk zure of een zwak zure kationwisselaar worden gebruikt. Bij ionenwisseling waarbij de kationwisselaar in de waterstofvorm is, reageert het vrijkomende H^+ met het in het water aanwezige waterstofcarbonaat:



De koolstofdioxide kan worden verwijderd door na de ionenwisselingsstap een ontgassingstoren te plaatsen.

Als geen waterstofcarbonaat meer in het water aanwezig is, zal de uitwisseling van ionen stoppen omdat de vrijkomende H^+ voor daling van de pH zorgt. Bij een pH lager dan ca. 4 wisselt een zwak zure kationwisselaar geen H^+ meer uit. Een sterk zure kationwisselaar kan wel H^+ afstaan bij lagere pH's. Als alle waterstofcarbonaat is weggereageerd, daalt de pH van het water (Riemersma et al., 2004). pH verlaging kan worden tegengegaan door het (in overmaat) toevoegen van waterstofbicarbonaat. De kationwisselaars kunnen ook in de natriumvorm worden gebracht door te regenereren met NaOH. Mavrov et al. (1997) beschrijft het gebruik van een zwak zure ionenwisselaar in de natriumvorm, terwijl Riemersma et al. (2004) stellen dat ontharding in de natriumvorm uitsluitend met sterk zure ionenwisselaars kan worden uitgevoerd. Omdat elk meerwaardig kation wordt uitgewisseld tegen twee of meer natriumionen, kan de natriumconcentratie in het water behoorlijk oplopen.

Uit eerder onderzoek (Cornelissen en Gijsbertsen, 2006) blijkt dat voor het voorkomen van vervuiling bij ultrafiltratie de calciumconcentratie vrijwel tot 0 teruggebracht dient te worden. Mavrov et al. (1997) stelden vast dat een zwak zure ionenwisselaar in de H^+ -vorm gedurende de eerste uren na opstarten niet selectief genoeg is voor calcium en magnesium en dat natrium wel volledig wordt uitgewisseld. Hierdoor is de pH laag en is de verwijdering van calcium en magnesium slechts 80-90%. Door twee ionenwisselingskolommen te gebruiken als een pseudo-moving bed, bleef de pH veel constanter, was er ook minder zuur nodig om te regenereren en werden calcium en magnesium volledig verwijderd. Ditzelfde principe wordt toegepast bij fluidized ionenwisselingsexperimenten in Delft met water uit het Schiekanaal (Heijman, 2006). De selectiviteit voor de verschillen kationen die aanwezig zijn in water kan verschillend zijn voor verschillende kationharsen.

Uit de literatuurstudie van anionwisseling voor NOM verwijdering (§2.2) bleek dat hydrofobe NOM kan adsorberen aan de polystyreen structuur van de harsen. Ook kationharsen bestaan vaak uit polystyreen. In literatuur is een dergelijke vervuiling van kationharsen niet gevonden en ook bij de fluidized

ionenwisselingsexperimenten in Delft is geen NOM-vervuiling aangetoond (de in- en effluent DOC-concentraties zijn gelijk). Wellicht heeft dit te maken met het feit dat voor kationwisseling meestal geltype harsbolletjes worden gebruikt. Deze bevatten microporiën, waar de grotere hydrofobe NOM-moleculen niet eenvoudig in kunnen worden opgenomen. Wel wordt op verschillende plaatsen (vnl. internet) melding gemaakt van vervuiling door ijzer. Het lijkt erop dat zowel de ijzerionen als anorganische neerslagen (oxides en hydroxides) als organische ijzercomplexen de werking van de hars kunnen verminderen (Dow.com, 2002).

Om bij gefluidiseerde ionenwisseling optimaal gebruik te maken van de ionenwisselingscapaciteit, is het waarschijnlijk zinvol een hars te kiezen die stratificeerbaar is. Door de opwaartse vloeistofstroming zal de deeltjesgrootte van boven naar beneden in de kolom toenemen. Door de beperkte menging van de deeltjes zal doorbraak van de kolom later optreden dan bij volledige menging. Daarnaast moet bij gefluidiseerde ionenwisseling naar een optimum gezocht worden in de snelheid. De snelheid is nodig voor het expanderen van het bed (bij 5-10 m/h blijkt bij het experiment thans uitgevoerd in Delft het bed ca. 15% te expanderen), maar is ook mede bepalend voor de contacttijd. (Heijman, 2006).

4 Conclusies

Het doel van deze literatuurstudie was vast te stellen welke harsen effectief NOM verwijderen en welke componenten of fracties van NOM dan vooral worden verwijderd. Verschillende leveranciers leveren anionwisselingsharsen die meer of minder DOC verwijderen:

- Afhankelijk van het watertype en het anionwisselingshars, kan bij voldoende lange contacttijd 30 - 90% van de DOC worden verwijderd;
- De tijd die nodig is om 50% van de evenwichts DOC-waarde te bereiken, is voor veel harsen en componenten ca. 10 minuten. MIEX harsbolletjes zijn kleiner en adsorberen de componenten aanzienlijk sneller. Ook harsen met een open macroporeuze structuur adsorberen sneller;
- Sterke anionwisselingsharsen verwijderen meer DOC dan zwakke basische harsen. Een nadeel van sterk basische harsen is de geconcentreerde regeneraatstroom die ontstaat;
- NOM-componenten die met MIEX® worden verwijderd, kunnen ook met andere anionwisselingsharsen worden verwijderd.
- Macroporeuze harsen zijn waarschijnlijk geschikter dan harsen met een gelstructuur. Dit geldt niet alleen voor de verwijdering van DOC, maar ook voor de stabiliteit onder afschuiving;
- Grote moleculen (polysacchariden en eiwitten) worden niet uitgewisseld of geadsorbeerd. UV-absorberende componenten wisselen sneller uit dan componenten die voor kleur zorgen. Kleine neutrale componenten worden niet of slechts gedeeltelijk verwijderd;
- pH, ionsterkte, sulfaat-, bicarbonaat-, calcium- en natriumconcentratie kunnen invloed hebben op de effectiviteit van anionwisselingsharsen;
- Coagulatie kan een goede aanvulling op anionwisseling betekenen, omdat hiermee de grote moleculen worden verwijderd.

Over de effectiviteit van kationwisselingsharsen voor de verwijdering van meerwaardige ionen is weinig literatuur beschikbaar. Door meerwaardige ionen te verwijderen, kan de invloed van NOM op nageschakelde processen in de drinkwaterzuivering worden verminderd.

5 Literatuur

- Bolto B., D. Dixon, R. Eldridge, S. King (2002b) Removal of THM precursors by coagulation or ion exchange, *Water Research* 36 5066-5073.
- Bolto B., D. Dixon, R. Eldridge, S. King, K. Linge (2002a) Removal of natural organic matter by ion exchange, *Water Research* 36 5057-5065.
- Boyer T.H., P.C. Singer (2005a) Bench-scale testing of a magnetic ion exchange resin for removal of disinfection by-product precursors, *Water Research* 39 1265-1276.
- Boyer T.H., P.C. Singer (2005b) Continuous-flow pilot-scale testing of a magnetic ion exchange resin for removal of disinfection byproduct precursors, *AWWA Water Quality Technology Conference, Quebec, Canada*.
- Chen P.H. (1999) Removing aquatic organic substances by anion-exchange resin and activated carbon, *Environment International* 25 (5) 655-662.
- Cornelissen E., A. Gijsbertsen (2006) Gefluïdiseerde ionenwisseling (FIX) voor ontharding of NOM verwijdering - een haalbaarheidstudie, *Kiwa Nieuwegein, BTO 2006.003*.
- Croué J.P., D. Violleau, C. Bodaire, B. Legube (1999) Removal of hydrophobic and hydrophilic constituents by anion exchange resin, *Water Science and Technology* 40 (9) 207-214.
- Dow.com (2002) DOWEX Ion exchange resins, procedure for removing iron from cation resins (Tech Facts sheet).
www.dow.com/PublishedLiterature/dh_0212/09002f1380212b13.pdf?file_path=liquidseps/pdfs/noreg/177-01852.pdf&fromPage=GetDoc
- Fettig, J. (1999) Removal of humic substances by adsorption/ion exchange, *Water Science and Technology* 40 (9) 173-182.
- Gotlieb M. (1996) The Reversible Removal of Naturally Occuring Organics Using Resins Regenerated with Sodium Chloride, *Ultrapure Water*, Nov 53-58.
- Heijman, B. (2006) persoonlijke communicatie over fluïdized ionenwisselingsexperiment aan de TUD. Rapportage wordt verwacht.
- Herbin, A. (2005) Small scale ultrafiltration fouling test, *Kiwa Nieuwegein, BTO 2005.051*.
- Hongve D. (1989a) anion exchange for removal of humus from drinking water: calcium improves the efficiency of the process, *Water Research* 23 (11) 1451-1454.
- Hongve D. (1989b) Anion exchange as a potential method for removal of humus in drinking water treatment, *The Science of the Total Environment* 81/82 249-256.

- Hongve D., J. Baann, G. Becher, O.A. Beckmann (1999) Experiences from operation and regeneration of an anionic exchanger for natural organic matter (NOM) removal, *Water Science and Technology* 40 (9) 215-221.
- Humbert H., H. Gallard, H. Suty, J.P. Croué (2005a) Performance of selected anion exchange resins for the treatment of a high DOC content surface water, *Water Research* 39 1699-1708.
- Humbert H., H. Gallard, V. Jacquemet, J.P. Croué (2005b) Combination of coagulation and ion exchange for NOM fouling reduction of a high DOC surface water, *AWWA Membrane Technology Conference*.
- Kim S., P. Schwer, G. Amy, J. Sutherland, H. Baribeau (2005) Bench-scale magnetic ion exchange practice for the removal of natural organic matter and bromide from estuarine waters, *AWWA Water Quality Technology Conference, Quebec, Canada*.
- Kunin, R., P. Yarnell (1997) Ion exchange – four decades of macroreticular (macroporous) resins, *Ultrapure Water* (October).
- Lee N., S. Sinha, G. Amy, M. Bourke (2002) Evaluation of magnetic ion exchange resin treatment for preferential removal of NOM fractions, *AWWA Water Quality Technology Conference, Seattle, Washington*.
- Mavrov, V., H. Chmiel, B. Heitele, F. Rögener (1997) Desalination of surface water to industrial water with lower impact on the environment. Part 2: improved feed water pretreatment, *Desalination* 110 65-74.
- Orica (2006)
http://www.miexresin.com/BUSINESS/CHE/watercare/CHE00140.NSF/Page/Process_Description_Process_Description.
- Riemersma, M., J. Post, W. Siegers (2004) Ionenwisseling als alternatief voor korrelreactoren en andere toepassingen, *Kiwa Nieuwegein, BTO* 2004.019.
- Rohm and Haas (2006)
http://www.rohmhaas.com/ionexchange/IP/faq_general.htm#ier
- Semmens M.J., M. Burckhardt, D. Schuler, P. Davich, M. Slunjski, M. Bourke, H. Nguyen (2000) An evaluation of magnetic ion exchange (MIEX) for NOM removal, *Proceedings annual conference, AWWA, Denver, Colorado*.
- Slunjski M., H. Nguyen, M. Ballard, R. Eldridge, J. Morran, M. Drikas, B. O'Leary, P. Smith (2002) MIEX® - good research commercialised, *Water* (March).
- Tan Y., J.E. Kilduff, M. Kitis, T. Karanfil (2005) Dissolved organic matter removal and disinfection byproduct formation control using ion exchange, *Desalination* 176 189-200.
- Warton B., A. Heitz, C. Joll, R. Kagi (2004) Removal of NOM and improvement in drinking water quality by treatment with MIEX anion exchange resin, *AWWA Water Quality Technology Conference, San Antonio, Texas*.